

Bei den im Vorstehenden beschriebenen Versuchen über die Phenylmelamine habe ich mich der unausgesetzten, einsichtsvollen Unterstützung des Hrn. Paul Ehestädt zu erfreuen gehabt, für welche ich demselben zu bestem Danke verpflichtet bin.

**627. W. v. Miller und F. Kinkelin: Ueber Parachinaldinacrylsäure.**

(Eingegangen am 4. December.)

Bisher ist weder dem Chinolin noch dem Chinaldin der Acrylsäurerest einverleibt worden und doch konnte gerade eine solche Verbindung ein gewisses Interesse bezüglich ihrer Oxydation mit übermangansaurem Kali beanspruchen, insoferne zu erwarten war, dass wie die Zimmtsäure bei dieser Behandlung Benzaldehyd, so Chinaldinacrylsäure einen Chinaldinaldehyd,  $C_{10}H_8N-CHO$ , geben würde.

Wir haben deshalb eine von den drei Amidozimmtsäuren (vorläufig die *p*-Amidozimmtsäure) der Einwirkung von Paraldehyd und concentrirter Salzsäure unterworfen.

Das salzsaure Salz der *p*-Amidozimmtsäure, welches G. Bender<sup>1)</sup> und S. Gabriel<sup>2)</sup> nur als zähe gelbe Masse erhalten konnten, haben wir uns durch eine passende Abänderung der Reduction des *p*-Nitrozimmtsäureäthylesters in schönen Krystallen und in vorzüglicher Ausbeute verschaffen können.

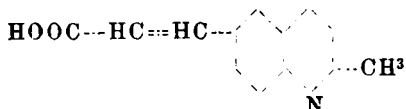
Je 25 g des Esters wurden mit 120 g Zinn gemengt, dann mit so viel Alkohol übergossen, dass auf dem Wasserbade Lösung des Esters eintrat und zu der noch warmen Flüssigkeit 100 g 38proc. Salzsäure gegeben. Nach Beendigung der stürmischen Reaction wurde warm vom Zinn abgossen, die Flüssigkeit mit  $\frac{3}{4}$  L Wasser verdünnt, mit Schwefelwasserstoff entzintt und das Filtrat vom gut abgeseugten Schwefelzinn auf dem Wasserbade bis zum Beginn der Krystallisation eingedampft. Nach 12stündigem Stehen in der Kälte krystallisirte der grösste Theil der salzsauren *p*-Amidozimmtsäure in schönen Prismen aus. Dieselbe wurde abgeseugt und mit etwas Salzsäure gedeckt. Aus der Mutterlauge konnte noch ein kleiner Theil

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 2359.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XV, 2229.

der Verbindung gewonnen werden. Die Ausbeute an salzsaurer *p*-Amidozimmtsäure beträgt auf diese Weise 75 pCt. der theoretischen Menge.

Parachinaldinacrylsäure:



Zur Darstellung der *p*-Chinaldinacrylsäure wurden 50 g salzsaure *p*-Amidozimmtsäure, 50 g concentrirte Salzsäure und 40 g Paraldehyd mit einander gemischt und auf dem Wasserbade während zwei Stunden erwärmt. Die resultirende dunkelbraune Flüssigkeit wurde sodann nach dem Verdünnen mit Wasser vom abgeschiedenen Harze abfiltrirt und das Filtrat auf dem Wasserbade bis zur Bildung einer Krystallhaut abgedampft. Beim Stehen krystallisirte das salzsaure Salz der *p*-Chinaldinacrylsäure in kleinen Nadelchen aus, die abgesaugt, mit verdünnter Salzsäure nachgewaschen und zur weiteren Reinigung aus heissem salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt wurden. Die Ausbeute beträgt etwa den dritten Theil der angewandten salzsauren Amidozimmtsäure.

