

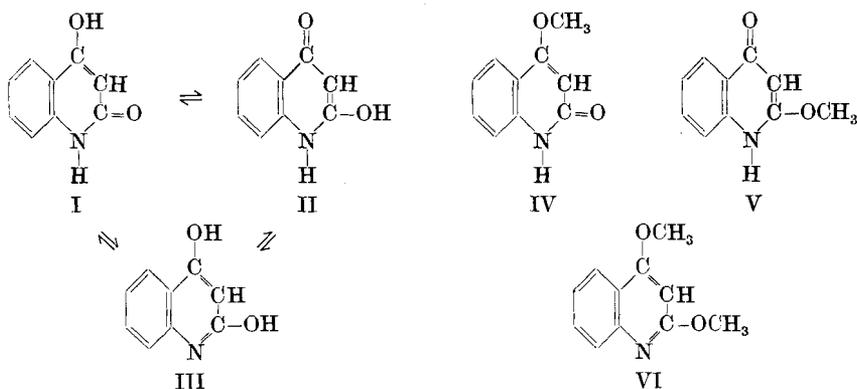
### 158. Fritz Arndt, Lütfi Ergener und Orhan Kutlu\*): Die Konstitution des 4-Oxy-carbostyrils und seiner Methyl-Derivate

[Aus dem Institut für Allgemeine Chemie der Universität Istanbul]

(Eingegangen am 20. Juni 1953)

Das im Schrifttum meist 2,4-Dioxy-chinolin genannte 4-Oxy-carbostyril ist im festen Zustand 4-Oxy- $\alpha$ -chinolon, geht aber in Lösung z.Tl. in 2-Oxy- $\gamma$ -chinolon über. Ersteres liefert mit Diazomethan lediglich 4-Methoxy-carbostyril, letzteres auf Umwegen 2,4-Dimethoxy-chinolin; Lactimformen treten nicht auf. Diese Auffassung ergibt sich aus der Untersuchung der *N*-Methyl-Derivate. Bei der Darstellung des 4-Oxy-carbostyrils nach Baeyer entsteht als Nebenprodukt die Sulfonsäure, deren Formen aufgeklärt werden.

4-Oxy-carbostyril wird industriell hergestellt<sup>1)</sup> und als Kuppelungskomponente verwendet. Trotzdem ist über seine und seiner Derivate genaue Struktur noch nicht viel bekannt, und die wenigen Angaben widersprechen sich<sup>2)</sup>. Anlaß zu der vorliegenden Untersuchung gaben diejenigen Derivate, die am Pyridin-Ring noch eine weitere Oxygruppe tragen und in der nachstehenden Abhandlung beschrieben werden.



Für das 4-Oxy-carbostyril sind viele tautomere Formeln aufgestellt worden. Sein Entdecker A. von Baeyer<sup>3)</sup> nannte es 4-Oxy-carbostyril, gab ihm aber die Dioxychinolin-Formel III. Heller<sup>4)</sup> kam zu der (zutreffenden) Ansicht, daß der Stoff nur eine Oxygruppe enthalte, und bezeichnete ihn daraufhin als „4-Keto-hydrocarbostyril“, d. h. er sah ihn als 2-Oxy-4-keto-3,4-dihydro-chinolin an. Nach den heutigen Erkenntnissen<sup>5)</sup> scheiden solche nicht-aromatischen Formeln aus, und es sind nur folgende drei Molekelarten möglich, die sämtlich „aromatisch“ sind: 4-Oxy- $\alpha$ -chinolon (I), 2-Oxy- $\gamma$ -chinolon (2-Oxy-kynurin) (II), und 2,4-Dioxy-chinolin (III).

\*) O. Kutlu, Dissertat. Istanbul, 1951.

1) Das technische Natriumsalz des Oxycarbostyrils wurde uns von der Bad. Anilin- und Soda-Fabrik freundlich zur Verfügung gestellt, wofür auch an dieser Stelle herzlich gedankt sei. 2) Siehe kurze Notiz der Verfasser in Chem. and Ind. 1950, 465.

