

## Mitteilungen.

### 401. Adolf Kaufmann, Heinrich Peyer und Max Kunkler: Über 4-Chinolyl-Ketone.

(Eingegangen am 4. Oktober 1912.)

Die vielen, bis jetzt unternommenen Versuche auf synthetischem Wege zu Körpern zu gelangen, die wenigstens teilweise eine dem Chinin analoge Struktur besitzen, sind vorläufig über die ersten Erfolge kaum herausgekommen. Sieht man von den letzten prachtvollen und theoretisch so interessanten Arbeiten A. Wohls über den künstlichen Aufbau der Cincholoiponsäure ab, so bleiben allein die Skraup'schen Synthesen des *p*-Methoxy-chinolins und einiger nahestehender Derivate übrig, die vor 30 Jahren zu den größten Hoffnungen auf ein rasches Erreichen des Zieles berechtigten. Man weiß jedoch, daß keines der zahlreichen Chinolinderivate, obwohl meist kräftige Antipyretica, die wichtigste spezifische Eigenschaft des Chinins, die Wirkung gegen Malaria, aufweist. Diese Mißerfolge mit den Chinolinabkömmlingen haben zu der Ansicht geführt, nach welcher der sogenannte zweite Teil der China-Alkaloide — der Chinuclidin-Rest — als eigentlicher Träger der wirksamen Gruppen zu betrachten ist<sup>1)</sup>. Inwieweit diese Meinung berechtigt ist, wird wohl die Zukunft mit der Untersuchung der betreffenden Körper zeigen müssen. Bis jetzt aber haben die wenigen mit dem Merochinen und nahestehenden Produkten ausgeführten Versuche eher ergeben, daß diesen chemischen Individuen überhaupt keine besonders spezifische physiologische Wirkung eigen ist.

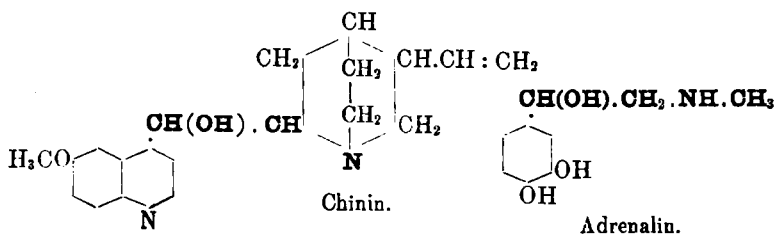
Diese Tatsache ist immerhin recht auffallend. Übersieht man die bisher zum Zwecke eines Chinin-Ersatzes synthetisierten Körper, so fällt sofort auf, daß keiner derselben auch nur teilweise die Kette enthält, die den Chinolin- mit dem Piperidin-Ring in den China-Alkaloiden bindet. Und gerade dort findet sich das offenbar doch recht bedeutungsvolle, an asymmetrischem Kohlenstoff sitzende Alkohol-Hydroxyl, mit dessen Verschwinden die physiologischen Eigenschaften des Chinins wesentlich modifiziert werden. Wir erinnern nur an die bedeutend verstärkte Giftigkeit der Toxine und der Desoxyverbindungen.

Es mag ferner auch nahe liegen, die Seitenkette des Chinins derjenigen an die Seite zu stellen, die in anderen Ringsystemen

---

<sup>1)</sup> Siehe J. Fränkel, Arzneimittel-Synthese, 3. Aufl., S. 249.

ebenfalls hervorragende physiologische Eigenschaften auszulösen imstande ist, so z. B. der des Adrenalins:



Diese Überlegungen haben uns dazu geführt, das Chinin selbst als eine besondere Art eines 4- $[\alpha$ -Oxy- $\beta$ -dialkylamino-alkyl]-6-methoxy-chinolins aufzufassen und dann Versuche zur künstlichen Darstellung analoger und einfacher Produkte in Angriff zu nehmen.

Die vorliegende Mitteilung soll über die erste Reihe von Körpern, die diesen Gedanken entsprungen sind, berichten.

