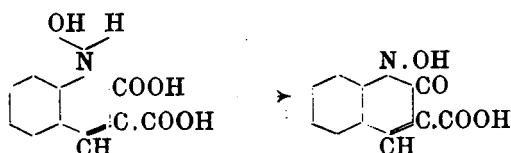


#### 410. Gustav Heller und Paul Wunderlich: Über *N*-Oxy-carbostyryl-carbonsäure.

[Mitteilung aus dem Laboratorium für angew. Chemie der Universität Leipzig.]  
(Eingegangen am 26. Oktober 1914.)

Die bisherigen Untersuchungen über die cyclische *N*-Oxy-Gruppe haben die bemerkenswerte Tatsache ergeben, daß ihr Charakter in hohem Grade von dem ganzen Ringsystem beeinflußt wird <sup>1)</sup>. Einige der von Reissert dargestellten Verbindungen der Indolreihe waren in Alkali löslich, zeigten aber anscheinend keine basischen Eigenschaften. Im Gegensatz dazu wiesen Verbindungen der Dihydro-indol-Reihe zwar basische Eigenschaften auf <sup>2)</sup>, wie kürzlich ausgeführt wurde <sup>3)</sup>, lösten sich aber nicht in Alkali.

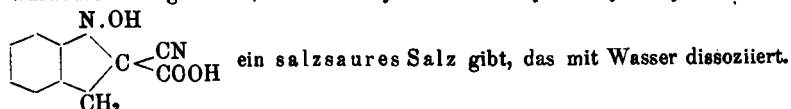
In der Chinolinreihe sind bisher *N*-Oxy-Verbindungen nicht erhalten worden. Es hat sich nun gezeigt, daß die *o*-Nitrobenzal-malonsäure bei vorsichtiger Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure *N*-Oxy-carbostyryl-carbonsäure gibt, wobei Hydroxylamino-benzal-malonsäure als Zwischenprodukt anzusehen ist:



In dieser Substanz wird die *N*-Oxy-Gruppe bei der Titration mit Alkali vollkommen angezeigt; die Verbindung verhält sich in dieser

<sup>1)</sup> s. B. 47, 1618 [1914].

<sup>2)</sup> Zur Erhärtung dieser Tatsache war das salzsaure Salz des  $\alpha$ -Cyan- $\alpha$ -carbonamid-*N*-oxy-dihydro-indols beschrieben und analysiert worden; zugleich wurde darauf hingewiesen, daß auch  $\alpha$ -Cyan- $\alpha$ -carboxy-*N*-oxy-dihydro-indol



Wir haben auch diese Verbindung noch näher untersucht und analysiert. Sie bildet sich, wenn man  $\alpha$ -Cyan- $\alpha$ -carboxy-*N*-oxy-dihydro-indol in ca. 100 Tln. Wasser und Salzsäure heiß löst und scheidet sich beim Erkalten in farblosen Nadeln ab. Die isolierte Substanz dissoziiert mit Wasser unter Gelbfärbung.

0.1691 g Sbst.: 0.3103 g CO<sub>2</sub>, 0.0591 g H<sub>2</sub>O. — 0.3819 g Sbst.: 0.2200 g AgCl.

C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Cl. Ber. C 49.88, H 3.77, Cl 14.77.

Gef. » 50.04, » 3.91, » 14.25.

<sup>3)</sup> loc. cit.

