

Jnanendra Nath Chatterjea und Hem Chandra Jha

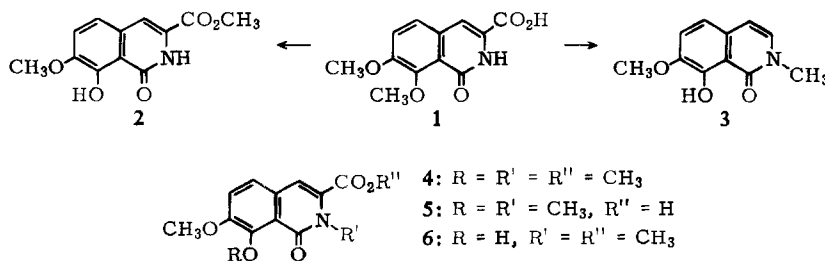
Isocarbostyrile, II<sup>1)</sup>

## Notiz zur *N*-Methylierung bei der Pyrolyse der 7,8-Dimethoxyisocarbostyryl-carbonsäure-(3)

Aus dem Department of Chemistry, Patna University (Indien)

(Eingegangen am 17. Dezember 1965)

Beim Erhitzen der Säure **1** auf 270–285° gelangte man unter intermolekularer Methylwanderung zu 40–50% **2**<sup>2)</sup>; eine analoge Transalkylierung beobachteten wir in der Isocumarin-Reihe<sup>3)</sup>. Bei 300–310° ging **1** in 26% **3** über, das grüne Eisenchlorid-Reaktion und eine OH-Absorption bei 3385/cm zeigte. Im NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>) tritt neben dem arom.



Methoxyl bei 6.05  $\tau$  eine *N*-Methylgruppe bei 6.47  $\tau$  auf; das OH-Signal bei  $-1.8$  verschwindet nach Deuterierung.

Die Konstitution des 8-Hydroxy-7-methoxy-*N*-methyl-isocarbostyryls (**3**) wurde folgendermaßen bestätigt. Den Methylester von **1**<sup>4)</sup> überführten wir in **4** und durch Esterhydrolyse in **5**. Bei 210–220° erlitt **5** eine Methylwanderung zu **6**, das seinerseits bei Verseifung und Decarboxylierung **3** erbrachte. Vermutlich handelt es sich um eine intermolekulare Methylübertragung.

### Beschreibung der Versuche

Die Schmp. sind unkorrigiert. Die IR-Spektren wurden in KBr mit einem Infracord-Gerät, die NMR-Spektren in CDCl<sub>3</sub> mit einem Varian A 60-Spektrometer und Tetramethylsilan als innerem Standard aufgenommen.

*8-Hydroxy-7-methoxy-N-methyl-isocarbostyryl* (**3**): Man erhitzte 0.1 g **1** bis zum Aufhören der Gasentwicklung in einem Metallbad auf 310–320° und erhielt nach Sublimation des Rückstandes bei 300°/1.5 Torr aus Petroläther cremefarbene Plättchen mit Schmp. 87–88°.

C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>3</sub> (205.2) Ber. C 64.37 H 5.39 N 6.83 Gef. C 64.70 H 5.8 N 7.11

UV (Äthanol): 228, 289, 298, 353, 360–363 m $\mu$  (Schulter) (log  $\epsilon$  4.49, 3.98, 3.83, 3.76).

<sup>1)</sup> I. Mitteil.: J. N. Chatterjea, H. C. Jha und B. K. Banerjee, J. Indian chem. Soc., im Druck.

<sup>2)</sup> J. N. Chatterjea, B. K. Banerjee und H. C. Jha, Tetrahedron Letters [London] 1965, 2281.

<sup>3)</sup> J. N. Chatterjea, B. K. Banerjee und H. C. Jha, Chem. Ber. **98**, 3279 (1965).

<sup>4)</sup> L. I. Linevich, Zhur. Obshchei Khim. **28**, 2510 (1958), C. A. **53**, 3222 (1959).

Die Verbindung ist unlöslich in konz. Salzsäure und kalten verd. Alkalilaugen.

*Pikrat*: Rote Kristalle (aus Äthanol), Schmp. 104–105°.

$C_{11}H_{12}NO_3C_6H_2N_3O_7$  (434.3) Ber. N 12.90 Gef. N 12.71

*7.8-Dimethoxy-1-oxo-N-methyl-1.2-dihydro-isochinolin-carbonsäure-(3)-methylester* (4): Man behandelte 0.25 g *7.8-Dimethoxy-isocarbostryril-carbonsäure-(3)* mit Diazomethan. Aus Methanol Schmp. 199° (Lit. 4): 195°).

