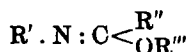
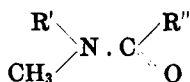


Die  $\alpha$ -Alkoxychinoline stellen *cyclische Imidoäther* dar. Ich hoffe bald weitere Mittheilung machen zu können, ob sich ganz allgemein die Imidoäther



durch Jodmethyl in Amide secundärer Basen



überführen lassen.

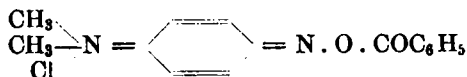
### 170. Ludwig Knorr: Notiz über die Addition von Jodmethyl an Nitrosodimethylanilin.

[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 Cohn<sup>1)</sup> vermag Nitrosodimethylanilin Benzoylchlorid zu addiren. Ich habe vor Kurzem<sup>2)</sup> 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.

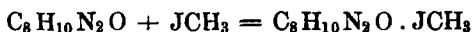
Die Einwirkung der Jodalkyle auf Nitrosodimethylanilin scheint auffallender Weise bis jetzt nicht studirt worden zu sein. Der Versuch zeigte, dass die beiden Verbindungen lebhaft mit einander reagiren, so dass man die Vereinigung zweckmässig in Benzol erfolgen lässt.

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

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 1756.

<sup>2)</sup> Knorr und Rabe, Ann. d. Chem. 293, 48.

gewaschen und im Vacuum getrocknet. Die Analyse lässt keinen Zweifel, dass die Vereinigung der Componenten im Sinne der Gleichung



erfolgt.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{13}N_2OJ$ .

Procente: C 36.99, H 4.45, J 43.49.

Gef. » » 37.98, » 4.41, » 43.45.

Das quaternäre Jodid besitzt keine schönen Eigenschaften. Es schmilzt unter vorhergehendem Sintern bei ca.  $125^{\circ}$  zu einer zähflüssigen Masse, die sich von ca.  $160^{\circ}$  ab unter Gasentwicklung (Abspaltung von Jodmethyl) zersetzt.

In Wasser löst sich die Verbindung sehr schwer mit braunrother Farbe. Die Lösung reagirt neutral und giebt mit Silbernitrat versetzt einen Niederschlag von Jodsilber. Durch Entjoden mit Silberoxyd gewinnt man eine alkalisch reagirende Lösung der Ammoniumbase.

Durch kochende Natronlauge wird das Additionsproduct der Hauptsache nach unter Bildung von Nitrosophenol und Dimethylamin zerlegt. Ein Theil der Verbindung wird unter Harzbildung zerstört.

8.7 g der Substanz wurden in 300 ccm kochender 2-procentiger Natronlauge in kleinen Portionen eingetragen. Das Kochen wurde solange fortgesetzt, als basisch reagirende Dämpfe übergingen. Aus dem Destillationsrückstande wurden durch Ansäuern mit Schwefelsäure und Extrahiren mit Aether ca. 1.5 g *Nitrosophenol* (Zersetzp.  $134-135^{\circ}$ ) isolirt.

Die mit den Wasserdämpfen flüchtige Base wurde in Salzsäure aufgefangen und erwies sich als *Dimethylamin*. Erhalten wurden ca. 0.7 g Dimethylaminchlorhydrat. Das aus dem Chlorhydrate dargestellte *Chloroplatinat* wurde aus wässriger Lösung durch Alkohol gefällt. Es zeigte die charakteristische Krystallform.

Analyse der ersten Fällung: Ber. für  $C_4H_{16}N_2Cl_6Pt$ .

Procente: Pt 38.88.

Gef. » » 39.29.

Analyse der zweiten Fällung: Ber. für  $C_4H_{16}N_2Cl_6Pt$ .

Procente: Pt 38.88.

Gef. » » 39.16.

Trimethylamin konnte nur in Spuren nachgewiesen werden.

Bekanntlich wird das Nitrosodimethylanilin durch kochende Natronlauge in Nitrosophenol und Dimethylamin gespalten<sup>1)</sup>.

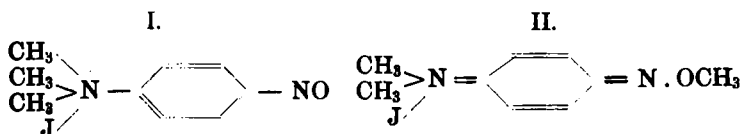
Da die gleichen Spaltungsproducte aus dem quaternären Jodide der Base erhalten wurden, so wird man annehmen dürfen, dass aus

<sup>1)</sup> Baeyer und Caro, diese Berichte 7, 963.

dem Jodide zunächst das Nitrosodimethylanilin regeneriert wird, welches dann in bekannter Weise weitere Zerlegung erfährt.



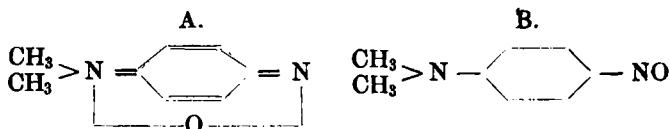
In der ersten Reactionsphase verhält sich das quaternäre Jodid des Nitrosodimethylanilins also vollkommen analog den Pseudojodmethylaten des Antipyrins und Methylchinaldons. Von den beiden für das Additionsproduct in Betracht kommenden Formeln



erklärt nur die Formel II das soeben geschilderte Verhalten gegen Natronlauge. Eine Verbindung von der Formel I würde wohl gegen Natronlauge entweder beständig sein oder, für den Fall der Zersetzung, Trimethylamin abspalten müssen.

Das Additionsproduct von Nitrosodimethylanilin und Jodmethyl stellt sich demnach höchst wahrscheinlich als Nitrosodimethylanilin-pseudojodmethylat neben die Pseudojodmethylate des Antipyrins und Oxychinaldins.

Für die immer noch umstrittene Frage nach der Constitution des Nitrosodimethylanilins ist die Bildung des Pseudojodmethylates nicht von Bedeutung. Denn beide Constitutionsformeln der Base:



erklären gleich gut die Bildung eines Pseudojodmethylates (Formel II oben).

In dem einen Falle würde bei der Addition des Jodmethyls Analogie mit den Griess'schen Phenolbetaïnen, im anderen Falle Analogie mit dem Antipyrin und Methylchinaldon anzunehmen sein.

Das Verhalten des Pseudojodmethylates gegen Natronlauge spricht mehr zu Gunsten der älteren Formel B.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Man vergleiche das Verhalten der Phenolbetaïnpseudojodmethylate gegen Alkalien (Ann. d. Chem. 293, 32.)

