

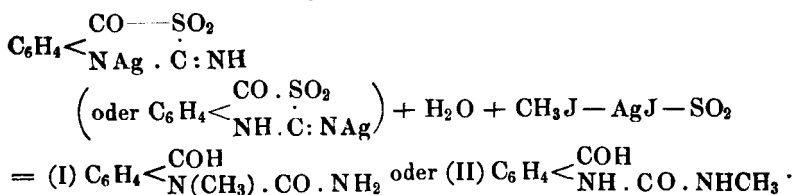
Krystallen, erwies sich als schwefelfrei und, bei 100° getrocknet, nach der Formel  $C_9H_{10}N_2O_2$  zusammengesetzt:

Analyse: Ber. für  $C_9H_{10}N_2O_2$ .

Procente: C 60.7, H 5.6, N 15.7.

Gef. » » 60.6, » 5.8, » 15.7.

Demnach ist die Methylierung wie folgt verlaufen:



*o*-Benzaldehydomethylharnstoff.

Die Formel I. erscheint weniger wahrscheinlich als die zweite, weil man erwarten kann, dass die Amidogruppe mit der Formylgruppe unter Wasseraustritt sich zum Chinazonring schliessen würde in ähnlicher Weise, wie dies weiter oben bei dem Versuch zur Darstellung des *o*-Benzaldehydoharnstoffs beobachtet worden ist.

Den *o*-Benzaldehydomethylharnstoff aus *o*-Amidobenzaldehyd und Methylharnstoff durch Erwärmen (130—150°) zu erhalten, ist uns bisher nicht geglückt.

### 213. W. Koenigs und Franz Meimberg: Ueber einige Derivate des $\gamma$ -Phenylchinaldins und $\gamma$ -Phenylchinolins.

[Mittheilung aus dem chem. Lab. d. kgl. Akad. der Wissenschaften zu München.]  
(Eingegangen am 2. Mai.)

Die Erkenntniss der nahen Beziehungen zwischen den Chinaalkaloiden und dem  $\gamma$ -Phenylchinolin liess eine eingehendere Untersuchung dieser Base, sowie des leichter zugänglichen  $\gamma$ -Phenylchinaldins sowohl in chemischer wie auch in physiologischer Hinsicht wünschenswerth erscheinen. Die pharmakologische Prüfung hat Hr. Prof. H. Tappeiner mit liebenswürdigster Bereitwilligkeit übernommen. Wir erlauben uns im Folgenden die früheren Angaben über Salze und chemisches Verhalten der beiden Basen zu vervollständigen und namentlich die Tetrahydroderivate kurz zu charakterisiren.

Das  $\gamma$ -Phenylchinaldin stellten wir nach der schönen synthetischen Methode von C. Beyer und Claisen<sup>1)</sup> dar, indem wir das Anilid

<sup>1)</sup> Beyer und Claisen, diese Berichte 20, 2179; Beyer, diese Berichte 20, 1770.

des Benzoylacetons mit sechs Theilen reiner Schwefelsäure im Wasserbad erhitzten. Die Ausbeute betrug 50 pCt. vom Benzoylacetone. Durch Oxydation des Phtalons dieser Base mittels essigsaurer Chromsäurelösung wurde dann die  $\gamma$ -Phenylchinaldinsäure und aus dieser durch Erhitzen unter Abspaltung von Kohlensäure, wie schon früher<sup>1)</sup> beschrieben, das  $\gamma$ -Phenylchinolin gewonnen in einer Ausbeute von etwa 40 pCt. des angewandten Chinaldins.

#### Salze des $\gamma$ -Phenylchinaldins.

Das salzsaure Salz krystallisirt aus Alkohol in seidenglänzenden, langen Nadeln, Schmp. 218—220°, leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol. Das schon früher beschriebene, in Wasser ziemlich schwer lösliche Sulfat schmilzt bei 236°, das Pikrat krystallisirt aus Alkohol in schönen gelben flachen Nadeln, Schmp. 205—206°. Das Hydrochlorat bildet mit Quecksilberchlorid ein aus heisser verdünnter Salzsäure in langen Nadeln krystallisirendes Doppelsalz vom Schmp. 202°, mit Chlorcadmium derbe, wasserhelle Nadeln, Schmp. 208—210°, mit Chlorzink seidenglänzende, feine Nadeln, Schmp. 197°.

