

von der Salzsäure befreit und mit Kalilauge fast neutralisiert. Die beim Eindampfen entstehenden Ausscheidungen erwiesen sich aber als aktiv. Darum wurde die Mutterlauge mit Ammoniak gefällt, die hauptsächlich Eisenoxyd enthaltende Ausscheidung gewaschen, getrocknet und auf Aktivität hin geprüft. Die so gemessenen erheblichen Aktivitäten konnten dann noch dadurch angereichert werden, daß man das Eisenoxyd in schwefelsaure Lösung brachte, diese in der oben angegebenen Weise reduzierte, Eisenvitriol krystallisiert abschied (der dann fast inaktiv war) und aus der Mutterlauge nach der Oxydation Eisenoxyd ausfällte. Es wurden so bei mehreren Verarbeitungen folgende kleine Mengen geglühten Eisenoxyds erhalten: 0.1 g, die in 60 Min. 119 Volt zerstreuten, 0.2 g mit 144 Voltabfall pro Stde.; 0.4 g, die 139 Volt in 60 Min. zerstreuten u. a.

Die Aktivitäten waren wie gesagt durch Radium, Mesothorium, Radiothorium und ihre Zersetzungsprodukte bedingt. Darüber wird a. a. O. berichtet werden. Wenn wieder neue Sintermengen gesammelt sind, wird diese Untersuchung fortgesetzt.

**201. E. Knoevenagel: Zur Kenntnis der Keton-anile, I.:  
Darstellung aliphatischer Keton-anile und alkalische  
Spaltung von Keton-anil-Jodalkylaten.**

(Nach Versuchen von Otto Jäger<sup>1)</sup>).

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 9. Mai 1921.)

Von der katalytischen Wirkung des Jods ist durch Knoevenagel und seine Schüler vielfältige Anwendung zur Synthese<sup>2)</sup> gemacht worden. J. Moses (l. c.) konnte auf diesem Wege durch Jod-Katalyse vorteilhaft aromatische Keton-anile darstellen. Es lag daher nahe, die Kondensation von aromatischen Aminen mit aliphatischen Ketonen in Gegenwart von Jod durchzuführen, um zu den bisher fast unbekanntem aliphatischen Keton-anilen zu gelangen.

Die ersten Versuche, Anilin mit Aceton zu kondensieren, stammen aus dem Jahre 1864 von Schiff<sup>3)</sup>, der gelegentlich der Darstellung seiner Aldehydbasen versuchte, auch ein Kondensationsprodukt von Anilin mit Aceton zu erhalten. Seine Versuche blieben erfolglos. Engler und Heine<sup>4)</sup> führten die Kondensation unter Zuhilfenahme von wasserfreier Phosphorsäure durch und erhielten

<sup>1)</sup> Dissertat., Heidelberg 1918.

<sup>2)</sup> J. pr. [2] 89, 1 [1914].

<sup>3)</sup> A. Suppl. 3, 362 [1864].

<sup>4)</sup> B. 6, 642 [1873].

eine flüssige Base, die nach ihrer Analyse die Zusammensetzung eines Aceton-anils,  $C_9H_{11}N$ , hatte. In der Folge verfuhr Engler und Pauly<sup>1)</sup> in der Weise, daß sie Aceton auf Anilin-Salze bei  $180^\circ$  einwirken ließen, wobei sie Kondensationsprodukte erhielten, die aber schwer zu reinigen waren. Riehm<sup>2)</sup> arbeitete in Englers Laboratorium den von Pauly eingeschlagenen Weg aus, salzsaures Anilin mit Aceton in der Bombe zu erhitzen, und stellte nach 3 Tage langem Erhitzen auf  $170-180^\circ$  beim Öffnen der Bomben einen starken, von Methan herrührenden Überdruck fest. Als Reaktionsprodukte fand er, neben geringen Mengen 2.4-Dimethyl-chinolin, eine zwischen  $227-229^\circ$  siedende Base, deren Analysenzahlen auf  $C_9H_{11}N$  stimmten.

