

entsteht in der alkoholischen Lösung eine schmutzig blaugrüne Färbung, die in der Wärme reiner dunkelgrün wird und durch Zinnchlorür verschwindet. Bromwasser verursacht unter gleichen Bedingungen eine schmutzig tiefblaue Färbung. Auch diese Reactionen erinnern sehr an das Verhalten des Thiodiphenylamins zu den genannten Reagentien.

Die Untersuchung des sich erschliessenden neuen Gebietes wird fortgesetzt; sie dürfte möglicherweise auch für die Erkenntniss der Liebermann'schen Farbstoffe u. s. w. von Bedeutung sein. Es soll auch versucht werden, durch gemeinschaftliche Oxydation von *o*-Amidophenolen und Phenolen (Naphtol etc.) zu Azoxinen zu gelangen.

## 202. M. Conrad und L. Limpach: Synthesen von Chinolinderivaten mittelst Acetessigester.

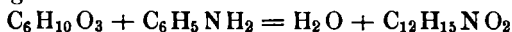
[Mittheilung aus dem chem. Institut der kgl. Forstlehranstalt Aschaffenburg.]

(Eingegangen am 26. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

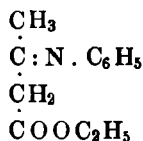
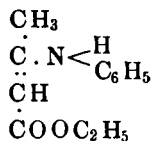
Die Synthesen von Pyridin- und Chinolinderivaten, die in den letzten Jahren sehr an Bedeutung gewonnen haben und in verschiedenster Weise zur Ausführung gelangten, verdanken einen grossen Theil ihrer raschen Entwicklung der enormen Reactionsfähigkeit des Acetessigesters.

Bei den im Folgenden beschriebenen Versuchen, die uns einen neuen und mühelosen Weg zur Darstellung einer Reihe von Chinolinabkömmlingen eröffnen, bedienen wir uns ebenfalls des Acetessigesters resp. des  $\beta$ -Phenylamido- $\alpha$ -crotonsäureesters.

Ein Gemisch äquivalenter Mengen von Acetessigester und Anilin beginnt sich nach kurzer Zeit zu trüben und scheidet nach Verlauf von 24 Stunden, schneller beim Erwärmen auf dem Wasserbade die der Gleichung:

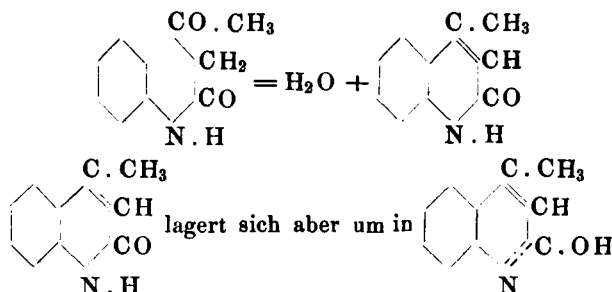


entsprechende Quantität Wasser ab. Das Reactionsproduct kann nach einer der beiden Formeln:



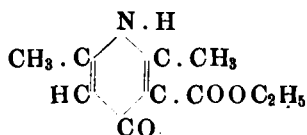
constituirt sein. Da Kukert<sup>1)</sup> nachgewiesen hat, dass auch secundäre Basen, wie z. B. Diäthylamin, sich mit Acetessigester unter Wasser-  
austritt vereinigen, so dürfte der ersteren Formel der Vorzug gegeben  
werden. Wir wollen daher im Folgenden diese Auffassung allein  
berücksichtigen und den sogenannten Anilacetessigester als  $\beta$ -Phenyl-  
amidocrotonsäureester bezeichnen.

Durch Einwirkung von Anilin auf Acetessigester bei Temperaturen  
über 110° erhielt Knorr eine krystallinische bei 85° schmelzende  
Verbindung, die er ursprünglich irrthümlicher Weise als  $\beta$ -Phenyl-  
amido- $\alpha$ -crotonsäure bezeichnete<sup>2)</sup>, aber bei genauerer Untersuchung  
als das Anilid der Acetessigsäure erkannte<sup>3)</sup>. Dieses diente Knorr  
als Ausgangsmaterial für seine schöne Synthese des  $\alpha$ -Oxy- $\gamma$ -Lepi-  
dons ( $\gamma$ -Methylcarbostyryl), die sich nach folgendem Schema vollzieht:



Während diese Umwandlung des Acetessigsäureanilids sehr leicht  
mit Hilfe von wasserentziehenden Mitteln gelingt, ist nach Knorr  
ein Uebergang des Phenylamidocrotonsäureesters in Chinolinderivate  
nicht zu erzielen.

