

langen. Erstens, dass unserem Laboratorium das Vorrecht der Ausarbeitung des von R. Fittig in seiner Mittheilung bezeichneten Themas zustehen muss, da nach Untersuchungen von Anschütz und Kekulé über die Maleinsäure und Fumarsäure, die in den Jahren 1880 und 1881<sup>1)</sup> veröffentlicht wurden, wir zuerst im Jahre 1885 die Bedeutung der Oxydationsreaction der ungesättigten Säuren mit Kaliumpermanganat von Neuem hervorgehoben und diese Methode der Untersuchung bei den ungesättigten einbasischen Säuren angewandt haben, wobei auch gezeigt wurde, dass diese Reactionen bei niedriger Temperatur und grösstentheils sehr glatt verlaufen.

Zweitens, die factischen Data unserer Arbeiten führen zu denselben Gesetzmässigkeiten, zu denen auch R. Fittig in seiner obenerwähnten Mittheilung gelangt ist; nicht genug —, gestützt auf das factische Material unserer Arbeiten, erhalten diese Gesetzmässigkeiten eine weit allgemeinere Geltung, da sie, wie P. Bulitsch, gezeigt hat, auch Anwendung in dem Verhalten der ungesättigten Säuren bei vorsichtiger Oxydation mit Salpetersäure finden.

In Anbetracht der hier angeführten Motive hoffen wir nun, dass R. Fittig in Zukunft uns das Vorrecht, unsere Untersuchungen über die Oxydation der ungesättigten Säuren der Fettreihe fortzuführen, gewähren und seine zukünftigen Untersuchungen in derselben Richtung nur auf die aromatischen Säuren beschränken wird.

Kasan, den 28. April 1888.

### 295. M. Conrad und L. Limpach: Synthese von Dioxychinaldinderivaten.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der königl. Forstlehranstalt Aschaffenburg.]

(Eingegangen am 12. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Bringt man eine ätherische Lösung von dem bei 56° schmelzenden *p*-Anisidin mit Acetessigester im molecularen Verhältniss zusammen, so bildet sich nach Verlauf von 24 bis 48 Stunden unter Wasserabspaltung der *p*-Methoxyphenylamidocrotonsäureäthylester, der nach dem Verdunsten des Aethers als eine feste weisse Masse zurückbleibt, und durch Umkrystallisiren aus heissem wässerigen Alkohol in ziemlich grossen, bei 46° schmelzenden Prismen erhalten wird.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 2150 und XIV, 713.

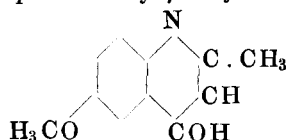
0.1297 g gaben 0.0852 g Wasser und 0.3156 g Kohlensäure.

Berechnet für $C_{13}H_{17}NO_3$		Gefunden
H	7.23	7.29 pCt.
C	66.38	66.37 »

Analog den bisher beschriebenen Phenylamidocrotonsäureestern zerfällt diese Verbindung durch Säuren und Alkalien unter Aufnahme von Wasser in ihre Componenten. Ihre Umwandlung in ein Chinolin-derivat vollzieht sich durch rasches Erhitzen auf  $260^{\circ}$ .

Als wir 110 g des *p*-Methoxyphenylamidocrotonsäureesters während einiger Minuten auf dieser Temperatur hielten, bekamen wir 24 g Destillat und einen beim Erkalten sofort erstarrenden Rückstand. Derselbe löste sich bis auf 6—8 g eines harzartigen Körpers leicht in heisser verdünnter Salzsäure. Wird diese Lösung mit Thierkohle gekocht und dann mit etwas Soda versetzt, so scheidet sich erst eine amorphe Masse ab; auf weiteren Zusatz von Soda wird dann das *p*-Methoxy- $\gamma$ -oxychinaldin krystallinisch gefällt. Derselbe Körper kann auch noch in anderer Weise leicht rein dargestellt werden. Beim Erkalten der salzsauren Lösung scheidet er sich in Form seines Chlorhydrates fast vollständig aus, während die harzartige Verunreinigung sich im Filtrat befindet. Aus dem Chlorhydrat kann die Base in üblicher Weise durch Ammoniak oder Soda frei gemacht werden. Die Ausbeute, die wir bei dem beschriebenen Versuch erhielten, betrug 30 g bei  $100^{\circ}$  getrockneter Substanz, das ist etwa 37 pCt. der theoretisch möglichen Menge.

