Zur Constitution der Pyridone, Chinolone und ähnlicher Basen;

von

Hermann Decker.

Die Frage nach der Constitution der Alkyl-Pyridone, -Chinolone, -Acridone u. s. w. hat, seitdem diese Körper leicht zugänglich geworden sind und als Ausgangsmaterial für α - und γ -Derivate⁶⁾ dienen, verschiedentlich Besprechung gefunden. Abweichend von den älteren, allgemein in die Handbücher übergegangenen Structurformeln I und III von Conrad und Limpach¹⁾, Knorr²⁾, Bechmann und Balzer³⁾, Graebe und Lagodzinsky⁴⁾ u. A.⁵⁾, die in der Nomenclatur dieser Körperklasse durchschlagend zum Ausdruck gekommen sind, haben sich Stimmen erhoben, die für hierher gehörende Verbindungen die Formel mit einem Brückensauerstoff II und IV als wahrscheinlicher erklärten.

γ -Pyridone α -Pyridone

¹⁾ O. Fischer, Ber. **31**, 609; **32**, 1297 u. O. Fischer u. Demeler, Ber. **32**, 1307.

²⁾ Chinaldon, Ber. **20**, 956.

³⁾ Lepidon, Ann. Chem. **236**, 106.

⁴⁾ Pyridon, Ber. **20**, 3144.

⁵⁾ Acridon, Ber. **25**, 1734; Phenantridon, Ann. Chem. **276**, 248.

⁶⁾ Chinolon Isochinolon Acridon, Dies. Journ. [2] **45**, 47.

Indem ich schematisch bloß die Formeln für Methylpyridone schreibe, verweise ich behufs Einzelanwendung der hier entwickelten Anschauungen auf die übrigen Verbindungen der besprochenen Körperklassen, die ja alle den Pyridinring enthalten, auf die ausführlichen Abhandlungen von O. Fischer¹⁾, die eine eingehende Darstellung der Frage enthalten.

Meiner Ansicht nach liegt nun die Entscheidung der Frage in einem Umstande, der bis heute noch nicht in die Discussion Eingang gefunden hat, jedoch von bestimmender Bedeutung für die Beurtheilung der Structur dieses Körpers ist, nämlich, dass die Annahme eines fünfwerthigen Stickstoffatoms mit der Brückenformel II und IV vorwiegend zusammenhängt, d. h. die Pyridone sind, sobald sie keinen Ketonsauerstoff enthalten, quaternäre Ammoniumverbindungen. Dieses widerspricht aber durchaus ihrem Verhalten in der Wärme: Sie destilliren alle unzersetzt und sind selbst bei höherer Temperatur recht beständig (Methylchinolon siedet bei 325° unter sehr geringer Zersetzung). Dieses Verhalten ist aber bloß mit der Ketonformel vereinbar, die ja überhaupt als die stabilere erkannt werden muss. Da wir aber in keinem Falle die Existenz zweier isomeren Verbindungen neben einander, von denen jeder eine der discutirten Formeln zukommen könnte, beobachtet haben, so liegt kein Grund vor, in irgend einem Falle eine andere als die Ketoformel anzunehmen.

Ist die Thatsache der Existenz in Dampfform also an und für sich ausreichend, die Ketonformel zu begründen, so will ich doch zeigen, dass die scheinbar in einigen Fällen für die andere Auffassung sprechenden Beobachtungen ebenfalls im Sinne dieser Formel zu deuten sind.

O. Fischer hat die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf unsere Körperklasse als Ausgangspunkt für die Beurtheilung der Frage nach der Form des Sauerstoffs in ihnen gewählt. Allein diese Speculation setzt die Existenzfähigkeit von Verbindungen der Formel I voraus, die nichts weniger als bewiesen ist, ja durchaus unwahrscheinlich erscheint, da derartige Körper eine durch die Verwandtschaft des Chlors zum

¹⁾ O. Fischer, Ber. 31, 609; 32, 1297 u. O. Fischer u. Demeler, Ber. 32, 1307.

Stickstoff bedingte Umwandlung erleiden müssen, d. h. in die Chlormethylate der einfach chlorirten Basen übergehen werden. Solange die Möglichkeit, die labile Form I zu erhalten, nicht nachgewiesen ist, und ihre Beständigkeit bei den Reaktionsbedingungen von O. Fischer nicht ausser Zweifel ist, ist es ganz in der Ordnung, wenn aus den Ketonverbindungen die Chlormethylate entstehen:

Wahrscheinlich wirkt aber das Phosphorpentachlorid gar nicht auf die freien Pyridone, sondern auf eine doppelsalzartige Verbindung von Pyridon und Phosphorpentachlorid ein, deren Bildung angesichts der Leichtigkeit, mit der Stickstoffbasen derartige Verbindungen eingehen, zu vermuthen ist. Nun nehmen wir ja in den Salzen der Pyridone einen Phenolsauerstoff an. Von diesem Standpunkte aus wäre nicht einmal die oben erwähnte Umlagerung zur Erklärung der Bildung von Chlormethylaten nothwendig.