Jäger versuchte nun, da Aceton-anil bei den beschriebenen Versuchen nur in ganz geringer Menge erhalten worden war, unter Jod-Zusatz Anilin und ähnliche Basen mit Aceton zu kondensieren. Es gelang ihm auf diese Weise, folgende Anile rein darzustellen:

	Sdp.	Schmp.	Anil-Ausbeute (% der Theorie, auf Keton ber.)
Aceton-anil . . . .	$132^\circ$ (13 mm)	$23.5^\circ$	41
Aceton- <i>p</i> -tolil . . . .	$140^\circ$ (11 mm)	$36^\circ$	36
Aceton- <i>o</i> -tolil . . . .	$138.5-139.5^\circ$ (14 mm)	flüssig	24
Aceton- <i>m</i> -tolil . . . .	$143.5-144.5^\circ$ (12 mm)	$25^\circ$	41
Aceton- <i>o</i> -anisidil . . . .	$150-152^\circ$ (13 mm)	flüssig	27
Aceton- <i>o</i> -phenetidil . . . .	$153^\circ$ (13 mm)	$63^\circ$	31
Aceton- <i>p</i> -phenetidil . . . .	$169^\circ$ (12 mm)	flüssig	29
Athyl-methyl-keton-anil	$152-153^\circ$ (12 mm)	flüssig	20

Mit verd. Säuren bilden die erhaltenen Anile Salze, die in der Wärme in Keton und Amin gespalten werden, beim Anilin leicht, bei den Benzol-Homologen, dem *p*-Toluidin usw., oft recht schwer, selbst mit konz. Salzsäure. Gegen Alkali erwiesen sich alle aliphatischen Anile als recht beständig.

Die Anile geben mit gleichmolekularen Mengen Jodalkyl mehr oder weniger leicht, entweder sofort oder nach Zusatz geringer Mengen Ligroin, oft quantitativ Jodalkylate.

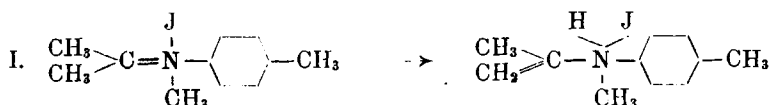
Gegen heiße Säuren sind die Jodalkylate der Anile beständig. Durch verd. Alkalien werden sie schon in der Kälte gespalten; diese Eigenschaft zeigt, daß die Jodalkylate der Anile keine Salze normaler quaternärer Ammoniumbasen sind. Wahrscheinlich verleiht die doppelte Bindung zwischen dem Stickstoff und dem Kohlenstoff den Jodalkylaten der Anile den besonderen Charakter.

<sup>1)</sup> A. 187, 220 [1877].

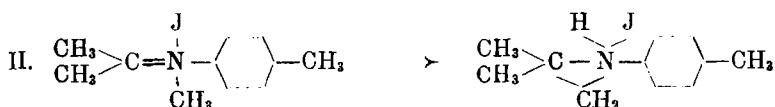
<sup>2)</sup> A. 238, 3 [1887].

Die bei der alkalischen Spaltung der Jodalkylate der Anile entstehenden Produkte sind größtenteils dickflüssige Öle, seltener feste Basen, die bei der Analyse Zahlen ergaben, welche auf Keton-anile hinweisen, in die eine Alkylgruppe eingeführt wurde. Sie sollen bis zur näheren Aufklärung ihrer Konstitution als »Alkyl-Keton-anile« bezeichnet werden.

Auf Grund der Beobachtung, daß der Schmelzpunkt von Aceton-*p*-tolil-Jodmethylat innerhalb 4 Wochen von 148° auf 158° stieg, nahm Jäger schon eine Isomerisation bei den Jodalkylaten an, die folgendermaßen verlaufen sein könnte, entweder:



oder unter Annahme der Bildung eines dreigliedrigen Ringes:



Versetzt man beide Jodmethylate des Aceton-*p*-tolils (das bei 148° oder bei 158° schmelzende) mit Natronlauge, so werden, schon in der Kälte, aus beiden identische hellgelbe Öle abgeschieden, von der Zusammensetzung eines Methyl-Aceton-*p*-tolils.

