

Fällen, in welchen die Phosphorsäure in dreibasischem Zustande zugegen ist, auch bei Gegenwart von alkalischen Erden, Thonerde, Eisenoxyd etc., aber bei Abwesenheit von Weinsteinssäure und ähnlich wirkenden organischen Substanzen.

Die gleiche Angabe findet sich auch in der 5. Aufl. S. 330.

Wiesbaden, 15. Februar 1882.

71. Paul Friedlaender und Hermann Ostermaier: Ueber das Carbostyryl. II.

[Mittheilung aus d. Chem. Laborat. d. Akad. d. Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 18. Februar.)

Im Anschluss an eine frühere Mittheilung¹⁾ theilen wir in Folgendem die hauptsächlichsten Resultate mit, welche sich im Laufe der weiteren Untersuchung über das Carbostyryl sowie über das gleichzeitig sich bildende Oxycarbostyryl ergeben haben.

Carbostyrylsäure.

Während wir bei der Oxydation von Oxycarbostyryl in alkalischer Lösung mit Permanganat nur die Bildung von Orthonitrobenzoësäure beobachten konnten, entstehen unter denselben Verhältnissen aus Carbostyryl wie bereits erwähnt zwei Verbindungen: Isatin und in annähernd gleicher Menge (30—40 pCt. des angewandten Carbostyryls) eine in weissen Nadeln krystallisirende Säure, welche in der angegebenen Weise von Isatin getrennt wird. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man dieselbe leicht rein in Form feiner, glänzend weisser Nadelchen, die sich schwer in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und in heissem Wasser lösen und scharf bei 200° unter Aufschäumen und vollständiger Zersetzung schmelzen. Die aus Wasser umkrystallisirte, lufttrockene Säure besitzt die Zusammensetzung $C_9H_9NO_6$, sie verliert indessen allmählich schon bei längerem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure, schnell beim Trocknen bei 60—70 pCt. ein Molekül Wasser.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	7.93	8.00 pCt.
und besitzt dann die Zusammensetzung $C_9H_7NO_5$		
	Berechnet	Gefunden
C	51.67	51.7 pCt.
H	3.35	3.56 »

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1916.

Schon bei 100° zersetzt sich die Säure langsam unter Entwicklung von Kohlensäure. Von den Salzen sind nur die der Alkalimetalle in Wasser leicht löslich, alle anderen schwer oder unlöslich. Das Barytsalz bildet weisse in Wasser schwer lösliche Nadeln, das Silbersalz einen weissen, gelatinösen Niederschlag. Nach der Analyse ihres Barytsalzes ist die Säure zweibasisch.

Näheren Aufschluss über die Konstitution der Verbindung erhält man leicht durch ihr Verhalten gegen Säuren und gegen Alkalien. Erwärmt man die Säure einige Zeit auf dem Wasserbade mit verdünnter Salzsäure oder mit verdünnter Natronlauge, so wird sie glatt in Anthranilsäure (Schmp. 144°) und Oxalsäure gespalten.



Sie ist daher als Oxalylanthranilsäure oder als Carboxanilsäure aufzufassen und ihre Strukturformel $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO}_2H \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \cdot \text{COCO}_2H + H_2O$ oder wahrscheinlicher $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO}_2H \\ \text{NHC}(\text{OH})_2 \end{smallmatrix} \text{CO}_2H$. Ihre Entstehung aus Carbostyryl ist vollständig analog der Bildung von Acetanthranilsäure bei der Oxydation des Methylketols¹⁾, indem in beiden Fällen die ringförmige Bindung der Kohlenstoffatome an der Stelle der doppelten Bindung gesprengt wird.

Monochlorchinolin.

Erwärmt man Oxycarbostyryl mit Phosphorpentachlorid und wenig Phosphoroxychlorid, so löst sich dasselbe allmählich unter Salzsäureentwicklung auf. Nach beendeter Reaktion erhält man auf Zusatz von Wasser ein tiefbraun gefärbtes Harz, aus dem sich durch Destillation mit Wasserdämpfen eine geringe Menge eines schwach basischen Oeles isoliren lässt, während der grösste Theil als braunschwarzes Harz im Destillationsgefäss zurückbleibt. Die geringe Ausbeute hat uns bisher von einer genaueren Untersuchung dieses mindestens 2 verschiedene Körper enthaltenden Oeles absehen lassen und wir bemerken nur, dass sich aus demselben nach Monate langem Stehen Krystalle von Monochlorchinolin absetzten.

