

Cinnolinjodmethylat.

Cinnolin vereinigt sich leicht mit Jodmethyl. Zur Darstellung des Jodmethylats wird die Base, gelöst in Methylalkohol, mit der entsprechenden Menge des Halogenalkyls kurze Zeit bei Wasserbad-Temperatur erwärmt. Die dunkelbraune Reactionsflüssigkeit lieferte auf Zusatz von etwas Aether glänzende, rothbraune Nadelchen. Das Product lässt sich gut aus absolutem Alkohol umkrystallisiren und wird dadurch in glänzenden, spiessigen Krystallen von dunkel rothbrauner Farbe erhalten. Schmp. 168°. In Alkohol löst sich der Körper mit dunkelbrauner Farbe, in Wasser dagegen farblos. Diese wässrige Lösung giebt mit Alkali eine prächtig dunkelblaue Färbung, die durch Grünblau in Grün übergeht, wobei sich dunkel-grünblaue Flocken abscheiden. Auf eine weitere Untersuchung des übrigens leicht zersetzlichen Reactionsproductes haben wir aus Mangel an dem immerhin schwierig zu beschaffenden Material einstweilen verzichten müssen.

Analyse: Ber. für $C_8H_6N_2 \cdot CH_3J$

Procente: J 46.69.

Gef. » » 46.65.

94. C. Loring Jackson und H. A. Torrey: Ueber das Oxyd des Dichlordimethoxybenzoldibenzoats.

(Eingegangen am 8. Februar: mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

Vor einiger Zeit haben H. S. Grindley und der Eine von uns¹⁾ eine Substanz beschrieben, welche bei der Verseifung des Dichlordimethoxychinondibenzoyldimethylacetals mit Schwefelsäure entsteht und die Formel $C_6Cl_2(OCH_3)_2(OCOC_6H_5)_2O$ besitzt; derselben wurde vorläufig der Name »Oxyd des Dichlordimethoxyhydrochinondibenzoats« zuertheilt, da noch nicht ausreichendes experimentelles Material zur Feststellung ihrer Constitution vorhanden war. In der vorliegenden Abhandlung unterbreiten wir der Gesellschaft die Resultate unseres weiter fortgesetzten Studiums dieses Körpers, durch welches die Zahl der möglichen Formeln für denselben sich auf zwei reducirt hat, doch sind wir noch nicht im Stande, zu entscheiden, welche von diesen beiden Formeln die richtige ist. Wir hoffen jedoch, dass eine Fortsetzung unserer Arbeit in etwas anderer Richtung uns die für diese Entscheidung nothwendigen Anhaltspunkte liefern wird.

Das Oxyd wird offenbar gebildet durch Umwandlung der Verbindung $C_6Cl_2(OCH_3)_4(OCOC_6H_5)_2$ bei der Verseifung in $C_6Cl_2(OCH_3)_2(OH)_2(OCOC_6H_5)_2$, welche letztere Substanz unter Abspaltung eines

¹⁾ Amer. Chem. Journ. 17, 644.

Bei der Behandlung des Oxyds mit Amylamin wurde eine purpurrothe Substanz vom Schmp. 181—182° erhalten, deren Analyse die folgenden Werthe ergab.

Analyse: Ber. für $C_6Cl_2(C_5H_{11}NH)(C_5H_{11}NH_2HO)O_2$.

Procente: C 52.60, H 7.12, Cl 19.45.

Gef. » » 52.22, » 7.29, » 19.70.

Um die Natur dieses Körpers genauer festzustellen, verwandelten wir ihn in das Silbersalz.

Analyse: Ber. für $C_6Cl_2(C_5H_{11}NH)(AgO)O_2$.

Procente: Cl 18.44, Ag 28.05.

Gef. » » 18.88, » 28.18.

Das Baryumsalz ergab:

Analyse: Ber. für $(C_6Cl_2(C_5H_{11}NH)O_2)_2Ba$.

Procente: Ba 19.83.

Gef. » » 19.25.

Auch haben wir durch Einwirkung von Salzsäure auf das Amylaminsalz das freie Phenol dargestellt. Dasselbe ist schwarz gefärbt und schmilzt bei 186—187°.

Analyse: Ber. für $C_6Cl_2(C_5H_{11}NH)(OH)O_2$.

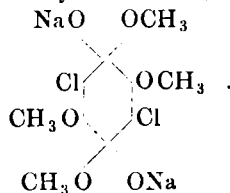
Procente: Cl 25.54.

Gef. » » 25.80.

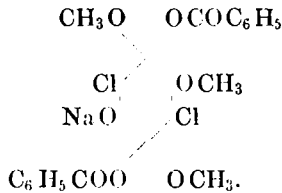
Diese letztere Substanz ist mithin Dichlor-amylamino-oxychinon.

Die beschriebene Beobachtung lässt sich mit der obigen Formel I nicht in Einklang bringen, da nach dieser Formel der Sauerstoff des Oxyds bei einer solchen Reaction in eines der Chinonsauerstoffatome übergehen müsste und mithin nicht den zur Bildung der Hydroxylgruppe nothwendigen Sauerstoff liefern könnte. Um daher dieses Derivat aus einer nach Formel I zusammengesetzten Verbindung zu erhalten, wären wir genöthigt anzunehmen, dass eine der Methoxylgruppen durch das Amylamin in eine Hydroxylgruppe verwandelt werde, — eine zum mindesten unwahrscheinliche Annahme, welche aber vollständig ausgeschlossen wird durch unsere weiter unten beschriebene Beobachtung, dass unter ähnlichen Bedingungen der Amylaminrest $C_5H_{11}NH$ die Methoxylgruppe ersetzt. Formel I muss also verworfen werden, dagegen steht diese Reaction im Einklang mit den Formeln II, III und IV.