Die Spaltungsprodukte der Keton-anil-Jodalkylate bilden ihrerseits mit Alkyljodiden nochmals Anlagerungsprodukte, die nun mit Alkalien nicht mehr gespalten werden können. Erst Silberoxyd vermag in wäßriger Aufschlämmung beim längeren Kochen das Halogen gegen Hydroxyl auszutauschen, wonach beim Einengen dicke Öle erhalten werden, welche die stark alkalischen Eigenschaften quaternärer Basen besitzen und bei der Destillation unter Alkohol-Abspaltung die Alkyl-Keton-anile zurückliefern.

#### Aceton-anil.

In der Bombe bereitet: 93 g (1 Mol.) Anilin und 58 g (1 Mol.) Aceton wurden mit 1.5 g Jod 20 Stdn. in der Bombe auf 180° erhitzt. Das abgespaltene Wasser wurde abgehoben, das Reaktionsprodukt durch entwässertes Glaubersalz getrocknet und hierauf im Vakuum (13 mm) destilliert, wobei ein hellgelbes Öl überging. Die Fraktion von 130—135° betrug 33.5 g, die zweite von 135—150° 15 g. Geringe Mengen eines dunkel gefärbten Harzes blieben im Kolben zurück.

Im offenen Kolben dargestellt: 93 g (1 Mol.) Anilin, 29 g ( $\frac{1}{2}$  Mol.) Aceton und 1 g Jod wurden 40 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Bei Beginn des Erhitzens lag der Sdp. bei  $105^\circ$ , der in 40 Stdn. auf  $143^\circ$  anstieg. Beim weiteren Erhitzen blieb die Siedetemperatur konstant. Das gebildete Wasser wurde abgehoben, das Öl mit entwässertem Glaubersalz getrocknet und filtriert. Nach dem Abdestillieren von wenig Aceton und überschüssigem Anilin ging ein hellgelbes Öl zwischen  $129\text{--}135^\circ$  (11 mm) über. Die Ausbeute von 27 g entspricht etwa 41% der Theorie, auf Aceton berechnet. Bei nochmaliger Destillation siedete der Körper bei  $132^\circ$  (13 mm) und erstarrte in Eis und Kochsalz krystallinisch. Schmp.  $23.5^\circ$ . An der Luft färbt sich das Aceton-anil grünlichblau, eine Eigenschaft, die auch die homologen Anile zeigten.

0.1608 g Sbst.: 0.4790 g  $\text{CO}_2$ , 0.1174 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.0998 g Sbst.: 0.2972 g  $\text{CO}_2$ , 0.0746 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1724 g Sbst.: 16.4 ccm N ( $21^\circ$ , 746 mm). — 0.1613 g Sbst.: 15.3 ccm N ( $22^\circ$ , 746 mm).

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}$ . Ber. C 81.15, H 8.33, N 10.52.  
Gef.  $\triangleright$  81.27, 81.24,  $\bullet$  8.17, 8.37,  $\triangleright$  10.57, 10.49.

Aceton anil spaltet beim Erwärmen mit verd. Salzsäure Aceton ab, das durch Jodoform-Reaktion nachgewiesen wurde. Im Rückstand wurde salzsaures Anilin durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt ( $192^\circ$ ) festgestellt. Das salzsaure Aceton-anil schmilzt bei  $182\text{--}184^\circ$ ; der Mischschmelzpunkt mit salzsaurem Anilin lag bei  $150\text{--}152^\circ$ .

Aceton-anil-Jodmethylat: In gleichmolaren Mengen wurden Aceton-anil und Jodmethyl (im kleinen Überschuß) gemischt, wobei sich ein krystallinisches Reaktionsprodukt bildete, während bei genau gleichmolekularen Mengen das Gemisch oft glasig erstarrte. Sicherer ließ sich ein krystallinisches Jodmethylat durch Zusatz geringer Mengen Ligroin, Benzol oder Chloroform (etwa 5% vom Gesamtgewicht) auch ohne einen Überschuß an Jodmethyl erhalten. Die Ausbeute ist quantitativ. Aus Alkohol umkrystallisiert, wird der anfangs gelb gefärbte Körper rein weiß und schmilzt bei  $148^\circ$ .

