

$\gamma$ -Äthyl-chinolin.

Das ebenfalls aus  $\gamma$ -Cyan-chinolin als Nebenprodukt gebildete  $\gamma$ -Äthyl-chinolin ist schon bekannt<sup>1)</sup>. Zu seiner Identifizierung wurde es über das Nitrat gereinigt. Das Nitrat schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 120° (statt 115.5°). Die Base siedete bei 143—145° (F. g. i. D) und 8—9 mm Druck; in der Literatur ist 271—274° (korrig.) bei Atmosphärendruck angegeben.

0.2674 g Sbst.: 0.8247 g CO<sub>2</sub>, 0.1705 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>N. Ber. C 84.08, H 7.01.

Gef. » 84.11, » 7.18.

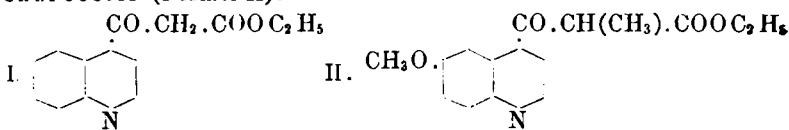
## 124. Paul Rabe und Richard Pasternack:

Über  $\gamma$ -Chinolylketone. II.

[Aus dem Laborat. f. Organ. Chemie d. Deutsch. Techn. Hochschule Prag.]  
(Eingegangen am 19. März 1913.)

In der ersten Mitteilung<sup>2)</sup> haben wir die Bildung von  $\gamma$ -Chinolylketonen nach der Methode von Grignard beschrieben. Sie lassen sich auch, wie wir inzwischen fanden, nach der Methode von Claisen aufbauen.

Im Jahre 1896 erhielt H. Weidel<sup>3)</sup> bei der Umsetzung von Cinchoninsäure-äthylester mit Aceton bei Gegenwart von Natrium-äthylat das  $\gamma$ -Chinoloyl-aceton<sup>4)</sup>, C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>N.CO.CH<sub>2</sub>.CO.CH<sub>3</sub>. Be merkenswerterweise lassen sich die Chinolin-carbonsäureester auch mit Estern der allgemeinen Formel R<sub>I</sub>.CH<sub>2</sub>.COOR<sub>II</sub> kombinieren. Bis her erhielten wir aus Cinchoninsäureester und Essigester den  $\gamma$ -Chinoloyl-essigester (Formel I) und aus Chininsäureester und Propionsäureester den  $\beta$ -[*p*-Methoxy- $\gamma$ -chinoloyl]-propionsäureester (Formel II):



Bei der Spaltung dieser  $\beta$ -Ketonsäureester entstehen Ketone, aus I das  $\gamma$ -Chinolyl-methyl-keton, aus II das [*p*-Methoxy- $\gamma$ -chinolyl]-äthyl-keton.

<sup>1)</sup> B. 19, 2999 [1886]; 20, 279, 2734 [1887].

<sup>2)</sup> B. 46, 1026 [1913].

<sup>3)</sup> M. 17, 401 [1896].

<sup>4)</sup> Mit Chinoloyl bezeichnen wir den Rest (C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>N).CO —, entsprechend (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N).CO — Pyridoyl.

Das Studium der gekennzeichneten Chinolinderivate behalten wir uns ausdrücklich vor<sup>1)</sup>.

### Experimentelles.

#### I. Kondensation von Cinchoninsäure-äthylester mit Essigsäure-äthylester.

Je  $\frac{1}{5}$  Mol. Cinchoninsäureester, Essigester und Natriumäthylat wurden in 30 ccm Benzol durch 10-stündiges Erhitzen auf dem Wasserbade zur Reaktion gebracht. Die Masse erstarrte, besonders beim Abkühlen, zu einem dicken Brei. Zur Zerlegung des gebildeten Natriumsalzes wurde unter Kühlung Wasser, 25-prozentige Natronlauge und Äther hinzugefügt. Die abgetrennte alkalische dunkelgelbe Lösung gab nach dem Versetzen mit verdünnter Schwefelsäure bis zur Reaktion auf Kongopapier an Äther den Chinoloyl-essigester ab. Seine Reinigung geschah über sein Sulfat hinweg.