Da aber Collie<sup>4)</sup>, der auf Veranlassung von Wislicenus die  
Einwirkung von Ammoniak auf Acetessigester studirte, aus dem Amido-  
crotonsäureester durch einfaches Erhitzen einen Oxylutidincarbon-  
säureester erhielt, dem nach unserer Ansicht die Formel:



zukommt, nahmen wir die Versuche einer Condensation des Phenyl-  
amidocrotonsäureesters wieder auf und es gelang uns in der That,  
den dem Oxylutidincarbonsäureester entsprechenden Phenyllutidon-

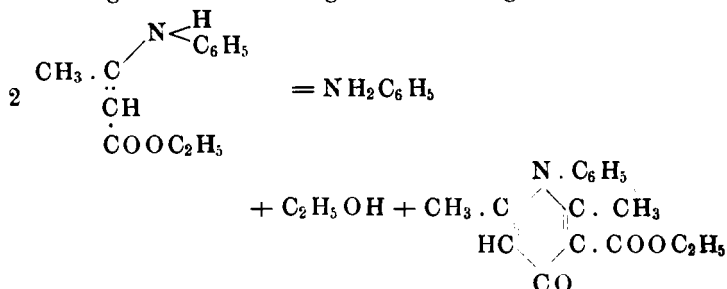
<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 619.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 2594; XVII, 541.

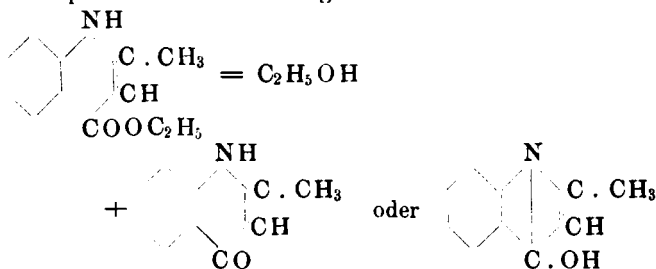
<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 236, 69.

<sup>4)</sup> Ann. Chem. Pharm. 226, 294.

monocarbonsäureester darzustellen. Die Reaction verlief theilweise wenigstens im Sinne folgender Gleichung:



Aber auch die Kenntniss verschiedener anderer Reactionen, die bei aromatischen Säuren zu einer Ringschliessung dadurch führen, dass das Hydroxyl der Carboxylgruppe mit einem in der Orthostellung befindlichen Wasserstoffatom des Benzols in Form von Wasseraustritt, veranlasste uns das Verhalten des Phenylamidocrotonsäureesters bei höherer Temperatur zu studiren. Fittig und Erdmann<sup>1)</sup> haben aus Phenylisocrotonsäure das  $\alpha$ -Naphtol dargestellt, Just<sup>2)</sup> erhielt aus Anilbenzenilmalonsäureester den  $\beta$ -Carbonsäureester des  $\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -Oxychinolins, Rügheimer<sup>3)</sup> condensirte Malonanilidsäure mittelst Phosphorpentachlorid zu gechlorten  $\gamma$ -Oxychinolinen und Tiemann und Reissert<sup>4)</sup> haben die Anilidobrenzweinsäure in Pyranilpyroinsäure übergeführt. In ähnlicher Weise hoffen wir den Phenylamidocrotonsäureester entsprechend der Gleichung



zu condensiren.

Diese Synthese konnten wir neben der oben erwähnten ebenfalls zur Verwirklichung bringen. Wir bekamen auf diesem Wege ein  $\gamma$ -Oxychinaldin, welches isomer ist mit dem  $\gamma$ -Methylcarbostyryl, das Knorr aus Acetessigsäureanilid erhielt und früher fälschlich als  $\alpha$ -Methyl- $\gamma$ -oxychinolin bezeichnete.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 227, 247. Diese Berichte XVI, 143.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 2632; XIX, 1541; 1462.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVIII, 2975.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XIX, 625; 1644.

Die beim Phenylamidocrotonsäureester aufgefundenene Condensation haben wir weiter ausgedehnt auf die aus Acetessigester und Toluidin, Xylidin, Cumidin, Anisidin und Naphtylamin resultirenden Körper. Da nach unseren Versuchen von den verschiedenen Amidocrotonsäureestern sehr leicht ein Atom Natrium aufgenommen wird und dieser in bekannter Weise durch beliebige organische Radicale zu ersetzen ist, so dürfte die im Folgenden beschriebene Methode der Gewinnung von  $\gamma$ -Oxychinolinderivaten ebenso allgemeiner Anwendung fähig sein wie das für die Synthese der  $\alpha$ -Oxychinolinabkömmlinge von Knorr angegebene Verfahren.