Glatter verläuft die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Carbostyryl; genau wie beim Hydrocarbostyryl²⁾ wird auch hier das Sauerstoffatom unter gleichzeitiger Abspaltung von Salzsäure durch Chlor ersetzt



und das entstehende Produkt besitzt die Zusammensetzung und die Eigenschaften eines Monochlorchinolins.

¹⁾ O. R. Jackson, diese Berichte XIV, 879.

²⁾ A. Baeyer, diese Berichte XII, 1320.

Zur Darstellung desselben erwärmt man Carbostyryl mit etwas mehr als der berechneten Menge Phosphorpentachlorid und wenig Phosphoroxychlorid einige Stunden im Oelbade auf 130—140° und destillirt das Reaktionsprodukt nach dem Eingiessen in Wasser und Neutralisiren mit Wasserdampf. Das Monochlorchinolin geht hierbei als schnell krystallinisch erstarrendes Oel über und wird durch einmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol vollständig gereinigt. Die Ausbeute ist nahezu die berechnete und im Destillationskolben bleiben nur geringe Spuren eines braunen Harzes zurück.

Seinen chemischen wie physikalischen Eigenschaften nach bildet das Monochlorchinolin den Uebergang von Baeyer's Dichlorchinolin zu Chinolin. Es schmilzt bei 37—38° und siedet unzersetzt bei 266—267°. Es besitzt einen charakterischen mehr an Dichlorchinolin als an Chinolin erinnernden Geruch, der beim Erwärmen rein stechend wird. Mit Wasserdämpfen ist es leicht flüchtig. Es ist nahezu unlöslich in Wasser, äusserst leicht löslich dagegen in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroin u. s. w. und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen Nadeln. Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

	Berechn. f. C_9H_6NCl	Gefunden
C	66.1	66.33 pCt.
H	3.7	4.17 »
N	8.5	8.68 »
Cl	21.7	22.17 »

Das Monochlorchinolin besitzt nur schwach basische Eigenschaften; es löst sich in starken Mineralsäuren, wird aber schon durch Wasser wieder ausgefällt. Mit Platinchlorid giebt es in stark salzsaurer Lösung ein in Nadeln krystallisirendes Doppelsalz von der Zusammensetzung $(C_9H_6NClHCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, das durch Wasser zersetzt wird.

	Berechnet	Gefunden
Pt	26.36	26.34 pCt.
H ₂ O	4.66	4.84 »

Um die Verbindung noch näher als Chlorderivat des Chinolins zu charakterisiren, haben wir sie durch Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure in Eisessig bei 240° nach der Vorschrift von Baeyer in letzteres übergeführt. Das so erhaltene Chinolin besass alle angegebenen Eigenschaften und lieferte mit Platinchlorid ein in schönen Nadeln krystallisirendes Doppelsalz.

	Berechnet für $(C_9H_7N \cdot HCl)_2PtCl_4 + H_2O$	Gefunden
H ₂ O	2.61	3.04 pCt.
Pt	28.36	28.55 »

Gleich dem Chinolin wird auch das Monochlorchinolin durch Erhitzen mit Zinn und Salzsäure leicht reducirt; gleichzeitig wird hierbei

jedoch das Chlor durch Wasserstoff ersetzt und man erhält ein Tetrahydrochinolin, welches in seinen Eigenschaften durchaus mit dem aus Chinolin dargestellten übereinstimmt¹⁾. Der Siedepunkt wurde bei 241—42° (uncorr.) (Wischnegradsky 244°) gefunden. Das salzsaure Salz krystallisiert aus Alkohol in schönen Nadeln vom Schmelzpunkte 180—81° und giebt mit Platinchlorid ein Doppelsalz von der Zusammensetzung $(C_9H_{11}NHCl)_2PtCl_4$.

	Berechnet	Gefunden
Pt.	28.75	28.95 pCt.

Carbostyryl aus Monochlorchinolin.

Interessant und für die Festigkeitsverhältnisse im Pyridinkern von besonderer Beachtung ist die leichte Ersetzbarkeit des Chlors im Chlorchinolin. Schon beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 120° wird das Chlor als Salzsäure abgespalten und das einzige Produkt der vollständig glatten Reaktion ist Carbostyryl mit allen Eigenschaften des direkt aus Nitrozimmtsäure erhaltenen.

	Berechn. f. C_9H_7NO	Gefunden
C	74.48	74.21 pCt.
H	4.83	5.13 »

Aethylcarbostyryl.