Der  $\gamma$ -Chinoloylessigsäure-äthylester ist ein gelbes Öl. Seine Destillation bei einem Minderdruck von 9 mm gelang nicht. Er ist durch Bildung eines in Alkohol oder in verdünnter Schwefelsäure schwer löslichen sauren Sulfates<sup>2)</sup> charakterisiert.

Durch Erhitzen mit 25-prozentiger Schwefelsäure auf dem kochenden Wasserbade liefert der Ester glatt das

#### $\gamma$ -Chinolyl-methyl-keton.

Es ist schon von A. Kaufmann und M. Kunkler<sup>3)</sup> beschrieben. Unser Präparat siedet bei 153—155° [F. g. i. D.] und 8 mm Druck, ist kaum gefärbt und geruchlos.

0.2533 g Sbst.: 0.7227 g CO<sub>2</sub>, 0.1216 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>ON. Ber. C 77.2, H 5.3.

Gef. » 77.8, » 5.4.

#### II. Kondensation von Chininsäure-äthylester mit Propionsäure-äthylester.

Je  $\frac{1}{10}$  Mol. Chininsäureester, Propionsäureester und Natriumäthylat in 50 ccm Benzol wurden 20 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Hier verläuft die Reaktion viel träger als im ersten Falle. Denn bei

<sup>1)</sup> Es sei nochmals auf die drei ersten Abschnitte der XVI. Mitteilung: Zur Kenntnis der China-Alkaloide hingewiesen.

<sup>2)</sup> 0.2160 g Sbst.: 0.1441 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>8</sub>N, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Ber. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 28.74. Gef. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 28.68.

<sup>3)</sup> B. 45, 3098 [1912].

der Aufarbeitung wurden  $\frac{2}{3}$  des angewandten Chininsäureesters unverändert zurückgewonnen. Der Rest war übergegangen in den

$\beta$ -[*p*-Methoxy- $\gamma$ -chinoloyl]-propionsäure-äthylester.

Auch dieser Ester zersetzt sich beim Erhitzen auf höhere Temperaturen. Er bildet zum Unterschied von dem obigen  $\beta$ -Ketonsäureester nur ein öliges Sulfat. Er wurde deshalb durch Bereitung eines Pikrates (aus Alkohol: gelbe feine Nadeln vom Schmp. 137—138°) und eines Pikrolonates (aus Alkohol: orange gefärbte verfilzte Nadeln vom Zersetzungspunkt ca. 136°) charakterisiert.

Aus diesem Ester entstand beim Erhitzen mit 25-prozentiger Schwefelsäure mit quantitativer Ausbeute

$\beta$ -[*p*-Methoxy- $\gamma$ -chinoloyl]-äthyl-keton.

Es krystallisiert aus Ligroin (Sdp. 70—80°) in lichtgelben Nadeln vom Schmp. 57—58°, die sich leicht in Alkohol und Äther lösen.

0.2629 g Sbst.: 0.7023 g CO<sub>2</sub>, 0.1410 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 72.6, H 6.0.

Gef. » 72.8, » 6.0.

**125. Karl W. Rosenmund: Über Phenyl-äthanol-amine und Phenyl-nitro-äthanole und ihre Oxy-Derivate.**

[Aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 26. Februar 1913.)

Seit der Einführung des Adrenalins (Suprarenins) in den Arzneischatz und seit der Erkenntnis seiner Konstitution als Dioxyphenyl-äthanol-methyl-amin hat man sich bemüht, Stoffe ähnlicher Zusammensetzung herzustellen und auf ihre physiologische Wirkung zu prüfen, um die Frage zu entscheiden: Welcher Eigenart des Aufbaues verdankt das Adrenalin seine enorme Wirksamkeit? Andererseits hoffte man auch Ersatzstoffe aufzufinden, deren Herstellung weniger mühsam und kostspielig war, als die der oben genannten Verbindung.

Diese Untersuchungen haben gezeigt, daß Dioxyphenyl-äthanolamine die bei weitem stärkste Wirkung haben.

Ihre Darstellung erfolgt nach dem Verfahren der Höchster Farbwerke durch Reduktion von Aminoaceto-brenzcatechin. Boettcher<sup>1)</sup> erhielt die Verbindungen durch Behandeln von Dioxyphenylchlorhydrin mit Aminobasen, jedoch zeigte Mannich<sup>2)</sup>, daß bei dieser Reaktion

<sup>1)</sup> B. 42, 259 [1909].

<sup>2)</sup> Ar. 248, 127 [1910].