

das aus Alkohol in Schuppen krystallisirt und bei 114° schmilzt. Die Stickstoffbestimmung ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{14}N_2O_2$
N	11.43	11.02 pCt.

Ammoniakalische Silberlösung reducirt er nicht, mit Fuchsin-schwefeliger Säurelösung erhält man keine Färbung.

Bologna. Laboratorio di chimica generale dell' Università.
Juli 1891.

483. M. Conrad und L. Limpach: Synthese von Chinolin-derivaten mittelst Acetessigester.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der kgl. Forstlehranstalt Aschaffenburg.]
(Eingegangen am 7. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer früheren Mittheilung¹⁾ haben wir durch eine Reihe von Thatsachen dargethan, dass alle diejenigen Alkylphenylamidocroton-säureester, bei denen die Orthostellung nicht bereits durch eine Alkylgruppe besetzt ist, durch rasches Erhitzen auf $230 - 260^{\circ}$ in Homologe des γ -Oxychinaldins übergeführt werden. Als Ergänzung hierzu beschreiben wir im Folgenden noch einige Versuche, die insofern eine Verallgemeinerung dieser Reaction zeigen, als man hierdurch zu β -alkyl-substituirten γ -Oxychinaldinen gelangen kann.

β -Methyl- γ -oxychinaldin.

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung des β -Methyl- γ -oxychinaldins diene uns der Phenylamidomethylcrotonsäuremethylester. Derselbe entsteht unter Abscheidung von Wasser, wenn man ein Gemisch äquivalenter Mengen von Methylacetessigsäuremethylester und Anilin einige Tage stehen lässt. Er kann aber auch in sehr bequemer Weise aus Phenylamidocrotonsäuremethylester gewonnen werden. Mit etwas Benzol vermischt löst nämlich dieser ebenso wie Amidoacetessigester²⁾ drahtförmiges Natrium unter lebhafter Wasserstoffentwicklung auf, und es gelingt leicht, einem Molekül des Esters ein Atom des Metalles zu incorporiren.

Bringt man hierzu Jodmethyl, so tritt sofort unter Bildung von Jodnatrium eine heftige Reaction ein, die sich nach kurzem Erwärmen

¹⁾ Diese Berichte XXI, 523, 1655.

²⁾ Diese Berichte XX, 3054.

des Gemenges auf dem Wasserbade vollendet. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich dann eine ölförmige Schicht ab, die nach dem Verdunsten des Benzols zur Condensation verwendet werden kann.

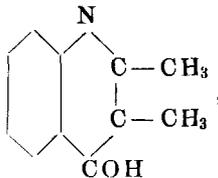
Beim raschen Erhitzen des auf die eine oder die andere Weise dargestellten Phenylamidomethylcrotonsäureesters auf 240° tritt ein lebhaftes Sieden ein. Wenn schliesslich die Temperatur auf 260° gestiegen ist, entfernt man die Flamme, worauf der ganze Retorteninhalt krystallinisch erstarrt. Derselbe löst sich sehr leicht in heisser, verdünnter Salzsäure. Macht man die vorher noch mit Thierkohle behandelte Lösung mit Ammoniak oder Soda schwach alkalisch, so scheidet sich das β -Methyl- γ -oxychinaldin als eine weisse, krystallinische Masse aus. Im Durchschnitt wurden aus 30 g Ester 10 g reine Base erhalten. Sie ist selbst in siedendem Wasser ziemlich schwer löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten in glänzenden Prismen, die im lufttrockenen Zustande ein Molekül Wasser enthalten.

0.163 g Substanz verloren bei 100° 0.0148 g Wasser.

	Berechnet für $C_{11}H_{11}NO + H_2O$	Gefunden
H_2O	9.42	9.03 pCt.
I.	0.1007 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0.0584 g Wasser und 0.2820 g Kohlensäure.	
II.	0.1195 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0.070 g Wasser und 0.334 g Kohlensäure.	
III.	0.1495 g bei 100° getrockneter Substanz gaben bei 25° und 764 mm Druck 11 cem Stickstoff.	

	Ber. für $C_{11}H_{11}NO$	Gefunden		
		I.	II.	III.
H	6.36	6.44	6.51	— pCt.
C	76.30	75.90	76.23	— „
N	8.09	—	—	8.33 „

Das β -Methyl- γ -oxychinaldin,



schmilzt erst bei einer über 305° liegenden Temperatur, dagegen sublimirt es schon bei 300°. Die Krystalle schmecken nicht bitter. Sie sind selbst in siedendem Weingeist nur wenig löslich.

β -Methyl- γ -oxychinaldinchlorhydrat.

Wie schon erwähnt, ist die Base leicht löslich in überschüssiger verdünnter Salzsäure. Das entstandene Chlorhydrat scheidet sich erst nach Verlauf einiger Stunden aus und verhält sich in dieser Beziehung

wie das γ -Oxychinaldinchlorhydrat, das auch sehr leicht übersättigte Lösungen liefert.

0.2672 g exsiccatorrockene Substanz gaben 0.1672 g Chlorsilber.

Berechnet		Gefunden
für $C_{11}H_{11}NO \cdot HCl + H_2O$		
Cl	15.55	15.45 pCt.

Das Chloroplatinat, $(C_{11}H_{11}NOHCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, kristallisiert in orangegelben, langen Nadeln.

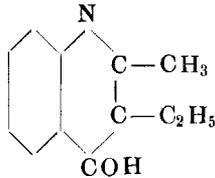
0.3393 g exsiccatorrockenes Salz verloren bei 100° 0.0154 g Wasser und hinterliessen beim Glühen 0.0832 g Platin.

Berechnet		Gefunden
für $(C_{11}H_{11}NOHCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$		
H_2O	4.55	4.54 pCt.
Pt	24.64	24.52 »

β -Aethyl- γ -oxychinaldin.

Zur Darstellung des β -Aethyl- γ -oxychinaldins diente uns der Phenylamidoäthylcrotonsäuremethylester. Man verfährt genau so wie bei der Gewinnung des β -Methyl- γ -oxychinaldins. Das reine Präparat schmilzt bei 290° . Es ist in siedendem Wasser und Weingeist nur wenig löslich.

Die analytischen Resultate stimmen zur Formel:



I. 0.121 g bei 100° getrocknete Substanz gaben 0.0745 g Wasser und 0.342 g Kohlensäure.

II. 0.1905 g bei 100° getrocknete Substanz gaben bei 16° und 761 mm Druck 12.6 cem Stickstoff.

Ber. für $C_{13}H_{13}NO$		Gefunden
H	6.95	6.84 pCt.
C	77.00	77.01 »
N	7.48	7.72 »