

alkohol verrieben. Dabei blieben 0.7 g einer farblosen Krystallmasse zurück, welche sich nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Methylalkohol durch Schmelzpunkt ( $234^{\circ}$ ) und Analyse als reines Caffein erwies.

0.1715 g Sbst.: 0.3101 g  $\text{CO}_2$ , 0.0818 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0.0911 g Sbst.: 22.6 ccm N ( $17^{\circ}$ , 762 mm).

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$ . Ber. C 49.48, H 5.15, N 28.86.

Gef. » 49.31, » 5.29, » 28.83.

Die Mutterlauge der 0.7 g Caffein wurde im Vacuum eingedunstet, der harzige Rückstand mehrere Male mit Aether ausgezogen und die nunmehr theilweise krystallinische Masse auf einer mit Essigester getränkten Thonplatte verrieben. Die zurückbleibende, etwas gefärbte Masse wurde in Wasser gelöst, mit wässriger Pikrinsäure gefällt, das ausfallende Pikrat mit Alkali zersetzt und die Base mit Chloroform ausgeschüttelt. Dieses hinterliess eine geringe Menge Oel, welches beim Reiben mit dem Glasstab sofort erstarrte und nach einmaligem Umkrystallisiren aus Essigester direct den Schmelzpunkt  $117^{\circ}$ , nach dem Trocknen bei  $100^{\circ}$  aber  $147^{\circ}$  zeigte und somit zweifellos Desoxycaffein<sup>1)</sup> war.

#### 479. Gottfried Fenner und Julius Tafel: Ueber abnorm zusammengesetzte Goldchloriddoppelsalze organischer Basen.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 15. November.)

Im vergangenen Jahre<sup>2)</sup> haben wir die Beobachtung gemacht, dass ausser dem Chloraurat des Piperidins<sup>3)</sup> der Zusammensetzung  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NAuCl}_4$  ein zweites, gut krystallisirendes Doppelsalz aus Goldchlorid und Piperidinchlorhydrat von der Zusammensetzung  $(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N})_2\text{AuCl}_5$  erhalten werden kann. Wir haben jetzt diese beiden Piperidinchloraurate etwas näher untersucht und ferner geprüft, wie weit sich die gewonnenen Erfahrungen auf andere Basen anwenden lassen.

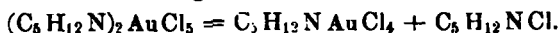
Unsere Befunde bezüglich der Bildungsbedingungen und Uebergänge der beiden Piperidinchloraurate lassen sich folgendermaassen zusammenfassen: In wässriger Lösung entsteht aus Piperidinchlorhydrat und Goldchlorid stets das normale Chloraurat von der

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 75.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 31, 506.

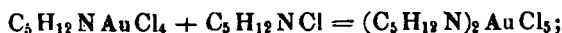
<sup>3)</sup> Der Kürze halber sei im Folgenden diese unterscheidende Bezeichnung der beiden Doppelsalze gestattet.

Formel  $C_5H_{12}NAuCl_4$ . Es kann aus Wasser sowohl als auch aus Alkohol unverändert krystallisirt werden. Ferner entsteht das normale aus abnormem<sup>1)</sup> Chloraurat schon beim Uebergiessen mit kaltem Wasser nach der Gleichung



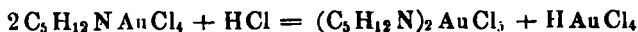
Das abnorme Piperidinchloraurat hingegen krystallisirt bei Zusatz einer alkoholischen Goldchloridlösung zu einer alkoholischen Lösung des Piperidinchlorhydrates mit oder ohne Zusatz von Salzsäure, auch dann aus, wenn die Menge des Goldchlorids ausreichen würde, um normales Chloraurat zu bilden.

Ausserdem entsteht es aus dem normalen Chloraurat in alkoholischer Lösung bei Zusatz der entsprechenden Menge salzsauren Piperidins nach der Gleichung



dieser Process verläuft also in alkoholischer Lösung im Sinne der Gleichung von links nach rechts, in wässriger Lösung umgekehrt. (Das Letztere ist auch bei Gegenwart eines grossen Ueberschusses an Piperidinchlorhydrat noch der Fall.)

