

begegnet sind, und wir finden eine Bestätigung dafür in der kürzlich (Ann. 219, 322) von Friedrich publicirten Untersuchung der Chlorisocrotonsäuren.

Wir werden über alle hier nur kurz erwähnten Verbindungen und Reaktionen demnächst ausführliche Mittheilungen machen.

Strassburg, den 18. October 1883.

463. Ludwig Knorr: Neue Synthese von Chinolinderivaten¹⁾.

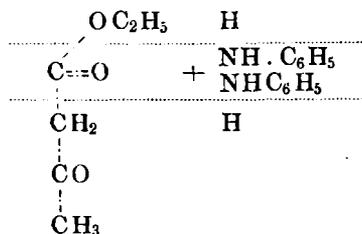
(I. Mittheilung.)

[Aus dem Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 20. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Oppenheim²⁾ studirte die Einwirkung von Acetessigäther auf Anilin und constatirte dabei die Bildung von symmetrischem Diphenylharnstoff neben Alkohol und Aceton.

Er erklärt dieselbe durch die Gleichung:



In der That wird auch der Acetessigäther unter den von Oppenheim eingehaltenen Bedingungen durch das Anilin im Sinne dieser Gleichung verseift, selbst wenn man einen Ueberschuss von Acetessigäther wirken lässt.

Modificirt man jedoch die Versuchsbedingungen, so lassen sich ganz andere Resultate erzielen: Schon bei gewöhnlicher Temperatur scheidet das Gemisch gleicher Moleküle von Acetessigäther und Anilin nach mehrtägigem Stehen eine erhebliche Schicht Wasser ab.

Das Produkt der Reaction ist ein schweres Oel, das einstweilen nicht weiter untersucht wurde, aber das einfache Condensationsprodukt

¹⁾ Diese, sowie die folgende Arbeit war vor Beginn der Sommerferien bereits ausgeführt worden, ihre Publikation aber aus gewissen Gründen bis jetzt verzögert worden.

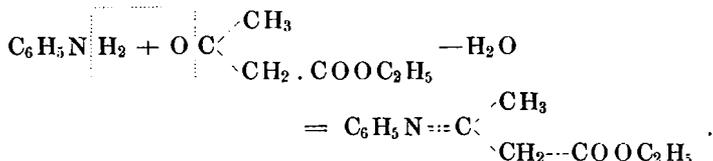
²⁾ Diese Berichte IX, 1098.

von der Formel $C_6H_5N \equiv C \begin{array}{l} \diagup CH_3 \\ \diagdown CH_2 \dots COOC_2H_5 \end{array}$ der Anilacetessigäther zu sein scheint. Dasselbe wird durch Säuren leicht in die Componenten zerlegt.

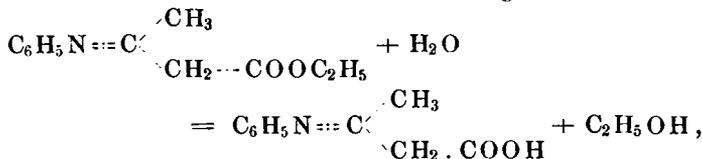
Rascher wirken Anilin und Acetessigäther auf einander beim vorsichtigen Erhitzen des Gemisches bis nahe zum Sieden: Es tritt reichliche Entwicklung von Alkohol auf, die auf die Verseifung des Aethers durch das bei der Reaktion gebildete Wasser hindeutet. Unterbricht man die Reaktion, sobald die Masse anfängt sich dunkelgelb zu färben, und unterwirft das Reaktionsprodukt sodann der Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure, so fällt Alkali aus der sauren Lösung nach dem Verdünnen mit Wasser einen festen Körper vom Schmelzpunkt 222° und der Formel $C_{10}H_9ON$. Derselbe verhält sich sehr ähnlich dem Carbostyryl und liefert bei der Zinkstaubdestillation ziemlich glatt das auf verschiedenen Wegen bereits dargestellte α -Methylchinolin (Chinaldin), wodurch es sich als Oxymethylchinolin erwies.

Die Reaktion scheint in folgenden Phasen zu verlaufen:

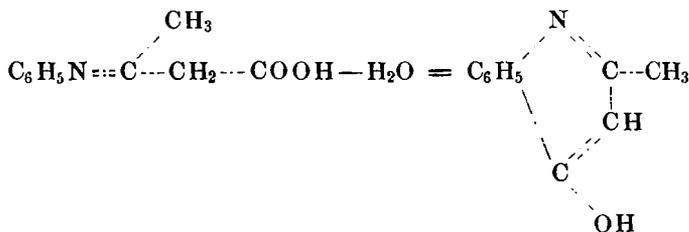
1. Acetessigäther und Anilin condensiren sich unter Wasser-
austritt



2. Das gebildete Wasser wirkt verseifend auf die Aethergruppe; es bildet sich Alkohol und die freie Anilacetessigsäure



deren Carboxylgruppe unter dem Einfluss der concentrirten Schwefelsäure in die Orthostelle des Benzolkerns eingreift analog der α -Naphtholbildung aus der Phenylisocrotonsäure:



Leitet man die Reaction von Anilin auf Acetessigäther vorsichtig, indem man nicht auf freier Flamme, sondern im geschlossenen Rohr bei 120° erhitzt, so lässt sich aus der Reaktionsmasse in der That ein fester Körper von der Formel $C_{10}H_{11}NO_2$ isoliren, der höchst wahrscheinlich die freie Anilacetessigsäure ist und mit concentrirter Schwefelsäure übergossen in Oxymethylchinolin übergeht.