3) A. v. Baeyer u. F. Bloem, Ber. dtsh. chem. Ges. 15, 2151 [1882].

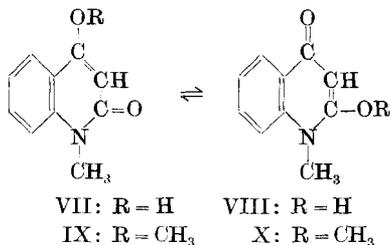
4) G. Heller u. W. Tischner, Ber. dtsh. chem. Ges. 42, 4561 [1909].

5) F. Arndt, Angew. Chem. 61, 397 [1949].

Die Beziehung zwischen I und II ist eine  $\alpha,\gamma$ -Pyridon-Tautomerie, welche der Cumarin-Chromon-Tautomerie<sup>6)</sup> entspricht; die Beziehung zwischen II und III ist eine Transannular-Tautomerie, die zwischen I und III dagegen eine Lactam-Lactim-Tautomerie.

A. Meyer und P. Heimann<sup>7)</sup> erhielten aus 4-Oxy-carbostyryl durch Methylierung in Alkali mit Dimethylsulfat ein Monomethyl-Derivat, vom Schmp. 271<sup>o</sup>, das sie als 4-Methoxy-carbostyryl (IV) ansprachen; in Wirklichkeit ist es methoxylfrei und stellt das *N*-Methyl-Derivat von I (VII) dar (siehe unten). Mit Diazomethan liefert das 4-Oxy-carbostyryl zu etwa 80 % eine ätherunlösliche Monomethoxy-Verbindung vom Schmp. 257<sup>o</sup>, die entweder IV oder V sein kann, und zu etwa 20 % eine ätherlösliche Dimethoxy-Verbindung, die nur 2.4-Dimethoxy-chinolin (VI) sein kann. Aus dieser wurde durch milde Verseifung wieder die Monomethoxy-Verbindung vom Schmp. 257<sup>o</sup> erhalten; dies spricht bereits für Formel IV, denn bei derartigen Ringsystemen wird eine 2-ständige Methoxygruppe leichter verseift als eine 4-ständige<sup>6)</sup>. Die zunächst naheliegende Annahme, daß auch umgekehrt die Bildung der Dimethoxy-Verbindung VI einer Weitermethylierung der Monomethoxy-Verbindung zu verdanken sei, erwies sich aber als falsch, denn die Monomethoxy-Verbindung wird von Diazomethan selbst bei ausgiebigster Behandlung in Gegenwart von Katalysatoren nicht verändert. Diejenige Tautomerie, welche die Bildung von VI ermöglicht, wird also durch die Entstehung der Monomethoxy-Verbindung blockiert.

Um zwischen den Formeln IV und V zu entscheiden und die Tautomerieverhältnisse zwischen I, II und III zu klären, wurden die *N*-Methyl-Derivate herangezogen, da bei diesen die Tautomerien  $I \rightleftharpoons III$  und  $II \rightleftharpoons III$  ausgeschaltet sind und nur die  $\alpha,\gamma$ -Tautomerie  $VII \rightleftharpoons VIII$  (analog  $I \rightleftharpoons II$ ) möglich ist.



Die Monomethoxy-Verbindung vom Schmp. 257<sup>o</sup> gab mit Natriumhydroxyd und Methyljodid ein *N*-Methyl-Derivat, das noch die Methoxygruppe enthält und diese also an der gleichen Stelle trägt. P. Friedländer und F. Müller<sup>8)</sup> erhielten aus 4-Chlor-*N*-methyl-carbostyryl eine *N*-Methyl-methoxy-Verbindung, die also sicher IX ist; aber sie geben dafür den Schmp. 68<sup>o</sup> an, während bei der wie oben von uns erhaltenen *N*-Methyl-methoxy-Verbindung dieser

<sup>6)</sup> F. Arndt, L. Loewe, R. Ün u. E. Ayça, Chem. Ber. 84, 319 [1951].