Natriummethylat verwandelt das Oxyd in das Natriumsalz des Dichlordimethoxychinondimethylhemiacetals,

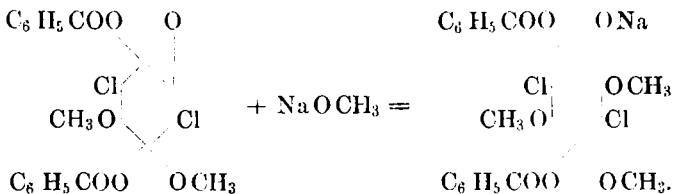


Wenn wir versuchen, diese Reaction durch Formel II zu erklären, so müssen wir die Annahme machen, dass der Sauerstoff des Oxyds in die Gruppen ONa und OCH₃ verwandelt wird und so in erster Phase die folgende Verbindung entsteht:



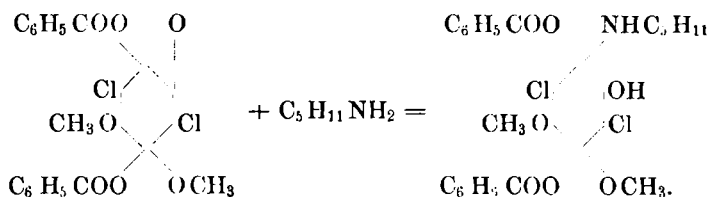
Darauf muss bei der Umwandlung dieser Substanz in das Hemiacetal die Gruppe ONa durch die Einwirkung des Natriummethylats in OCH₃ übergeführt werden. Dieser letztere Ersatz könnte nicht in irgend welcher einfachen Weise vor sich gehen, und obgleich wir eine complicirte Reihe von Reactionen aufgefunden haben, welche diese Umwandlung erklären, so haben dieselben immer die Bildung eines Zwischenproducts zur Voraussetzung, in welchem ein Sauerstoffatom an zwei Orthokohlenstoffatome gebunden ist, wie das in Formel III zum Ausdruck kommt. Die Reaction kann also nicht als Stütze für Formel II angesehen werden, und wir müssen diese Formel gleichfalls verwerfen.

Die oben gegebene Erörterung unserer Arbeit zeigt, dass das fragliche Sauerstoffatom nicht an zwei Parastellungen des Moleküls gebunden sein kann; andererseits steht sowohl die Ortho- als auch die Meta-Bindung (Formel III und IV) im Einklang mit unseren experimentellen Resultaten, wie sich bei einer näheren Betrachtung der Formel III sogleich zeigen wird. Natriummethylat würde auf eine Verbindung von dieser Formel in der folgenden Weise reagiren:

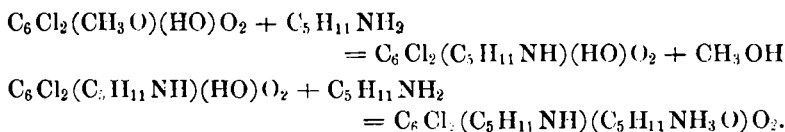


Der so entstandene Körper würde zunächst zum Dichlordimethoxychinon verseift werden, welches durch Vereinigung mit zwei Molekülen Natriummethylat das Salz des Hemiacetals liefern müsste.

Die erste Einwirkung des Amylamins würde in folgender Weise verlaufen:



Darauf würde durch Abspaltung von Benzoylamylamin und Benzoesäuremethylester diese Substanz in das Dichlormethoxyhydroxychinon, $\text{C}_6\text{Cl}_2(\text{CH}_3\text{O})(\text{HO})\text{O}_2$, übergeführt werden, welches dann beim Ersatz der Methoxygruppe durch den Rest des Amylamins und weitere Addition eines Moleküls Amylamin in das thatsächlich erhaltene Salz übergeben könnte, wie folgende Gleichungen zeigen:



Zwei von diesen Reactionen könnten als zweifelhaft angesehen werden, nämlich die Umwandlung der Benzoylverbindung in das Chinon durch Amylamin und der Ersatz der Methoxygruppe durch den Amylaminrest. Das Studium der Einwirkung von Amylamin auf Dichlordimethoxychinondimethyldibenzoylacetal hat aber gelehrt, dass derartige Reactionen in der That eintreten; wir haben nämlich gefunden, dass die genannte Verbindung durch Reactionen, die den beschriebenen genau analog sind, in Dichlordiamylaminochinon vom Schmp. 224^0 bis 225^0 umgewandelt wird.

Analyse: Ber. für $\text{C}_6\text{Cl}_2(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NH})_2\text{O}_2$.

Procente: Cl 20.46.

Gef. » » 20.76.

Es sei noch hinzugefügt, dass Formel III die Bildung des von Grindley und dem Einen von uns bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf das Oxyd erhaltenen Reductionsproductes gleichfalls in befriedigender Weise erklärt.

Formel IV steht ebenso vollständig im Einklang mit unseren experimentellen Ergebnissen wie Formel III, wie sich durch eine analoge Betrachtung zeigen lässt; wir sind daher bis jetzt nicht im Stande zu entscheiden, welche von diesen beiden Formeln die richtige ist.

Die Untersuchung wird fortgesetzt werden.

Harvard University, Cambridge U. S. America, 25. Januar 1897.