Bereits in einer früheren Arbeit haben der eine von uns und Heinrich Peyer erwähnt, daß uns eine Verlängerung der Chinolin-Seitenkette ausgehend von den 4-Cyan-chinolinen gelungen sei<sup>1)</sup>. Läßt man nämlich auf diese Nitrile Organomagnesiumverbindungen einwirken, so findet heftige Reaktion statt. Beim Zersetzen der gebildeten Additionsprodukte mit Wasser ließ schon der Nachweis von Ammoniak vermuten, daß analog einer zuerst von Blaise<sup>2)</sup> gemachten Beobachtung die Bildung eines Ketons stattgefunden habe. Dieser Reaktionsverlauf war nicht ohne weiteres zu erwarten. Bekanntlich ist es Franz Sachs und Ludwig Sachs<sup>3)</sup> nicht gelungen, durch Brom substituierte Chinoline mit Magnesium in Reaktion zu bringen, ebensowenig vermochten sie, *p*-Dimethylaminobenzonitril mit Grignardschen Verbindungen in *p*-Dimethylaminoacetophenon und seine Homologen überzuführen. Das Mißlingen beider Versuchsreihen führen die genannten Autoren auf dieselbe Ursache zurück, nämlich auf die von ihnen konstatierte Tatsache, daß tertiäre Amine mit magnesiumorganischen Verbindungen zu in Äther meist unlöslichen Körpern zusammentreten, deren Bildung das Eintreten einer anderen Reaktion verhindert.

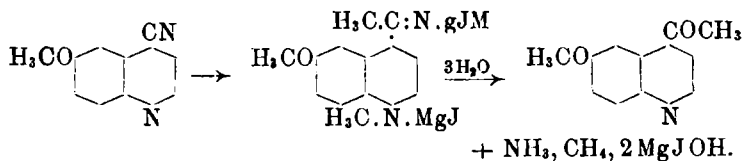
Berücksicht. man nun, daß bei unseren Versuchen stets mindestens zwei Moleküle des »Grignard-Reagens« zur Verwendung kamen und auch ein in Äther, Anisol usw. unlöslicher, aber nicht

<sup>1)</sup> Siehe dazu: D. R. P. Anm. K. 51299 IV/12 p. vom 6. Mai 1912.

<sup>2)</sup> C. r. **132**, 38 [1901], **133**, 129 [1901].

<sup>3)</sup> B. **37**, 3089 [1904].

weiter untersuchter Körper während der Reaktion niedergeschlagen wurde, so darf die Entstehung des Methyl-[6-methoxy-chinoly-4]-ketons aus dem Chininsäurenitril und Methylmagnesiumjodid wohl summarisch durch folgendes Schema erläutert werden:



Die Ausbeute an neuen Ketonen ist eine recht befriedigende und übertrifft meist die, die bis jetzt mit Nitrilen der Fett- und aromatischen Reihe nach den Literaturangaben erzielt worden sind.

Auf einem ähnlichen Wege hat nun vor kurzem P. Rabe<sup>1)</sup> ein Chinolyl-keton — nämlich 4-Chinolyl-benzyl-keton — durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Cinchoninsäure-ester nach der Methode von Grignard erhalten. Als Nebenprodukt wird dabei 4-Chinolyl-dibenzyl-carbinol gewonnen. Genau dasselbe Verfahren ist schon früher von Percy Remfry und Herman Decker<sup>2)</sup> zur Darstellung von 4-Chinolyl-phenyl-keton benutzt worden. Auch diese Autoren isolierten Carbinol als zweiten Reaktionskörper. Dagegen erwies sich das von ihnen beschriebene Produkt mit unserem unten charakterisierten Phenyl-chinolyl-keton nicht identisch.

In ihrer Konstitution und dem ganzen chemischen Verhalten besitzen die neuen Ketone viel Ähnlichkeit mit den China-Toxinen. W. v. Miller und Rohde beschreiben für diese eine Reihe charakteristischer Gruppeneigenschaften, die auch unsere Verbindungen wenigstens teilweise aufweisen.

