

169. Ludwig Knorr: Ueber das Verhalten der Sauerstoffester des Carbostyrils und α -Oxy- γ -lepidins gegen Halogenalkyle.

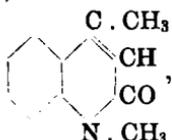
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

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

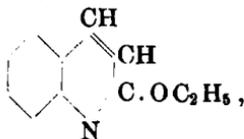
Die beim Methylchinaldon gewonnenen Ergebnisse¹⁾ machten es wünschenswerth, auch das Verhalten der *Stickstoff- und Sauerstoff-Ester von α -Chinolonen* gegen Halogenalkyle kennen zu lernen.

Untersucht wurden als Vertreter dieser Körperklassen:

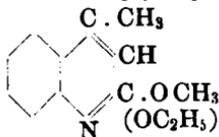
1. das *Methyllepidon*,



2. das *α -Aethoxychinolin*,



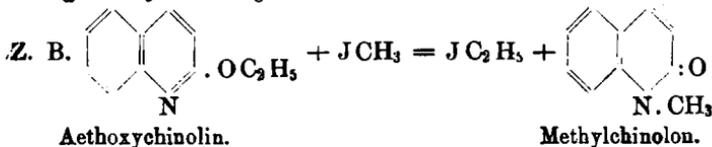
sowie das *α -Methoxy- und α -Aethoxy- γ -Lepidin*,



Das Resultat der Untersuchung war folgendes:

I. Die *Stickstoffester der α -Chinolone* bilden weder bei Zimmertemperatur, noch in der Wärme Jodmethylate. Sie verhalten sich also nicht analog den *Stickstoffestern des γ -Chinaldons* und *1-Phenyl-3-methylpyrazolons*, was nicht auffällig ist, da sie ja als wahre Säureamide nur schwach basischen Charakter besitzen.

II. Die *Sauerstoffester der α -Chinolone* werden durch Jodmethyl langsam schon in der Kälte, rasch und vollständig in der Wärme in die *Stickstoff-Methylester* umgewandelt.



¹⁾ S. die beiden vorhergehenden Mittheilungen.

Experimentelles.

I.

Dass das Methylchinolon mit Jodmethyl ein quaternäres Ammoniumsalz nicht zu bilden vermag, ist schon von Friedländer und Müller¹⁾ festgestellt worden. Ebenso wenig konnte ich aus dem Methyllepidon durch Einwirkung von Jodmethyl und Jodäthyl bei Zimmertemperatur und bei 70° Jodalkylate gewinnen. Stets blieb die Hauptmasse des Methyllepidons unverändert, in geringer Menge bildeten sich allerdings jodhaltige Nebenproducte, welche aus Mangel an Material bis jetzt nicht genauer untersucht werden konnten, welche aber nach ihren Eigenschaften Perjodide²⁾ des Methyllepidons darstellen dürften.

II.

1. 10 g α -Aethoxychinolin³⁾ wurden mit 30 g Jodmethyl 48 Stunden auf ca. 100° erhitzt. Aus dem Rohrinhalt schied sich eine geringe Menge einer jodhaltigen Substanz vom Zersetzp. ca. 205° in Form gelber Kryställchen ab. Auch diese Verbindung konnte, da sie nur spurenweise auftritt, bis jetzt nicht näher untersucht werden. Es bleibt deshalb fraglich, ob sie vom Aethoxylepidin her stammt, oder einer geringen Verunreinigung desselben ihre Entstehung verdankt.

Das Filtrat dieser Krystalle wurde vom Jodmethyl befreit und mit Wasserdampf destillirt. Aus dem Destillate konnten nach dem Versetzen mit Alkali durch Aether Spuren unveränderten Aethoxychinolins extrahirt werden, der Destillationsrückstand gab nach dem Versetzen mit starker Natronlauge 7.8 g Methylchinaldon an Aether ab. Die Base wurde aus Ligroin umkrystallisirt in feinen Nadeln vom Schmp. 74°⁴⁾ gewonnen.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_9NO$.

Procente: N 8.80.

Gef. » » 8.86.

Das Quecksilberdoppelsalz der Base stellt bei 190° schmelzende Nadeln⁵⁾ dar.

¹⁾ Diese Berichte 20, 2011.

²⁾ Man vergl. Friedländer und Müller, diese Berichte 20, 2011.