<sup>7)</sup> C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 203, 235.

<sup>8)</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 20, 2013 [1887]. Anscheinend haben diese Autoren die Schmp.-Bestimmung mit einem wasserhaltigen Präparat, die Analyse mit dem wasserfreien ausgeführt.

Schmelzpunkt den Kristallen mit 2 Moll. H<sub>2</sub>O zukommt und der wasserfreie Stoff bei 103° schmilzt. Dieser Umstand verdeckte zunächst die Identität beider; tatsächlich kommt, wie unten gezeigt wird, dem Stoff vom Schmp. 103° die Formel IX zu. Durch energische Verseifung mit Salzsäure wurde daraus schon von Friedländer und Müller *N*-Methyl-oxycarbostyril (VII  $\rightleftharpoons$  VIII) erhalten, das nach diesen Autoren den Schmp. 259–260°, bei unseren Versuchen den Schmp. 272°, also praktisch übereinstimmend mit dem von Meyer und Heimann zeigt. Der gleiche Stoff wurde auch unmittelbar aus der alkalischen Lösung von 4-Oxy-carbostyril mit Dimethylsulfat erhalten, also unter den Bedingungen von Meyer und Heimann. Dagegen gelang uns seine Darstellung aus Methylanilin und Malonester nach H. Waldmann<sup>9)</sup>, der den Schmp. 264° angibt, nicht.

Dies *N*-Methyl-carbostyril kann grundsätzlich in der Carbostyril-Form VII und der Kynurin-Form VIII auftreten und demnach mit Diazomethan zwei Methyl-Derivate geben, nämlich 4-Methoxy-*N*-methyl-carbostyril (IX) und 2-Methoxy-*N*-methyl-kynurin (X). Nach den Erfahrungen in der Reihe des Cumarins<sup>6)</sup> und Thiacumarins<sup>10)</sup> ließ sich hier nun mit Sicherheit sagen, daß VIII saurer ist als VII und daher, wenn es überhaupt auftritt, von Diazomethan bevorzugt methyliert werden muß, daß aber andererseits X basischer ist als IX; denn die Aufnahme eines Protons kann ohne Zerstörung des aromatischen Zustands nur am Carbonylsauerstoff erfolgen, und dies geschieht leichter am  $\gamma$ -Carbonyl als am  $\alpha$ -Carbonyl, wie z. B. nur  $\gamma$ -Pyrone basisch sind, nicht aber  $\alpha$ -Pyrone.

Das *N*-Methyl-oxycarbostyril gab bei Eintragen in überschüssige Diazomethan-Lösung 100% des obigen *O*-Methyl-Derivates vom Schmp. 103°, dagegen mit langsam zutretendem Diazomethan 90% davon und 10% eines Stoffes vom Schmp. 195°; beide sind basisch, aber der zweite ist stärker basisch als der erste. Also kommt dem Stoff vom Schmp. 103° die Formel IX zu und demnach dem Stoff vom Schmp. 195° die Formel X, und das *N*-Methyl-oxycarbostyril ist im festen Zustand die 4-Oxy-Verbindung VII, erfährt aber in Lösung z. Tl.  $\alpha, \gamma$ -Tautomerie zu dem 2-Oxy-kynurin (VIII), welches, als stärker sauer, von langsam zutretendem Diazomethan abgefangen wird; ein neues Beispiel für die von dem Einen von uns<sup>5, 10)</sup> an vielen Fällen gezeigte „reaktionskinetische Abhängigkeit“.

Durch die Festlegung der Formel IX ist nunmehr auch die Formel IV für die Monomethoxy-Verbindung, durch deren *N*-Methylierung IX entsteht, bewiesen. Für das 4-Oxy-carbostyril selbst ergibt sich daraus folgende Auffassung: Die feste Substanz ist 4-Oxy- $\alpha$ -chinolon (I); diese Form liefert mit Diazomethan ausschließlich ihren Methyläther IV. Da dieser nicht weitermethyliert wird, also nicht lactimisiert, so ist eine Lactimisierung für I selbst noch weniger zu erwarten<sup>11)</sup>. Dagegen erfährt I, ebenso wie VII, in Lösung

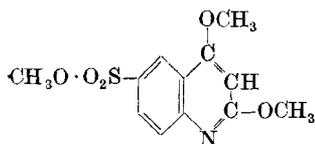
<sup>9)</sup> J. prakt. Chem. 147, 322 [1936].