Aber nicht nur Piperidinchlorhydrat, sondern eigenthümlicher Weise auch Chlorwasserstoff führt in alkoholischer Lösung das normale Salz in das abnorme über. Sobald in der alkoholischen Lösung die Salzsäuremenge der Gleichung



entspricht, scheidet sich beim Erkalten oder auf Zusatz von Aether ausschliesslich abnormes Salz aus; ist die Salzsäuremenge geringer, so fällt ein Gemenge beider Doppelsalze nieder.

In siedender alkoholischer Lösung ist das abnorme Salz, der verursachten Erhöhung des Siedepunktes nach zu schliessen, vollkommen in normales Salz und salzsaures Piperidin dissociirt. Dass auch beim Erhitzen für sich eine solche Dissociation statthat, wird dadurch wahrscheinlich, dass ein Gemenge von normalem Salz und Piperidinchlorhydrat in molekularem Verhältniss bei der gleichen Temperatur schmilzt und dabei die gleichen Begleiterscheinungen zeigt, wie das abnorme Salz.

Bezüglich der Wiederholung der geschilderten Erscheinungen bei Chlorauraten anderer organischer Basen fanden wir, dass sich eine Reihe dieser Basen aus den verschiedensten Gruppen in abnorme Chloraurate überführen lassen, andere dagegen, wenigstens unter den bisher gewählten Bedingungen, nicht. Irgend eine gesetzmässige Beziehung dieser Befunde zur Constitution hat sich nicht erkennen lassen.

<sup>1)</sup> Siehe Note 3 S. 3220.

Wir haben die folgenden Basen untersucht: Methylamin, Isopropylamin, Piperidin, 1-Methylpiperidin, Coniin, 2-Methylpyrrolidin<sup>1)</sup>, 2,5-Dimethylpyrrolidin, Anilin, Pyridin und Chinolin, von welchen uns nur die gesperrt gedruckten abnorm zusammengesetzte Chloraurate geliefert haben. Die letzteren wurden sämmtlich in alkoholischer Lösung gewonnen und sind gleich dem Piperidinsalz nach der Formel  $(NR_4)_2AuCl_3$  zusammengesetzt<sup>2)</sup>. Gemeinsam ist ferner allen, untersuchten, abnormen Chlorauraten die Eigenschaft, durch kaltes Wasser glatt in die normalen Salze überzugehen.

In anderen Punkten ergaben sich Abweichungen bei den verschiedenen Salzen. So ist eine Umwandlung des normalen 1-Methylpiperidinchloraurats in das abnorme Salz durch alkoholische Salzsäure nicht gelungen. Eine Mittelstellung zwischen dem Piperidin- und Methylpiperidin-Salz nimmt in dieser Beziehung das normale Chinolinchloraurat ein, bei dem nur ein grosser Ueberschuss von Salzsäure die Umwandlung bewirkt.

Der Vergleich der Schmelzpunkte der verschiedenen Chloraurate zeigt, dass das normale Salz meist höher schmilzt, als das entsprechende normale. Die grösste Differenz der Schmelzpunkte wurde bei den beiden Goldsalzen des 1-Methylpiperidins beobachtet (225° resp. 85°). Beim Isopropylamin ist umgekehrt der Schmelzpunkt des abnormen Salzes der höhere.

Die abnormen Chloraurate werden, da sie meist gut krystallisiren und schon aus sehr geringen Mengen der Hydrochlorate gewonnen werden können, häufig zur Identificirung von Basen gute Dienste leisten.

#### Piperidinchloraurate.

Normales Chloraurat,  $C_5H_{11}NAuCl_4$ . Dieses Salz entsteht als goldgelber, käsiger Niederschlag, wenn Piperidinchlorhydrat und Goldchlorid in wässriger Lösung zusammengegeben werden. Es wird am besten aus heissem Wasser umkrystallisirt. Das Salz fängt bei 215° an zu sintern und schmilzt, je nach Art des Erhitzens, zwischen 218° und 229° unter schwacher Gasentwicklung zu einer orangerothen zähen Flüssigkeit. (Ladenburg<sup>3)</sup> hat den Schmelzpunkt 204–206° angegeben.) Im kalten Wasser ist das normale Chloraurat schwer löslich, dagegen löst es sich in dem gleichen Gewicht Alkohol von Zimmertemperatur und krystallisirt aus dieser Lösung beim Abkühlen oder beim langsamen Verdunsten des Alkohols in grossen vierseitigen Blättern aus.

