

294. Ludwig Knorr: Notiz zu der Abhandlung von M. Conrad und L. Limpach: »Synthesen von Chinolinderivaten mittelst Acetessigester«.

(Eingegangen am 29. April.)

In dem 6. Hefte der Berichte, das ich soeben erhalte, beschreiben die Herren Conrad und Limpach die Synthese des γ -Oxychinaldins und Phenyllutidonmonocarbonsäureesters aus dem von mir entdeckten und bis jetzt nur flüchtig beschriebenen¹⁾ β -Phenylamido- α -crotonsäureester.

Ein Theil ihrer Entdeckungen fällt zusammen mit einigen Beobachtungen, welche ich bei dem wieder aufgenommenen Studium dieses Esters inzwischen gemacht habe.

Andere Arbeiten haben diese Untersuchung verzögert, so dass mir die Herren Conrad und Limpach mit ihrer schönen Arbeit zuvorgekommen sind.

Selbstverständlich stehe ich von der weiteren Verfolgung meiner Beobachtungen ab, doch möge es mir gestattet sein, die bisher erlangten Resultate kurz zu skizziren:

Der β -Phenylamido- α -crotonsäureester wird quantitativ in analysenreinem Zustande gewonnen, wenn man genau äquivalente Mengen von Anilin und sorgfältig gereinigtem Acetessigester mischt, nach einigen Tagen das ausgeschiedene Wasser vom öligen Reactionsproduct abhebt, letzteres über geglühtem Kaliumcarbonat trocknet und schliesslich filtrirt.

So bereitet stellt der Ester ein stark lichtbrechendes dickes Oel von der Zusammensetzung $C_{12}H_{15}NO_2$ dar.

	Berechnet	Gefunden
C	70.2	69.9 pCt.
H	7.3	7.4 »

Die Verbindung wird leicht durch Säuren und Alkalien unter Wasseraufnahme in die Componenten zerlegt, verhält sich daher bei vielen Reactionen wie ein Gemenge von Acetessigester und Anilin.

Bei Anwendung saurer Condensationsmittel konnte ich sie aus diesem Grunde nicht in ein Chinolinderivat überführen. Dagegen gelang diese Umwandlung leicht beim Erhitzen derselben auf 190—200°.

Der β -Phenylamido- α -crotonsäureester zeigt demnach gerade das umgekehrte Verhalten wie das Acetessiganilid, welches beim Erhitzen unter Bildung des Diphenylharnstoffes vollständig zersetzt, dagegen durch starke Mineralsäuren glatt ins γ -Methylcarbostyryl übergeführt wird.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 236, 73.

Versucht man den β -Phenylamido- α -crotonsäureester zu destilliren, so bemerkt man leicht, dass dabei Reaction eintritt und Alkohol übergeht, während die Reactionsmasse beim Erkalten zu einem braunen krystallinischen Kuchen erstarrt.

Ich stellte mir das Reactionsproduct in der Weise in grösseren Mengen dar, dass ich den β -Phenylamido- α -crotonsäureester im Oelbad bis zur Beendigung der Alkoholentwicklung auf circa 200° erhitzte, die noch warme Reactionsmasse mit Aether mischte und den nach längerer Zeit ausgeschiedenen Krystallbrei durch Auskochen mit Aether reinigte.

Die Analyse des aus Wasser umkrystallisirten und bei 120° getrockneten Körpers führte zur Formel $C_{10}H_9NO$.

	Berechnet	Gefunden
C	75.5	75.0 pCt.
H	5.7	5.8 „
N	8.8	8.8 „

Derselbe ist isomer mit dem früher von mir beschriebenen α -Oxy-lepidin. Sein Schmelzpunkt 230° sowie alle von mir bis jetzt beobachteten Eigenschaften zeigen, dass er das soeben von Courad beschriebene γ -Oxychinaldin darstellt.

Bei meinen Versuchen eine bessere Methode zur Darstellung des γ -Oxychinaldins aufzufinden, welche dasselbe bei niedriger Temperatur und in besserer Ausbeute liefern sollte, habe ich unter anderem die Condensation des β -Phenylamido- α -crotonsäureesters mit trockenem Natriumäthylat nach Claisen's Methode zu bewerkstelligen gesucht.

Ich erhielt dabei jedoch kein γ -Oxychinaldin, sondern eine schöne Substanz von sauren Eigenschaften und der empirischen Zusammensetzung $C_{14}H_{13}NO_3$.

	Berechnet		Gefunden	
C	69.1	69.1	68.7	— pCt.
H	5.4	5.7	5.4	— „
N	5.8	—	—	6.0 „

Ueber die Constitution dieses Körpers konnte ich mir bis jetzt kein sicheres Urtheil bilden.

Zusammensetzung, Schmelzpunkt¹⁾ und alle übrigen Eigenschaften desselben machen es unzweifelhaft, dass er mit der Phenyllutidon-monocarbonsäure identisch ist, welche Conrad und Limpach (Diese Berichte XX, 948.) ebenfalls aus dem β -Phenylamido- α -crotonsäureester auf etwas andere Weise erhalten haben.

¹⁾ Der Schmelzpunkt ist wegen der Zersetzung des Körpers schwer zu ermitteln. Bei raschem Erhitzen fand ich ihn bei 260 — 261° , bei langsamem Erhitzen bei 254 — 259°

Zu seiner Darstellung verfuhr ich in folgender Weise:

Aequivalente Mengen von β -Phenylamido- α -crotonsäureester und Natriumäthylat wurden innig zusammengerieben und das Gemisch einige Stunden in einem verschlossenen Gefäss auf etwa 80—90° erhitzt.

Die beiden Componenten hatten sich zu einer durchsichtigen Gelatine vereinigt, welche bald zu einer harten, undurchsichtigen Masse erstarrte.

Dieselbe wurde durch Anreiben mit Eisessig zersetzt. Ein Theil ging in Lösung, während sich ein Oel auf dem Eisessig abschied, das zum Theil aus unverändertem β -Phenylamido- α -crotonsäureester bestand.

Aus der Eisessiglösung schied sich auf Wasserzusatz in glänzenden Nadeln die Phenyllutidonmonocarbonsäure aus und wurde durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder starker Essigsäure gereinigt.