Ebenso wie Anilin und Acetessigester können sich natürlich auch ihre Substitutionsprodukte und Homologen zu Chinolinderivaten condensiren und sind umfassende Untersuchungen im Gange, um die Reaction nach allen Seiten auf ihre Allgemeinheit zu prüfen. Die grosse Leichtigkeit, womit die freie Anilacetessigsäure durch concentrirte Schwefelsäure in das Chinolinderivat übergeführt wird, lässt mich ferner hoffen, dass durch dieselbe Art der Condensation aus anderen substituirten Amidosäuren auch andere stickstoffhaltige Ringe erzielt werden können.

Im Folgenden gebe ich in kurzen Umrissen das thatsächliche Material dieser Arbeit, indem ich mir vorbehalte, die ausführliche Beschreibung derselben an einer anderen Stelle zu bringen.

Oxymethylchinolin.

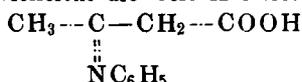
Die Darstellung gelingt am besten nach dem folgenden Verfahren:

Gleiche Moleküle Acetessigester und Anilin werden unter Luftabschluss einige Stunden bei 120° erhitzt.

Beim Erkalten erstarrt die Masse theilweise zu schönen klaren Krystallen, die mit Aether-Ligroïn gewaschen den Schmelzpunkt 81° und die Zusammensetzung $C_{10}H_{11}NO_2$ zeigen.

	Gefunden	Berechnet
C	67.24	67.71 pCt.
H	6.25	6.21 »
N	8.35	8.70 »

Der Körper ist vielleicht die freie Anilacetessigsäure



Wird derselbe mit concentrirter Schwefelsäure übergossen einige Zeit stehen gelassen, so geht er glatt in das Oxymethylchinolin über. Zur Darstellung des letzteren ist die Isolirung dieses Körpers indess überflüssig. Man trägt direkt das Produkt der Einwirkung von Anilin und Acetessigester in concentrirte Schwefelsäure ein und lässt diese Lösung am besten bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit stehen. Man verdünnt alsdann mit etwa dem gleichen Volum Wasser und neutralisirt unter stetem Abkühlen genau mit Natronlauge.

Es fällt dann das Oxymethylchinolin als dicker Niederschlag aus, der durch mehrmaliges Lösen in verdünnter Schwefelsäure und Neutralisiren mit Alkali rein weiss erhalten wird.

Ein absolut reines Präparat erhält man, wenn man das salzsaure Oxymethylchinolin, das aus heisser Salzsäure in sehr schönen Nadeln krystallisirt, durch Kochen mit Wasser zerlegt.

Ein solches Präparat gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_{10}H_9ON$	Gefunden	
		I.	II.
C	75.47	75.54	75.43 pCt.
H	5.66	5.78	5.79 »
N	8.80	8.85	— »

Das Oxymethylchinolin ist schwer löslich in Wasser, leichter in heissem Alkohol, unlöslich in Aether. Es schmilzt bei 222° und destillirt vorsichtig erhitzt unzersetzt.

Es ist gleichzeitig Base und Säure, wird jedoch schon durch Kohlensäure aus der alkalischen Lösung gefällt. Sein Natronsalz, Hydrochlorat, Sulfat und Chloroplatinat sind schön krystallisirende Körper.

Bei der trockenen Destillation eines innigen Gemenges von 1 Theil Oxymethylchinolin mit 20 Theilen Zinkstaub sammelte sich in der Vorlage ein rothes Oel, das zwischen 239° und 255° destillirte, mit Wasserdämpfen leicht flüchtig war und den stechenden Geruch des Chinaldins besass. Dasselbe wurde in das charakteristische Platindoppelsalz verwandelt, das aus heisser verdünnter Salzsäure umkrystallisirt ganz gleichzeitig mit den Platinsalzen des nach anderen Methoden von E. Fischer und Hans Kuzel bereiteten α -Methylchinolins ¹⁾ unter Zersetzung bei 226 — 230° schmolz und im Vacuum getrocknet die Zusammensetzung $(C_9H_6NCH_3HCl)_2PtCl_4$ zeigte.

	Gefunden	Berechnet
Pt	28.03	27.93 pCt.

Demnach dürfte der durch Condensation von Acetessigäther mit Anilin synthetisch erhaltene Körper als γ -Oxy- α -Methyl-Chinolin anzusprechen sein. Die Derivate desselben werden an anderem Orte eingehend besprochen werden.

Mit den andern bekannten Synthesen in der Chinolin- und Indolreihe verglichen erinnert diese Bildung des α -Methyl- γ -oxychinolins aus Anilin und Acetessigäther am meisten an die Synthesen des Indols und Chinolins aus Aethyl- und Allylanilin, sowie an die neuen Isatinsynthesen aus Dichloressigsäure und aromatischen Aminen von P. J. Meyer.

¹⁾ Für die freundliche Ueberlassung der betreffenden Präparate sage ich Hrn. Prof. E. Fischer sowie Hrn. Dr. Hans Kuzel an dieser Stelle meinen wärmsten Dank.