Das Jodmethylat, durch Erwärmen der Base mit überschüssigem Jodmethyl unter Rückfluss dargestellt, krystallisirt aus Alkohol oder aus heissem Wasser in breiten gelben Nadeln vom Schmp. 205° (unter Zersetzung). Die bei 100° getrocknete Substanz enthielt 35.40 pCt. J (ber. für  $C_{17}H_{16}NJ$  35.18 pCt. J). Das durch frisch gefälltes Chlorsilber dargestellte Chlormethylat schied, in heisser Lösung mit Platinchlorid versetzt, beim Erkalten hellröthliche flimmernde Blättchen des Salzes ( $C_{17}H_{16}NCl_2PtCl_4$ ) ab, welches kein Krystallwasser enthielt, bei 245° unter Zersetzung schmolz und beim Glühen 21.98 pCt. Pt hinterliess (ber. für  $C_{34}H_{32}N_2Cl_2PtCl_4$  22.18 pCt. Pt).

#### Salze des $\gamma$ -Phenylchinolins und das $\gamma$ -Phenylmethylchinolon.

Sulfat leicht löslich, krystallisirt aus Wasser in perlmutterglänzenden Täfelchen, Schmp. 195—196°. Pikrat gelbe feine Nadeln, Schmp. 224°. Salzsaures Salz leicht löslich in Wasser und in Alkohol, fällt aus alkoholischer Lösung durch Aether in schönen strahligen Nadeln, Schmp. 96—97°, giebt mit Chlorzink lange weisse Nadeln vom Schmp. 115—120° (aus heisser verdünnter Salzsäure), mit Chlorcadmium ästelig verzweigte Nadeln, Schmp. 120—122°, mit Quecksilberchlorid lange farblose Nadeln, Schmp. 197—199°.

Das Jodmethylat krystallisirt aus Alkohol, sowie aus heissem Wasser in derben, langen gelben Nadeln, Schmp. 222° (unter Zersetzung), es enthielt, bei 100° getrocknet, 36.53 pCt. J (ber. für  $C_{16}H_{14}NJ$  36.6 pCt. J).

<sup>1)</sup> Koenigs und Nef, diese Berichte 19, 2428.

Das aus dem Chlormethylat dargestellte Platinsalz, fleischfarbene flimmernde Blättchen ohne Krystallwasser, schmilzt unter Zersetzung bei 253°.

Analyse: Ber. für  $C_{22}H_{28}N_2PtCl_6$ .

Procente: Pt 22.90.

Gef. » » 22.84.

Das Chlormethylat des  $\gamma$ -Phenylchinolins lässt sich genau in derselben Weise in ein gut charakterisirtes »Chinolon« überführen, wie dies Decker<sup>1)</sup> bei einer ganzen Reihe von Halogenalkylaten von Chinolin- und Pyridinbasen durchgeführt hat. Dagegen gelang diese Reaction bei dem Chlormethylat des  $\gamma$ -Phenylchinaldins ebensowenig wie bei dem des Phenylacridins, wie dies nach den Versuchen und der Interpretation von Decker ja auch vorauszusehen war.

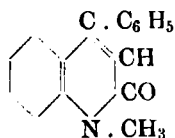
Zur Darstellung des Chinolons wurde das  $\gamma$ -Phenylchinolinjodmethylat in stark verdünnter Salzsäure gelöst, mittels frisch gefällten Chlorsilbers in das Chlormethylat übergeführt und die Lösung dieses letztern in eine alkalische, auf 0° abgekühlte Lösung von rothem Blutlaugensalz einfließen gelassen. Es schied sich ein schmutzig gelbes harziges Oel aus, welches sich rasch in hellere Flocken verwandelte. Das Product wurde in Aether aufgenommen, in welchen es schwer hineingeht. Beim Verdunsten des Aethers scheiden sich prachtvolle, wasserhelle, sargartig ausgebildete Krystalle des Chinolons vom Schmp. 143—144° aus, welche der von Hrn. Dr. Frey ausgeführten Messung zufolge dem rhombischen Systeme angehören. Zur Analyse wurde die Substanz im Vacuum getrocknet.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{13}NO$ .

