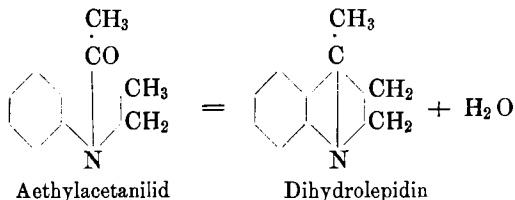


352. **Ame Pictet und R. Bunzl:** Ueber die Einwirkung von Chlorzink auf Aethylacetanilid.

(Eingegangen am 10. Juli.)

Bernthsen und Bender haben gezeigt, dass die Säurederivate des Diphenylamins durch die wasserentziehende Wirkung des Chlorzinks in Derivate des Acridins übergeführt werden. Es schien uns von Interesse, zu untersuchen, ob die Säurederivate des Aethylanilins sich ähnlich verhalten und sich in Chinolinkörper verwandeln lassen. Aus dem Aethylacetanilid würde z. B. unter dem Einflusse des Chlorzinks Lepidin oder Dihydrolepidin entstehen können. Vom theoretischen Standpunkte aus wäre eine derartige Bildung nicht ohne Interesse, da sie die Annahme der Bindung zwischen dem Stickstoff und dem γ -Kohlenstoff des Chinolins in derselben Weise beweisen würde, wie dies für das Acridin der Fall gewesen ist:



Wir haben nun gefunden, dass die Reaction in anderer Weise verläuft und statt Dihydrolepidin oder Lepidin sich Chinaldin bildet.

Aethylacetanilid wurde mit ungefähr dem gleichen Gewicht Chlorzink im Luftbade erhitzt. Das Gemisch schmolz alsbald und bei 220° fand Reaction statt, wobei sich zahlreiche Gasblasen aus der geschmolzenen Masse entwickelten. Die Temperatur des Luftbades wurde so lange auf 250—260° gehalten, bis die Reaction zu Ende war, und dann die braungelbe Schmelze in sehr verdünnte Salzsäure gegossen, wobei eine kleine Menge einer harzigen Substanz ungelöst blieb. Die hellgelbe Flüssigkeit wurde filtrirt, mit überschüssigem Alkali versetzt und die abgeschiedenen öligen, basischen Producte in Aether aufgenommen, getrocknet und der Destillation unterworfen. Dabei stieg das Thermometer langsam von 200° bis auf 270°. Nachdem der Versuch, durch Fractionirung einen einheitlichen Körper zu erhalten, erfolglos geblieben war, wurden die gesammten Fractionen wieder vereinigt, mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade kurze Zeit erwärmt und wieder fractionirt. Jetzt gelang es leicht, zwei Körper zu isoliren, eine tertiäre, bei ungefähr 240° siedende Base, und ein etwas über 300° übergehendes, bald krystalinisch erstarrendes Acetylderivat.

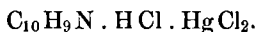
Die tertiäre Base wurde durch Ueberführung in das Platinsalz oder noch besser in das besonders schön krystallisirende Quecksilbersalz gereinigt. Durch Zersetzung dieser, bis zu constantem Schmelzpunkte umkrystallisirten Doppelsalze wurde sie dann als eine farblose, nach Chinolin riechende Flüssigkeit erhalten, die vom ersten bis zum letzten Tropfen bei 246.5° (Thermometer im Dampfe, Barometerstand 724 mm) übergang. Die Analyse der Base und die Eigenschaften ihrer Salze beweisen, dass der Körper Chinaldin ist.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_9N$
C	83.91	83.92 pCt.,
H	6.52	6.30 »

Das Chlorhydrat ist in kaltem Wasser leicht löslich. Durch Zusatz von Platinchlorid fällt das Chlorplatinat als gelber, krystallinischer Niederschlag. Durch Umkrystallisiren aus heisser, verdünnter Salzsäure wird es in Form langer, orangerother Prismen erhalten, welche bei $228-229^{\circ}$ schmelzen, wasserfrei sind und den Platingehalt des Chinaldindoppelsalzes zeigen.

	Gefunden	Ber. für $(C_{10}H_9N \cdot HCl)_2PtCl_4$
Pt	27.90	27.98 pCt.

Quecksilberchlorid ruft in der Lösung des Chlorhydrats einen voluminösen, weissen Niederschlag hervor, welcher sich in der Wärme leicht löst und beim Erkalten in prachtvollen, langen, weissen Nadeln auskrystallisirt. Dieses sehr charakteristische Chlormercurat schmilzt bei 165.5° . Quecksilberbestimmungen führten zur Formel



	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
Hg	44.47	44.43	44.42 pCt.

Das zum Vergleich bereitete Quecksilberdoppelsalz des Chinaldins zeigte genau dieselben Eigenschaften.

Mit Silbernitrat geht die Base eine Verbindung ein, die ölig ausfällt, aber nach kurzer Zeit in Rosetten weisser Nadeln erstarrt.

Das Pikrat bildet kleine, gelbe, in Wasser und kaltem Alkohol wenig lösliche Nadeln vom Schmelzpunkte 191° .

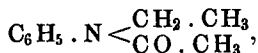
Das Jodmethylat krystallisirt aus Alkohol in langen, citronengelben Nadeln vom Schmelzpunkte 195° .

Das Jodaethylat bildet kurze, gelbe Prismen, welche bei 234° unter Zersetzung schmelzen.