Sämtliche Ketone sind dickflüssige Öle von nicht unangenehmem Ketongeruch oder niedrig schmelzende Substanzen. Auch die bei gewöhnlicher Temperatur festen Derivate gehen oft erst nach längerem Stehen aus dem öligen in den krystallinischen Zustand über. Sie sind sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Aceton, Benzol, sowie Äther. In heißem Ligroin oder Petroläther lösen sie sich ebenfalls, aber schwieriger. In Wasser lösen sie sich wenig.

Die Salze, auch mit anorganischen Säuren, krystallisieren meist sehr gut und sind in Wasser leicht löslich. »Mit Phenylhydrazin werden basische Hydrazone gebildet, welche die diagnostisch wichtige Eigenschaft besitzen, sich in Säuren mit intensiv orangeroter Farbe zu lösen. Am Lichte werden die an sich farblosen Verbindungen leicht rötlich«<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> B. 45, 2163 [1912].

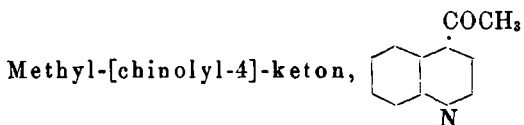
<sup>2)</sup> B. 41, 1008 [1908].

<sup>3)</sup> B. 28, 1057 [1895].

## Experimentelles.

Die Versuche über das Methyl-chinolyl-keton wurden von Max Kunkler, die über die anderen Ketone von Heinrich Peyer ausgeführt.

Durch die Literaturangaben und unsere ersten Experimente, bei welchen eine ungenügende Menge des »Grignard-Reagens« zur Verwendung kam und deshalb keine Reaktion stattfand, verführt, hatten wir anfänglich die Ansicht, die Einwirkung auf die Nitrile finde erst bei höherer Temperatur statt, und deshalb finden sich auch einige dieser Anschauung entsprechende Versuche beschrieben. Diese Meinung hat sich in der Folge als irrtümlich erwiesen, und es darf wohl ohne weiteres angenommen werden; daß gerade das Arbeiten in »Anisol-Lösung« die übrigens geringe Harzbildung begünstigte, und die Ausbeuten bei niedriger Temperatur sich noch besser gestalten werden.



Methylmagnesiumjodid-Lösung, bereitet aus 12 g Magnesium, 70 g Methyljodid und wenig Äther, wurde tropfenweise — ohne zu kühlen — einer heißen Lösung von 30 g 4-Cyan-chinolin in 50 ccm Anisol zugefügt. Das Gemisch wird dabei anfänglich dickflüssig, dann wieder etwas beweglicher, während sich zugleich ein braunroter, körniger Niederschlag ausscheidet. Die Farbe der Flüssigkeit ist zuerst gelb und geht dann über braunrot in dunkelgrün über. Nachdem noch einige Zeit auf dem Sandbade im Sieden erhalten worden war, wurde gekühlt und der Kolbeninhalt vorsichtig mit Eisstückchen zersetzt. Es tritt lebhafte Reaktion, Erwärmung und Entwicklung von Ammoniak auf. Nach Zusatz von Ammoniumchlorid bis zur Lösung der Magnesiumsalze wurde das Anisol rasch mit Wasserdampf abgetrieben. Das Reaktionsprodukt ist nur sehr schwer mit Wasserdampf flüchtig und bleibt als dunkelbraunes, schweres Öl im Destillierkolben zurück. Es wurde mit Äther ausgeschüttelt, wobei harzige Nebenprodukte ungelöst bleiben, und dieser Auszug mit Natriumsulfat getrocknet.

