

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Deutschen Universität
Prag

Über einige Derivate des N-Methyl-carbostyrls

Von Hans Waldmann

(Eingegangen am 14. Dezember 1936)

Gelegentlich einer Untersuchung (a. a. O.) war es notwendig, das 1-Methyl-3,4-dioxycarbostyrl darzustellen. Dieses beschreiben Friedländer und Müller¹⁾ als eine Substanz, die sich beim Erhitzen auf 200° zersetzt, ohne zu schmelzen. Sie hatten diesen Körper bei der Reduktion des 1-Methyl-3-nitroso-4-oxycarbostyrls gewonnen. Nur sehr unreine Produkte zersetzen sich bei 200°, deshalb wurde ein anderer Weg zu seiner Darstellung eingeschlagen.

In der Voraussetzung, daß beim Kuppeln des 1-Methyl-4-oxycarbostyrls mit einem diazotierten Amin die Azo-Gruppe in die 3-Stellung eingreift, mußte die reduktive Spaltung des Azofarbstoffs ein Spaltprodukt geben, bei dem der Ersatz der Amino-Gruppe durch Hydroxyl das gewünschte 3,4-Dioxycarbostyrl lieferte.

Von den zahlreichen Möglichkeiten der Synthese des 1-Methyl-4-oxycarbostyrls^{1,2)} führte ein Weg zum Ziel, der durch die Synthese von P. Baumgarten und W. Kärgel³⁾ gegeben ist, wonach das 1-Methyl-4-oxycarbostyrl auf schnellste Weise zu erhalten ist. Diese Synthese besteht darin, daß substituierte Malonester mit Anilin oder verschiedenen substituiertem Anilin einige Stunden erhitzt werden. Mit Anilin selbst und unsubstituiertem Malonester läßt sich die Synthese, die zum 2,4-Dioxychinolin führen sollte, nach den Angaben der Ver-

¹⁾ Ber. 20, 2015 (1887).

²⁾ D.R.P. 287803 Frdl. XII, 153.

³⁾ Ber. 60, 832 (1927).

fasser nicht durchführen. Es wurde gefunden, daß N-Methylanilin und Malonester bereits brauchbare Ergebnisse liefern. Es entstand noch ein zweites, anscheinend einheitliches Produkt, das sich infolge seiner Schwerlöslichkeit in Alkohol leicht abtrennen ließ. Das so gewonnene 1-Methyl-4-oxycarbostyryl wurde dann mit diazotiertem m-Nitranilin alkalisch gekuppelt. Durch saure Spaltung des gelben Azofarbstoffes erhält man direkt das gewünschte 1-Methyl-3,4-dioxycarbostyryl, indem die Amino-Gruppe des ursprünglich bei der Reduktion entstandenen 1-Methyl-3-amino-4-oxycarbostyryls infolge der hydrolysierenden Wirkung der Salzsäure durch Hydroxyl ersetzt wird. Bei der Spaltung des Azofarbstoffes in alkalischer Lösung erhält man das 1-Methyl-3-amino-4-oxycarbostyryl. Es ist gegen Luftsauerstoff empfindlich, weshalb es als sein N-Acetyl-derivat charakterisiert wurde.

Wurde die Diazoverbindung des Aminokörpers reduziert und das vermutliche Hydrazin mit Kupfersulfatlösung¹⁾ gekocht, so resultierte eine schön krystallisierte Substanz, die sich als das 1-Methyl-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydro-chinolin-hydrazon-(3) erwies.

Eine Bestätigung fand dieses Ergebnis dadurch, daß das Hydrazon sich mit Natriumalkoholat²⁾ unter Stickstoff-Entwicklung zersetzen ließ und 1-Methyl-4-oxycarbostyryl entstand.

Beschreibung der Versuche

Synthese des 1-Methyl-4-oxycarbostyryls

5,35 g frisch destilliertes N-Methylanilin werden mit 8 g Malonester in einem auf 300° erhitzen Metallbad 2 Stunden sieden gelassen, worauf beim Abkühlen ein gelber Krystallbrei entsteht. Mit salzaurem Alkohol aufgekocht, bleibt ein Teil ungelöst, während das 1-Methyl-4-oxycarbostyryl in Lösung geht. Nach dem Einengen wird der ausfallende Niederschlag noch 2-mal aus salzsäurehaltigem Alkohol umkrystallisiert. Nadeln vom Schmp. 264,5°.