#### Condensation des $\beta$ -Phenylamidocrotonsäureesters.

Die Darstellung des  $\gamma$ -Oxychinaldins und des nebenbei in geringer Menge entstehenden Phenyllutidonmonocarbonsäureesters ist eine höchst einfache Operation. Von grösstem Einfluss auf den Verlauf der Reaction ist die Höhe der Temperatur und die Zeitdauer des Erhitzens. Wird vollständig wasserfreier Phenylamidocrotonsäureester rasch und nur wenige Minuten lang in einer Retorte auf  $240^\circ$  erhitzt, so erhält man etwa 40 pCt. Destillat und 60 pCt. Rückstand. Das Destillat besteht hauptsächlich aus Aethylalkohol, Aceton und Carbanilid. Letzteres wurde durch seinen bei  $235^\circ$  liegenden Schmelzpunkt und durch die Analyse als solches erkannt.

Berechnet für $C_{13}H_{12}N_2O$	Gefunden
H 5.66	5.82 pCt.
C 73.58	73.71 »

Aus der in der Retorte zurückbleibenden zähen Masse lässt sich durch siedendes Wasser das  $\gamma$ -Oxychinaldin extrahiren. Von diesem Producte, das sich aus der erkalteten Lösung schön krystallinisch und fast ganz rein abscheidet, erhält man durchschnittlich etwa 26 pCt. der theoretisch möglichen Ausbeute. — Wird der durch mehrmaliges Auskochen mit Wasser von  $\gamma$ -Oxychinaldin befreite harzige Rückstand mehrere Stunden am Rückflusskühler mit Kalilauge im Wasserbade erhitzt, so verseift er sich theilweise. In der neutralisirten wässerigen Schicht, der die letzten Spuren von Harz durch Schütteln mit Aether entzogen werden können, entsteht auf Zusatz von Salzsäure ein schwach gelbgefärbter flockiger Niederschlag. Derselbe wurde abfiltrirt, ausgewaschen und in siedendem Weingeist gelöst. Daraufhin schieden sich beim Erkalten glänzende, weisse Krystallnadeln aus, die, je nachdem rascher oder langsamer erhitzt wurde, bei  $266^\circ$  oder bei  $257^\circ$  unter gleichzeitiger Zersetzung schmolzen. — Die Analyse ergab folgendes Resultat:

Berechnet für $C_{14}H_{13}NO_3$	Gefunden
H 5.35	5.24 pCt.
C 69.10	68.96 »
N 5.76	5.84 »

Das Präparat zeigte alle von Guthzeit und Conrad angegebenen Eigenschaften der Phenyllutidonmonocarbonsäure<sup>1)</sup>. Als wir dasselbe auf 270° erhitzten, solange noch Kohlensäureentwicklung wahrnehmbar war, erhielten wir nach dem Erkalten eine krystallinische Substanz, die durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser und Kochen mit Thierkohle leicht gereinigt werden konnte. Sie schmilzt bei 197° und giebt mit Pikrinsäure ein schwer lösliches in gelben durchsichtigen Blättchen krystallisirendes, bei 197° schmelzendes Pierat, wodurch sie hinreichend als Phenyllutidon charakterisirt ist.

### 203. M. Conrad und L. Limpach: Ueber das $\gamma$ -Oxychinaldin und dessen Derivate.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der königl. Forstlehranstalt Aschaffenburg.]  
(Eingegangen am 26. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Von den verschiedenen hydroxylirten Methylchinolinen sind bereits dargestellt:

1. Das  $\alpha$ -Oxy- $\gamma$ -Methylchinolin von Knorr<sup>2)</sup>,
  2. das *o*-Oxychinaldin,
  3. das *p*-Oxychinaldin. \
  4. das  $\beta$ -Oxychinaldin, \
- von Döbner und Miller<sup>3)</sup>.

Keines dieser Präparate ist identisch mit dem  $\gamma$ -Oxychinaldin, dessen Darstellungsweise wir in der vorhergehenden Abhandlung beschrieben haben. Das  $\gamma$ -Oxychinaldin ist durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser sehr bequem zu reinigen. Es bildet nämlich leicht übersättigte Lösungen und kann so von einer es verunreinigenden geringen Harzmenge durch Filtration befreit werden. Durch Reiben mit dem Glasstabe scheidet sich aus dem Filtrat fast alles Oxychinaldin in glänzenden prismatischen Krystallen aus. 1 Theil Oxychinaldin löst sich in etwa 100 Theilen kaltem und 10 Theilen kochendem Wasser. Die lufttrockenen Krystalle enthalten zwei Moleküle Krystallwasser. Dasselbe entweicht beim Liegen an der Luft langsam, dagegen rasch und vollständig beim Erhitzen auf 110°.

Berechnet für		Gefunden
$C_{10}H_9NO + 2 H_2O$		
$H_2O$	18.46	18.49 pCt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 161.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 236, 83.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVII, 1705.