<sup>10)</sup> F. Arndt, L. Loewe u. E. Ayça, Chem. Ber. 84, 329 [1951].

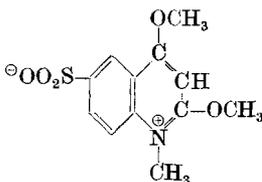
<sup>11)</sup> Siehe hierzu die Befunde von K. H. Slotta u. R. Tschesche an *O*-methylierten Cyanursäuren, Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 301 [1927].

z.Tl.  $\alpha,\gamma$ -Tautomerie zu der Kynurin-Form II, die von Diazomethan alsbald zu V methyliert wird. Aber V wird nicht als solches erhalten, sondern erleidet Transannellar-Tautomerie zu 4-Oxy-2-methoxy-chinolin, das dann zu 2,4-Dimethoxy-chinolin methyliert wird. Nach obigem<sup>11)</sup> ist anzunehmen, daß die Transannellar-Tautomerie erst eintritt, nachdem das Kynurin-System durch Methylierung zu V fixiert ist, daß also eine Dioxychinolin-Form III als solche nicht auftritt.

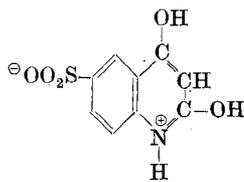
v. Baeyer und Bloem<sup>3)</sup>, die das Oxycarbostryl durch Erhitzen von *o*-Amino-phenyl-propionsäure mit konz. Schwefelsäure erhielten, gaben an, daß dabei bei 145° nur Oxycarbostryl, bei 200° dagegen eine Sulfonsäure desselben entstehe. Bei unseren Versuchen wurde auch bei 145° stets etwas von dieser Sulfonsäure gebildet, die dem Oxycarbostryl beigemischt war, aber durch Extrahieren mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung abgetrennt werden konnte. Diese Sulfonsäure, die die Sulfogruppe wohl zweifellos in Stellung 6 trägt, gab mit absol. ätherischem Diazomethan zu etwa 20% eine Trimethoxy-Verbindung, zu etwa 80% eine Dimethoxy-Verbindung, die auch aus der Trimethoxy-Verbindung durch Erhitzen auf 200° unter Umlagerung entstand. Die Trimethoxy-Verbindung kann nur 2,4-Dimethoxy-chinolin-sulfonsäure-methylester (XI) sein, seine Umlagerung muß also eine innere *N*-Methylierung sein, und demnach die Dimethoxy-Verbindung das Zwitter-Ion XII. Da unter den Bedingungen der Methylierung mit Diazomethan eine Verseifung<sup>12)</sup> oder Umlagerung von XI nicht in Frage kommt, so folgt, daß die Sulfonsäure selbst ebenfalls als Zwitter-Ion auftritt, und da eine Proton-Addition am Oxycarbostryl-System nur am Carbonylsauerstoff in 2 möglich ist (siehe oben), so geben wir diesem Zwitter-Ion die Formel XIII.



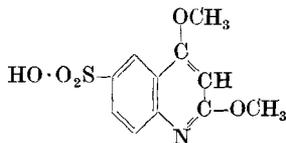
XI



XII



XIII



XIV

XIII gibt dann mit Diazomethan als Hauptprodukt das entsprechende Trimethyl-Derivat XII.