Das *p*-Methoxy- $\gamma$ -oxychinaldin,



schmilzt bei raschem Erhitzen unter nur geringer Zersetzung bei  $290^{\circ}$ . Es ist selbst in siedendem Wasser nur wenig löslich. — Die Analyse ergab die der Formel  $C_{11}H_{11}NO_2$  entsprechenden Zahlen:

I. 0.1258 g bei  $100^{\circ}$  getrockneter Substanz gaben 0.0696 g Wasser 0.3216 g Kohlensäure.

II. 0.1280 g Substanz gaben 8.5 ccm Stickstoff bei  $17^{\circ}$  und 754 mm Druck.

Berechnet für $C_{11}H_{11}NO_2$		Gefunden
H	5.82	6.15 pCt.
C	69.84	69.72 »
N	7.41	7.64 »

Das Chlorhydrat krystallisirt in langen, zarten Nadeln, die in heissem Wasser leicht, in kaltem sehr schwer löslich sind. Das bei 110° getrocknete Salz wurde analysirt.

0.2231 g Substanz gaben 0.1355 g Chlorsilber.

Berechnet für $C_{11}H_{11}NO_2 \cdot HCl$	Gefunden
Cl 15.70	14.99 pCt.

Das Chloroplatinat bildet orangegelbe, lange, glänzende, in heissem Wasser leicht lösliche Prismen.

0.2242 g des bei 100° getrockneten Salzes hinterliessen 0.055 g Platin.

Ber. für $(C_{11}H_{11}NO_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt 24.76	24.53 pCt.

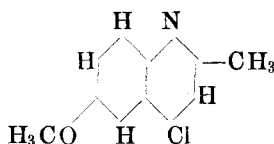
Das neutrale Sulfat erhält man, wenn zu in heissem Wasser suspendirtem *p*-Methoxy- $\gamma$ -oxychinaldin so lange Schwefelsäure hinzuge-tröpfelt wird, bis eine klare Lösung entstanden ist.

Beim Erkalten scheidet sich das Sulfat in weissen, nadelförmigen Krystallen ab. 100 Theile Wasser von gewöhnlicher Temperatur lösen hiervon nur etwa 0.6 Theile.

0.380 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0.181 g Baryumsulfat.

Ber. für $(C_{11}H_{11}NO_2)_2H_2SO_4$	Gefunden
$H_2SO_4$ 20.58	20.03 pCt.

*p*-Methoxy- $\gamma$ -chlorchinaldin,

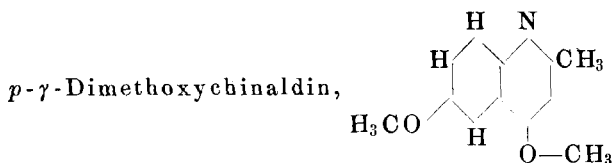


Wird bei 100° getrocknetes *p*-Methoxy- $\gamma$ -oxychinaldin in einem Kolben am Rückflusskühler mit der etwa doppelten Menge Phosphor-oxychlorid vermengt, so tritt sofort eine heftige Reaction ein. Schliesslich wird so lange im Oelbade auf 140° erhitzt, als noch Salzsäure-entwicklung wahrnehmbar ist. Zur Isolirung des entstandenen Chlorids giesst man die syrupförmige Reaktionsmasse in Wasser, versetzt die wässerige Lösung mit Soda und schüttelt die hierdurch gefällte Masse mit Aether aus. Beim Verdunsten desselben erhält man das Präparat in Form weisser, seidenglänzender Prismen, die nach dem Umkrystallisiren aus heissem wässerigen Alkohol constant bei 100° schmelzen.

0.170 g Substanz gaben 0.077 g Wasser und 0.395 g Kohlensäure.