0.2173 g Sbst.: 0.1853 g AgJ. — 0.1989 g Sbst.: 0.1697 g AgJ.  
 $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{NJ}$ . Ber. J 46.14. Gef. J 46.10, 46.12.

Methyl-Aceton-anil: 18 g Aceton-anil-Jodmethylat wurden mit 15–20-proz. Natronlauge im Überschuß versetzt. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade schied sich ein Öl ab, das bei  $142^\circ$  (13 mm) hellgelb übersiedete. Die Ausbeute betrug 8 g, entspr. etwa 84% der Theorie.

0.1870 g Sbst.: 0.5574 g CO<sub>2</sub>, 0.1448 g H<sub>2</sub>O. — 0.1831 g Sbst.: 0.5462 g CO<sub>2</sub>, 0.1390 g H<sub>2</sub>O. — 0.2127 g Sbst.: 17.4 ccm N (20°, 763 mm). — 0.4340 g Sbst.: 36.1 ccm N (20°, 763 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N. Ber. C 81.59, H 8.90, N 9.51.

Gef. » 81.32, 81.38, » 8.66, 8.49, » 9.35, 9.48.

Das salzsaure Salz, aus Alkohol umkrystallisiert, schmolz bei 166—167°; das jodwasserstoffsäure Salz zeigte den Schmp. 139—141°.

Das Jodmethylat des Methyl-Aceton-anils wird aus den Komponenten leicht krystallinisch gewonnen. Der aus Alkohol rein weiß erhaltene Körper schmilzt bei 158° unter Gasentwicklung.

0.1733 g Sbst.: 0.1407 g AgJ. — 0.1897 g Sbst.: 0.1538 g AgJ.

C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>NJ. Ber. J 43.90. Gef. J 43.88, 43.83.

Durch Erwärmen mit 15—20-proz. Natronlauge konnte das Jodmethylat nicht gespalten werden; das Ausgangsmaterial wurde zurück-erhalten.

#### Aceton-*p*-tolil.

43.5 g (1 Mol.) Aceton, 160.5 g (2 Mol.) *p*-Toluidin und 2 g Jod wurden 40 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Der Siedepunkt stieg innerhalb dieser Zeit von 94° auf 129°. Das Reaktionsgemisch wurde wie beim Aceton-anil behandelt. Bei 140—145° (12 mm) gingen 40 g eines hellgelben Öles über, das beim wiederholten Destillieren scharf bei 140° (11 mm) siedete. Es erstarrte nach kurzem Stehen krystallinisch und schmolz bei 36°.

0.1552 g Sbst.: 0.4642 g CO<sub>2</sub>, 0.1233 g H<sub>2</sub>O. — 0.3174 g Sbst.: 26.3 ccm N (16°, 761 mm). — 0.3027 g Sbst.: 24.2 ccm N (14°, 766 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N. Ber. C 81.59, H 8.90, N 9.51.

Gef. » 81.58, » 8.88, » 9.63, 9.43.

Das Aceton-*p*-tolil wird selbst durch konz. Salzsäure kaum gespalten, so daß nach mehrstündigem Kochen nur geringe Mengen von Aceton durch die Jodoform-Reaktion nachgewiesen werden konnten.

Das Jodmethylat des Aceton-*p*-tolils bildet sich leicht mit Jodmethyl beim gelinden Erwärmen auf dem Wasserbade. Aus Alkohol umkrystallisiert, schmilzt es bei 148° unter Gasentwicklung.

0.1991 g Sbst.: 0.1609 g AgJ. — 0.1936 g Sbst.: 0.1569 g AgJ.

C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>NJ. Ber. J 43.90. Gef. J 43.69, 43.81.

Von 10-proz. Salzsäure wird das Jodmethylat nicht angegriffen. Nach vierwöchigem Stehen hatte das bei 148° schmelzende Aceton-*p*-tolil-Jodmethylat den Schmp. auf 158° erhöht.