Hinsicht wie eine zweibasische Säure; gleichzeitig löst sie sich aber auch in rauchender Salzsäure und scheidet sich auf Zusatz von Wasser wieder ab. Im Zusammenhang mit den vorhin angeführten Eigenschaften weist das auf eine große Modulationsfähigkeit des Charakters der *N*-Oxy-Verbindungen hin. Die alkalische Lösung der *N*-Oxy-carbostyryl-carbonsäure ist lebhaft gelb gefärbt. Man könnte versucht sein, hier eine Umlagerung der Gruppe  $\text{N(OH).CO.}$  in  $\text{N(:O):C(OH).}$  mit vierwertigem Stickstoff anzunehmen. Dagegen spricht aber die Beständigkeit der alkalischen Lösung als solche und gegen Oxydationsmittel, sowie Phenylhydrazin. Wahrscheinlicher ist die Ähnlichkeit der Substanz mit den Chinon-oximen maßgebend. In der Tat färbt die Verbindung einige metallgebeizte Baumwollstreifen ziemlich lebhaft an, wobei die nahe befindliche Carboxylgruppe vielleicht auch mit wirksam ist, da das zugehörige Anilid keine Beizwirkung zeigt; allerdings ist diese Substanz in Wasser so gut wie unlöslich, sie ist aber noch deutlich sauer und löst sich in Alkali ebenfalls mit gelber Farbe. Kohlendioxyd läßt sich nicht glatt aus der *N*-Oxy-carbostyryl-carbonsäure abspalten, da beim Schmelzen zugleich Dunkelfärbung eintritt. Glatter verläuft die Zerlegung der Substanz beim Erhitzen mit Wasser auf den Schmelzpunkt im Rohr, wobei aber zugleich Selbstreduktion erfolgt unter Bildung von Carbostyryl.

#### *N*-Oxy-carbostyryl-carbonsäure.

Die zur Darstellung erforderliche *o*-Nitrobenzal-malonsäure wurde nach Stuart<sup>1)</sup> erhalten mit der Abänderung, daß nach achtstündigem Erwärmen auf 60° noch eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt wurde. Beim Stehen im Eisschrank scheidet sich das Reaktionsprodukt dann allmählich ziemlich vollständig krystallisiert ab und kann durch einfaches Umkrystallisieren rein erhalten werden.

1 Tl. *o*-Nitrobenzal-malonsäure wurde in 4 Tln. Eisessig gelöst, 1 Tl. Wasser zugefügt und unter gutem Kühlen und Schütteln mit der gleichen Menge Zinkstaub allmählich versetzt; man läßt schließlich noch einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen, saugt ab und fällt die *N*-Oxy-carbostyryl-carbonsäure mit Salzsäure aus. Zur Reinigung wird sie wiederholt aus heißem Wasser (ca. 200 Tle.) unter Zusatz von etwas Essigsäure oder aus Alkohol (1 : 35) umkrystallisiert und so in nahezu farblosen Nadeln erhalten, die bei 259—260° unter Dunkelfärbung und Gasentwicklung schmelzen. Die Substanz ist schwer löslich in Benzol, Äther, Ligroin, leicht in heißem Eisessig. Sie wird nicht nur von Sodalösung und Natriumacetat, sondern all-

<sup>1)</sup> Stuart, Soc. 47, 155 [1885]; vergl. auch H. Meyer, M. 28, 53 [1907].

mählich auch von rauchender Salzsäure aufgenommen und krystallisiert auf Zusatz von Wasser wieder aus. Eisenchlorid gibt in wäßriger und alkoholischer Lösung lebhafte Dunkelrotfärbung. Fehling'sche Lösung wird nicht reduziert. Auf Baumwolle wurden Eisen- und Titanbeizen lebhaft rotbraun, einige andre schwächer angefärbt.

0.1557 g Sbst.: 0.3318 g CO<sub>2</sub>, 0.0490 g H<sub>2</sub>O. — 0.2163 g Sbst.: 12.75 ccm N (17°, 752 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. C 58.58, H 3.44, N 6.83.

Gef. » 58.87, » 3.57, » 6.76.

0.1557 g Sbst., in  $\frac{1}{10}$ -NaOH gelöst und zurücktitriert, verbrauchten 14.3 ccm.

Mol.-Gew. Ber. 205. Gef. 109.

Beim allmählichen Versetzen und Stehen der alkalischen Lösung der Säure mit Kaliumpermanganat bis zur bleibenden Färbung bildet sich *o*-Nitro-benzoesäure neben *o*-Azoxy-benzoesäure.

