

423. Paul Friedländer und Arthur Weinberg: Zur Constitution des Carbostyrils und des Hydrocarbostyrils.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. d. K. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 10. August.)

Nachdem wir es durch einige schon früher ¹⁾ mitgetheilte Versuche sehr wahrscheinlich gemacht hatten, dass dem Carbostyryl die Formel eines Oxychinolins zukomme, ist es kürzlich gelungen hierfür einen direkten Beweis beizubringen. Der hierbei eingeschlagene Weg wurde bereits früher angedeutet und beruht auf der Entscheidung der Frage, ob sich Aethylcarbostyryl aus Amidozimmtsäureäther oder aus Aethylamidozimmtsäure darstellen lässt. Nach einigen Versuchen, deren Resultatlosigkeit der leichten Verseifbarkeit des eventuell intermediär gebildeten Aethylcarbostyrils zuzuschreiben ist, haben wir jetzt in einer concentrirten alkoholischen Chlorzinklösung das geeignete wasserentziehende Mittel gefunden, um Amidozimmtsäureäther glatt in Aethylcarbostyryl überzuführen.

Erwärmt man Amidozimmtsäureäther mit einer möglichst concentrirten Lösung von Chlorzink in Alkohol einige Stunden auf 80—90°, so erhält man beim Uebertreiben der alkalisch gemachten Flüssigkeit mit Wasserdampf ein leicht flüchtiges Oel, das sich als identisch erwies mit dem aus Carbostyryl oder aus Chlorchinolin dargestellten Aethylcarbostyryl. Dasselbe enthält demnach eine Aethoxygruppe und muss hiernach als Aethoxychinolin aufgefasst werden. Für das Carbostyryl ergibt sich daher die Formel eines Oxychinolins. Seiner Entstehung zufolge kann man es nach dem Vorschlage von Baeyer als das Lactim der Orthoamidozimmtsäure bezeichnen.

In gleicher Weise erhielten wir den leicht verseifbaren Aether des Hydrocarbostyrils, ²⁾ wenn auch in geringer Menge durch alkalische Reduktion von Orthonitrohydrozimmtsäureäther (nach der Vorschrift von Gabriel und Zimmermann ³⁾ dargestellt). Aus dieser Reaktion auf eine dem Carbostyryl analoge Struktur des Hydrocarbostyrils zu schliessen scheint uns indessen nach folgenden Versuchen verfrüht.

Erhitzt man Hydrocarbostyryl mit der berechneten Menge Kali und Jodäthyl in alkoholischer Lösung einige Zeit auf 100°, so erhält man ein Aethylhydrocarbostyryl von durchaus abweichenden Eigenschaften. Dasselbe bildet ein dickflüssiges Oel, das mit Wasserdämpfen ziemlich schwierig flüchtig ist, besitzt im reinen Zustand einen schwachen, angenehmen blumenartigen Geruch und ist gegen concentrirte

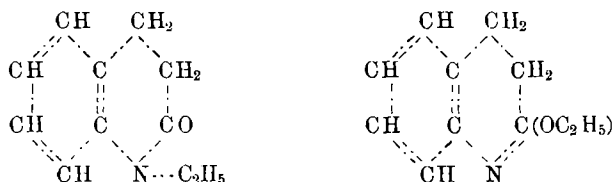
¹⁾ Diese Berichte XV, 321; 1421.

²⁾ Diese Berichte XV, 1421.

³⁾ Diese Berichte XIII, 1680.

Salzsäure bei 150° beständig. Es löst sich in starken Mineralsäuren und wird durch Wasser unverändert ausgefällt, mit Quecksilberchlorid liefert es eine in weissen, prismatischen Nadeln krystallisierende Doppelverbindung.

Denselben Körper erhielten wir indess noch auf anderem Wege. Behandelt man Aethylamidozimmtsäure in der Wärme mit Natrium-analgam, so geht sie in Aethylamidohydrozimmtsäure über, welche beim Ansäuern ihrer alkalischen Lösung spontan in ihr Lactam übergeht. Die Verbindung ist identisch mit der durch direktes Aethyliren des Hydrocarbostyrils erhaltenen, und muss ihrer Entstehung zufolge nach Formel I zusammengesetzt sein:



während dem durch Reduktion des Aethylcarbostyrils erhaltenen Aethylhydrocarbostyril die Formel II zugeschrieben werden muss. Wir kennen daher von der Amidohydrozimmtsäure zwei innere Anhydride, das Lactam (I) sowohl wie das Lactim (II) in Form ihrer beständigen Aethyläther, während von den freien Anhydriden bis jetzt nur eins, das Hydrocarbostyril, bekannt und vielleicht auch nur eins existenzfähig ist.

Kommt jedoch dem inneren Anhydrid der Amidozimmtsäure, dem Carbostyril, nach unseren Versuchen die Formel eines Lactims zu, so entspricht aller Wahrscheinlichkeit nach das Hydrocarbostyril dem Lactam der Amidohydrozimmtsäure, wofür ausser seinem übrigen chemischen Verhalten namentlich die Entstehung eines Aethyläthers von der Formel (I) beim direkten Aethyliren des Hydrocarbostyrils spricht. Bei der Bildung von Carbostyril scheint dagegen die Möglichkeit der Entstehung des so stabilen Chinolinmoleküls direkt aus Amidozimmtsäure auf die Atomgruppierung von entscheidendem Einfluss gewesen zu sein.

Eine ausführliche Beschreibung der hier skizzirten Versuche, so wie eine Diskussion einer zweiten noch möglichen Formulirung des Carbostyrils als Oxychinolin beabsichtigen wir im Zusammenhang in den Annalen zu geben.