Procente: C 81.70, H 5.53.

Gef. » » 81.66, » 5.57.

Das  $\gamma$ -Phenylmethylchinolon besitzt nur mehr sehr schwach basische Eigenschaften, löst sich kaum in Wasser, schwer in Aether, leicht in Alkohol. Da es in Bildungsweise und Verhalten völlig analog ist dem gewöhnlichen Methylchinolon (dem Methylactamäther des Carbostryls), so darf man für dasselbe die Formel annehmen:



Von Chamäleonlösung wird das Chinolon — wohl in Folge seiner Schwerlöslichkeit — nur schwer angegriffen. Die Bildung von Benzoesäure liess sich hierbei ebensowenig nachweisen wie bei der Oxydation mit unterbromigsaurem Natrium oder mittels verdünnter Salpetersäure.

<sup>1)</sup> Decker, Journ. f. prakt. Chem. (N. F.) 45, 161; 47, 28 u. 222.

Wir versuchten ein glattes Verfahren ausfindig zu machen, durch welches sich die ausserhalb des Chinolinrestes befindliche Phenylgruppe des  $\gamma$ -Phenylchinolins in Form von Benzoësäure absprenge liesse. Durch Uebertragung dieser Reaction auf den Aethyläther des Apocinchens durfte man vielleicht hoffen, die relative Stellung der Seitenketten im Phenolrest des Apocinchens definitiv zu ermitteln. Nachdem dahin zielende Versuche beim  $\gamma$ -Phenyl-Methylchinolon gescheitert waren, versuchten wir mit mehr Glück die Oxydation<sup>1)</sup> des  $\gamma$ -Phenylchinolin - Methylsulfats mittels schwefelsaurer Chamäleonlösung.

Das Jodmethylat des Phenylchinolins wurde in heissem Wasser gelöst, nach dem Erkalten mit überschüssigem Silbercarbonat geschüttelt, das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und dazu wurde unter Erwärmen auf dem Wasserbad so lange eine mit verdünnter Schwefelsäure versetzte Permanganatlösung hinzugegeben, bis keine Entfärbung mehr erfolgte. Aus den Oxydationsproducten liessen sich etwa 12 pCt. des angewandten Jodmethylats an Benzoësäure isoliren, was einer Ausbeute von ca. 34 pCt. der theoretisch berechneten entspricht. Jedenfalls ist diese Methode immerhin noch vortheilhafter als die Oxydation des unten genauer beschriebenen Phenyl-Tetrahydrochinolins mittels schwefelsaurer Chamäleonlösung, welche nur ca. 14 pCt. der theoretisch geforderten Menge von Benzoësäure ergab.

Es sei noch erwähnt, dass das Jodmethylat des sogen.  $\alpha$ -Nitrophenylchinolins von Koenigs und Nef, in ähnlicher Weise oxydirt, *p*-Nitrobenzoësäure lieferte.

#### Sulfurirung des $\gamma$ -Phenylchinolins.

Dieselbe erfolgt bei mehrstündigem Stehen einer Lösung der Base in der achtfachen Menge rauchender Schwefelsäure, die 8—10 pCt. Anhydrid enthält. Auch in diesem Fall findet die Substitution, ähnlich wie bei der von Koenigs und Nef<sup>2)</sup> durchgeführten Nitrirung im  $\gamma$ -Phenylrest statt. Es scheinen sich hauptsächlich zwei isomere Monosulfosäuren zu bilden, deren Barytsalze gut krystallisiren. Beim Verschmelzen der Kaliumsalze mit Aetzkali konnte die Bildung des sogen.  $\alpha$ -Phenolchinolins mit Sicherheit constatirt werden. Gleichzeitig schien sich auch die  $\beta$ -Verbindung gebildet zu haben, die indessen nicht in völlig reinem Zustand isolirt wurde. Das gesuchte  $\gamma$ -Phenolchinolin, welches Koenigs durch Abbau des Cinchonins erhielt, war nicht oder höchstens spurenweise entstanden. Wie die HHrn. Dr. Besthorn<sup>3)</sup>, Jaeglé und Banzhaf nachgewiesen haben, befindet sich im sogen.  $\alpha$ -Phenol- $\gamma$ -Chinolin das Hydroxyl in der Para-, im

<sup>1)</sup> Ueber die Oxydation der Halogenalkylate der Chinolinbasen mittels Permanganat vergl. namentlich Claus, diese Berichte 16, 1283 etc.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 20, 622.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 27, 907 u. 3035.

