

**143. Leonhard Limpach: Über die Bildung von  $\gamma$ -Oxy-chinaldinen aus  $\beta$ -Arylamino-crotonsäure-estern.**

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 16. Februar 1931.)

Im Jahre 1887 habe ich in Gemeinschaft mit M. Conrad ein allgemein anwendbares Verfahren zur Darstellung von  $\gamma$ -Oxy-chinaldinen aus Arylamino-crotonsäure-estern beschrieben<sup>1)</sup>. Die dort angegebene Arbeitsweise hat einen Übelstand, der trotz der Bedeutung, die den Oxy-chinaldin-Derivaten zukommt, in der Zwischenzeit noch nicht behoben worden ist; dieser Übelstand besteht darin, daß eine Reihe von Nebenreaktionen den gewünschten Verlauf stört, so daß die Ausbeuten selten mehr als 30% d. Th. erreichen. Die Natur und die Bildungsweise der Nebenprodukte sind damals bereits erkannt und beschrieben worden. Sie bestehen in der Hauptsache aus Arylutidon-carbonsäure-estern, *symm.* Di-aryl-harnstoffen und größeren Mengen Harz. In diesen habe ich später die Anwesenheit von  $\gamma$ -Arylamino-chinaldin nachweisen können. Nachfolgend möchte ich nun eine Verbesserung der Darstellung angeben, wobei sämtliche Nebenreaktionen vermieden und die  $\gamma$ -Oxy-chinaldine in nahezu theoretischer Ausbeute erhalten werden.

Es wurde die Beobachtung gemacht, daß die Reaktion wesentlich glatter verläuft, wenn man die Kondensation des Crotonsäure-esters in Gegenwart eines hochsiedenden Verdünnungsmittels vornimmt. Die besten Dienste leistet hier Paraffinöl, da die entstehenden Oxy-chinaldine darin unlöslich sind und sich beim Erkalten in bemerkenswert reiner Form krystallin abscheiden. Zweckmäßig verfährt man dabei in der Weise, daß man den Crotonsäure-ester rasch in das bereits hocherhitzte (250–280°) Paraffinöl einlaufen läßt. Die Ausbeuten an reiner Substanz, die sich nach diesem Verfahren erzielen lassen, bewegen sich zwischen 90–95% der Theorie. Nach meinen Versuchen ist diese Verbesserung der Vorschrift bei allen zum Ringschluß befähigten Arylamino-crotonsäure-estern ohne nennenswerte Änderung anwendbar, so daß ich mich im praktischen Teil auf wenige charakteristische Beispiele beschränken kann.

1.  $\gamma$ -Oxy-chinaldin: 93 Tle. Anilin werden mit 130 Tln. Acetessigester bei gewöhnlicher Temperatur zusammengebracht und mehrere Tage sich selbst überlassen. Nach Abscheiden des entstandenen Wassers wird der gebildete Phenylamino-crotonsäure-ester in die etwa 4-fache Menge auf 260–280° erhitztes Paraffinöl eingetragen und das Ganze noch 15–20 Min. auf 240–250° erhitzt. Nach Beendigung der Alkohol-Abspaltung läßt man die Masse erkalten, trennt das krystallinisch abgeschiedene  $\gamma$ -Oxy-chinaldin durch Zentrifugieren oder Abnutschen vom Paraffin und krystallisiert es aus kochendem Wasser um. Ausbeute 90–95% d. Th.

2. *p*-Äthoxy- $\gamma$ -oxy-chinaldin. 137 Tle. *p*-Phenetidin werden mit 130 Tln. Acetessigester gemischt und bei gewöhnlicher Temperatur einige Tage sich selbst überlassen. Nach Abscheidung des gebildeten Wassers wird der entstandene  $\beta$ -[*p*-Äthoxyphenyl-amino]-crotonsäure-ester in etwa 400 Tle. erhitztes (260°) Paraffinöl eingetragen und das Gemisch noch 15–20 Min. auf einer Temperatur von 240–260° gehalten. Nach dem Erkalten saugt man das gebildete *p*-Äthoxy- $\gamma$ -oxy-chinaldin ab und krystallisiert es aus Wasser oder Methylalkohol um. Ausbeute über 90% d. Th.