Um zu erklären, daß daneben auch der Ester XI gebildet wird, sind zwei Annahmen möglich: 1.) Die Sulfonsäure selbst tritt außer als Zwitter-Ion XIII auch in der Sulfonsäure-Form auf, die mit Diazomethan XI gibt. Um dann aber zu verstehen, wieso hier,

<sup>12)</sup> Siehe hierzu R. Kuhn u. H. W. Ruelius, Chem. Ber. 83, 420 [1950].

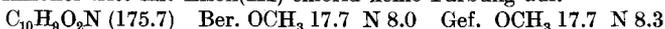
im Gegensatz zu I, am Pyridin-Ring von vornherein zwei Methoxygruppen entstehen, muß man die weitere Annahme machen, daß unter dem Einfluß der Gruppe  $\text{SO}_2\text{-OH}$  oder  $\text{SO}_2\text{-OCH}_3$  in dem Pyridin-System die Kynurin-Form entsprechend II stärker hervortritt. 2.) Wahrscheinlicher ist die Annahme, daß die Sulfonsäure nur als ätherunlösliches Zwitter-Ion XIII auftritt, aber nach Methylierung der beiden Oxygruppen von XIII ein kleiner Anteil sich unter Prototropie zur Sulfonsäure XIV in Äther löst und dort dann zu XI methyliert wird.

### Beschreibung der Versuche

4-Oxy-carbostyril (I): Das technische Natriumsalz<sup>1)</sup> wurde in Wasser gelöst, filtriert, durch Ansäuern mit Salzsäure das freie Oxycarbostyril ausgeschieden, dieses in verd. Natriumcarbonat-Lösung gelöst, filtriert und nach Ansäuern der Niederschlag gewaschen und getrocknet. Solche Präparate schmolzen bei 355° (Zers.), übereinstimmend mit St. v. Niementowskys<sup>13)</sup> Angabe. Nach v. Baeyer und Bloem<sup>2)</sup> wurde *o*-Aminophenyl-propionsäure vom Schmp. 130° (Zers.) mit konz. Schwefelsäure 5 Min. auf 145° erhitzt, dann mit Wasser versetzt usw. Die so erhaltenen Präparate waren schwefelhaltig und schmolzen bei 328–332° (Zers.). Durch schnelle Sublimation i.Vak. wurden daraus rein weiße, schwefelfreie Kristalle vom Schmp. 355° (Zers.) erhalten. Es wurde festgestellt, daß das reine 4-Oxy-carbostyril durch Erhitzen auf 300° langsam in ein nicht mehr sublimierbares und bei 400° noch nicht schmelzendes Produkt übergeht. Das nach v. Baeyer und Bloem dargestellte rohe Oxycarbostyril wurde mit verd. Natriumhydrogencarbonat-Lösung ausgezogen: diese löste nur die beigemengte Sulfonsäure, die durch Ansäuern des filtrierten Auszuges gewonnen wurde (siehe unten); das extrahierte 4-Oxy-carbostyril schmolz dann bei 355° (Zers.).

4-Methoxy-carbostyril (IV): 5 g 4-Oxy-carbostyril wurden in 20 ccm absol. Äther suspendiert und äther. Diazomethan-Lösung in kleinen Anteilen zugegeben, wobei jedesmal lebhaft Stickstoff-Entwicklung erfolgte. Nach Stehen mit mehr Diazomethan über Nacht wurde das Gemisch, das noch überschüss. Diazomethan enthielt, filtriert. Der ungelöste Rückstand (4.1 g) bestand bei diesen Versuchen nur aus 4-Methoxy-carbostyril, das nach Umkristallisieren aus Methanol bei 257° schmolz. Bei Arbeiten in größerem Maßstabe war eine längere Einwirkung von Diazomethan nötig, und auch dann enthielt das Ungelöste noch unverändertes Oxycarbostyril, das durch Extrahieren mit Natriumcarbonat-Lösung entfernt wurde. Die vom Methoxycarbostyril filtrierte äther. Lösung wurde i.Vak. zur Trockne gedampft und hinterließ 1.4 g einer gelblichen Kristallmasse von rohem 2.4-Dimethoxy-chinolin (siehe unten).