$\beta$ -Isomeren in der Meta- und in der  $\gamma$ -Verbindung in der Ortho-Stellung zur Bindestelle der Phenyl-Gruppe mit dem Chinolinrest. Da nach unserem vorläufigen Versuch die Sulfurirung ebensowenig Ausbeute an der gesuchten  $\gamma$ -Verbindung versprach wie die Nitrierung und da ferner durch die obengenannten Chemiker die Frage nach der Constitution des  $\gamma$ -Phenolchinolins einwurfsfrei bestimmt war, so haben wir die Sulfurirung des  $\gamma$ -Phenylchinolins nicht weiter verfolgt.

$\gamma$ -Phenyl-Tetrahydrochinolin,  $C_6H_5 \cdot C_9H_{10}N$ .

10 g  $\gamma$ -Phenylchinolin werden mit 20 g Zinn, 280 g concentrirter Salzsäure, 120 g Alkohol und 120 g Wasser unter Rückfluss erwärmt, bis fast alles Zinn in Lösung gegangen ist. Nach dem Verjagen des Alkohols und der überschüssigen Salzsäure scheiden sich die Zinndoppelsalze der Basen in schönen sternförmig gruppirten Nadeln aus. Dieselben werden in heissem Alkohol gelöst, in überschüssige Natronlauge eingegossen und die ausgeschiedenen Basen in Aether aufgenommen. Das Basengemisch wird nach Abdestilliren des Aethers in absolutem Alkohol gelöst und mit reiner conc. Schwefelsäure versetzt. Durch zweimaliges Umkrystallisiren des ausgeschiedenen Sulfats der hydrirten Base aus Alkohol oder aus verdünnter Schwefelsäure gelingt es leicht, dasselbe rein weiss und frei von dem Sulfat des unangegriffenen Phenylchinolins zu erhalten. Weniger zweckmässig ist die Trennung der beiden Basen durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid, wobei natürlich nur die hydrirte Base acetylirt wird.

Das  $\gamma$ -Phenyl-Tetrahydrochinolin krystallisirt aus 50 procentigem Alkohol in weissen glänzenden Blättchen vom Schmp.  $74^{\circ}$ . Zur Analyse wurde es im Vacuum-Exsiccator getrocknet.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{15}N$ .

Procente: C 86.12, H 7.18.

Gef. » » 86.22, » 7.24.

Das salzsaure Salz, lange weisse Nadeln, Schmp.  $193-194^{\circ}$ , leicht löslich in heissem Alkohol und heisser verdünnter Salzsäure, schwer in Wasser, sublimirt schon gegen  $140^{\circ}$  in prachtvollen Nadeln, krystallisirt mit 1 Mol. Wasser, das sich nicht durch Gewichtsverlust bestimmen liess. Es enthielt 13.34 pCt. Cl, während sich für  $C_{15}H_{15}N, HCl + H_2O$  13.46 pCt. berechnen.

Sulfat, weisse Nadeln Schmp.  $158^{\circ}$ , schwer löslich in Wasser und in Alkohol in der Kälte.

Das Platindoppelsalz krystallisirt aus verdünnter Salzsäure in gelblich-röthlichen Blättchen, die bei  $215^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzen; die bei  $100^{\circ}$  getrocknete Substanz hinterliess 23.23 pCt. Pt (ber. für  $(C_{15}H_{15}N, HCl)_2PtCl_4$  23.49 pCt. Pt).