³⁾ Zu diesem und den folgenden Versuchen diente ein Aethoxychinolin, welches aus Carbostyryl durch das α -Chlorchinolin hindurch in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten worden war. Das Präparat ging bei 760 mm Druck constant bei 266° (F. g. i. D) über. In der Literatur ist der Siedepunkt etwas niedriger angegeben: 255–256° Friedländer und Ostermaier, diese Berichte 15, 335; scharf bei 256° Weinberg, Dissertation, München 1882; gegen 260° Königs und Körner, diese Berichte 16, 2155.

⁴⁾ Friedländer und Müller, diese Berichte 20, 2010, geben 71.5° an.

⁵⁾ Friedländer und Müller, diese Berichte 20, 2011, geben den Schmp. 189° an.

2. 5 g *Aethoxychinolin* wurden mit 15 g Jodmethyl 12 Stunden auf 60° erhitzt. Auch hier hatten sich einige Kryställchen jener jodhaltigen Verbindung abgeschieden. Aus der Reaktionsmasse konnten weiter 4.7 g *unverändertes Aethoxychinolin* durch Wasserdampf übergetrieben und aus dem Destillationsrückstande 0.25 g *Methylchinolon* vom Schmp. 71–72° durch Aether extrahirt werden.

3. Eine Lösung von 3 g *Aethoxychinolin* in 15 g Jodmethyl schied allmählich bei niedriger Zimmertemperatur die oben erwähnte in gelben Nadelchen krystallisirende jodhaltige Substanz in geringer Menge ab. Nach 10 Wochen wurde von den Krystallen abfiltrirt, und aus dem Filtrate konnten in der oben angegebenen Weise 4.6 g *unverändertes Aethoxychinolin* und 0.2 g *Methylchinolon* vom Schmp. 71–73° isolirt werden.

Es war demnach unter den bei Versuch 2 und 3 gewählten Bedingungen nur ein kleiner Theil (ca. 4–5 pCt.) des *Aethoxychinolins* umgelagert worden, während bei 100° (Versuch 1) eine nahezu vollständige Umwandlung erreicht werden konnte.

4. 6.2 g *Aethoxylepidin*¹⁾ wurden mit 30 g Jodmethyl 48 Stunden auf 100° erhitzt. Die Reaktionsmasse wurde nach dem Abtreiben des Jodalkyls mit Wasserdampf destillirt. Es gingen nur Spuren eines allmählich erstarrenden, nicht weiter untersuchten Oeles über. Aus dem Destillationsrückstande wurden 5.1 g *Methyllepidon* vom Schmp. 130–132° isolirt.

5. Eine Lösung von 2 g *Aethoxylepidin* in 5 g Jodmethyl schied bei ca. 15° nach längerem Stehen allmählich *Methyllepidon* in Kryställchen ab. Nach 6 Wochen waren 0.25 g *Methyllepidon*²⁾ vom Schmp. 131–132° ausgefallen. Aus der Mutterlauge konnten noch 0.2 g *der Base* und ca. 1 g *des unveränderten Aethoxylepidins* vom Schmp. ca. 50° isolirt werden.

Die Versuche 4 und 5 zeigen also, dass auch das *Aethoxylepidin* durch Jodmethyl bei Zimmertemperatur äusserst langsam, bei 100° dagegen rasch und vollständig in *Methyllepidon* umgewandelt wird.

6. 2 g *α-Methoxylepidin*³⁾ wurden mit 10 g Jodmethyl 48 Stunden auf 100° erhitzt. Aus dem vom Jodmethyl befreiten Rohrinhalte konnten durch Wasserdampf wieder Spuren eines erstarrenden Oeles abgeblasen werden. Der Destillationsrückstand enthielt 1.8 g *Methyllepidon*.

Dieses interessante Verhalten der *α-Chinolonsauerstoffester* erinnert an die früher beobachtete Ueberführung der 5-Alkoxyprazole⁴⁾

1) Knorr, Ann. d. Chem. 236, 102. 2) Knorr, Ann. d. Chem. 236, 104.

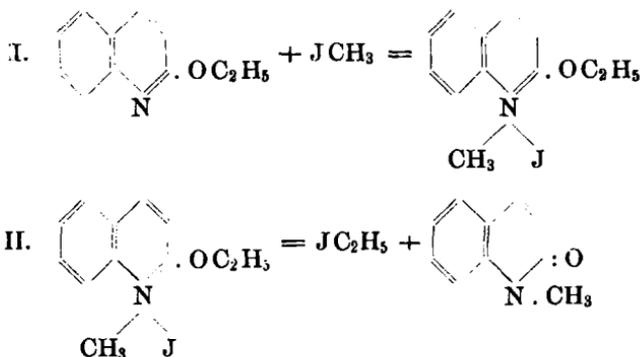
3) Knorr, Ann. d. Chem. 236, 100.