4-Methoxy-carbostyril ist unlöslich in Wasser und Äther, in 20-proz. Salzsäure löst es sich beim Erwärmen, ebenso in 2 *n* NaOH, wobei in der Kälte Ausscheidung des schwerlöslichen Natriumsalzes eintritt, das mit Säure unverändertes Methoxycarbostyril zurückliefert. In Alkohol tritt mit Eisen(III)-chlorid keine Färbung auf.



3.2 g 4-Methoxy-carbostyril wurden mit 20 ccm 20-proz. Salzsäure unter Rückfluß gekocht. Erst nach 2½ Stdn. zeigte eine entnommene Probe, daß kein Methoxycarbostyril mehr zugegen war; die Lösung schied dann in der Kälte 2.45 g Oxycarbostyril aus, das nach Lösen in Natriumcarbonat-Lösung usw. den Schmp. und Misch-Schmp. 355° zeigte.

4-Methoxy-carbostyril wurde in wassergesätt. Äther, z.Tl. unter Zusatz einiger Tropfen Wasser, suspendiert und mit überschüss. Diazomethan längere Zeit stehengelassen. Das Ungelöste war unverändertes 4-Methoxy-carbostyril; das Filtrat hinterließ nur einen minimalen Rückstand, der nach Kristallisieren aus Methanol sich ebenfalls als unverändertes 4-Methoxy-carbostyril erwies.

2.4-Dimethoxy-chinolin (VI): Das Rohprodukt wurde wie oben erhalten; aus wäbr. Methanol farblose Kristalle vom Schmp. 82°. Löslich in heißem Wasser und Aceton,

<sup>13)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 40, 4288 [1907].

unlöslich in Petroläther. Löslich in kalter 2 *n* HCl; beim Alkalischemachen wird es unverändert ausgeschieden. In Alkohol tritt mit Eisen(III)-chlorid keine Farbe auf. Der Stoff wurde nach 3stdg. Erhitzen auf 200° unverändert zurückerhalten; also war keine Methylwanderung eingetreten.

$C_{11}H_{11}O_2N$  (189.9) Ber.  $OCH_3$  32.7 N 7.4 Gef.  $OCH_3$  32.5 N 7.5

2,4-Dioxy-chinolin wurde in kalter 2 *n* HCl gelöst und die Lösung 30 Min. lang gekocht. Nach Abkühlung schied sich 4-Methoxy-carbostyryl aus; nach Umkristallisieren aus Methanol Schmp. und Misch-Schmp. 257°.

4-Methoxy-*N*-methyl-carbostyryl (IX): 5 g 4-Methoxy-carbostyryl wurden in 30 ccm Methanol suspendiert und 20 g Methyljodid zugefügt; unter Erhitzen und Rückfluß wurde eine Lösung von 3 g Natriumhydroxyd in 12 ccm Wasser nach und nach zugesetzt; nach 1 Stde. gab man nochmals 10 g Methyljodid und eine Lösung von 1.5 g Natriumhydroxyd in 6 ccm Wasser zu und erhitzte noch eine Stde. unter Rückfluß. Aus dem nunmehr alkalisch reagierenden Gemisch wurde das Methanol i.Vak. weggedampft und der Rückstand mehrfach mit Chloroform ausgezogen. Nach Verdampfen der getrockneten Chloroform-Lösung blieben 4.9 g einer Kristallmasse, die nach Umkristallisieren aus Wasser den Schmp. 68° zeigte. Beim Stehen im Vak.-Exsiccator bis zur Gewichtskonstanz erfolgte die 2 Moll.  $H_2O$  entsprechende Gewichtsabnahme und der Schmelzpunkt stieg auf 103°. Beim Stehen an der Luft nahm die Verbindung wieder Wasser auf und der Schmelzpunkt sank auf 68°, ebenso nach Umkristallisieren aus wasserhaltigem Alkohol. Die wasserfreie Verbindung läßt sich aus Petroläther wasserfrei mit dem Schmp. 103° erhalten. Der Stoff löst sich nicht in kalter 4-proz. Essigsäure (im Gegensatz zu X), wohl aber in 20-proz. Essigsäure und wird daraus beim Alkalischemachen unverändert ausgeschieden. Äußerst verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure lösen unter alsbaldiger Ausscheidung schwerlöslicher Salze.