0.23 g des *Esters* in 25 ccm trockenem Aceton, 1.5 g frisch entwässertes *Kaliumcarbonat* und 2 ccm *Methyljodid* erhitzte man über Nacht unter Rückfluß. Die übliche Aufarbeitung ergab ein Produkt mit Schmp. 158–159° (0.2 g), aus Methanol Schmp. 160–161°.

$C_{14}H_{15}NO_5$  (277.2) Ber. C 60.63 H 5.45 Gef. C 60.29 H 6.20

IR: 1715/cm (5.83  $\mu$ ), 1639/cm (6.1  $\mu$ ). UV (Äthanol): 228, 321, 345  $m\mu$  ( $\log \epsilon$  5.09, 5.07, 5.04).

NMR:  $\tau$  = 6.00, 6.05, 6.08 (9 Protonen, 2 OCH<sub>3</sub>, 1 CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) und  $\tau$  = 6.28 (3, NCH<sub>3</sub>).

*7.8-Dimethoxy-1-oxo-N-methyl-1.2-dihydro-isochinolin-carbonsäure-(3)* (5): Man erhitzte 40 mg 4 in 2 ccm 10-proz. wäbr. *Kaliumcarbonat*-Lösung 3 Stdn. auf dem Wasserbad, kühlte, säuerte mit konz. Salzsäure an und erhielt durch Filtrieren 30 mg der *Isocarbostryril-carbonsäure-(3)* 5 mit Schmp. 191–192°; aus Äthanol Schmp. 194–195°. 5 gibt mit FeCl<sub>3</sub> eine weinrote Farbreaktion und löst sich in Natriumhydrogencarbonat-Lösung.

$C_{13}H_{13}NO_5$  (263.2) Ber. C 59.30 H 4.98 Gef. C 59.18 H 4.97

Die Decarboxylierung von 5 mit *Kupferbronze* in siedendem Chinolin war von Entmethylierung in 8-Stellung begleitet. Man erhielt 3 mit Schmp. 87–88°.

*8-Hydroxy-7-methoxy-1-oxo-N-methyl-1.2-dihydro-isochinolin-carbonsäure-(3)-methylester* (6): Nach 10 Min. Erhitzen von 50 mg 5 in einem Metallbad auf 210–220° und anschließendem Sublimieren bei 200°/1.5 Torr wurde das Produkt mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen. Aus Äthanol dünne, leicht gefärbte Nadeln (22 mg) vom Schmp. 148 bis 149°. 6 gibt eine grüne FeCl<sub>3</sub>-Reaktion und ist in 10-proz. kalter Natronlauge löslich.

IR: 3385 (OH, assoz.), 1692/cm (Ester).

$C_{13}H_{13}NO_5$  (263.2) Ber. C 59.30 H 4.98 Gef. C 59.26 H 5.32

80 mg 6 erhitzte man 3 Stdn. mit 2 ccm 10-proz. wäbr. *K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>*-Lösung auf dem Wasserbad, wobei eine rötliche Lösung entstand, filtrierte, säuerte die kalte Lösung mit konz. Salzsäure an und erhielt 65 mg *8-Hydroxy-7-methoxy-N-methyl-isocarbostryril-carbonsäure-(3)* mit Schmp. 240–241°. Nadeln aus Äthanol vom Schmp. 242–243° (unter Dunkelwerden und Zers.). IR: 1701/cm (5.88  $\mu$ ).

$C_{12}H_{11}NO_5$  (249.2) Ber. C 57.81 H 4.45 Gef. C 57.37 H 4.62

*Decarboxylierung*: 0.2 g der vorstehenden *Säure*, 0.1 g *Kupferbronze* und 3 ccm Chinolin wurden 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Chinolins durch Wasserdampfdestillation extrahierte man mit Äther, wusch mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung, 0.5-proz. Salzsäure und Wasser, trocknete über MgSO<sub>4</sub> und erhielt nach Verdampfen des Äthers ein Öl, das bald fest wurde; Schmp. 83–84°. Aus Petroläther cremefarbene Plättchen vom Schmp. 87–88°, keine Schmp.-Depression mit der aus 1 erhaltenen Verbindung.

[563/65]