Ber. für $C_{11}H_{10}NOCl$	Gefunden
H 4.82	5.03 pCt.
C 63.65	63.39 »

Das *p*-Methoxy- $\gamma$ -chlorchinaldin ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in verdünnten Säuren, in Alkohol, Aether und Benzol. — Es destillirt ohne Zersetzung zwischen 295—302°.



Diese Verbindung erhält man, wenn *p*-Methoxy- $\gamma$ -chlorchinaldin mit einer Lösung von Natriummethylat in Methylalkohol im Einschmelzrohr etwa zwei Stunden auf 130—140° erhitzt wird.

Da dieses Präparat unlöslich in Wasser, dagegen in heissem Benzol, in Aether und Alkohol leicht löslich ist, so bietet seine Reindarstellung keine Schwierigkeiten.

- 1) 0.1225 g Substanz gaben 0.070 g Wasser und 0.317 g Kohlensäure.
- 2) 0.145 g Substanz gaben 8.5 ccm Stickstoff bei 10° und 752 mm Druck.

	Ber. für C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub>	Gefunden
H	6.40	6.35 pCt.
C	70.93	70.57 »
N	6.89	6.94 »

Das *p*- $\gamma$ -Dimethoxychinaldin krystallisirt in Nadeln oder Prismen, die bei 94° schmelzen.

Verhalten des *p*-Methoxy- $\gamma$ -oxychinaldins gegen Jodmethyl.

5.3 g der feingepulverten und scharf getrockneten Natriumverbindung des *p*-Methoxy- $\gamma$ -oxychinaldins, die durch Verdunsten der methylalkoholischen Lösung äquivalenter Mengen von freier Base und Natriummethylat dargestellt wurde, erhitzen wir mit 7 g Jodmethyl und etwa 20 ccm Benzol im geschlossenen Rohr drei Stunden lang auf 140—160° Sodann wurde der Röhreninhalt in Wasser gelöst, das Benzol verdunstet und die filtrirte deutlich alkalisch reagirende Flüssigkeit mit Salzsäure versetzt. Hierdurch entstand ein weisser Niederschlag, der aus siedendem Wasser oder Weingeist umkrystallisirt werden konnte. Derselbe war, wie aus dem Folgenden hervorgeht, das Jodmethylat des *p*-Methoxy- $\gamma$ -oxychinaldins.

Digerirt man die heisse wässerige Lösung dieses Additionsproductes einige Zeit mit frisch gefälltem und gut ausgewaschenem Silberoxyd und filtrirt heiss von dem entstandenen Jodsilber ab, so scheiden sich aus dem Filtrat feine weisse, atlasglänzende Nadelchen ab. Dieselben wurden bei 100° getrocknet und analysirt. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 149°.

- 1) 0.181 g Substanz gaben 0.109 g Wasser und 0.4695 g Kohlensäure.
- 2) 0.220 g Substanz gaben 14.5 ccm Stickstoff bei 23° und 755 mm Druck.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>.

	Ber. für C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub>	Gefunden
H	6.40	6.69 pCt.
C	70.93	70.74 »
N	6.90	7.37 »

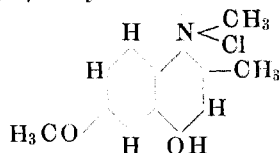
Die bei 100° getrockneten Krystalle lösen sich in siedendem Essigäther, Benzol und Alkohol leicht; von Aether werden sie nur wenig aufgenommen.

In heissem Wasser sind sie in jedem Verhältniss, in kaltem dagegen nur wenig löslich.

Es liegt hier eine mit dem *p*- $\gamma$ -Dimethoxychinaldin isomere Verbindung vor, die wir, da sie zweifelsohne dem früher von uns beschriebenen Methylchinaldon<sup>1)</sup> entspricht, als *p*-Methoxymethylchinaldon bezeichnen. Ueber die Constitution dieses Körpers werden wir uns in einer späteren Abhandlung äussern.

Es sei bemerkt, dass wir dasselbe Präparat aus dem Jodmethylat des *p*-Methoxy- $\gamma$ -oxychinaldins durch Erhitzen desselben mit der berechneten Menge einer Lösung von Natriumbicarbonat darstellen konnten.