Wird die wässrige Lösung des salzsauren Salzes mit essigsaurem Natron versetzt, so fällt die freie *p*-Chinaldinacrylsäure quantitativ in Form eines krystallinischen Pulvers aus. Um dieselbe analysenrein zu erhalten, krystallisirt man sie am besten aus heissem Alkohol um. Sie fällt daraus in kleinen, concentrisch verwachsenen Nadelchen, die sich zwischen 240—250° unter Schwärzung zersetzen und auch nur theilweise unzersetzt sublimiren. Die Säure ist sehr schwer löslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in heissem. Verdünnte Alkalien lösen sie leicht; verdünnte Säuren schwer, leicht in der Wärme.

Die Analyse ergab folgende Werthe:

0.2980 g Substanz gaben 0.7970 g Kohlensäure und 0.1450 g Wasser.

0.3175 g Substanz gaben bei 22° und 722 mm Barometerstand 20 ccm Stickstoff.

Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NO}_2$	Gefunden
C 73.24	72.95 pCt.
H 5.17	5.40 >
N 6.57	6.80 >

Salzsaures Salz krystallisirt aus heissem, salzsaurem Wasser in schönen, concentrisch verwachsenen Prismen. In Wasser ist das

Salz leicht löslich und fällt auf Zusatz von Salzsäure nahezu vollständig wieder aus. Es enthält 1 Molekül Krystallwasser, welches bei 100° entweicht.

0.7770 g Substanz gaben 0.4160 g Chlorsilber.

1.2650 g Substanz gaben 0.0825 g Wasser ab.

Ber. für $(C_{13}H_{11}NO_2HCl) + H_2O$		Gefunden
H <sub>2</sub> O	6.73	6.52 pCt.
HCl	13.65	13.62 »

Salpetersaures Salz. Wenn man das salzsaure Salz mit salpetersaurem Silber versetzt und heiss filtrirt, so fällt aus dem Filtrat das salpetersaure Salz in hübschen Nadeln aus. Dasselbe ist in salpetersäurehaltigem Wasser in der Kälte sehr schwer löslich und krystallisirt beim langsamen Erkalten der heissen Lösung in glasglänzenden farblosen Prismen.

0.3275 g Substanz gaben bei 25° und 718 mm Barometerstand 30 ccm Stickstoff.

Ber. für $C_{13}H_{11}NO_2NO_3H + H_2O$		Gefunden
N	9.35	9.71 pCt.

Platindoppelsalz. Es fällt sofort in feinen Nadelchen nieder, wenn die wässrige Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchlorid versetzt wird. Aus einer heissen, sehr salzsäurehaltigen verdünnten Platinchloridlösung krystallisirt das Salz beim Erkalten in breiten, rothgelben Prismen, die 2 Moleküle Krystallwasser enthalten, das erst bei 200° vollkommen entweicht.

0.8485 g Substanz gaben 0.1900 g Platin.

0.7015 g Substanz gaben 0.1575 g Platin.

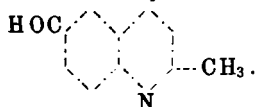
1.1045 g Substanz verloren 0.0420 g Wasser.

0.3545 g Substanz gaben 0.4680 g Kohlensäure und 0.1060 g Wasser.

Berechnet		Gefunden	
für $(C_{13}H_{11}NO_2HCl)_2 PtCl_4 + 2H_2O$			
Pt	22.32	22.39	22.45 pCt.
H <sub>2</sub> O	4.13	3.82	— »
C	35.80	36.01	— »
H	3.22	3.32	— »

Von den Metallsalzen sind die Alkalisalze in Wasser sehr leicht löslich. Das Calciumsalz fällt als krystallinischer Niederschlag aus, wenn das Ammonsalz mit Calciumchlorid versetzt wird. Das Silber- salz ist anfangs gallertartig, beim Erwärmen wird es krystallinisch. Das Kupfersalz ist amorph.