Noch leichter wird Monochlorchinolin von alkoholischer Kalilauge angegriffen, während es wässriger gegenüber eine auffallende Beständigkeit zeigt. Die Umsetzung ist schon nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade eine vollständige. Das Reaktionsprodukt wird nach dem Destillieren des Alkohols durch Uebertreiben mit Wasserdampf gereinigt und bildet dann ein farbloses Oel von charakteristisch süßem Geruch, das bei 255°—256° unzersetzt siedet und in verdünnten Säuren leicht löslich ist. Wie aus der Analyse des gut krystallisirenden Platinsalzes hervorgeht, besitzt es die erwartete Zusammensetzung $C_9H_6NO C_2H_5$.

	Berechnet	Gefunden
Pt	25.7	25.7 pCt.

Die Substanz ist in ihren Eigenschaften identisch mit dem durch Behandlung von Carbostyrylnatrium mit Jodaethyl erhaltenen Aethylcarbostyryl. Durch Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf 120° wird sie glatt in C_2H_5Cl und Carbostyryl gespalten, während sie von Alkalien nur schwierig angegriffen wird. Natriumamalgam verwandelt die Verbindung in alkoholischer Lösung in einen festen Körper

¹⁾ Diese Berichte XIII, 2400.

von der Zusammensetzung eines Dihydroaethylcarbostyrils $C_9 H_8 NO C_2 H_5$.

	Berechnet	Gefunden
C	75.43	75.58 pCt.
H	7.45	7.44 »
N	8.00	8.11 »

Dasselbe ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln und in Mineralsäuren leicht löslich und krystallisiert aus Chloroform in silberglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 199° . Von verdünnter wässriger Salzsäure wird es schon bei 60° vollständig verseift unter Bildung eines in fast allen Lösungsmitteln äusserst schwer löslichen, gegen Basen und Säuren indifferenten Körpers von hohem Schmelzpunkt.

In analoger Weise reagiert Monochlorchinolin mit einer ganzen Reihe von Alkalialkoholaten unter Bildung der entsprechenden Aether des Carbostyrils, so erhielten wir

Methylcarbostyril

durch Erhitzen von Chlorchinolin mit Natriummethylat und Methylalkohol als farbloses, angenehm nach Orangen riechendes Oel, welches bei $246 - 247^{\circ}$ (uncorr.) unzersetzt siedet.

Phenylcarbostyril

wird erhalten durch Erhitzen einer Lösung von Phenolnatrium und Chlorchinolin in überschüssigem Phenol und bildet aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert glänzende Blättchen, die sich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln und in Säuren leicht lösen, bei $68 - 69^{\circ}$ schmelzen und bei höherer Temperatur unzersetzt sublimieren.

	Berechn. f. $C_9 H_6 NO C_6 H_5$	Gefunden
C	81.44	81.30 pCt.
H	4.98	5.35 »

Chlorcarbostyril.

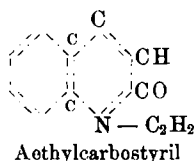
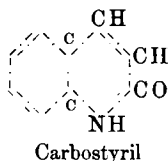
Wie zu erwarten war, besitzt auch im Dichlorchinolin ein Chloratom eine ähnliche Reaktionsfähigkeit wie in der Monochlorverbindung. Durch kurzes Erwärmen mit alkoholischem Kali auf dem Wasserbade erhält man nach Versuchen von Ilrn. Weinberg aus Dichlorchinolin ein Monochloräthylcarbostyril als farbloses, mit Wasserdämpfen leicht flüchtiges Oel, das in seinen physikalischen wie chemischen Eigenschaften die grösste Aehnlichkeit mit Aethylcarbostyril besitzt. Erhitzen mit verdünnter Salzsäure im Rohr auf 120° verwandelt es glatt in Monochlorcarbostyril, das sich in Lösungsmitteln etwas schwieriger als Carbostyril löst, in seinen übrigen Eigenschaften aber ein durchaus analoges Verhalten zeigt. Es schmilzt bei $241 - 242^{\circ}$ und lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

Ber. f. C_9H_6NOCl	Gefunden
C 60.17	60.09 pCt.
H 3.34	3.48 »

Dieselbe Verbindung bildet sich nach einer unveröffentlichten Beobachtung von A. Spiegel durch Erwärmen von Orthoamidophenylpropionsäure mit verdünnter Salzsäure.