Versuche, die vom Äther befreite Substanz direkt durch Destillation im Vakuum zu rektifizieren, gaben wenig befriedigende Resultate, indem offenbar das unreine Keton sehr zur Selbstkondensation neigt. Es wurde deshalb wiederum in Alkohol aufgenommen und durch alkoholische Pikrinsäure das Pikrat ausgefällt. Die ersten harzigen Fällungen werden durch Filtration entfernt und der rein gelbe, voluminöse Niederschlag nach dem Trocknen

durch Krystallisation aus Benzol gereinigt. Das Pikrat erscheint daraus in weichen, zu Büscheln vereinigten gelben Nadeln, die bei 165–170° unter Zersetzung schmelzen.

0.1548 g Sbst.: 0.2888 g CO<sub>2</sub>, 0.0454 g H<sub>2</sub>O. — 0.1280 g Sbst.: 10.5 ccm N (23°, 719 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 51.0, H 3.0, N 14.0.  
Gef. » 50.9, » 3.3, » 14.0.

Wird das Pikrat in überschüssige, verdünnte Sodalösung eingetragen, so scheidet sich unter lebhafter Kohlensäureentwicklung das Keton als braunes, schweres Öl ab. Es wurde von der wäßrigen Schicht abgetrennt, mit Wasser gewaschen, dann in Äther aufgenommen und mit Pottasche getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers wurde es im Claisenschen Kolben im Vakuum destilliert.

Noch besser als über das Pikrat, wird das Keton über das außerordentlich gut krystallisierende Acetat gereinigt. Zu diesem Zwecke wird das vom Anisol befreite unreine Keton mit Eisessig versetzt. Sofort krystallisiert unter Wärmeentwicklung das Salz in wohlausgebildeten derben Nadeln aus. Nach 1/2-stündigem Stehen ist die ganze Masse zu einem festen durch Verunreinigungen noch dunkelbraun gefärbten Krystallbrei erstarrt. Aus Ligroin oder Wasser unter Zusatz von etwas Eisessig umkrystallisiert, erhält man weiße, lange Nadeln. Das Acetat schmilzt bei 70°.

0.1624 g Sbst.: 0.4035 g CO<sub>2</sub>, 0.0835 g H<sub>2</sub>O. — 0.1392 g Sbst.: 7.7 ccm N (16.5°, 714 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. C 67.5, H 5.6, N 6.1.  
Gef. » 67.8, » 5.7, » 6.1.

Methyl-chinoly-4-keton siedet bei einem Druck von 2 mm bei 138°. Der Schmelzpunkt liegt unter –20°. Es ist ein dickflüssiges, mit Wasserdämpfen nur schwer flüchtiges, hellgelb gefärbtes Öl, das einen nicht unangenehmen Geruch besitzt. Die Ausbeute an reinem Keton bei dem angegebenen Versuche betrug 20 g = 60% der Theorie.

0.1791 g Sbst.: 0.5073 g CO<sub>2</sub>, 0.0881 g H<sub>2</sub>O. — 0.1817 g Sbst.: 13.8 ccm N (24.5°, 714 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>NO. Ber. C 77.2, H 5.3, N 8.2.  
Gef. » 77.1, » 5.4, » 8.2.

Das Keton ist sehr leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, weniger in Petroläther und Ligroin, schwer in Wasser. Es ist eine starke Base und bildet mit Säuren gutkrystallisierende Salze.

Das Chlorhydrat gewinnt man durch Einleiten eines Salzsäure-Stroms in eine trockne Ätherlösung als krystallinisches weißes Pulver. Es ist sehr

leicht löslich in Wasser. Aus absolutem Alkohol krystallisiert es in festen farblosen Prismen und schmilzt bei 200—214° unter Zersetzung.

0.1004 g Sbst.: 0.2340 g CO<sub>2</sub>, 0.0448 g H<sub>2</sub>O. — 0.0984 g Sbst.: 5.9 ccm N (17°, 714 mm). — 0.1332 g Sbst.: 0.0912 g AgCl.

C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>NO, HCl. Ber. C 63.6, H 4.9, N 6.7, Cl 17.1.

Gef. » 63.6, » 4.9, » 6.6, » 16.9.