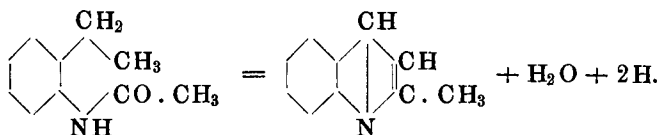
Die zwei letztgenannten Verbindungen sind in kaltem Wasser leicht löslich. Ihre wässrigen Lösungen scheiden bei Zusatz eines Alkalis amorphe gelbe Flocken aus, die sich an der Luft rasch tief

roth färben und sich dann in Alkohol mit einer prachtvollen violett-rothen Farbe lösen ¹⁾).

Diese Eigenschaften charakterisiren unsere Base hinlänglich genug als Chinaldin. Die Bildung desselben aus Aethylacetanilid,



wird sich wohl kaum in anderer Weise erklären lassen, als durch die Annahme einer vorübergehenden Wanderung der Aethylgruppe in das Benzol. Bekanntlich haben Hofmann ²⁾ und Benz ³⁾ nachgewiesen, dass durch Erhitzen von salzsaurem Monoäthylanilin auf 300—330°, resp. eines Gemisches von Anilin, Alkohol und Chlorzink auf 280°, *p*-Amidoäthylbenzol gebildet wird. Eine analoge Umlagerung muss höchst wahrscheinlich auch das Acetylderivat des Äthylanilins unter den Bedingungen unserer Versuche erleiden. Hierbei würde, unserer Ansicht nach, neben der Paraverbindung auch Acetyl-*o*-amidoäthylbenzol entstehen, welches sofort durch innere Condensation unter Abspaltung von Wasser und Wasserstoff das Chinaldin liefert:



Die Abspaltung von zwei Wasserstoffatomen kann nicht befremden, denn sie erfolgt bekanntlich bei zahlreichen ähnlichen Pyridin- und Chinolinsynthesen, namentlich bei der Chinaldinsynthese von Doebner und v. Miller.

Diese Ansicht über den Vorgang der Reaction findet eine Bestätigung darin, dass es uns möglich war, aus dem Gemisch der Basen, welche neben Chinaldin entstehen, *p*-Amidoäthylbenzol zu isoliren, wodurch zweifellos eine Wanderung der Aethylgruppe bewiesen wird. Die Menge desselben war aber viel geringer als diejenige des Chinaldins. Es scheint also, dass die Umlagerung des Aethylacetanilids in der Art stattfindet, dass sich vorzugsweise das Orthoderivat bildet, welches sich weiter in Chinaldin umwandeln kann.

Das krystallisirte Acetylderivat, welches durch Fractionirung vom Chinaldin getrennt worden war, wurde mit concentrirter Salzsäure verseift. Wir constatirten, dass in dem resultirenden Basengemisch, neben einer secundären Base (wahrscheinlich Äthylanilin oder Tetra-

¹⁾ Möller, Ann. Chem. Pharm. **242**, 300.

²⁾ Diese Berichte VII, 527.

³⁾ Diese Berichte XV, 1646.

hydrochinaldin), welche noch nicht untersucht worden ist, auch eine primäre Base vorhanden war. Da wir vermutheten, dass dieselbe *p*-Amidoäthylbenzol sein könnte, welches bei 213—214° siedet und sich besonders durch sein schwerlösliches Sulfat auszeichnet, wurde das Basengemisch fractionirt und die Fraction 210—220°, welche fast die Hälfte des gesammten Destillats ausmachte, mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Es entstand sofort eine weisse, feste Masse, die sich in viel heissem Wasser löste und beim Erkalten in Form glänzender, weisser Blättchen auskrystallisirte. Dieses Sulfat wurde zweimal aus Wasser umkrystallisirt und mit Kalilauge zersetzt. Die abgeschiedene und getrocknete Base destillirte bei 213—215° über und stellte eine farblose, nach Anilin riechende Flüssigkeit dar, welche die Isonitrilreaction zeigte und bei der Analyse folgende Zahlen ergab:

	Gefunden	Ber. für C ₈ H ₁₁ N
C	79.41	79.34 pCt.
H	9.31	9.10 »

Es liegt also unzweifelhaft *p*-Amidoäthylbenzol vor, welches seine Entstehung der Verseifung des durch Umlagerung des Aethylacetanilids gebildeten Acetyl-*p*-amidoäthylbenzols verdankt. Das Vorhandensein der Essigsäure in den bei der Reaction zwischen Aethylacetanilid und Chlorzink entweichenden flüchtigen Producten haben wir übrigens bei einem besonderen Versuche durch die üblichen Reactionen constatirt.

Um unsere Ansicht über die Entstehung des Chinaldins noch besser zu begründen, haben wir das Acetyl-*o*-amidoäthylbenzol direct aus Aethylbenzol nach dem Verfahren von Pauksch¹⁾ dargestellt und mit Chlorzink erhitzt. Die Reaction trat hier viel früher ein, als bei den Versuchen mit Aethylacetanilid, nämlich schon gegen 170°. Das Product wurde in derselben Weise behandelt, wie oben angegeben, und so ein basisches Oel gewonnen, welches den Geruch des Chinaldins besass. Die bisher erhaltene Menge desselben war leider aber zu gering, um die Base genügend charakterisiren zu können. Wir beabsichtigen deshalb, diesen Versuch in grösserem Maassstabe zu wiederholen. Gleichzeitig werden wir auch unsere Untersuchung auf andere Anilinderivate, wie Aethylbenzanilid und Methylacetanilid, ausdehnen.

Genf, Universitätslaboratorium.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 767. 2800.