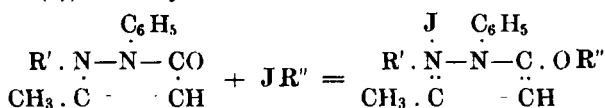


167. Ludwig Knorr: Ueber die Addition von Jodmethyl an Methylohinaldon.

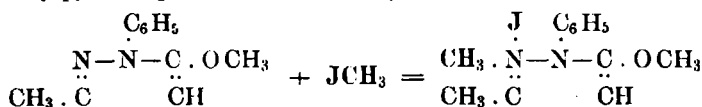
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 1. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Vor einiger Zeit¹⁾ habe ich gezeigt, dass die Antipyridine bei niedriger Temperatur Jodalkyle derart addiren, dass das Jod an den Stickstoff (2), das Alkyl an den Sauerstoff tritt im Sinne der Gleichung:



Das mit Jodmethyl und Antipyridin erhaltene Antipyridin-*pseudo*-jodmethylat erwies sich identisch mit dem aus dem 5-Methoxy-1-phenyl-3-methylpyrazol gewonnenen Jodmethylate.



Das Antipyridin stellt sich also in seinem Verhalten gegen Jodmethyl neben die von Peter Griess²⁾ zuerst studirten Phenolbetaïne³⁾, die sich aber wie ich kürzlich⁴⁾ nachwies, im übrigen Verhalten so sehr von den Antipyridinen unterscheiden, dass für beide Körperklassen eine durchaus verschiedene Constitution angenommen werden muss.

Ob das Bromtarkonin, das mit Jodmethyl nach Roser⁵⁾ im gleichen Sinne, also ebenfalls unter Bildung des quaternären Jodides seines Phenoläthers reagirt, dem Antipyridin oder den Phenolbetaïnen an die Seite gestellt werden muss, lässt sich aus dem bis jetzt vorliegenden Untersuchungsmaterial mit Sicherheit nicht entscheiden⁶⁾.

¹⁾ Ann. d. Chem. 293, 1.

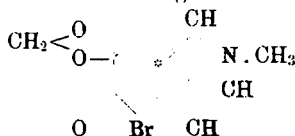
²⁾ Diese Berichte 13, 246 u. 649.

³⁾ Man vergleiche auch Claus, Ann. d. Chem. 276, 294 Anmerk. und Journ. f. prakt. Chem. [2] 45, 523, ferner E. Vongerichten, diese Berichte 30, 354.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 293, 1, 2. Capitel pag. 27–34.

⁵⁾ Chem.-Ztg. (Köthen) 20, 782.

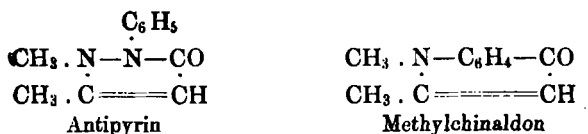
⁶⁾ Mir scheint die frühere Auffassung des Bromtarkonins,



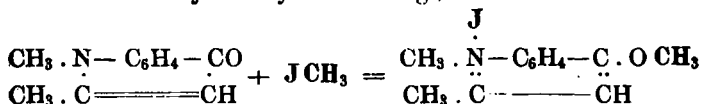
bei der ein chinoides Sauerstoffatom in *p*-Stellung zu dem mit * bezeichneten Kohlenstoffe zur Erklärung der starken Eigenfarbe der Verbindung ange-

Ich war seither bemüht, andere Verbindungen aufzufinden, die, ohne Phenolbetaïne zu sein, sich gegen Jodalkyle analog dem Antipyrin verhalten.

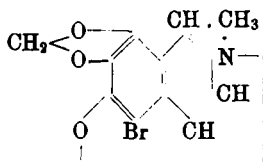
Eine solche Substanz stellt das von Conrad und Limpach beschriebene Methylchinaldon¹⁾ dar, das in seiner Constitution dem Antipyrin sehr nahe steht, wie der Vergleich beider Verbindungen sofort erkennen lässt.