0,0166 g Subst.: 1,15 ccm N (19°, 766 mm).

C₁₀H₉O₂N Ber. N 8,00 Gef. N 8,03

¹⁾ Besthorn u. Bywank, Ber. 31, 796 (1898).

²⁾ Wolf, Ber. 44, 276 (1911).

1-Methyl-3-(m-nitrobenzolazo)-4-oxy-carbostyrl¹⁾

9,2 g m-Nitranilin werden in 20 ccm heißem Wasser und 14 ccm Salzsäure gelöst, dann bei 0° mit 23,5 ccm Nitritlösung 1:5 (entsprechend 4,7 g Natriumnitrit) diazotiert und zu einer gekühlten Lösung von 11,7 g 1-Methyl-4-oxycarbostyrl in 100 ccm Wasser und 80 ccm 10%iger Natronlauge gegossen, wobei sofort ein hellroter Brei des Farbstoffes entsteht. Bevor noch die ganze Diazoniumlösung eingetragen ist, schlägt die Farbe nach Gelb um, so daß noch 80 ccm Lauge zugesetzt werden. Nach etwa 1-stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wird der Farbbrei mit Wasser aufgerührt, ein wenig erwärmt und mit Salzsäure schwach angesäuert. Schließlich wird abgesaugt und aus Essigsäure umkristallisiert. Gelbe Krystalle vom Schmp. 210—211°.

Zur Analyse wird bei 150° getrocknet.

0,0385 g Subst.: 0,0838 g CO₂, 0,0119 g H₂O. — 4,995 mg Subst.: 0,774 ccm N (23°, 742 mm). — 0,1768 g Subst.: 0,1227 g AgJ.

C ₁₆ H ₁₂ O ₄ N ₄	Ber. C 59,3	H 3,7	N 17,3	CH ₃ 4,6
„	„ 59,3	„ 3,9	„ 17,4	„ 4,6

Sauere Spaltung des Azofarbstoffes:

1-Methyl-3,4-dioxycarbostyrl

In einem Liter Salzsäure (2:1) werden 100 g Zinnsalz aufgelöst und die Lösung fast zum Sieden erhitzt. Dann werden portionsweise 30 g Farbstoff unter Rühren zugesetzt, wobei rasch Entfärbung eintritt. Beim Abkühlen fällt ein voluminöser Niederschlag von haarfeinen, farblosen Nadeln aus. Aus Salzsäure, Alkohol und schließlich aus Wasser umkristallisiert, schmilzt das 1-Methyl-3,4-dioxycarbostyrl bei 234—235° u. Zers.

0,0260 g Subst.: 0,0601 g CO₂, 0,0101 g H₂O. — 0,0291 g Subst.: 2,00 ccm N (23°, 732 mm).

C ₁₀ H ₉ O ₃ N	Ber. C 62,8	H 4,7	N 7,3
„	„ 63,0	„ 4,9	„ 7,5

Diacetyl derivat. 4 g Substanz werden mit 20 ccm Essigsäureanhydrid übergossen und 2 Tropfen konz. Schwefelsäure

¹⁾ Chem. Zentralbl. 1933, I, 4048.

hinzugefügt. Die Reaktion kommt bereits in der Kälte in Gang. Ein Teil des überschüssigen Essigsäureanhydrids wird abdunsten gelassen, worauf das Acetylprodukt ausfällt. Aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, schmilzt das 1-Methyl-3,4-diacetoxycarbostyryl bei 185—186°.

0,0996 g Subst.: 0,2226 g CO₂, 0,0406 g H₂O. — 0,0288 g Subst.: 1,36 ccm N (24°, 740 mm).

C ₁₄ H ₁₈ O ₅ N	Ber. C 61,2	H 4,7	N 5,1
	Gef. „ 61,0	„ 4,6	„ 5,3

Das Acetylprodukt wird durch kalte verdünnte Lauge wieder verseift. Beim Ansäuern fällt das 1-Methyl-3,4-dioxy-carbostyryl vom Schmp. 234° aus.