Methyl-chinoly-4-eton addiert ein Molekül Jodmethyl, wenn äquimolekulare Mengen der Komponenten während zwei Stunden im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt werden. Das Jodmethylat erscheint aus Alkohol in dunkelroten Krystallen. Es schmilzt unter Zersetzung bei 172°.

0.1659 g Sbst.: 0.2837 g CO<sub>2</sub>, 0.0565 g H<sub>2</sub>O. — 0.1497 g Sbst.: 0.1141 g AgJ.

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>ONJ. Ber. C 46.0, H 3.9, J 40.5.

Gef. » 46.6, » 3.8, » 41.1.

Das Jodmethylat löst sich sehr leicht in Wasser mit schwach gelblicher Farbe, weniger leicht in Alkohol und noch schwerer in Chloroform. Die alkoholische Lösung ist orangegelb, die Chloroformlösung ist rot gefärbt. Zusatz von Alkali zur alkoholischen Lösung ruft vorerst Entfärbung hervor, dann wird die Lösung beim Erwärmen vorerst wiederum rot, und schließlich beinahe schwarz. Beim Schütteln unter Zutritt von Luft hellt sich die Farbe wieder auf.

Die Keton-Eigenschaften des neuen Körpers prägen sich in der Bildung eines Hydrazons aus.

Zur Darstellung desselben wurden 2 g des Ketons in 20 ccm Alkohol gelöst, dann 1.2 g Phenylhydrazin in 4 ccm 50-proz. Essigsäure zugesetzt und 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die Flüssigkeit färbt sich sofort orange-rot und scheidet dann ein braunrotes Öl ab, das nach dem Erkalten krystallinisch erstarrt. Es wurde durch wiederholte Krystallisation aus Ligroin gereinigt und stellt ein hellgelbes Pulver dar.

0.0728 g Sbst.: 0.2096 g CO<sub>2</sub>, 0.0413 g H<sub>2</sub>O. — 0.1028 g Sbst.: 14.7 ccm N (18°, 712 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 78.2, H 5.7, N 16.1.

Gef. » 78.5, » 6.3, » 15.7.

Methyl-chinoly-4-eton-Phenylhydrazon löst sich leicht in Alkohol und Benzol, weniger leicht in Ligroin. Leicht löslich ist es in Eisessig. Diese Lösung ist orangefarbig gefärbt. Mit derselben Farbe löst es sich auch in Mineralsäuren.

Viel charakteristischer als das einfache Phenylhydrazon ist das Phenylhydrazon-pikrat des Ketons. Es kann zum Nachweis dieses Körpers dienen. Löst man nämlich das oben beschriebene Pikrat des Ketons in Alkohol und fügt die berechnete Menge Phenylhydrazin zu, so fällt innerhalb sehr kurzer Zeit ein roter, voluminöser Niederschlag aus. Er ist sehr schwer löslich in Alkohol und Benzol, etwas löslicher in Eisessig und krystallisiert daraus in zinnberroten Körnchen.

0.1506 g Sbst.: 0.3082 g CO<sub>2</sub>, 0.0520 g H<sub>2</sub>O. — 0.1337 g Sbst.: 21 ccm N (21.5°, 717 mm).

C<sub>23</sub>H<sub>18</sub>N<sub>6</sub>O<sub>7</sub>. Ber. C 56.3, H 3.7, N 17.1.  
Gef. » 55.8, » 3.8, » 17.1.

Das Pikrat des Phenylhydrazon schmilzt bei 224° unter Zersetzung.