*p*-Chinaldinaldehyd,  $C_{10}H_8NCOH$ ,



Zur Darstellung dieses Aldehydes wurde das salzsaure Salz der *p*-Chinaldinacrylsäure in kohlensaurem Natron gelöst, die Lösung mit der 50fachen Menge Wasser verdünnt, dann mit der 25fachen Menge Benzol überschichtet und nach dem Abkühlen auf  $0^\circ$  mit einer Lösung des gleichen Gewichts an Permanganat in kleinen Portionen unter fortwährendem Durchschütteln versetzt. Nach Beendigung der Oxydation blieb die Mischung 12 Stunden stehen, worauf die wässerige Lösung herausgehebert und die Emulsion von Benzol, Wasser und Braunstein durch ein Leinwandfilter abgesaugt wurde. Im Filtrat trennte sich das Benzol ab und konnte abgehoben und abdestillirt werden. Es hinterblieb in ziemlicher Reinheit ein prächtig krystallisirender Körper, dessen Eigenschaften keinen Zweifel liessen, dass hier der gesuchte Chinaldinaldehyd vorlag. Die Ausbeute an diesem Körper betrug 70 pCt. der Theorie.

Der Aldehyd wird zur völligen Reinigung am besten aus einem warmen Gemisch von Benzol und Petroleumäther umkrystallisirt. Aus diesem Lösungsmittel fällt er in gelblich gefärbten Blättern, die bei  $106^\circ$  schmelzen. Er ist sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, ziemlich schwer löslich in Petroleumäther und heissem Wasser. Aus letzterem krystallisirt er in farblosen Nadeln, welche die ganze Flüssigkeit erfüllen. Als basischer Aldehyd löst sich die Substanz sehr leicht in Säuren und wird daraus von kohlensaurem Natron in Nadeln unverändert gefällt. Beim Erhitzen der alkalischen Lösung tritt indess Zersetzung ein.

Die Analyse bestätigte die oben angenommene Zusammensetzung der Verbindung.

0.2415 g Substanz gaben 0.6865 g Kohlensäure und 0.1235 g Wasser.

0.2225 g Substanz gaben bei  $18^\circ$  und 717 mm Barometerstand 16.2 mm Stickstoff.

	Ber. für $C_{11}H_9NO$	Gefunden
C	77.19	77.52 pCt.
H	5.27	5.68 >
N	8.19	7.96 >

Platindoppelsalz. Wird die salzsaure Lösung des Aldehyds mit Platinchlorid versetzt, so krystallisirt beim Stehen das Doppelsalz in orangen Prismen aus. Dieselben lassen sich ohne Zersetzung umkrystallisiren und enthalten 2 Mol. Krystallwasser, die bei  $100^\circ$  entweichen.

0.1375 g der wasserfreien Substanz ergaben 0.0355 g Platin.

Ber. für $(C_{11}H_9NOHCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt 25.88	25.82 pCt.

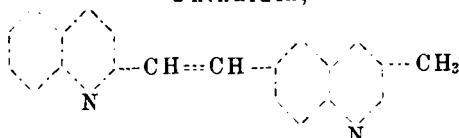
Als Aldehyd documentirt sich der Körper, insofern er ammoniakalische Silberlösung reducirt und eine Phenylhydrazinverbindung bildet.

Phenylhydrazinverbindung. Wird die alkoholische Lösung des Aldehyds mit Phenylhydrazin versetzt und einige Zeit erwärmt, so krystallisirt beim Erkalten die Verbindung in schönen, goldgelben Prismen, die bei  $160^\circ$  schmelzen.

0.2120 g der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben bei  $18^\circ C.$  und 726 mm Barometerstand 30.3 ccm Stickstoff.

Ber. für $C_{17}H_{15}N_3$	Gefunden
N 16.09	15.83 pCt.