Ich konnte leicht nachweisen, dass sich das Methylchinaldon mit Jodmethyl schon bei Zimmertemperatur, rasch und vollständig bei 100° zu einem Pseudojodmethylate vereinigt,

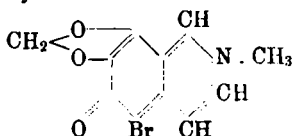


genommen wurde, viel wahrscheinlicher, als die neuerdings von Roser bevorzugte Auffassung des Bromtarkonins als Phenolbetaïn.

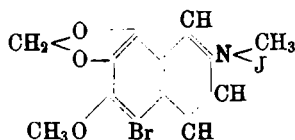


(Die Stellung der Substituenten im Benzolkern wird als unsicher angenommen).

Eine Bindung von Sauerstoff und Stickstoff, wie sie diese Formel annimmt, dürfte schon aus räumlichen Gründen unmöglich sein. Dagegen hat die Addition von Jodmethyl an



unter Bildung von

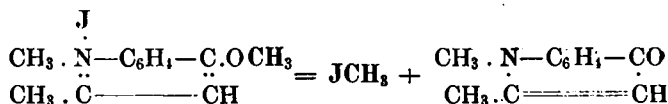


und unter Verschiebung der Valenzverhältnisse beider Kerne nach den beim Antipyrin gemachten Erfahrungen durchaus nichts Auffälliges.

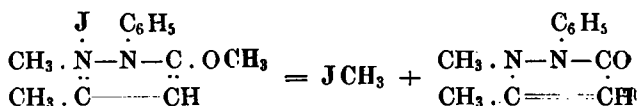
¹⁾ Diese Berichte 20, 956.

das sich mit dem bereits von M. Conrad und Fr. Eckhard¹⁾ beschriebenen γ -Methoxychinaldinjodmethylat meiner Erwartung entsprechend identisch erwiesen hat.

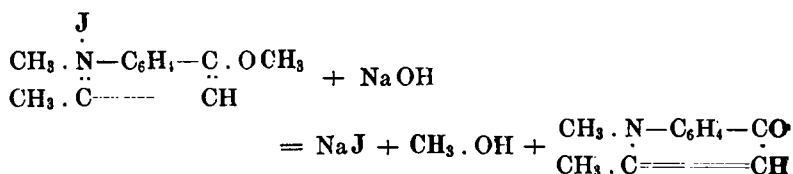
Weiterhin konnte ich feststellen, dass dieses Jodmethylat in seinem Verhalten vollkommen den Antipyrin-*pseudo*-jodalkylaten analog ist. Es zerfällt beim Schmelzen in Jodmethyl und Methylchinaldon



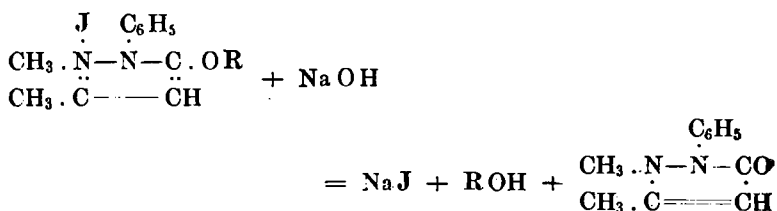
ganz ebenso wie z. B. Antipyrin-*pseudo*-jodmethylat in Antipyrin und Jodmethyl zerfällt.



Alkalien regenerieren ebenfalls das Methylchinaldon im Sinne der Gleichung:



— eine Reaction, die ebenfalls wieder der Zersetzung der Antipyrin-*pseudo*-jodalkylate durch Alkalien analog ist.