#### Phenyl-[chinolyl-4]-keton.

Als beste Darstellungsweise dieses Ketons ergab sich die folgende:

10 g 4-Cyan-chinolin, in Äther gelöst, wurden allmählich mit 23.6 g Phenylmagnesiumbromid-Lösung versetzt. Es tritt lebhaftere Reaktion und Bildung eines braunroten Niederschlages ein, der vorsichtig mit Eiswasser und Ammoniumchlorid zersetzt wurde. Nachdem der Äther mit Wasserdampf entfernt war, wurde die Destillation so lange fortgesetzt, bis kein Diphenyl mehr überging. Nach dem Erkalten blieb auf dem Boden des Destillierkolbens eine dickflüssige braune klebrige Masse zurück. Beim Lösen derselben in Äther bleiben nur geringe Spuren eines kirschroten Öles zurück. Der ätherische Auszug wurde mit Pottasche getrocknet, und hierauf durch trockne gasförmige Salzsäure das Chlorhydrat des Ketons als braungelber Krystallbrei niedergeschlagen. Durch Krystallisation aus absolutem Alkohol gewinnt man das Salz rein in beinahe farblosen Täfelchen, die sich bei ca. 204° zersetzen.

0.1566 g Sbst.: 0.4076 g CO<sub>2</sub>, 0.0637 g H<sub>2</sub>O. — 0.1204 g Sbst.: 5.9 ccm N (21°, 714 mm). — 0.1518 g Sbst.: 0.0791 g AgCl.

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>NOCl. Ber. C 71.2, H 4.4, N 5.2, Cl 13.2.  
Gef. » 71.0, » 4.5, » 5.3, » 13.0.

Aus der kalten, wäßrigen Lösung des Hydrochlorids wurde das Keton durch Soda als gelbliches Öl abgeschieden, das wiederum in Äther aufgenommen und mit Pottasche getrocknet wurde.

Nach dem Verdampfen des Äthers wurde das Keton im Vakuum destilliert. Es siedet bei ca. 1/2 mm Druck konstant bei 155°. Das dickflüssige, schwach gelbliche Öl erstarrt nach kurzem Stehen zu einer weißen opalartigen, krystallinischen Masse. Die Ausbeute betrug 5.5 g.

0.1458 g Sbst.: 0.4417 g CO<sub>2</sub>, 0.0685 g H<sub>2</sub>O. — 0.1285 g Sbst.: 7.2 ccm N 22°, 758 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>NO. Ber. C 82.4, H 4.7, N 6.0.  
Gef. » 82.6, » 5.3, » 6.0.

Phenyl-chinolyl-4-keton schmilzt bei 58—59°. Es ist leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, wenig in Ligroin, aus dem es sich zuerst ölig abscheidet und dann nach einigem

Stehen krystallinisch erstarrt. Wenig löslich ist es auch in heißem Wasser und erscheint daraus in der Kälte in langen weißen Nadeln. Mit Wasserdampf ist es nicht flüchtig.

Zur weiteren Charakterisierung seien noch das Pikrat und das Phenylhydrazon beschrieben.

Durch Fällen der alkoholischen Lösung des Ketons mit überschüssiger Pikrinsäure erhält man einen dicken voluminösen Niederschlag; er ist in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich und wurde zur Reinigung aus siedendem Xylol umkrystallisiert. Braungelbe gekrümmte Blättchen und Schuppen, die bei 214° unter Zersetzung schmelzen.

0.1524 g Sbst.: 0.3218 g CO<sub>2</sub>, 0.0463 g H<sub>2</sub>O. — 0.1424 g Sbst.: 15.9 ccm N (20.5°, 721 mm).

C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub>. Ber. C 57.1, H 3.1, N 12.1.

Gef. » 57.6, » 3.4, » 12.3.

Zur Darstellung des Hydrazons wurden 3.2 g des Ketons in wenig Alkohol gelöst, mit 1.6 g Phenylhydrazin in 5 ccm 50-prozentiger Essigsäure versetzt und längere Zeit auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Aus der orangefarbenen Lösung scheidet sich nach dem Erkalten das Hydrazon in kugeligen Aggregaten ab. Es wurde aus Benzol umkrystallisiert. Gelbes Krystallpulver. Schmp. 239—240°.

0.1399 g Sbst.: 0.4192 g CO<sub>2</sub>, 0.0692 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 81.7, H 5.3.

Gef. » 81.7, » 5.5.