*p*-Methoxy- $\gamma$ -oxychinaldinchlormethylat,



scheidet sich beim Erkalten der mit Salzsäure angesäuerten heissen wässrigen Lösung des *p*-Methoxymethylchinaldons aus. Es bildet lange, glänzende weisse Nadeln, die bei 251° schmelzen. Sehr schön krystallisirt diese Verbindung aus Weingeist.

0.2165 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0.1272 g Chlorsilber.

Ber. für $C_{12}H_{14}NO_2Cl$	Gefunden
Cl 14.78	14.50 pCt.

Dieses Chlormethylat kann auch direct aus dem Jodmethylat durch Digeriren mit Chlorsilber erhalten werden. Die wässrige Lösung des Chlormethylates giebt mit Kaliumbichromat, mit Quecksilberchlorid, Zinnchlorür und Platinchlorid schöne krystallinische, in heissem Wasser lösliche Niederschläge. Eisenchlorid ruft eine tiefrothe Färbung hervor.

Das Chloroplatinat bildet gelbe Nadeln und hat die Zusammensetzung  $(C_{12}H_{14}NO_2Cl)_2PtCl_4 + 4aq$ .

0.2370 g exsiccatorrockene Substanz verloren bei 110° 0.020 g Wasser und hinterliessen 0.052 g Platin.

	Berechnet	Gefunden
für $(C_{12}H_{14}NO_2Cl)_2PtCl_4 + 4H_2O$		
H <sub>2</sub> O	8.12	8.44 pCt.
Pt	21.94	21.94 »

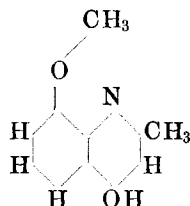
<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 956.

*o*-Methoxy- $\gamma$ -oxychinaldin.

Die Darstellung dieser Base aus dem flüssigen *o*-Methoxyphenylamidocrotonsäureäthylester geschieht genau ebenso wie sie bei dem *p*-Methoxy- $\gamma$ -oxychinaldin beschrieben. Die Ausbeute lässt aber in diesem Falle viel zu wünschen übrig. In dem bei der Condensation gewonnenen Destillate wurde neben Aethylalkohol der Dianisylharnstoff nachgewiesen. Derselbe ist zuerst von Mühlhäuser<sup>1)</sup> durch Einleiten von Kohlenoxychlorid in eine Benzollösung von Anisidin erhalten worden. Mühlhäuser giebt an, dass diese Verbindung bei 174<sup>0</sup> schmilzt; nach unseren Untersuchungen liegt der Schmelzpunkt bei 182<sup>0</sup>.

0.127 g Substanz gaben 0.0655 g Wasser und 0.308 g Kohlensäure.	
Ber. für C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gefunden
C 5.88	5.73 pCt.
H 66.17	66.14 »

Das *o*-Methoxy- $\gamma$ -oxychinaldin,



krystallisirt in seidenglänzenden, langen, verfilzten Nadeln, die im lufttrocknen Zustande ein Molekül Krystallwasser enthalten. Die krystallwasserfreie Verbindung schmilzt bei 229<sup>0</sup>.

0.256 g Substanz verloren 0.022 g Wasser.	
Ber. für C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	Gefunden
H <sub>2</sub> O 8.60	8.69 pCt.

1. 0.102 g bei 110<sup>0</sup> getrockneter Substanz gaben 0.053 g Wasser und 0.261 g Kohlensäure.

2. 0.12959 g gaben 8.75 ccm Stickstoff bei 22 <sup>0</sup> und 756 mm Druck.	
Ber. für C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Gefunden
H 5.82	5.77 pCt.
C 69.84	69.78 »
S 7.41	7.61 »

Das Chloroplatinat wird aus der heissen Lösung des Chlorhydrates in Form glänzender, röthlich gelber Tafeln gefällt. Dieselben schmelzen unter gleichzeitiger Zersetzung bei 239<sup>0</sup>.

0.291 g bei 100 <sup>0</sup> getrockneter Substanz hinterliessen 0.072 $\frac{1}{2}$ Platin.	
Berechnet	Gefunden
für (C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> HCl) <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>	
Pt 24.76	24.74 pCt.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 207, 244.