$C_5H_{11}NAuCl_4$ . Ber. Au 46.38. Gef. Au 46.49.

<sup>1)</sup> Vergl. diese Berichte 31, 908.

<sup>2)</sup> Versuche, analoge Doppelsalze aus Kaliumchlorid oder Lithiumchlorid zu gewinnen, hatten keinen Erfolg.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 247, 55.

Auch durch Aether wird aus der alkoholischen Lösung normales Salz ausgefällt (gef. Au 46.42), selbst dann, wenn die alkoholische Lösung vorher 12 Stunden gestanden hatte (gef. Au 46.25). In heisser alkoholischer Lösung ist, der ebullioskopischen Bestimmung nach zu schliessen, das normale Chloraurat bei mässiger Verdünnung nur zum kleinen Theil dissociirt.

Alkohol . . . . .	15.9 g	—	—
Substanz . . . . .	1.0111 g	1.4378 g	1.9144 g
Siedep.-Erhöhung . . . .	0.150 <sup>o</sup>	0.243 <sup>o</sup>	0.339 <sup>o</sup>
Gef. Mol.-Gew. . . . .	365.7	378.1	400.4
Theor. Mol.-Gew. . . . .	425.2		

Abnormes Piperidinchloraurat,  $(C_5H_{12}N)_2AuCl_5$ . Darstellung und Analyse des Salzes haben wir schon veröffentlicht.<sup>1)</sup> Es krystallisirt aus alkoholischer Lösung auf Aetherzusatz auch bei Gegenwart eines Ueberschusses von Goldchlorid, welcher hinreichen würde, das normale Salz zu bilden.

$(C_5H_{12}N)_2AuCl_5$ . Ber. Au 36.06. Gef. Au 35.91.

Der Zusatz von Aether ist dabei nicht unerlässlich. Wird 1 g Goldchlorid in 0.5 g Alkohol und einem Tropfen alkoholischer Salzsäure gelöst, mit einer heissen Lösung von 0.7 g Piperidinchlorhydrat in 3 g Alkohol versetzt, so zeigen die kleinen, beim Erkalten anschliessenden Krystalle den Schmelzpunkt des abnormen Salzes. Das Resultat bleibt unverändert, wenn die doppelte Menge Goldchlorid verwendet wird, endlich auch, wenn mit braunem Goldchlorid ohne Zusatz alkoholischer Salzsäure operirt wird (gef. Au 35.79). Aus wenig heissem Alkohol lässt sich das abnorme Piperidinchloraurat unverändert umkrystallisiren. (Gef. Au 35.99). Es erscheint bei raschem Erkalten als feines Krystallpulver, bei langsamem Erkalten in grossen körnigen Krystallen. In kaltem reinem Alkohol ist das Salz wesentlich schwerer löslich, als das normale. Wir fanden die Löslichkeit bei 20<sup>o</sup> zu 1:10.36, also sehr annähernd wie diejenige des Piperidinchlorhydrats im selben Lösungsmittel, welche wir zu 1:10.85 bestimmt haben. In heissem Alkohol ist das abnorme Chloraurat ungemein leicht löslich. Die ebullioskopische Untersuchung dieser Lösung ergab, dass es dabei in normales Salz und Piperidinchlorhydrat dissociirt.

Alkohol . . . . .	15.9 g			
Substanz . . . . .	0.9672 g	1.5096 g	2.0395 g	2.3791 g
Siedep.-Erhöhung . . . .	0.275 <sup>o</sup>	0.399 <sup>o</sup>	0.512 <sup>o</sup>	0.577 <sup>o</sup>
Gef. Mol.-Gew. . . . .	254.3	273.6	288.1	298.2
Theor. Mol.-Gew. . . . .	547			

<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 914.