Condensationsproduct des Chinaldinaldehyds mit  
Chinaldin,



Jacobsen und Reimer<sup>1)</sup>, sowie Wallach und Wüsten<sup>2)</sup> haben gezeigt, dass Benzaldehyd wie auch Nitrobenzaldehyd mit Chinaldin in der Weise zusammentreten können, dass der Aldehydsauerstoff mit 2 Wasserstoffatomen des Methyls im Chinaldin als Wasser austritt.

Wenn der Chinaldinaldehyd sich auch bei dieser Reaction dem Benzaldehyd gleich verhielt, so war eine Verbindung obiger Formel zu erwarten.

Diese Verbindung haben wir auch wirklich erhalten und zwar tritt dieselbe als gelber Farbstoff auf.

Es wurden gleiche Mengen von Aldehyd und Chinaldin einige Stunden im Schwefelsäurebade auf  $150^\circ$  erhitzt. Die Flüssigkeit erstarrte alsbald zu einer gelben, krystallinischen Masse. Um das Condensationsproduct zu isoliren, wurde dasselbe mit Alkohol ausgekocht und das zurückbleibende gelbe Pulver abfiltrirt. Es ist in den meisten der gebräuchlichen Lösungsmittel nahezu unlöslich, leichter löst es sich in höher siedenden Flüssigkeiten, wie Anilin, Phenylhydrazin und Chinaldin u. s. w. Ebenso schwer löslich ist es in Säuren mit Aus-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 2602.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 2007.

nahme von concentrirter Essigsäure. In letzterer löst sich der Körper zu einer rothgelben Flüssigkeit, die sich mit Wasser stark verdünnen lässt. Beim Erwärmen dieser Flüssigkeit mit Seide oder bei Zusatz von Ammoniak fällt die Base sofort aus. Zur Reinigung wurde die Substanz in Essigsäure gelöst, die Lösung filtrirt und aus dem verdünnten Filtrat mit Ammoniak gefällt. Sie bildet canariengelbe Flocken, die abfiltrirt, mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und bei 100° getrocknet wurden.

0.212 g Substanz gaben bei 20° C. und 725 mm Barometerstand 18 ccm Stickstoff.

Ber. für $C_{21}H_{16}N_2$	Gefunden
N 9.46	9.31 pCt.

Der Körper schmilzt erst über 300° und ist sehr schwer verbrennlich. Nach seiner Bildungsweise und der Analyse kommt demselben zweifellos die oben angeführte Formel zu. Die Versuche sollen auf die isomeren Amidozimtsäuren ausgedehnt werden.

Es mag noch angefügt werden, dass nach Versuchen, mit denen Hr. Spady betraut ist, es auch gelungen ist, eine (Py)-Chinolinacrylsäure darzustellen, durch Erhitzen von Chinaldin mit Chloralhydrat und Verseifen mit kohlen saurem Kali. Durch Oxydation mit übermangansaurem Kali ergibt diese Säure eine krystallisirte Verbindung, die Silber reducirt und eine Phenylhydrazinverbindung giebt und zweifelsohne Chinolin-(Py)-aldehyd ist. Ausführliches hierüber wird demnächst mitgetheilt werden.

München, Laborat. d. k. techn. Hochschule.

#### 628. W. Müller-Ersbach: Ueber den Einfluss des Wasserdampfs auf die Oxydation des Wasserstoffs.

(Eingegangen am 4. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Den von Traube und Dixon mitgetheilten Beobachtungen gegenüber, dass trockener Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur und trockenes Kohlenoxydgas auch in höherer Temperatur durch Sauerstoff nicht oxydirt werden, will ich nicht unterlassen darauf hinzuweisen, dass ich bereits früher (Pogg. Ann. 136, S. 53) den Nachweis geliefert habe, dass die Reductionstemperatur des durch Fällung erhaltenen Eisenoxyds gegen die gewöhnliche von 285° bis 45°, also wesentlich höher liegt, wenn trockener Wasserstoff zur Reduction benutzt wird. Ich trocknete damals den in einer