Charakteristisch ist das Natriumsalz, welches sich allmählich ausscheidet, wenn man in die Lösung der Säure in verdünntem Alkali Kohlendioxyd einleitet. Es läßt sich aus der doppelten Menge heißen Wassers umkrystallisieren und scheidet sich in schwach gelben Blättchen ab.

0.1638 g Sbst.: 0.0510 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>NNa. Ber. Na 10.13. Gef. Na 10.08.

Das durch Versetzen der heißen Lösung der Säure mit Silberacetat gebildete voluminöse gelbe Silbersalz wird nach dem Filtrieren und Trocknen allmählich krystallinisch und goldgelb. Eine glatte Veresterung der Säure gelingt nicht.

#### Reduktion der *N*-Oxy-carbostyryl-carbonsäure zu Carbostyryl-carbonsäure.

Die *N*-Oxy-Säure wird in 10 Tln. Wasser und Ammoniak gelöst und mit der berechneten Menge ammoniakalisch gemachter Eisenvitriollösung zum gelinden Sieden erhitzt, bis sich die Farbe des Niederschlages nicht mehr ändert. Nach dem Übersättigen mit Salzsäure scheidet sich Carbostyryl-carbonsäure allmählich ab; sie wurde durch Lösen in Lauge und Ausfällen gereinigt, aus Alkohol umkrystallisiert und zeigte dann alle Eigenschaften eines Vergleichspräparates.

#### *N*-Oxy-carbostyryl-carbonsäure-anilid.

5 g *N*-Oxy-carbostyryl-carbonsäure wurden mit 20 g Thionylchlorid 1 $\frac{1}{4}$  Stunden unter Rückfluß erhitzt. Es erfolgte Lösung und dann Abscheidung eines amorphen Chlorides, welches nach dem Abdestillieren des überschüssigen Thionylchlorids fest und halbkristallinisch

wurde. Das Produkt wurde mit Benzol übergossen und unter zeitweiliger Kühlung Anilin bis zum Aufhören der Wärmeentwicklung zugegeben, wobei Umsetzung und Krystallisation stattfand. Die Masse wurde dann mit Wasser gut durchgeschüttelt — in der Benzolschicht blieb nur wenig eines Gemisches —, das Anilid abgesogen, mit Soda-lösung verrieben und wieder filtriert. Die Substanz erwies sich als löslich in heißem Eisessig, Chloroform und Alkohol, als nicht löslich in Äther und Wasser und wurde aus Eisessig und dann aus Alkohol krystallisiert. Der Schmelzpunkt liegt bei 264—265°. Eisenchlorid gibt in alkoholischer Lösung eine intensive Rotfärbung. Von verdünntem Alkali wird die Substanz nur langsam, besser auf Zugabe von mehr, mit gelber Farbe gelöst und scheidet sich beim Einleiten von Kohlendioxyd wieder ab. Eine Beizwirkung auf Baumwolle konnte nicht beobachtet werden. Die alkalische Lösung der Substanz wird ebenso wenig wie die der *N*-Oxy-carbostyryl-carbonsäure von Wasserstoffsperoxyd oder Ferricyankalium angegriffen.

0.1535 g Sbst.: 0.3862 g CO<sub>2</sub>, 0.0625 g H<sub>2</sub>O. — 0.1368 g Sbst.: 11.8 ccm N (16.5°, 752 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 68.54, H 4.32, N 10.00.  
Gef. » 68.62, » 4.55, » 9.88.

#### *N*-Methoxy-carbostyryl-carbonsäure.

1 Tl. *N*-Oxy-carbostyryl-carbonsäure wurde mit 15 Tln. Wasser und 2 Tln. calcinierter Soda gelöst, 1.8 Tle. Dimethylsulfat zugegeben und so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis völlige Umsetzung stattgefunden hatte. Die durch Ansäuern in quantitativer Ausbeute erhaltene Substanz krystallisiert in farblosen Nadeln, die sich auch in Alkali farblos lösen und keine Eisenchloridreaktion geben. Die Substanz ist leicht löslich in Chloroform, Alkohol und Eisessig, schwer in Äther, und schmilzt bei 202—203°.