4) D. R.-P. No. 72824, diese Berichte 28, 712 und 713 und Ann. d. Chem. 293, 1.

in Antipyrine durch Erhitzen mit Jodalkylen und an die soeben¹⁾ beschriebene Umwandlung des γ -Methoxychinaldins in Methylchinaldon.

Als Zwischenproducte konnten bei diesen beiden Umwandlungen die unbeständigen Jodmethylate der Sauerstoffester nachgewiesen werden, die bei höherer Temperatur in Jodalkyl und die Stickstoffester zerfallen.

Man wird deshalb mit gutem Grunde auch bei der Umwandlung der α -Alkoxychinoline in Methyl- α -chinolone höchst unbeständige Jodmethylate als Zwischenproducte annehmen dürfen, sodass z. B. obige Gleichung (pg. 929) in die folgenden 2 Reactionsphasen aufzulösen ist:



Wie aus dem experimentellen Theile ersichtlich ist, konnte ich bis jetzt die Bildung dieser Zwischenproducte mit Sicherheit nicht nachweisen. Sie zerfallen demnach, wie es scheint, noch viel leichter, als die Pseudojodmethylate der Antipyrine und Methylchinaldone.

Diese drei Gruppen von quaternären Jodiden ordnen sich also nach dem Grade ihrer Beständigkeit in folgende Reihe:

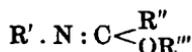
I.
Hypothetische α -Alkoxychinolinjodmethylate
(Alkyl- α -chinolonpseudojodmethylate)
 äusserst unbeständig, bis jetzt nicht isolirt.

II.
5-Alkoxy-pyrazoljodmethylate (Antipyrinpseudojodmethylate)
 zerfallen meist schon unter 100°, können deshalb nur bei Zimmertemperatur oder gelinder Wärme gewonnen werden.

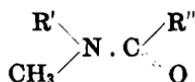
III.
 γ -Alkoxychinolinjodmethylate (Alkyl- γ -chinolonpseudojodmethylate)
 zerfallen erst bei viel höheren Temperaturen, können daher in der gewöhnlichen Weise durch Erhitzen der Componenten auf 100° leicht erhalten werden.

¹⁾ Man vergleiche die zweitvorhergehende Mittheilung.

Die α -Alkoxychinoline stellen *cyclische Imidoäther* dar. Ich hoffe bald weitere Mittheilung machen zu können, ob sich ganz allgemein die Imidoäther



durch Jodmethyl in Amide secundärer Basen



überführen lassen.

170. Ludwig Knorr: Notiz über die Addition von Jodmethyl an Nitrosodimethylanilin.

[Mittheilung aus dem chemischen Institute der Universität Jena.]

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

Nach einer Beobachtung von Ehrlich und Cohn¹⁾ vermag Nitrosodimethylanilin Benzoylchlorid zu addiren. Ich habe vor Kurzem²⁾ auf die Aehnlichkeit dieses Additionsproductes mit dem Antipyrinchlorbenzoylate aufmerksam gemacht.

Die Analogie beider Additionsvorgänge macht für das Chlorbenzoylat des Nitrosodimethylanilins die Formel



wahrscheinlich, welche Ehrlich und Cohn schon in Betracht gezogen haben.

Die Einwirkung der Jodalkyle auf Nitrosodimethylanilin scheint auffallender Weise bis jetzt nicht studirt worden zu sein. Der Versuch zeigte, dass die beiden Verbindungen lebhaft mit einander reagiren, so dass man die Vereinigung zweckmässig in Benzol erfolgen lässt.

Eine Lösung von 5 Theilen Nitrosodimethylanilin in 120 Theilen thiophenfreiem Benzol wurde mit 15 Theilen Jodmethyl vermischt. Es schied sich bei Zimmertemperatur allmählich das dunkelgrünlich gefärbte Additionsproduct krystallinisch in quantitativer Menge aus. Die Substanz wurde nach 4 Wochen abfiltrirt, mit absolutem Aether

¹⁾ Diese Berichte 26, 1756.

²⁾ Knorr und Rabe, Ann. d. Chem. 293, 48.