Das Chlorzinkdoppelsalz bildet weisse Tafeln, das Quecksilberchloridsalz lange spiessige Nadeln. Das Pikrat krystallisirt aus

Alkohol in schönen gelben Tafeln Schmp. 183°. Das Tartrat ist in Wasser leicht löslich.

Das  $\gamma$ -Phenyl-Tetrahydrochinolin zeigt mit Eisenchlorid, Kaliumbichromat und Schwefelsäure, Diazobenzolsulfosäure dieselben Farbreactionen wie das Tetrahydrochinolin.

Bei Oxydation mit schwefelsaurer Permanganat-Lösung giebt die Base etwa ein Siebentel der theoretischen Ausbeute an Benzoësäure.

Die Acetylverbindung der Tetrahydrobase krystallisirt aus Alkohol in weissen Blättchen Schmp. 120°

Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{17}NO$ .

Procente: C 81.27, H 6.77.

Gef. » » 81.49, » 6.38.

Durch längeres Kochen mit alkoholischem Kali wird dieselbe verseift.

Die nach Schotten-Baum's Verfahren dargestellte Benzoylverbindung krystallisirt aus Aether in weissen Nadeln Schmp. 147°.

Lässt man  $\gamma$ -Phenyltetrahydrochinolin mit überschüssigem Jodmethyl bei gewöhnlicher Temperatur über Nacht stehen, so scheidet sich ein gelber Krystallbrei aus, der hauptsächlich aus dem Jodhydrat der Monomethylbase besteht und nur sehr wenig des durch weitere Methylierung entstandenen Dimethylammoniumjodids enthält. Die Trennung der Monomethylverbindung von unangegriffener Base gelingt leicht durch Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge, wodurch die secundäre Base in das kaum mehr basische Benzoylderivat übergeführt wird, während die tertiäre Monomethylverbindung nicht angegriffen wird. Diese letztere hinterbleibt beim Verdunsten des ätherischen Extracts als Oel. Das Pikrat krystallisirt aus Alkohol in gelben kleinen Nadeln, es schmilzt unscharf bei 222—224°.

Analyse: Ber. für  $C_{22}H_{20}N_4O_7$ .

Procente: C 58.4, H 4.42.

Gef. » » 58.67, » 4.62.

Das Nitrosamin des  $\gamma$ -Phenyltetrahydrochinolins,  $C_6H_5 \cdot C_9H_9N \cdot NO$ , scheidet sich auf Zusatz von etwas mehr als der berechneten Menge Natriumnitrit zur Lösung des Sulfats als gelbes Oel ab. Es krystallisirt aus Alkohol oder Ligoïn in gelben, flachen Nadeln, Schmp. 72°. In Wasser und in verdünnten Säuren kaum löslich, zeigt es die Liebermann'sche Reaction.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{14}N_2O$ .

Procente: N 11.76.

Gef. » » 11.86.

Dieses Nitrosamin vermag dieselbe Reihenfolge von Metamorphosen zu erleiden, wie sie O. Fischer<sup>1)</sup>, Hepp und Ziegler bei dem Nitrosamin des Tetrahydrochinolins durchgeführt haben.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 1251; 21, 862.

Eine Lösung von 2 g Nitrosamin in 2 g Eisessig wird allmählich bei 30° mit 2 ccm alkoholischer Salzsäure versetzt. Die gelbe Farbe schlägt in Dunkelrothbraun um, und nach einiger Zeit krystallisirt das Salz des durch Umlagerung entstandenen  $\gamma$ -Phenyl-*p*-nitrosotetrahydrochinolins aus. Die durch Ammoniak in Freiheit gesetzte Base krystallisirt aus viel Aether in kleinen, grünen Blättchen, die bei 199.5° unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{14}N_2O$ .

Procente: C 75.63, H 5.88.

Gef. » » 75.98, » 5.87.