0.1590 g Sbst.: 0.3524 g CO<sub>2</sub>, 0.0592 g H<sub>2</sub>O. — 0.1874 g Sbst.: 7.7 ccm N (17.5°, 750 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. C 60.25, H 4.14, N 6.39.  
Gef. » 60.44, » 4.16, » 6.38.

*N*-Acetoxy-carbostyryl-carbonsäure wird durch Acetylieren der essigsauren Lösung der *N*-Oxysäure mit Essigsäureanhydrid erhalten und krystallisiert aus heißem Alkohol in langen Nadeln vom Schmp. 202°.

#### Überführung der *N*-Oxy-carbostyryl-carbonsäure in Carbostyryl.

1 Tl. Substanz wurde mit 50 Tln. Wasser unter Zugabe einiger Tropfen Schwefelsäure 5 Stunden im Rohr auf 260—270° erhitzt. Beim Öffnen zeigte das Rohr Druck und enthielt Carbostyryl im krystallisierten Zustande, welches durch verdünnte Sodalösung von etwas

unveränderter Substanz befreit und aus heißem Wasser umkristallisiert wurde. Der Vergleich der Eigenschaften und die Analyse erwiesen die Identität mit Carbostyryl.

0.1500 g Sbst.: 0.4083 g CO<sub>2</sub>, 0.0658 g H<sub>2</sub>O. — 0.1101 g Sbst.: 9.2 ccm N (18.5°, 750 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>ON. Ber. C 74.45, H 4.86, N 9.66.

Gef. » 74.24, » 4.91, » 9.46.

#### 411. Gustav Heller: Über Dihydro-chinaldin-Basen. II.

[Mitteilung aus dem Laborat. für angew. Chemie der Univers. Leipzig.]

(Eingegangen am 26. Oktober 1914.)

Es hat sich gezeigt, daß die Reihe der Dihydro-chinaldin-Basen, welche durch Reduktion von Chinaldin und Homologen mit Zink und Salzsäure<sup>1)</sup> entstehen und sämtlich bimolekular sind, dadurch erweitert werden kann, daß man die Chloralkylate der Basen der Wasserstoffzufuhr unterwirft. Die Jodalkylate geben, auch bei Gegenwart von Chlornatrium, selten reine und halogenfreie Produkte, und man ist in der Regel gezwungen, die Pseudobase auszufällen und in Salzsäure zu lösen. Es entstehen meist mehrere Hydroverbindungen neben einander, von denen immer nur je eine, diese aber sehr leicht kristallisiert und durch Abspaltung von Halogen und Addition eines Wasserstoffatoms gebildet ist.

Die Substanzen sind auch bimolekular, schwach, aber etwas stärker basisch als die Reduktionsprodukte der tertiären Basen und nicht leicht oxydierbar; von Reduktionsmitteln, selbst Natrium und Alkohol, werden sie nicht angegriffen.

Erwähnt sei noch, daß sauerstoffhaltige Basen, wie Carbostyryl und  $\alpha$ -Oxy-lepidin, sowie Carbonsäuren, wie Chinaldinsäure und  $\alpha$ -Methyl-cinchoninsäure, von Zinkstaub und Salzsäure nicht verändert werden, ebensowenig Isochinolin.

Die Tatsache, daß die bimolekularen *N*-Alkyl-dihydrobasen sich ganz so verhalten, wie die nicht alkylierten Substanzen, deutet darauf hin, daß diese sekundärer Natur sind, wofür auch die Nichtadditionsfähigkeit von Jodmethyl spricht. Zur allgemeinen Charakterisierung diene noch, daß sie mit salpetriger Säure anscheinend Nitrosobasen bilden; Nitrosamine können es nicht sein, da die *N*-Alkyl-dihydrobasen ganz ähnliche Substanzen geben, also tritt wohl, da die Bildung nur in Gegenwart von rauchender Salzsäure stattfindet, so

<sup>1)</sup> B. 44, 2106 [1911].