Methyl-Aceton-*p*-tolil: Aus 18 g Aceton-*p*-tolil-Jodmethylat (Schmp. 148°) wurde bei der Behandlung mit Natronlauge auf dem Wasserbade ein hellgelbes, bei 155° (14 mm) siedendes öliges Methyl-

Aceton-*p*-tolil erhalten in einer Ausbeute von 9 g, entspr. 88% der Theorie.

0.2001 g Sbst.: 0.6003 g CO<sub>2</sub>, 0.1675 g H<sub>2</sub>O. — 0.1606 g Sbst.: 0.4861 g CO<sub>2</sub>, 0.1308 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>N. Ber. C 81.93, H 9.38.  
Gef. » 81.84, 82.55, » 9.36, 9.11.

Molekulargewichts-Bestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung:

0.1683 g Sbst.: 19.75 g Benzol, 0.242° Erniedrigung. — 0.5021 g Sbst.: 0.714° Erniedrigung.

Mol.-Gew. Ber. 161. Gef. 176, 178.

Das salzsaure Salz des Methyl-Aceton-*p*-tolils wurde durch Eindampfen der Base mit verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade dargestellt; aus Alkohol umkrystallisiert, schmolz es bei 164—165°. Das jodwasserstoffsäure Salz ist farblos und schmilzt bei 80—82°.

Das gealterte, bei 158° schmelzende Aceton-*p*-tolil-jodmethylat gibt bei der alkalischen Spaltung ebenfalls Methyl-Aceton-*p*-tolil.

Methyl-Aceton-*p*-tolil-Jodmethylat bildet sich aus Methyl-Aceton-*p*-tolil mit Jodmethyl als ein aus Alkohol in rein weißen Nadeln krystallisierender Körper, der bei 157.5—158.5° schmilzt.

0.2180 g Sbst.: 0.1687 g AgJ.

C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>NJ. Ber. J 41.87. Gef. J 41.83.

Gegen verd. Salzsäure und Natronlauge war das Jodmethylat in der Wärme beständig.

Methyl-Aceton-*p*-tolil-Jodbenzylat scheidet sich nach 2-tägigem Stehen eines Gemisches von Methyl-Aceton-*p*-tolil und Benzyljodid krystallinisch ab. Aus Alkohol umkrystallisiert, schmilzt es bei 198°.

Das Methyl-Aceton-*p*-tolil-Jodmethylat wurde mit überschüssigem Silberoxyd und Wasser 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Das anfangs neutrale Gemisch reagierte alsdann stark alkalisch, was auf die Bildung einer quaternären Base deutet. Das durch Eindampfen erhaltene dickflüssige Öl wird bei der Destillation im Vakuum unter Abspaltung von Methylalkohol zersetzt und liefert ein bei 150—152° (12 mm) übergehendes dünnflüssiges, hellgelbes Öl, das durch Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt des Jodmethylats als Methyl-Aceton-*p*-tolil erkannt wurde.

Große Verschiedenheiten zeigen sich bei der Anlagerung verschiedener Halogenalkyle an Aceton-*p*-tolil unter Zusatz von 5% Ligroin (auf das Gesamtgewicht berechnet).

Äthyljodid gab im gleichmolaren Gemisch mit dem Tolil nach 14-tägigem Stehen das Aceton-*p*-tolil-Jodäthylat (Schmp. 96—100°), das aus Alkohol in farblosen Nadeln erhalten wurde, die bei 100—105° schmolzen.

*n*-Propyljodid reagierte mit Aceton-*p*-tolil erst nach 3 Wochen. Das Rohprodukt schmolz bei 105—115° und nach dem Krystallisieren aus Alkohol bei 116°.

Benzylchlorid reagierte mit Aceton-*p*-tolil erst nach 4 Wochen. Das Gemisch wurde teilweise fest (Schmp. 195—200°). Aus Alkohol umkrystallisiert, schmolz das Produkt von 211—212°.

Benzyljodid reagierte mit Aceton-*p*-tolil sehr schnell und quantitativ. Auf dem Wasserbade erstarrte das Reaktionsgemisch alsbald krystallinisch (Schmp. 135—142°) und schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol als rein weißer Körper bei 140—142°.

0.2169 g Sbst.: 0.1390 g AgJ.

$C_{17}H_{20}NJ$ . Ber. J 34.76. Gef. J 34.64.