Das salzsaure und schwefelsaure Salz dieses  $\gamma$ -Phenyl-*p*-nitrosotetrahydrochinolins bilden gelbrothe Nadeln, leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

Zur Umwandlung des  $\gamma$ -Phenyl-*p*-nitrosotetrahydrochinolins in  $\gamma$ -Phenyl-*p*-amidochinolin kocht man 2 g der ersten Verbindung mit 30 ccm 10proc. Salzsäure mehrere Stunden unter Rückfluss. Die durch Ammoniak als weissgrauer Niederschlag gefällte Base wird zur Reinigung in absolutem Alkohol gelöst mit reiner Schwefelsäure versetzt, worauf sich das schwer lösliche Sulfat der durch eine Art innerer Oxydation gebildeten *p*-Amidoverbindung in gelben Nadeln ausscheidet. Die Base wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Benzol oder besser aus Chloroform gereinigt. Schwach gelbgefärbte flache Nadeln, Schmp. 205°.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{12}N_2$ .

Procente: C 81.81, H 5.45.

Gef. » » 81.60, » 5.35.

Die Ausbeute ist keineswegs quantitativ, da viel harzige Producte auftreten.

Das  $\gamma$ -Phenyl-*p*-amidochinolin zeigt in ätherischer Lösung intensiv blaue, in Alkohol eine mehr blaugrüne Fluorescenz. Das Pikrat, dunkelgelbe Nadeln vom Schmp. 233—234°, schwer löslich in Wasser und in Alkohol.

Das Platindoppelsalz krystallisirt in orangegelben Nadelchen mit einem Molekül Wasser aus heisser starker Salzsäure; es schmilzt noch nicht bei 260°. Das Salz verlor beim Erhitzen auf 120° 3.26 pCt. (ber. für 1 Mol. Wasser 2.78 pCt.) und hinterliess dann beim Glühen 30.71 pCt. (von der bei 120° getrockneten Verbindung) ber. für  $C_{15}H_{12}N_2$ ,  $H_2PtCl_6$  30.84 pCt. Pt.

$\gamma$ -Phenyltetrahydrochinaldin,  $C_6H_5(CH_3)C_9H_9N$ .

Die Darstellung erfolgt in derselben Weise wie die des niederen Homologen. Die nach Verjagen des Alkohols und der Salzsäure in Nadeln ausgeschiedenen Zinndoppelsalze der hydrirten und der ursprünglichen nicht hydrirten Base lassen sich grösstentheils schon

durch Behandlung mit Alkohol trennen, welcher das Tetrahydro Salz leicht aufnimmt. Durch Eingiessen dieser alkoholischen Lösung in überschüssige Natronlauge, Ausäthern, Ueberführen in das salzsaure Salz und Umkrystallisiren des letzteren aus Alkohol wird die Tetrahydroverbindung rein erhalten. Das freie  $\gamma$ -Phenyltetrahydrochinaldin krystallisirt aus Alkohol in grossen, schwach gelb gefärbten Tafeln vom Schmp. 66 — 67°. Die bei 110° getrocknete Base wurde analysirt.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{17}N$ .

Procente: C 86.10, H 7.59.

Gef. » » 85.44, » 7.67.

Das salzsaure Salz krystallisirt aus Alkohol, in dem es schwerer löslich ist, als das entsprechende Salz der nicht hydrirten Base, in derben, schwach graugelb gefärbten Nadeln vom Schmp. 221°. Die charakteristischen Farbenreactionen der Tetrahydrochinoline finden sich auch bei dieser Base wieder.

Das Nitrosamin,  $C_6H_5(CH_3)C_9H_8N.NO$ , krystallisirt aus Alkohol in schwach gelb gefärbten kleinen Nadeln vom Schmp. 97—98° und zeigt die Liebermann'sche Reaction.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{16}N_2O$ .

Procente: C 76.19, H 6.35.

Gef. » » 75.98, » 6.44.

In der Absicht, das dem Apocbinen zu Grunde liegende  $\gamma$ -Phenyl-*p*-oxychinolin,  $C_6H_5.C_9H_5(OH)N$ , darzustellen, wurde zunächst das *p*-Anisidid des Benzoylaceton,  $C_6H_5.CO.CH_2.C(:NC_6H_4OCH_3).CH_3$ , bereitet durch 3—4stündiges Erhitzen von 10 g Benzoylaceton mit 8 g *p*-Anisidin auf 150°. Durch Umkrystallisiren aus 80 proc. Alkohol wurde das *p*-Anisidid in schönen gelben Nadeln vom Schmp. 107—108° erhalten.

Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{17}NO_2$ .

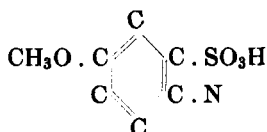
Procente: C 76.40, H 6.36.

Gef. » » 76.26, » 6.35.

Im Aussehen und Verhalten sehr ähnlich dem Benzoylacetonanilid, wird die Verbindung durch Kochen mit verdünnten Säuren leicht in ihre Componenten gespalten. Dieselbe Zersetzung tritt auch ein beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure und scheint dabei eine Sulfosäure des *p*-Anisidins gebildet zu werden. Die Ringschliessung wollte trotz mannichfach abgeänderter Bedingungen in diesem Falle nicht gelingen. Vermuthlich ist der Grund für dieses auffallende Verhalten darin zu suchen, dass beim Erwärmen mit Schwefelsäure eine Sulfogruppe in den Anisidinrest eintritt und zwar an dasjenige Kohlenstoffatom, welches mit dem den Stickstoff tragenden Kohlenstoffatom benachbart und durch doppelte Bindung verknüpft ist. Nach



den interessanten Gesetzmässigkeiten, welche Marckwald<sup>1)</sup> über die Ringschliessung bei den Synthesen von Chinolinderivaten nach den Methoden von Skraup, sowie von Doebner und v. Miller beobachtet hat, würde sich dann erklären, dass eine derartige Sulfosäure, die den Atomcomplex



enthält, nicht mehr zur Schliessung eines Pyridinringes befähigt ist.

Wie aus der folgenden Mittheilung hervorgeht, ist es Hrn. Dr. Jaeglé gelungen, das gewünschte  $\gamma$ -Phenyl-*p*-methoxychinaldin auf einem anderen Wege darzustellen.

**214. W. Koenigs und Georg Jaeglé: Ueber  $\gamma$ -Phenyl-*p*-Methoxy-Chinaldin und eine neue Bildungsweise der  $\gamma$ -Phenyl-chinaldinsäure.**

[Aus dem chem. Laborat. der k. Akademie der Wissenschaften zu München.]  
(Eingegangen am 2. Mai.)

Das dem Chinin nahestehende Apochinin habe ich als ein Derivat des  $\gamma$ -Phenyl-*p*-Oxychinolins,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_9\text{H}_6(\text{OH})\text{N}$ , erkannt. Vergebens versuchten Hr. Meimberg und ich das *p*-Anisidid des Benzoylacetons in  $\gamma$ -Phenyl-*p*-Methoxychinaldin überzuführen, welches dann zur Gewinnung des  $\gamma$ -Phenyl-*p*-Oxychinolins dienen sollte. Die Darstellung der letztgenannten Verbindung aus dem  $\gamma$ -Phenyl-*p*-Amidochinolin<sup>2)</sup> liess sich wegen der schlechten Ausbeute, in welcher diese Verbindung aus dem  $\gamma$ -Phenyl-*p*-Nitrosotetrahydrochinolin entsteht, nicht durchführen.

Die Synthese des  $\gamma$ -Phenyl-*p*-Methoxychinaldins gelang schliesslich nach der älteren Methode zur Darstellung des  $\gamma$ -Phenylchinaldins, welche C. Beyer<sup>3)</sup> angegeben hat.

In eine Mischung von 50 g Acetophenon und 29 g Paraldehyd wird unter Kühlen mit kaltem Wasser gasförmige Salzsäure eingeleitet. Man lässt das Gemisch bei gewöhnlicher Temperatur zwei Tage stehen und leitet dann in das dunkel und zähflüssig gewordene Product unter Kühlen nochmals Salzsäure-Gas ein. Hierauf lässt man die Flüssigkeit langsam einfließen in eine Mischung von 56 g *p*-Anisidin,

<sup>1)</sup> Marckwald, Ann. d. Chem. 274, 331 und 279, 1.

<sup>2)</sup> vergl. die vorhergehende Mittheilung.

<sup>3)</sup> Journ. f. prakt. Chemie (N. F.) 33, 420.