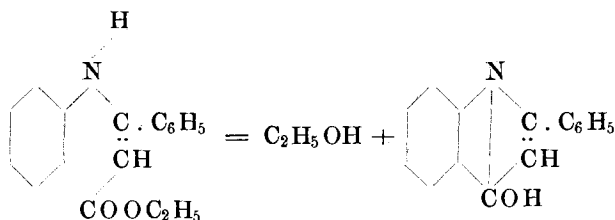


86. M. Conrad und L. Limpach: Synthese von α -Phenyl- γ -oxychinolin.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der königl. Forstlehranstalt Aschaffenburg.]
(Eingegangen am 11. Febr.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

F. Just¹⁾ hat nachgewiesen, dass der durch Wechselwirkung von Benzanilidimidchlorid und Mononatriummalonsäureester entstehende Anilbenzenylmalonsäureester sich beim Erhitzen auf 150⁰ nach wenigen Minuten glatt und vollständig unter Abspaltung von Alkohol zu α -Phenyl- β -carboxyäthyl- γ -oxychinolin condensiren lässt und dass daraus weiter das α -Phenyl- γ -oxychinolin erhalten werden kann. Nach der von uns angegebenen Methode zur synthetischen Darstellung von γ -Oxychinolinderivaten²⁾ lag die Vermuthung nahe, dass diese Base auch aus Benzoylessigester und Anilin respective aus dem hieraus resultirenden β -Phenylamidophenylacrylsäureester nach folgender Gleichung sich bildet:



Der Versuch bestätigte diese Erwartung.

Der Benzoylessigester vereinigt sich analog dem Acetessigester mit Anilin unter Austritt von Wasser, nur vollzieht sich hier die Reaction viel langsamer und erst bei höherer Temperatur. Nach mehrtägigem Erhitzen äquivalenter Mengen von Benzoylessigester und Anilin erhält man den β -Phenylamidophenylacrylsäureester als ein dickes in Aether, Alkohol und Benzol leicht lösliches Oel. Derselbe zerfällt durch Säuren schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Aufnahme von Wasser in seine Componenten. Die Ueberführung des Esters in ein Chinolinderivat geschieht in derselben Weise wie beim Phenylamidocrotonsäureester. Wird der Phenylamidophenylacrylsäureester rasch und nur kurze Zeit auf 250⁰ erhitzt, so geht neben verschiedenen anderen nicht weiter untersuchten flüchtigen Bestandtheilen hauptsächlich Aethylalkohol über, während in der Retorte eine zähe allmählich krystallinisch erstarrende Masse zurückbleibt. Die Reindarstellung des Reactionsproductes geschieht zweckmässig in der

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2632; XIX, 1462.

²⁾ Diese Berichte XX, 944.

Weise, dass man den Retortenrückstand mehrmals mit Aether ausschüttelt und ihn dann mit verdünnter Salzsäure erhitzt, wodurch es grösstentheils gelöst wird. Diese Lösung scheidet beim Erkalten lange stark verfilzte Nadeln ab, die nach dem Absaugen, Umkrystallisiren aus Alkohol und Trocknen bei 100° beifolgende analytische Resultate ergaben:

Ber. für $C_{15}H_{11}NO \cdot HCl$	Gefunden
H 4.66	4.88 pCt.
C 69.93	70.00 »
Cl 13.75	13.30 »

Die Substanz ist also als das Chlorhydrat des erwarteten α -Phenyl- γ -oxychinolins anzusprechen. Sie schmilzt allerdings nicht glatt zwischen 230—234°. Just giebt an, dass das Chlorhydrat des α -Phenyl- γ -oxychinolins $\frac{1}{2}$ Molekül Krystallwasser enthalte, was wir aber durch unsere Analyse wenigstens für die im Vacuum getrocknete Substanz nicht bestätigt finden.

Wird die heisse wässrige Lösung mit Soda versetzt, so scheidet sich das α -Phenyl- γ -oxychinolin aus. Dieses kann durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol leicht rein erhalten werden.

Ber. für $C_{15}H_{11}NO$	Gefunden
H 4.98	5.13 pCt.
C 81.45	81.35 »

Das vorliegende Präparat ist identisch mit dem von Just beschriebenen α -Phenyl- γ -oxychinolin. Es ist unlöslich in Aether, sehr schwer löslich in Wasser, dagegen wird es von heissem Alkohol leicht aufgenommen und krystallisirt daraus in Blättchen, die bei 254° schmelzen. Der Körper löst sich in verdünnter Natronlauge und wird durch Kohlensäure daraus wieder gefällt.

Diese Synthese des α -Phenyl- γ -oxychinolins ist natürlich einer allgemeineren Anwendung fähig und können in analoger Weise wohl die meisten α -Phenyl- γ -oxychinolinderivate, die Just nach dem ihm patentirten Verfahren dargestellt hat, erhalten werden. Nachdem der Benzoylessigester durch die Untersuchungen von Claisen¹⁾ und W. Wislicenus²⁾ ein leicht beschaffbarer Körper geworden ist, so dürfte unsere Methode sich als die bequemere erweisen.

¹⁾ Diese Berichte XX, 633.

²⁾ Diese Berichte XIX, 3225.