Benzyl-Aceton-*p*-tolil. Das Jodbenzylat des Aceton-*p*-tolils konnte durch Erwärmen mit 15—20-proz. Natronlauge gespalten werden, wobei sich ein hellgelbes Öl abschied, das beim Erkalten erstarrte (Schmp. 100—102°) und, aus absol. Alkohol krystallisiert, bei 104—105° schmolz. Ausbeute 80% der Theorie.

0.2116 g Sbst.: 0.6661 g CO<sub>2</sub>, 0.1583 g H<sub>2</sub>O. — 0.1990 g Sbst.: 0.6274 g CO<sub>2</sub>, 0.1441 g H<sub>2</sub>O.

$C_{17}H_{19}N$ . Ber. C 86.02, H 8.07.

Gef. » 85.85, 85.98, » 8.37, 8.10.

Versuche, Jodmethyl an Benzyl-Aceton-*p*-tolil anzulagern, sind bisher nicht gelungen; ebenso konnte auch Benzylchlorid nicht angelagert werden.

#### Aceton-*o*-tolil.

58 g (1 Mol.) Aceton, 214 g (2 Mol.) *o*-Toluidin und 2.5 g Jod wurden 40 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Der Sdp. stieg von 97° auf 118°. Bei 100—148° (11 mm) ging ein hellgelbes Öl über. Gesamtausbeute 35 g, entspr. 24% der Theorie, auf Aceton berechnet. Bei wiederholter Destillation siedete die Hauptmenge bei 138.5—139.5° (14 mm).

0.2031 g Sbst.: 0.6071 g CO<sub>2</sub>, 0.1579 g H<sub>2</sub>O.

$C_{10}H_{13}N$ . Ber. C 81.59, H 8.90.

Gef. » 81.52, » 8.63.

Das salzsaure Salz des Aceton-*o*-tolils schmilzt bei 200—205° (Schmp. von *o*-Toluidin-Chlorhydrat 214—215°; Misch-Schmp. 150—160°). Aceton-*o*-tolil wurde mit Jodmethyl im gleichmolaren Verhältnis und mit 5% Ligroin gemischt, worauf sich beim gelinden Erwärmen das Aceton-*o*-tolil-Jodmethylat abschied (Schmp. 150°). Aus Wasser umkrystallisiert, schmilzt das farblose Produkt bei 151°. Mit Natronlauge wird es wie Acetonanil-Jodmethylat gespalten.

Aceton-*m*-tolil.

43.5 g Aceton (1 Mol.), 160.5 g (2 Mol.) *m*-Toluidin werden mit 2 g Jod unter Rückfluß 40 Stdn. erhitzt. Das Thermometer stieg während dieser Zeit von 97° auf 120°. Das bei 12 mm zwischen 140—145° übergegangene Destillat siedete bei wiederholter Destillation scharf von 143.5—144.5° (12 mm). Die Ausbeute betrug 43 g, entspr. 41% der Theorie, auf Aceton berechnet.

0.2227 g Sbst.: 0.6676 g CO<sub>2</sub>, 0.1790 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N. Ber. C 81.59, H 8.90.  
 Gef. » 81.75, » 8.94.

Das Aceton-*m*-tolil erstarrte nach längerer Zeit zu hellgelben Nadeln vom Schmp. 25°; leichter erstarrt es bei tiefen Temperaturen (feste Kohlensäure).

Verd. Salzsäure gab beim Eindampfen mit der Base ein weißes, bei 226—228° schmelzendes Chlorhydrat. Mit Jodmethyl bildet das Aceton-*m*-tolil ein Jodmethylat, das bei 159° schmilzt.

Aceton-*o*-anisidil.

58 g (1 Mol.) Aceton, 246 g (2 Mol.) *o*-Anisidin und 3 g Jod wurden 40 Stdn. unter Rückfluß im Ölbad erhitzt. Bei der Destillation im Vakuum ging bei 13 mm von 130—170° ein hellgelbes Öl über in einer Ausbeute von 48 g, entspr. 30% der Theorie, auf Aceton berechnet. Beim wiederholten Destillieren siedete die Hauptmenge von 145—160° (13 mm). Eine von 150—152° (13 mm) übergehende Fraktion erstarrte in der Kältemischung glasig.