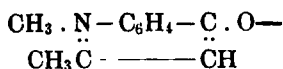
Feuchtes Silberoxyd setzt aus dem Methylchinaldon-*pseudo*-jodmethylat die wenig beständige Ammoniumbase in Freiheit, die leicht in Methylalkohol und Methylchinaldon zerfällt.

Diese letzte Reaction, die Bildung von Methylchinaldon durch feuchtes Silberoxyd, ist schon von Conrad und Eckhardt²⁾ bei dem Jodmethylate des γ -Methoxychinaldins beobachtet worden.

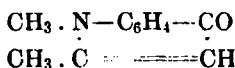
Das Methylchinaldon reagiert demnach mit Jodalkylen wie eine ungesättigte Verbindung der Form:

¹⁾ Diese Berichte 22, 76—77.

²⁾ Diese Berichte 22, 77.



Ich denke mir, dass unter einer grösseren Zahl von Molekülen, welche der Formel



entsprechend constituirt sind, in Lösungen der Base immer einzelne (je nach der Temperatur mehr oder weniger) vorhanden sind, welche in Folge von Wärmestössen durch Valenzverschiebung vorübergehend die obige ungesättigte Form angenommen haben. Diese Moleküle sind es, welche sich mit den Spaltungsstücken des Jodmethyls zum *Pseudojodmethylat* vereinigen und, da sie stets unter Herstellung des alten Gleichgewichtszustandes nachgebildet werden, schliesslich die Umwandlung des Methylchinaldons in das *Pseudojodmethylat* vermitteln¹⁾. (Man vergleiche *Annal.* 293, 1, viertes Capitel S. 34—41).

Experimentelles.

Methylchinaldon-*pseudo*-jodmethylat.

1 Theil Methylchinaldon wird mit 10 Theilen Jodmethyl 10 Stunden auf 100° erhitzt. Die vom überschüssigen Jodmethyl befreite Reactionsmasse wird unter Zusatz von etwas schwefeliger Säure aus Wasser umkrystallisirt. Es resultiren Nadeln vom Zersetzp. 201° in einer Ausbeute von 96 pCt. der Theorie.

Analyse: Ber. für C₁₁H₁₁NO · CH₃J.

Procente: J 40.32.

Gef. » » 39.95.

Man erhält die Verbindung ebenfalls mit quantitativer Ausbeute, wenn man eine kalte Auflösung des Methylchinaldons in viel überschüssigem Jodmethyl einige Wochen bei Zimmertemperatur stehen lässt.

Das gleiche quaternäre Jodid ist von Conrad u. Eckhardt²⁾ durch Erhitzen des γ -Methoxychinaldins »mit etwas Benzol und der nöthigen Menge Jodmethyl auf 80—100°« erhalten worden.

¹⁾ Eine derartige Vorstellung hat nach meinen neueren Erfahrungen bei den Diacylbernsteinsäureestern durchaus nichts Ungewöhnliches mehr. Ich werde z. B. demnächst a. a. O. zeigen, dass die beiden stereoisomeren, inactiven Ketoformen der Diacylbernsteinsäureester (β - und γ -Ester) in Lösungen oder im geschmolzenen Zustande sich gegenseitig in einander umwandeln, bis schliesslich ein Gleichgewichtszustand erreicht wird. Diese Umwandlung wird vermittelt durch die gewissermaassen fermentartig wirkende Enolform (α -Ester), die sich aus den in Lösungen oder im geschmolzenen Zustande befindlichen Ketoestern unter Umlagerung fortgesetzt bildet und ihrerseits fortwährend Ketisirung erleidet, also stets in einem gewissen, von den Reactionsgeschwindigkeiten abhängigen Betrage zugegen ist.

²⁾ Diese Berichte 22, 76.

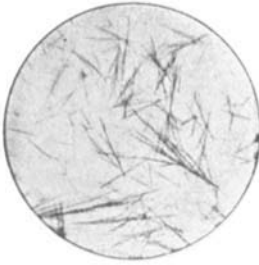


Fig. 24.