Zum Vergleich wurde auch eine ebullioskopische Untersuchung des Piperidinchlorhydrats bei ungefähr äquivalenten Concentrationen ausgeführt, welche das zu erwartende Resultat ergab, dass dieses Salz in kochender alkoholischer Lösung von mässiger Verdünnung nur ganz minimal dissociirt ist.

Alkohol . . .	15.9 g		
Substanz . . .	0.2431	0.3982 g	0.5601 g
Siedep.-Erhöhung	0.150 <sup>o</sup>	0.243 <sup>o</sup>	0.339 <sup>o</sup>
Gef. Mol.-Gew.	117.2	121.2	119.5
Ber. » »	121.6.		

Das abnorme Piperidinchloraurat fängt beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen gegen 178<sup>o</sup> an, sein Aussehen zu verändern, es sintert bei weiterem Erhitzen zu einer anscheinend halbgeschmolzenen Masse und schmilzt bei 197<sup>o</sup> (uncorr.) zu einer klaren Flüssigkeit zusammen. Beim Erkalten tritt eine eigenthümliche Erscheinung ein, welche besonders deutlich beobachtet werden kann, wenn man das Röhrchen mit Thermometer aus dem Heizbade heraushebt, sodass es an der Luft ziemlich rasch erkaltet. Es beginnt dann bald Krystallisation und in demselben Moment sieht man eine heftige Gasentwicklung, welche die Masse im Röhrchen verspritzt. Wiederholt man jetzt das Erhitzen, so schmilzt die Substanz etwas tiefer (191<sup>o</sup>), als vorher und durch häufigeres Schmelzen und Erstarrenlassen lässt sich der Schmelzpunkt immer mehr herabdrücken. Jedesmal beobachtet man im Moment des Erstarrens stürmische Gasentwicklung. Die letztere unterbleibt dagegen, wenn das Röhrchen mit der geschmolzenen Substanz rasch in kalte Schwefelsäure gesteckt, also sehr rasch abgekühlt wird.

Um die Natur dieser Vorgänge einigermaassen genauer beurtheilen zu können, wurden 2.5 g des abnormen Chloraurates in einem Reagensrohr im Schwefelsäurebade erhitzt. Bei 193<sup>o</sup> entstand eine blasige, halbgeschmolzene Masse und bei 195<sup>o</sup> schmolz diese zu einer orangerothen, klaren Flüssigkeit zusammen, in der eine gleichmässige, schwache Gasentwicklung stattfand. Wurde nun der Apparat aus dem Bade genommen, so trat sofort, von oben beginnend, Erstarren ein und zugleich wurde die Gasentwicklung für einen Moment sehr stürmisch. Das entweichende Gas liess sich leicht als Chlorwasserstoff identificiren. Ein Emporschnellen der Temperatur im Momente des Erstarrens wurde nicht beobachtet. Die Erscheinung könnte dahin gedeutet werden, dass eine Zersetzung, welcher die Substanz im flüssigen oder festen Zustande nur langsam unterliegt, bei der gleichen Temperatur in dem Momente, in welchem die Substanz krystallisirt, eine bedeutende Beschleunigung erfährt. Oder aber es mag angenommen werden, dass sich der bei der Zersetzung bildende Chlorwasserstoff in der geschmolzenen Masse löst und beim Erstarren derselben plötzlich entweicht.

Ein inniges Gemenge gleicher Moleküle normalen Piperidinchloraurats und Piperidinchlorhydrats zeigte den Schmp. 188–191° und im Uebrigen genau dieselben Begleiterscheinungen, wie das abnorme Salz. Der Versuch, den Temperaturpunkt einer etwaigen Umwandlung des Letzteren in jenes Gemenge durch allmähliches Erhitzen eines Krystalls unter dem Mikroskop zu bestimmen, ergab kein bestimmtes Resultat, es wurde vor dem Beginn des Erweichens keine Veränderung des Krystalls wahrgenommen. Dilatometrische Versuche<sup>1)</sup> zur Feststellung des Umwandelungspunktes scheiterten daran, dass sich das Salz bei Gegenwart von Petroleum schon bei weit niedriger Temperatur zersetzt, als wenn es allein erhitzt wird.