$C_{11}H_{11}O_2N$  (189.9) Ber.  $OCH_3$  16.4 Gef.  $OCH_3$  16.6

4-Oxy-*N*-methyl-carbostyryl (VII): a) 5 g 4-Methoxy-*N*-methyl-carbostyryl (IX) wurden mit 70 ccm 20-proz. Salzsäure 2½ Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen trat Ausscheidung von 4.8 g Kristallen ein, die nach Umkristallisieren aus Alkohol den Schmp. 272° (Friedländer: 259–260°, Meyer und Heimann: 271°, Waldmann: 264°) zeigten.

b) 2 g Natriumsalz des 4-Oxy-carbostyryls wurden in 20 ccm Methanol suspendiert, nach Zusatz von 2.5 ccm Dimethylsulfat unter Erhitzen und Rückfluß eine Lösung von 0.8 g Natriumhydroxyd in 4 ccm Wasser teilweise zugegeben und im ganzen 6 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Eindampfen i.Vak. wurde der Rückstand mit wenig Wasser behandelt und das darin Ungelöste mehrfach aus Alkohol umkristallisiert. Schmp. und Misch-Schmp. 272°.

4-Oxy-*N*-methyl-carbostyryl und Diazomethan: a) 2 g feingepulvertes 4-Oxy-*N*-methyl-carbostyryl wurden in eine konz. absol.-äther. Diazomethan-Lösung langsam eingetragen, wobei bei jedem Zusatz unter lebhafter Stickstoff-Entwicklung alles in Lösung ging. Nach Stehen über Nacht wurde die Lösung eingeeengt; die ausgeschiedenen Kristalle zeigten ohne weitere Reinigung den Schmp. und Misch-Schmp. 103°, ebenso auch der Rückstand, den das Filtrat beim völligen Eintrocknen i.Vak. hinterließ. Es war also nur 4-Methoxy-*N*-methyl-carbostyryl (IX) entstanden.

b) 2 g 4-Oxy-*N*-methyl-carbostyryl wurden in absol. Äther suspendiert und äther. Diazomethan-Lösung nach und nach zugegeben, wobei wegen der heftigen Reaktion zeitweise gekühlt wurde. Nach Stehen über Nacht mit überschüss. Diazomethan war fast alles in Lösung gegangen; ein geringer ungelöster Rückstand schmolz bei etwa 190°. Nach Einengen der Lösung schieden sich Kristalle vom gleichen Schmelzpunkt aus, aber nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol wurden 0.2 g Kristalle vom scharfen und konstanten Schmp. 195° erhalten; diese sind 2-Methoxy-*N*-methyl-kynurin (X). Die von diesem abfiltrierte äther. Lösung gab nach Verjagen des Äthers und Umkristallisieren aus wäbr. Alkohol 4-Methoxy-*N*-methyl-carbostyryl (IX) vom Schmp. und Misch-Schmp. 103° (wasserfrei).

Das wie oben dargestellte 2-Methoxy-*N*-methyl-kynurin vom Schmp. 195° ist leicht löslich in 4-proz. Essigsäure und wird daraus mit Natriumcarbonat unverändert ausgeschieden.

$C_{11}H_{11}O_2N$  (189.9) Ber.  $OCH_3$  16.4 Gef.  $OCH_3$  16.9

4-Oxy-carbostyryl-sulfonsäure-(6)-betain (XIII): Die Sulfonsäure wurde aus dem nach v. Baeyer und Bloem dargestellten rohen 4-Oxy-carbostyryl durch Natriumhydrogencarbonat-Lösung herausgelöst und durch Ansäuern ausgefällt, oder aus reinem 4-Oxy-carbostyryl (5 g) durch Erhitzen mit 50 g konz. Schwefelsäure auf 200° und Ausfällen mit Wasser dargestellt. Aus Wasser farblose Kristalle vom Schmp. 335°; unlöslich in Äther.