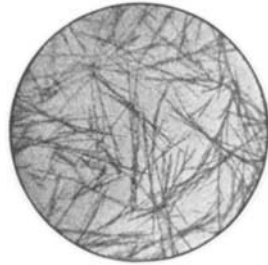


Fig. 25.

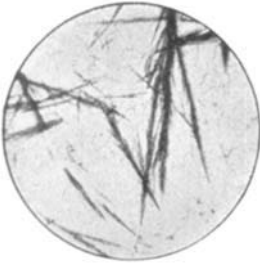


Fig. 26.

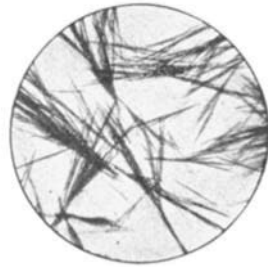


Fig. 27.



Fig. 28.



Fig. 29.

Ich habe es endlich auch durch Einwirkung von Jodmethyl auf γ -Methoxychinaldin bei Zimmertemperatur in gleicher Weise wie aus Methylchinaldon gewinnen können.

Die auf verschiedenen Wegen dargestellten Präparate schmelzen gleichzeitig bei 201° unter Gasentwicklung zu einer rothen Flüssigkeit. Sie krystallisiren aus Wasser in glänzenden Nadelchen, welche sich bei langsamer Abscheidung zu charakteristischen, ährenförmigen Aggregaten vereinigen, wie aus den Abbildungen Fig. 24 bis Fig. 29 ersichtlich ist. Fig. 24, 26 und 28 stellen das Methylchinaldon-*pseudo*-jodmethylat bei schneller (Fig. 24), langsamer (Fig. 26) oder sehr langsamer (Fig. 28) Krystallisation aus Wasser dar. Fig. 25, 27 und 29 zeigen die entsprechenden Krystallisationen des γ -Methoxychinaldinjodmethylates.

Beide Präparate zerfallen beim Schmelzen sowohl, wie auch beim Kochen mit Natronlauge unter Abspaltung von Methylchinaldon. Letzteres wurde stets nach der Extraction mit Essigäther und nach dem Umkrystallisiren aus diesem Lösungsmittel unter Anwendung von etwas Thierkohle durch den Schmp. 176° und durch den Zersetzp. des Pikrates ¹⁾ 233° identificirt. Als Nebenproduct konnte bei der Zersetzung durch Schmelzen Jodmethyl. bei der Spaltung durch Natronlauge Methylalkohol nachgewiesen werden.

Es ist nach diesen Ergebnissen zu erwarten, dass alle γ -Chinolone sich gegen Jodalkyle gleich dem Methylchinaldon und Antipyrin verhalten werden.

Das Gleiche gilt wohl auch von den γ -Pyridonen, welche ich in den Kreis dieser Untersuchungen zu ziehen beabsichtige. Die Beobachtung von Conrad u. Eckhardt ²⁾, dass das γ -Methoxylutidinjodmethylat bei der Behandlung mit feuchtem Silberoxyd Methyllutidon und Methylalkohol liefert, deutet darauf hin, dass man zwischen Methoxylutidin und Methyllutidon die gleichen Beziehungen auffinden wird, wie sie zwischen γ -Methoxychinaldin und Methylchinaldon einerseits, zwischen 5-Alkoxy-pyrazolen und Antipyrinen andererseits bestehen.

Das Verhalten der α -Chinolonester werde ich in der zweitfolgenden Mittheilung erörtern.

Auch bei dieser Untersuchung erfreute ich mich der Unterstützung des Herrn Dr. Paul Rabe.

¹⁾ Das Pikrat des Methylchinaldons war bisher unbekannt.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{11}NO \cdot C_6H_3N_3O_7$.

Procente: N 13.93.

Gef. » » 13.72.

²⁾ Diese Berichte 22, 263.