Wechselseitige Umwandlung der beiden Piperidinchloraurate. Die Umwandlung des abnormen Salzes in normales unter Abspaltung von Piperidinchlorhydrat erfolgt sowohl beim Umkrystallisiren aus wenig heissem Wasser, als auch beim Verreiben mit kaltem Wasser und lässt sich durch die beträchtliche Erhöhung des Zersetzungspunktes leicht constatiren.

Wurden 0.3 g normales Chloraurat in 0.6 g Alkohol gelöst, eine Lösung von 0.1 g Piperidinchlorhydrat in 0.8 g warmem Alkohol zugesetzt und mit Aether gefällt, so fiel reines abnormes Salz aus. (Ber. Au 36.02. Gef. Au 35.95.)

1.15 g normales Salz in der gleichen Menge Alkohol gelöst, mit einigen Tropfen einer verdünnten alkoholischen Salzsäure versetzt und mit Aether gefällt, lieferten 0.85 g Salz mit einem Goldgehalt von 44.59 pCt. (Ber. normales Salz 46.38, abnormes Salz 36.06).

Wurde dieses Gemenge direct in alkoholischer Salzsäure gelöst und mit Aether gefällt, so fiel reines abnormes Salz aus. (Gef. Au 35.81.)

Wurden endlich 1.85 g normales Salz in 2.3 ccm alkoholischer Normalsalzsäure (ein Molekül Chlorwasserstoff auf 1 Molekül Salz) warm gelöst, so krystallisirten beim Erkalten grosse Blätter vom Schmelzpunkt des abnormen Salzes. (Gef. Au 36.41.)

Abnormes Isopropylaminchloraurat,  $(C_3H_{10}N)_2AuCl_6$ .

Das Salz fällt beim Vermischen der concentrirten Lösungen von Goldchlorid und Isopropylaminchlorhydrat in salzsäurehaltigem Alkohol nicht direct aus, wohl aber, wenn zu dieser Lösung das doppelte Volumen Aether zugesetzt wird, und zwar einerlei, ob Goldchlorid im Ueberschuss ist oder nicht.

$(C_3H_{10}N)_2AuCl_6$ . Ber. Au 39.86. Gef. Au 39.62.

<sup>1)</sup> Nach van't Hoff. Vorlesungen über Bildung und Spaltung von Doppelsalzen. Leipzig 1897. S. 37.

Das Salz bildet ein goldgelbes, mikrokristallinisches Pulver, welches bei  $159^{\circ}$  schmilzt. Die geschmolzene Masse erstarrt beim Abkühlen rasch und zeigt bei erneutem Erhitzen wieder den Schmp.  $159^{\circ}$ . In Alkohol ist das Salz sehr leicht löslich, von Wasser wird es schon beim Verreiben in der Kälte in das normale Isopropylamin-chloraurat verwandelt.

$C_3H_{10}NAuCl_4$ . Ber. Au 49.41. Gef. Au 49.38.

Das gleiche normale Salz krystallisirt aus einer mit Goldchlorid versetzten wässrigen Lösung von Isopropylaminchlorhydrat beim Verdunsten in gelben Tafeln. Wir fanden seinen Schmelzpunkt zwischen  $131$ — $135^{\circ}$ , während Skraup und Wiegmann <sup>1)</sup> den Schmp.  $72$ — $73^{\circ}$  angegeben haben.

Abnormes Chloraurat des 1-Methylpiperidins (N-Methylpiperidins). Das Salz krystallisirt aus einer mit Goldchlorid versetzten alkoholischen Lösung des Chlorhydrats auf Zusatz von Aether, auch wenn Goldchlorid im Ueberschuss angewendet wird, in dünnen, goldgelben Blättchen aus:

$(C_6H_{14}N)_2AuCl_5$ . Ber. Au 34.31. Gef. Au 34.30, 34.01.