Reaktion mit Diazomethan: 1 g des Sulfonsäure-betains XIII wurde in absol. Äther suspendiert und langsam trockene Diazomethan-Lösung zugegeben, wobei heftige Reaktion stattfand. Nach Stehenlassen über Nacht wurde filtriert. Ungelöst waren 0.8 g des Trimethylbetains XII; das Filtrat gab nach Verjagen des Äthers den Sulfonsäuremethylester XI.

2.4-Dimethoxy-*N*-methyl-chinolinium-sulfonat-(6) (XII): Aus viel Wasser farblose Kristalle vom Schmp. 291°; unlöslich in Alkohol, Äther und Chloroform.

$C_{12}H_{13}O_5NS$  (283.8) Ber.  $OCH_3$  21.8 N 5.0 Gef.  $OCH_3$  21.5 N 5.5

2.4-Dimethoxy-chinolin-sulfonsäure-(6)-methylester (XI): Darstellung siehe oben. Aus Methanol feine, farblose Nadeln vom Schmp. 143°. Unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in verd. Säure; aus dieser wird der Ester beim Alkalisigmachen unverändert ausgeschieden.

$C_{12}H_{13}O_5NS$  (283.8) Ber.  $OCH_3$  32.9 N 5.0 Gef.  $OCH_3$  32.6 N 5.3

Erhitzen auf 200° während 15 Min. und Umkristallisieren aus Wasser gab quantitativ das Betain XII vom Schmp. und Misch-Schmp. 291°. Die gleiche Umlagerung erfolgte auch durch Kochen der Lösung des Esters in 2 *n* HCl, wobei XII sich z.Tl. schon in der Hitze ausschied.

## 159. Fritz Arndt, Lütfi Ergener und Orhan Kutlu\*): Über die *Py*-Dioxy-Derivate des Carbostyryls und die sogenannte Homoanthroxansäure

[Aus dem Institut für Allgemeine Chemie der Universität Istanbul]

(Eingegangen am 20. Juni 1953)

Aus Anthroxansäure wurde über das Chlorid Anthroxanoyl-diazomethan erhalten, dessen Umlagerung zu Homoanthroxansäure aber nicht gelang. Die von Heller durch Reduktion von *o*-Nitro-phenylpropionsäure erhaltene und als Homoanthroxansäure angesprochene Säure ist wahrscheinlich *o*-Hydroxylamino-phenylpropionsäure. Die daraus durch Erwärmen mit verd. Salzsäure entstehende, von Heller als 2,3-Dioxy- $\gamma$ -chinolon angesehene Verbindung ist *N*-Oxy-4-oxy- $\alpha$ -chinolon. Es gibt kein *Py*-Trioxo-chinolin.

A. von Baeyer<sup>1)</sup> erhielt aus 4-Oxy-carbostyryl über die Isonitroso-Verbindung ein am Pyridin-Ring noch eine weitere Oxygruppe tragendes Derivat, das er „3,4-Dioxy-carbostyryl“ nannte, aber als 2,3,4-Trioxo-chinolin (III) formulierte. Die hiesigen Untersuchungen<sup>2)</sup> über dieses Endiol vom Schmp. 292° (Zers.) (von uns „Carbostyryldiol“ genannt) geben aber keinen Anhalt für das

\*) O. Kutlu, Dissertat., Istanbul, 1951. Kurze Notiz der drei Verfasser, Chem. and Ind. 1950, 465.

<sup>1)</sup> A. v. Baeyer u. B. Homolka, Ber. dtsh. chem. Ges. 16, 2218 [1883].

<sup>2)</sup> F. Arndt, L. Loewe u. E. Ayça, Chem. Ber. 84, 339 [1951]; Rev. Fac. Sci. Univ. Istanbul 16, 241 [1951]; M. Vardar, ebenda 16, 243 [1951].