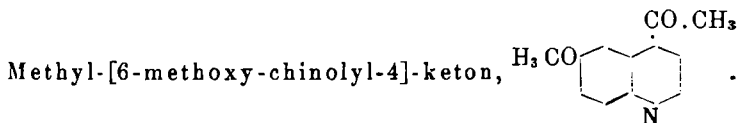
Das Hydrazon färbt sich in saurer Lösung orangefarben; es gibt ferner die Bülow'sche Reaktion.

Versuche, das Phenyl-chinoly-4-ke-ton bei höherer Temperatur — in Anisollösung — darzustellen, ergaben, daß dieses Verfahren nur Nachteile mit sich bringt, indem ein Teil des Reaktionsprodukts alsdann verharzt und noch unangegriffenes Cyan-chinolin einhüllt und so der Einwirkung entzieht. So erklären wir uns wenigstens, daß beim Abtreiben des Anisols durch Wasserdampf-Destillation noch Cyan-chinolin überging, das dem Anisol durch verdünnte Salzsäure entzogen und mit Soda gefällt wurde.

Percy Remfry und Herman Decker<sup>1)</sup> erhielten durch Einwirkung von Phenyl-magnesiumbromid auf Cinchoninsäure-äthylester neben Chinoly-4-diphenyl-carbinol ein Derivat, das bei 294° schmilzt, in Benzol und Chloroform schwer löslich ist und dem sie die Konstitution eines Chinoly-4-phenyl-ke-ton's zuerteilen. Mit unserem eben beschriebenen Keton ist es offenbar nicht identisch.

<sup>1)</sup> B. 41, 1008 [1908].





Von besonderer Wichtigkeit war die Übertragung dieser Methode zur Verlängerung der Seitenkette auf das Chininsäurenitril. Da uns augenblicklich nur wenig Ausgangsmaterial zur Verfügung stand, so wurde die Ausarbeitung der günstigsten Reaktionsbedingungen bisher weniger berücksichtigt. Es ist kaum zweifelhaft, daß sich die Ausbeute, die übrigens schon in dem ersten Versuche recht befriedigend war, sich beim Arbeiten in der Kälte noch verbessern wird.

10 g Chininsäurenitril<sup>1)</sup> wurden in 50 ccm trockenem Anisol gelöst, und in die heiße Lösung allmählich Methylmagnesiumjodid (aus 3.3 Magnesium und 19.3 g Jodmethyl) in sehr wenig Äther, ohne zu kühlen, eingetragen. Es scheidet sich sofort ein schmutzig olivgrüner Körper ab. Nach  $\frac{1}{2}$ -stündigem Kochen am Rückflußkühler wurde mit Eis zersetzt und Salmiak bis zur Lösung der Magnesiumsalze zugesetzt. Das Anisol wurde mit Wasserdampf abgetrieben. Es gehen dabei noch geringe Mengen eines phenolartig riechenden Öles über, das nicht weiter untersucht wurde. Das Keton selbst ist nicht flüchtig mit Wasserdampf. Es erstarrt beim Erkalten zu einem Haufwerk gelber Nadeln, die auf Ton getrocknet, dann mehrmals aus Ligroin umkrystallisiert wurden. Es krystallisiert daraus in sehr hübschen goldgelben dünnen Täfelchen.

0.1510 g Sbst.: 0.3972 g CO<sub>2</sub>, 0.0764 g H<sub>2</sub>O. — 0.1367 g Sbst.: 9.0 ccm N (21°, 716 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 71.6, H 5.5, N 7.0.

Gef. » 71.7, » 5.7, » 7.2.

Methyl-[6-methoxy-chinoly-4]-keton schmilzt bei 92°. Es ist leicht löslich in Benzol, Alkohol, Chloroform, weniger in Äther und Ligroin. Die Lösungen besitzen eine gelbgrüne Fluorescenz.

Genf. Organisches Laboratorium der Universität.

<sup>1)</sup> B. 45, 1807 [1912].