Es schmilzt schon zwischen  $80$  und  $88^{\circ}$  zu einer klaren gelben Flüssigkeit, welche bei geringer Unterkühlung wieder erstarrt. Ein molekulares Gemenge von normalem Chloraurat und 1-Methylpiperidin-chlorhydrat schmolz bei der gleichen Temperatur. Das normale Salz, für welches schon Merling <sup>2)</sup> den Schmp.  $225^{\circ}$  gefunden hat, entsteht aus dem abnormen durch Behandlung mit Wasser. Das normale Salz lässt sich nicht nur aus reinem Alkohol, sondern, im Gegensatz zum Piperidinsalz, auch aus alkoholischer Salzsäure unverändert umkrystallisiren. Selbst nach Sättigen der alkoholischen Lösung mit Chlorwasserstoff fällt Aether nur normales Salz aus.

Chloraurate des 2.5-Dimethylpyrrolidins. Zur Darstellung dieser Salze verwendeten wir eine Base, welche bei der Bereitung von Diaminohexan aus Acetylaceton <sup>3)</sup> als Nebenproduct gewonnen war. Aus der wässrigen Lösung des Hydrochlorats fällt Goldchlorid einen gelben Niederschlag, der direct nur theilweise krystallinisch, zum anderen Theil ölig ist. Aber auch das Oel wandelt sich bei einigem Stehen in Krystalle um. Das Ganze hat den Goldgehalt des normalen Chloraurats.

$C_6H_{14}NAuCl_4$ . Ber. Au 44.90. Gef. Au 44.62.

Die Fällung scheint jedoch nicht einheitlich zu sein; die direct krystallinisch ausgefallenen Theile schmolzen zwischen  $96$  und  $100^{\circ}$ , die erst ölig ausgefallenen, nachträglich erstarrten zwischen  $86$  und

<sup>1)</sup> Monatsh. f. Chem. 10, 112.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 264, 322.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 22, 1858; 23, 1546.

95°. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass hier die Chloraurate der beiden, bisher nicht getrennten, stereoisomeren Dimethylpyrrolidine <sup>1)</sup> vorlagen. — Aus einer alkoholischen, salzsäurehaltigen Lösung von Dimethylpyrrolidinhydrochlorat und Goldchlorid krystallisirt auf Zusatz von Aether das abnorme Chloraurat in gelben Blättchen vom Schmp. 102—104°.

$(C_5H_{14}N)_2AuCl_3$ . Ber. Au 34.31. Gef. Au 34.44.

Abnormes Chloraurat des Chinolins. Reines Chinolinchlorhydrat (aus alkoholischer Lösung mit Aether gefällt) wurde in concentrirter, etwas Salzsäure enthaltender, alkoholischer Lösung mit Goldchlorid versetzt, wobei sofort ein krystallinischer Niederschlag ausfiel.

$(C_9H_8N)_2AuCl_3$ . Ber. Au 31.06. Gef. Au 31.17.

Das Salz schmilzt bei 180° zu einer klaren Flüssigkeit, in welcher erst gegen 260° Gasentwicklung eintritt. Bei der gleichen Temperatur zersetzt sich das in wässriger Lösung entstehende normale Chloraurat, nachdem es zwischen 235 — 238° geschmolzen ist. Aus der alkoholischen Lösung des normalen Salzes wird das abnorme gewonnen durch Sättigen mit Chlorwasserstoff und Fällen mit Aether (Gef. Au 31.19), dagegen kann das erstere aus verdünnter alkoholischer Salzsäure unverändert umkrystallisirt werden. Aus dem abnormen Salz bildet sich das normale schon beim Verreiben mit kaltem Wasser.

Es erübrigt nun noch, das Verhalten der Chlorhydrate des Methylamins, Coniins, Pyridins und Anilins <sup>2)</sup> gegen alkoholisches Goldchlorid zu beschreiben, bei welchem, wie erwähnt, keine abnormen Chloraurate dargestellt werden konnten. Methylamin-, Coniin- und Anilin-Chlorhydrat <sup>3)</sup> werden aus alkoholischer, mit Goldchlorid versetzter Lösung durch Aether unverändert als farblose Krystallmassen ausgefällt. Dagegen liefert Pyridinchlorhydrat in alkoholischer, gleichwie in wässriger Lösung mit Goldchlorid einen Niederschlag von normalem Pyridinchloraurat.