<sup>1)</sup> B. 20, 944 [1887].

3.  $\gamma$ -Oxy-naphthochinaldin. 143 Tle.  $\alpha$ -Naphthylamin werden geschmolzen und in 116 Tle. Acetessigester eingetragen, wobei das Naphthylamin sofort in Lösung geht. Die Abscheidung des Wassers beginnt nach kurzer Zeit und ist unter Festwerden der ganzen Masse nach ca. 24 Stdn. beendet. Nach Abscheiden des Wassers wird der gebildete  $\alpha$ -Naphthylamino-crotonsäure-ester in ungefähr die 10-fache Menge Paraffinöl, das vorher auf 250–290° erhitzt wurde, eingetragen und die Temperatur unter beständigem Umrühren 20–30 Min. auf 240–250° gehalten. Das gebildete  $\gamma$ -Oxy-naphthochinaldin scheidet sich sofort krystallinisch ab und kann nach dem Erkalten durch Abnutschen oder Zentrifugieren vom Paraffinöl getrennt werden. Ausbeute über 90% d. Th.

Dieses Beispiel unterscheidet sich insofern von den beiden anderen, als hier eine größere Menge Paraffinöl notwendig ist. Das entstehende Oxy-naphthochinaldin hat einen Schmp. von über 300°, schmilzt deshalb nicht bei der Reaktion, sondern scheidet sich sofort krystallin ab und verdickt dadurch die Masse so, daß die Reaktion verlangsamt wird. Man kann sich in solchen Fällen so helfen, daß man die Reaktion unterbricht, das gebildete Chinaldin entfernt und die Mutterlauge nochmals bis zur völligen Beendigung der Reaktion auf die erforderliche Temperatur bringt.

#### 144. Leonhard Limpach: Über die Bildung von Acetessigsäurearyliden aus Acetessigester und primären aromatischen Aminen.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 16. Februar 1931.)

Wenn man molekulare Mengen Acetessigester und primäres aromatisches Amin bei gewöhnlicher Temperatur aufeinander einwirken läßt, dann bilden sich unter Austritt von Wasser die entsprechenden Arylamino-crotonsäure-ester<sup>1)</sup>. Erhitzt man dagegen die Komponenten auf Temperaturen von 140–160°, dann nimmt die Reaktion einen anderen Verlauf, der zuerst von Knorr<sup>2)</sup> erkannt worden ist, indem unter Austritt von Alkohol die Acetessigsäure-arylide entstehen. Da diesen Aryliden, die durch Einwirkung von Schwefelsäure unter Wasser-Abspaltung leicht in  $\alpha$ -Oxy-lepidin-Derivate überzuführen sind, eine gewisse Bedeutung zukommt, habe ich Versuche angestellt, die Ausbeute bei der Arylid-Bildung zu erhöhen. Durch Erhitzen molekularer Mengen Acetessigester und prim. aromatischer Basen erhält man die Arylide nämlich nur in schlechter Ausbeute, die nach Versuchen von Pfeiffer<sup>3)</sup> im günstigsten Fall (bei Anilin) nicht mehr als 50% d. Th. beträgt. Nach einer Notiz von Pfeiffer<sup>4)</sup> soll man das Acetessigsäure-anilid in einer Ausbeute von 74–77% erhalten, wenn man mit einem sehr großen Überschuß von Anilin arbeitet, doch treten nach meinen Versuchen auch dabei nicht unerhebliche Mengen von Diphenylharnstoff und Harz auf, die die Aufarbeitung erschweren.

Nach meinen — vor einigen Jahren — ausgeführten Versuchen erhält man die Arylide in sehr guter Ausbeute nur dann, wenn man einen Überschuß von Acetessigester anwendet (etwa 4 Mol. auf 1 Mol. Base), und dabei

<sup>1)</sup> s. a. die voranstehende Mitteilung.

<sup>2)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 111, 240 [1925].

<sup>4)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 114, 56 [1926].

<sup>3)</sup> B. 17, 54 [1884].