O. Fischer wies nun durch einwandfreie Versuche nach, dass ein Unterschied in der Art der Reaktionsprodukte bestehe, je nachdem α -Pyridone oder γ -Pyridone zur Anwendung kommen, indem im ersteren Falle die Pyridin- etc. chloride, im zweiten Falle deren Chlormethylate entstehen. Allein weitere Versuche desselben Forschers über die Beständigkeit des Jodmethylates des α -Chlorchinolins¹⁾ lassen es wahrscheinlich erscheinen, dass im ersten Falle nur deshalb die Chlormethylate nicht erhalten werden, weil dieselben unter den Reaktionsbedingungen Chlormethyl abspalten mussten. Es besteht also durchaus kein principieller Unterschied in dem Verhalten der beiden isomeren Körperklassen, der irgend wie auf eine verschiedene Structur hinweisen würde. Die Erklärung der Thatsache, warum die α -Chlormethylate sich leichter, d. h. bei niedrigeren Temperaturen zersetzen, als die Jodmethylate, ist darin zu suchen, dass die negative Gruppe in α -Stellung auf den Stickstoff einen grösseren Einfluss ausübt als die in γ -Stellung.

¹⁾ Ich habe vor einigen Jahren die Beobachtung gemacht, dass α -Bromchinolinjodmethylat sich mit der Zeit bei gewöhnlicher Temperatur unter Rückbildung von Bromchinolin zersetzt, und zwar viel leichter als andere Jodmethylate. Es scheint, dass bei dieser Reaction das Licht eine grosse Rolle spielt.

²⁾ Ber. 30, 925.

Die Arbeiten L. Knorr's über die Einwirkung von Benzoylchlorid und Jodmethyl auf α - und γ -Chinolone widersprechen ebenfalls der Annahme eines Brückensauerstoffs und fünfwerthigen Stickstoffs. Denn eine Ammoniumverbindung bot keine Veranlassung, unter diesen Umständen zu reagiren.

Die Bildungsweise der Alkylpyridone aus den Jodalkylaten durch Oxydation der aus den Ammoniumhydroxyden durch Umlagerung entstehenden Oxydihydrobasen lässt sich mit einer Brückensauerstoffformel nicht in Einklang bringen. Es ist ja dies eine einfache Oxydation des sekundären Alkohols zum Keton. Natürlich hat diese Ueberlegung für γ -Pyridone und γ -Chinolone keine Anwendung, da solche ja auf diesem Wege nicht entstehen, wohl aber gilt sie für die N-Alkylacridone, für welche O. Fischer die Brückenformel an Stelle der Ketoformel eingeführt hat. Die starke Fluorescenz dieser Verbindungen im Gegensatz zu Acridin spricht auch nach der Regel von Richard Meyer, die für fluorescirende Verbindungen eine Ketongruppe zwischen zwei Phenylgruppen annimmt, für die Ketoformel.

Ich will noch kurz andeuten, wie die Verbindungen aus Chlorpyridin- und aus Chloracridinchlormethylaten¹⁾, durch Einwirkung von Anilin resp. Naphtylamin erhalten, aufzufassen sind.

Für die Entscheidung zwischen I und II als Formel für die HCl-Salze fehlen Anhaltspunkte. Dagegen halte ich für die sauerstofffreie, dem Methylacridon entsprechende Base die

¹⁾ Roser, Ann. Chem. 282, 373.

Formel III gegenüber der Fischer'schen IV für wahrscheinlich, denn man müsste ja mit letzterer annehmen, dass bei der Salzbildung eine Stickstoff-Stickstoffbindung gesprengt wird. Die Lösung der Sauerstoff-Stickstoffbindung bei der Salzbildung aus dem Methylacridon (und analogen Basen) in der Brückenformelauffassung hat ja vom theoretischen Standpunkte nichts gegen sich. Es ist aber nicht zulässig, ohne weiteres die Eigenschaften eines Brückensauerstoffatoms auf einen Phenylimidorest, der mit zwei Kohlenstoffatomen verbunden ist, zu übertragen.

Bei der Rückbildung der Base IV aus dem Salze I müsste die Anhydrisirung des Wasserstoffatoms der Anilidogruppe mit dem Ammoniumhydroxyd angenommen werden. Eine derartige Reaction ist aber nie beobachtet worden. Bei der Annahme der Chinonformel III würde die Salzbildung, falls man für das Salz Formel I annimmt, der Salzbildung der Alkylpyridone, z. B. des Methylacridons analog verlaufen; zieht man aber für das Salz die Formel II vor, so findet dessen Bildung aus der Base III in normaler und denkbar einfachster Weise statt.

Schliesslich bemerke ich noch, dass vom theoretischen Standpunkte aus eine Verbindung, wie sie durch die Brückenformel ausgedrückt wird, wohl bei geringer Temperatur existenzfähig sein könnte. Es sind aber die bis jetzt bekannten Thatsachen durchaus durch die Ketonformel zu erklären, und wir kennen keinen Fall, der auf die Existenz einer labilen isomeren Brückenform hinweisen würde.

Petersburg, im Juli 1900.

Ueber die Einwirkung des Broms auf Dimethyl-1,1-trimethylen;

von

G. Gustavson.

Bei der Untersuchung über Dimethyl-1,1-trimethylen¹⁾ haben wir, Frl. O. Popper und ich, gefunden, dass der Kohlenwasserstoff sich mit Brom sehr energisch verbindet; das Bromid aber, welches dabei entsteht, liefert bei der Einwirkung von Zinkstaub und Alkohol nicht den ursprünglichen Kohlenwasserstoff, sondern Trimethyläthylen. Wir haben für das Bromid die Constitution $(\text{CH}_3)_2\text{CBr} \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ angenommen und die

¹⁾ Dies. Journ. [2] 58, 458.