$C_5H_5NAuCl_4$ . Ber. Au 47.05. Gef. Au 46.97.

Dieses Salz ist im Gegensatz zu einer Angabe in Beilstein's Handbuch <sup>3)</sup> in (60 Theilen) heissem, siedendem Alkohol löslich und krystallisirt beim Erkalten wieder aus.

Ein sonderbares Verhalten konnten wir noch am normalen Chloraurat des Methylamins constatiren. Aus seiner Lösung in

<sup>1)</sup> Vergl. diese Berichte 28, 382.

<sup>2)</sup> Während in wässriger Lösung Anilinchlorhydrat reducirend auf Goldchlorid einwirkt, wobei eine violette Färbung auftritt, bleibt eine solche Reaction in alkoholischer Lösung aus.

<sup>3)</sup> 3. Auflage, III, 106.



reinem Alkohol fällt Aether nichts aus. Ebenso wenig scheidet sich aus einer warmen, sehr concentrirten, alkoholischen Lösung des Salzes in alkoholischer Normalsalzsäure beim Erkalten etwas aus. Sobald aber der alkoholisch-ätherischen Lösung Chlorwasserstoff oder der alkoholisch-salzsäuren Lösung Aether zugefügt wird, fällt farbloses Methylaminchlorhydrat nieder.

#### 480. R. Camps: Synthese von $\alpha$ - und $\gamma$ -Oxychinolinen.

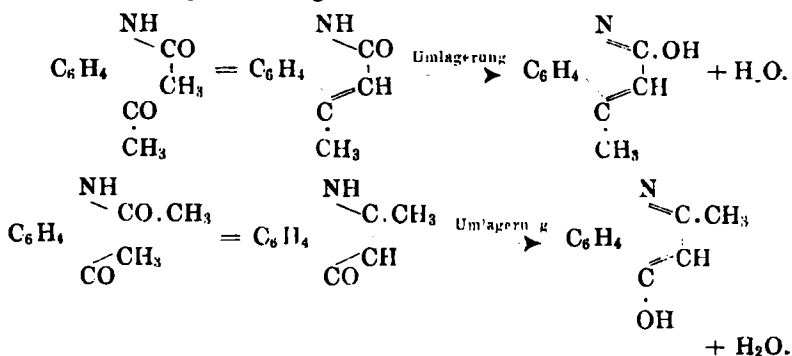
[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 14. November.)

Durch Einwirkung von Acetessigester auf Anilin bei 150° hat L. Knorr<sup>1)</sup> das Acetessigsäureanilid erhalten, welches durch concentrirte Schwefelsäure in das  $\gamma$ -Methylpseudocarbostyryl und weiter durch Umlagerung in das  $\alpha$ -Oxy- $\gamma$ -methylchinolin übergeht. Substituirte Acetessigester, Benzoylessigester und Homologe des Anilins haben zu ähnlichen Ergebnissen geführt.

Unter anderen Bedingungen lässt sich nach Conrad und Limpach<sup>2)</sup> aus diesen beiden Componenten der  $\beta$ -Phenylamidocrotonsäureester gewinnen, der beim Erhitzen auf 250° Alkohol abspaltet und das  $\gamma$ -Oxychinaldin bildet. Auch hier lassen die Analoga der beiden Componenten entsprechende  $\gamma$ -Oxychinoline entstehen.

Beim Erhitzen von Acetyl-*o*-amidoacetophenon in wässrig-alkoholischer Lösung mit Natronlauge begegnet man diesen Repräsentanten jener beiden Synthesen wieder, die zu gleicher Zeit, aber in verschiedener Menge auftreten. Während durch Erhitzen mit Salzsäure das Acetylamidoacetophenon verseift wird, erleidet es durch Aetzalkalien eine innere Anhydridbildung:



<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 236, 70; 245, 357. Diese Berichte 27, 1169; 31, 796, 2143.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 20, 945, 1897; 21, 523, 1655; 24, 2990.