0.1989 g Sbst.: 0.5383 g CO<sub>2</sub>, 0.1392 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>ON. Ber. C 73.62, H 7.97.  
 Gef. » 73.80, » 7.83.

Das Jodmethylat des Aceton-*o*-anisidils schmilzt roh bei 105—115°.

Aceton-*o*-phenetidil.

43 g (1 Mol.) Aceton, 200 g (2 Mol.) *o*-Phenetidin und 2.5 g Jod wurden 40 Stdn. unter Rückfluß im Ölbad erhitzt. Bei 13 mm ging ein hellgelbes Öl über, Fraktion 1 von 130—145° (5 g) und Fraktion 2 von 145—155° (36 g). Die Gesamtausbeute von 41 g entspricht etwa 31% der Theorie.

Das Aceton-*o*-phenetidil erstarrte schon während der Destillation und schmolz bei 63°.

0.2190 g Sbst.: 0.6062 g CO<sub>2</sub>, 0.1666 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>ON. Ber. C 74.53, H 8.53.  
 Gef. » 74.74, » 8.51.

Das Jodmethylat des Aceton-*o*-phenetidils schmilzt roh bei 120—130°.



Aceton-*p*-phenetidil.

64 g (1 Mol.) Aceton, 300 g (2 Mol.) *p*-Phenetidin wurden mit 3.5 g Jod 40 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Bei der Destillation im Vakuum ging bei 13 mm ein hellgelbes, stark lichtbrechendes Öl über. Fraktion 1 von 140—150° (11 g); 2 von 150—160° (7 g); 3 von 160—170° (51 g). Eine Fraktion von 169°, die in der Kälte nur glasig erstarrte, wurde analysiert.

0.1982 g Sbst.: 0.5424 g CO<sub>2</sub>, 0.1502 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>ON. Ber. C 74.53, H 8.53.

Gef. > 74.63, > 8.48.

Das Jodmethylat des Aceton-*p*-phenetidils schmolz roh bei 175—177° aus Alkohol umkrystallisiert, bei 179°.

## Methyl-äthyl-keton-anil.

36 g (1 Mol.) Methyl-äthyl-keton, 93 g (2 Mol.) Anilin und 1.5 g Jod wurden 40 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die Hauptmenge ging bei der Destillation von 152—153° (14 mm) über in einer Ausbeute von 21 g, entspr. 20% der Theorie, auf das Keton berechnet.

0.2062 g Sbst.: 0.6153 g CO<sub>2</sub>, 0.1669 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N. Ber. C 81.59, H 8.90.

Gef. > 81.38, > 9.04.

Das Jodmethylat des Methyl-äthyl-keton-anils schmolz roh bei 205—211°, nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 208—211°. Genau wie alle übrigen Jodmethylate der Anile ließ es sich mit verd. Natronlauge spalten, wobei ein von 157—164° (14 mm) siedendes Öl abgeschieden wurde.

## 202. Adolf Sonn und Fritz Benirschke: Darstellung einiger Alkyloxy-chinoline und ihrer Tetrahydro-Derivate.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Königsberg i. Pr.]

(Eingegangen am 14. Mai 1921.)

Durch die Arbeiten von Morgenroth<sup>1)</sup> ist gezeigt worden, daß die chemotherapeutische Wirkung des Hydro-chinins sich recht stark verändert, wenn an Stelle der Methylgruppe die Homologen in das Hydro-cuprein eintreten. Es war von Interesse festzustellen, ob schon bei einfachen Alkyloxy-tetrahydro-chinolinen, von denen man bekanntlich früher einige als Arzneimittel (z. B. Thallin = 6-Methoxy-tetrahydro-chinolin; Kairolin = *N*-Methyl-tetrahydro-chinolin) zu verwenden versucht hat, auch größere Verschiedenheiten in der physiologischen Wirkung zu beobachten seien.

<sup>1)</sup> Vgl. Ber. D. Pharm. Ges. 27, 376 ff. [1917].