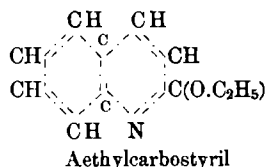
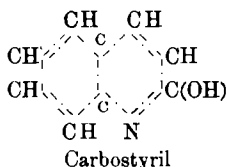
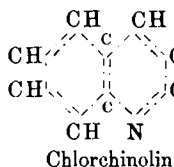
Die hier beschriebenen Umsetzungen des Monochlorchinolins erscheinen in hohem Grade auffallend, wenn wir für das Carbostyryl die bisher angenommene Strukturformel:

I.



beibehalten. Nach dieser muss im Carbostyrylnatrium das Metall an Stickstoff gebunden gedacht werden und daher der hieraus durch Einwirkung von Jodmethyl entstehende Aether die Gruppe $N \cdots C_2H_5$ enthalten. Andererseits ist für Monochlorchinolin kaum eine andere Formel denkbar als die folgende:

II.



und man wäre daher bei der Bildung von Carbostyryl aus Chlorchinolin genöthigt eine Umlagerung der Atomgruppierung $\cdots N \equiv C(OH) \cdots$ in $\cdots NH \cdots CO \cdots$ anzunehmen.

Erscheint eine solche Annahme nach unseren bisherigen Erfahrungen einigermaassen unwahrscheinlich, so wird sie es noch mehr bei der Bildung von Aethylcarbostyryl aus Chlorchinolin, welche sich nach Formel I nur durch eine Wanderung der Aethylgruppe vom Sauerstoff zum Stickstoff erklären liesse. Diese Schwierigkeiten würden verschwinden, wenn wir dem Carbostyryl die Formel eines Oxychinolins zuschrieben, eine Annahme, die bis jetzt nur bei der Bildung desselben aus Amidcarbostyryl¹⁾ einige Schwierigkeiten bietet, während das ganze Verhalten und die sonstigen Bildungsweisen durchaus hiermit in Einklang stehen.

¹⁾ E. Fischer, diese Berichte XIV, 478.

Wir behalten uns vor, auf die Diskussion dieser Formel, welche wegen ihrer eventuellen Anwendbarkeit auf analog gebildete innere Anhydride einiges Interesse verdient, an anderer Stelle zurückzukommen. Nach derselben wäre das Carbostyryl dem Kynurin an die Seite zu stellen, welches nach den Untersuchungen Kretschy's¹⁾ ebenfalls eine Hydroxylgruppe im Pyridinkern des Chinolins enthält und mit dem es in der That so wohl in seinem chemischen wie im physikalischen Verhalten verschiedene Analogien aufweist.

72. W. Will: Ueber die aus Sulfocarbanilid durch Addition von Jodalkylen entstehenden Verbindungen.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCLXXVIII; vorgetragen in der Sitzung vom 10. December 1881 vom Verfasser.)

Vor einiger Zeit²⁾ habe ich eine Reihe von Körpern beschrieben, welche durch Vereinigung von Alkyljodüren mit Sulfocarbanilid entstehen. Es bilden sich bei dieser Reaktion die jodwasserstoffsauren Salze von Basen, in welchen der Schwefel durch Kochen mit Bleinitrat und Alkali nicht mehr nachweisbar ist. Werden diese Basen mit Kalihydrat erwärmt oder für sich erhitzt, so wird Mercaptan abgespalten. Darnach wurde für dieselben eine ähnliche Constitution angenommen, wie sie von Wallach³⁾ für die aus Natriumaceththianilid und Bromäthyl und von Bernthsen⁴⁾ für die aus Phenylaceththiamid und Jodäthyl entstehenden Körper aufgestellt worden ist. Es sind, um der von Bernthsen⁵⁾ vorgeschlagenen Nomenclatur zu folgen, die Aethyl- und Methyläther der Phenylimidophenylthiocarbaminsäure.

Kurz darauf hat Rathke⁶⁾ im Wesentlichen dieselbe Methode zur Darstellung dieser Basen mitgetheilt und einige Derivate der Aethylbase näher beschrieben. Meine Angabe über die Spaltung der Methylbase bei der trocknen Destillation in Mercaptan und Carbodiphenylimid konnte derselbe für die Aethylbase nicht bestätigen. Er beobachtete eine andere, leider nicht näher beschriebene Zersetzung. Da es sehr auffallend wäre, wenn sich die Methyl- und die Aethyl-Verbindung dabei verschieden verhielten, so habe ich die trockene Destillation mit der Aethylbase

¹⁾ Monatsch. f. Chem., Februar 1881.

²⁾ Diese Berichte XIV, 1485.

³⁾ Diese Berichte XI, 1590.

⁴⁾ Annal. 1879, 341.

⁵⁾ Verhandl. d. naturhist. med. Vereins zu Heidelberg Bd. III, Heft I.

⁶⁾ Diese Berichte XIV, 1774.