Alkalische Spaltung des Azofarbstoffes:

1-Methyl-3-amino-4-oxycarbostyryl

4,5 g Farbstoff werden mit etwa 80 ccm Wasser und einigen Tropfen Kalilauge bis knapp zum Sieden erhitzt. Dann wird portionsweise festes Natriumhyposulfit eingestreut, wobei das Gemisch aufschäumt und der Farbstoff nach und nach in Lösung geht. Ein weißer Niederschlag, der sich nach einiger Zeit bildet, wird mit einigen Tropfen Lauge wieder in Lösung gebracht. Nach beendeter Reaktion ist eine braune Lösung vorhanden, aus der beim Neutralisieren in lichten Flocken 2,5 g 1-Methyl-3-amino-4-oxycarbostyryl ausfallen. Der Schmelzpunkt des Rohproduktes liegt bei 253°. Stickstoffbestimmung des Rohproduktes:

0,0195 g Subst.: 2,46 ccm N (24°, 737 mm).

C ₁₀ H ₁₆ O ₄ N ₂	Ber. N 14,7	Gef. N 14,1
---	-------------	-------------

Der Stickstoffwert liegt zu tief. Richtige Werte lieferte aber die Acetylverbindung.

Bei der Acetylierung wird ebenso verfahren, wie beim 1-Methyl-2,4-dioxy-carbostyryl angegeben. Das Acetyl derivat löst sich leicht in kalter Lauge und wird durch verdünnte Säure unverändert ausgefällt. Das 1-Methyl-3-acetamino-4-oxycarbostyryl bildet feine lange Nadeln, die bei 196° schmelzen.

0,0265 g Subst.: 0,0604 g CO₂, 0,0112 g H₂O. — 0,0326 g Subst.: 3,63 ccm N (27,5°, 736 mm).

C ₁₂ H ₁₈ O ₅ N ₂	Ber. C 62,2	H 5,2	N 12,1
	Gef. „ 62,2	„ 5,3	„ 12,2

**1-Methyl-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydro-
chinolin-hydrazon-(3)**

2,5 g rohes Amin werden in einer Mischung von 25 ccm Wasser und 1,3 ccm Schwefelsäure gelöst und gut gekühlt. Unterhalb 0° werden nun 1,25 g Kaliumnitrit (1:5) tropfenweise zugesetzt. Bei jedem Tropfen Nitrit entsteht ein Niederschlag. In die Aufschlämmung des Diazoproductes wird eine Lösung von 3,3 g Zinnsalz in 5 ccm Salzsäure unter gutem Rühren eingegossen, wobei ein dicker Krystallbrei entsteht. Der abgesaugte Niederschlag wird in wenig Wasser (50 ccm) aufgeschlämmt, mit Lauge neutralisiert und filtriert. Der Rückstand wird mit der 4-fachen Menge heißen Wassers übergossen und unter Sieden 10%ige Kupfersulfatlösung zutropfen gelassen, bis die überstehende Flüssigkeit deutlich blaugrün gefärbt ist. Verbraucht werden etwa 80 ccm Lösung. Nach dem Abkühlen wird der von der grünen Flüssigkeit getrennte Bodensatz mit 150 ccm Wasser ausgekocht und vom Kupferoxydul in der Hitze abfiltriert. Im Filtrat fallen prächtige Krystalle aus, die nochmals aus Wasser umkrystallisiert bei 166—167° schmelzen.

0,0230 g Subst.: 4,32 ccm N (26°, 737 mm).

$C_{10}H_9O_2N_3$ Ber. N 20,7 Gef. N 20,8

**Zersetzung des Hydrazons
zum 1-Methyl-4-oxycarbostyryl**

0,6 g Hydrazon und 40 ccm absoluter Alkohol werden mit einer Natriumalkoholatlösung (0,07 g Natrium in 10 ccm Alkohol) versetzt und schwach erwärmt. Es tritt sofort lebhafte Stickstoff-Entwicklung ein und das Hydrazon geht nach und nach in Lösung, die sich erst gelb, dann braun und schließlich undurchsichtig schwarz färbt. Nach Beendigung der Stickstoff-Entwicklung wird das Erhitzen bis zum Sieden gesteigert, dann weitgehend eingedampft, schwach angesäuert, mit Alkohol wieder etwas verdünnt, worauf sich die schwarze Verunreinigung abfiltrieren lässt. Im Filtrat fällt schließlich 1-Methyl-4-oxycarbostyryl aus, das nach einmaligem Umkrystallisieren aus salzsäurehaltigem Alkohol den Schmp. 264° zeigt.