

67. Herman Decker: Ueber einige Ammoniumverbindungen.

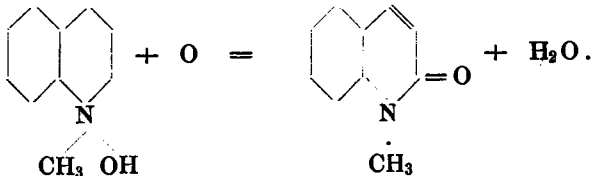
[Dritte Mittheilung.]

(Eingegangen am 9. Februar.)

Die bei zahlreichen Chinolinderivaten¹⁾ nachgewiesene Oxydation der Chinoliniumalkylhydroxyde zu *n*-Alkyl- α -chinolonen machte es a priori wahrscheinlich, dass sich das Chinoliniummethylhydroxyd selbst in der gleichen Weise verhalten wird. Diese Vermuthung wird wesentlich durch den Umstand gestützt, dass der aus Chinolinmethyljodid durch Einwirkung von Alkalien entstehende Körper denselben Schmelzpunkt (72°) wie das von Friedländer und Müller²⁾ aus Carbostyryl dargestellte *n*-Methyl- α -chinolon (Carbostyrylmethyl-lactamäther) besitzt.

Dennoch glaubte ich in meiner ersten³⁾ Mittheilung die Identität dieser beiden Verbindungen nicht annehmen zu dürfen und zwar aus dem Grunde, weil die von Ostermayer⁴⁾ für die Verbindung aus Chinolin mitgetheilten Analysen mit der Formel eines Chinolons nicht in Uebereinstimmung zu bringen sind. Ausserdem ist in der Literatur eine Anzahl von Angaben über dieses Product zerstreut, doch keine von ihnen lässt sich zu Gunsten obiger Formel deuten.

Der Versuch zeigte, dass bei der Oxydation des Chinoliniummethylhydroxyds in alkalischer Lösung mit Ferricyankalium glatt auf ein Molekül des Ammoniumhydroxyds ein Atom Sauerstoff verbraucht wird und die Verbindung vom Schmp. 72° entsteht, welche ihren Eigenschaften und chemischem Verhalten nach einerseits als Stammsubstanz der von mir dargestellten substituirten Chinolone erscheint, andererseits, wie zu erwarten war, mit dem aus Carbostyryl gewonnenen *n*-Methyl- α -chinolon identisch ist. Demzufolge ist auch in diesem Falle die Oxydation durch folgendes Schema auszudrücken:



Chinolinjodäthylat verhält sich genau in derselben Weise und giebt das ebenfalls von Friedländer und Weinberg⁵⁾ gewonnene, bei 52° schmelzende *n*-Aethyl- α -chinolon.

1) Journal für prakt. Chemie: Decker, Februarheft 1892.

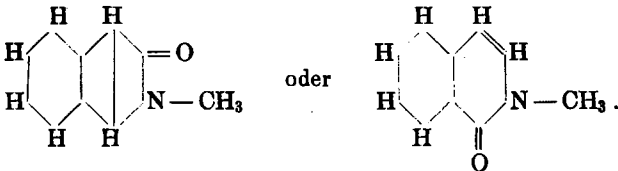
2) Diese Berichte XX, 2009.

3) Diese Berichte XXIV, 690.

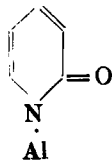
4) Ostermayer, diese Berichte XVIII, 594.

5) Friedländer & Weinberg, diese Berichte XVIII, 1529.

Nicht anders verhält sich das Isochinolinjodmethylat, das ebenfalls in dieser Richtung untersucht worden ist. Es liefert eine unter Zersetzung bei 325—330° siedende Base, welcher die Constitution eines *n*-Methylisochinolons zugeschrieben werden muss, und es bleibt die Wahl zwischen den beiden Structurformeln



Interessant war es, die Versuche auf das Pyridin auszudehnen. Pyridinjodmethylat und Pyridinjodäthylat geben, mit Natronlauge und Ferricyankalium behandelt, die von Pechmann¹⁾ unlängst aus dem α -Oxypyridin dargestellten *n*-Methyl- (oder Aethyl-) α -Pyridone



mit allen ihren charakteristischen Eigenschaften, so dass damit die allgemeine Anwendbarkeit der Reaction festgestellt ist.

Die Jodmethylate des Pyridins, Chinolins, Isochinolins und des Acridins verhalten sich in dieser Beziehung vollkommen analog, und daraus ist zu ersehen, dass die Ammoniumhydroxyde dieser Basen die gleiche Structur besitzen müssen. Nur durch die Verschiedenheit des Kohlenstoffringes, in dem der tertiäre Stickstoff steht, wird die verschiedene Basicität der Ammoniumhydroxyde bedingt. Das Pyridinjodmethylat besitzt noch vollkommen die Eigenschaften der Ammoniumjodide mit Fettresten: durch Alkalien wird es als Jodid aus der Lösung gefällt und das leicht lösliche Hydroxyd besitzt stark alkalische Reaction. Die Jodmethylate des Chinolins und des Isochinolins werden durch starke Lösungen von Alkalien zersetzt unter Bildung der in Alkalien unlöslichen Ammoniumhydroxyde, die jedoch in Wasser noch leicht löslich sind. Das Acridiniummethyljodid endlich wird schon durch Ammoniak unter Bildung des in Wasser schwer löslichen Hydroxyds zersetzt. Näheres über die hier angeführten Körper soll mitgetheilt werden.

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 3144.