

681. Alfred Einhorn: Ueber einen Aldehyd der Chinolinreihe, welcher die Aldehydgruppe im Pyridinkern enthält.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Königlichen Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 30. December.)

In einer vor Kurzem in diesen Berichten veröffentlichten Mittheilung¹⁾ habe ich darauf hingewiesen, dass nur gewisse Beimengungen des rohen Chinaldins mit Chromylchlorid reagiren und es demnach mit Hülfe der Étard'schen Reaction nicht gelingt, das Chinaldin in den entsprechenden Aldehyd überzuführen. Im Verlaufe meiner diesbezüglichen Versuche habe ich jedoch eine Methode aufgefunden, nach welcher man diese Verbindung mit Leichtigkeit herstellen kann. Hierüber möchte ich mir erlauben der Gesellschaft Bericht zu erstatten.

Vor einiger Zeit haben Jacobsen und Reimer²⁾ die interessante Beobachtung gemacht, dass das Chinaldin sich mit aromatischen Aldehyden zu condensiren im Stande ist; so entsteht z. B. bei der Vereinigung von Chinaldin mit Benzaldehyd des Benzylidenchinaldin $C_9H_6N---CH::CH---C_6H_5$. Genau ebenso wie die aromatischen Aldehyde verhält sich auch das Chloral diesem methyilirten Chinolin gegenüber und liefert unter ähnlichen Umständen das

Trichloräthylidenchinaldin, $C_9H_6N---CH::CH---CCl_3$.

Die Herstellung dieser Verbindung gelingt schon, wenn man Chinaldin mit überschüssigem Chloral auf 100—110° erwärmt, wobei das Chloral selbst als Condensationsmittel wirkt, vortheilhafter ist es jedoch, die Verbindung durch Erwärmen von äquivalenten Mengen der Componenten mit wenig Chlorzink bei Wasserbadtemperatur darzustellen, wobei nach ca. 1½ Stunden der Kolbeninhalt zu einer festen Krystallmasse erhärtet, welche man zur Reindarstellung nur mit absolutem Alkohol auszukochen und unter Anwendung von Thierkohle aus demselben Lösungsmittel umzukrystallisiren hat. Man erhält das Trichloräthylidenchinaldin dann in blendend weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 148°. Die Chlorbestimmung ergab folgendes Resultat:

Ber. für $C_{12}H_9NCl_3$	Gefunden
Cl 39.08	39.31 pCt.

Das Trichloräthylidenchinaldin erleidet beim Erwärmen mit Natronlauge in verdünnter alkoholischer Lösung eine bemerkenswerthe

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 3144.

²⁾ Diese Berichte XVI, 1086, 2602.

Veränderung, es geht nämlich dabei in das Natronsalz einer Säure von der empirischen Formel $C_{12}H_{11}NO_3$ über, welches sich leicht isoliren lässt, wenn man die Flüssigkeit weit genug eindampft. Da sich das Salz aus Alkohol umkrystallisiren lässt, wobei es in schwach orangefarbenen Nadeln erhalten wurde, so eignet es sich zur Reinigung der Säure. Hierzu kann man sich auch des salzsauren oder schwefelsauren Salzes bedienen, welche die Eigenschaft haben, in wenig überschüssiger Säure schwerlöslich zu sein, und mithin ausfallen, wenn man die alkalische Reactionsflüssigkeit, nachdem man den Alkohol weggekocht hat, schwach ansäuert.

Um die Säure selbst zu isoliren, neutralisirt man die wässerige Lösung eines der Salze, wobei sie weiss ausfällt und aus verdünntem Alkohol dann in prächtigen, durchsichtigen Nadeln krystallisirt. Die Elementaranalyse der bei 110^0 getrockneten Verbindung führte zu folgenden Werthen:

	Berechnet		Gefunden
	für $C_{12}H_{11}NO_3$	für $C_{12}H_9NO_2$	
C	66.36	72.36	65.77 pCt.
H	5.07	4.52	5.17 »

Dieses analytische Ergebniss war auffallend, da ich erwartet hatte, dass bei der beschriebenen Reaction die Chinolylacrylsäure $C_{12}H_9NO_2$ entsteht; deshalb wurde die neue Säure zunächst darauf geprüft, ob sie nicht vielleicht ein Molekül Krystallwasser enthält, welches bei 110^0 noch festgehalten wird; als sie zu dem Zweck auf 160^0 erhitzt wurde, konnte jedoch eine Gewichtsabnahme nicht constatirt werden.

Ich habe des Weiteren einige Salze der Säure analysirt und dabei stets Werthe erhalten, welche zu Gunsten der Formel $C_{12}H_{11}NO_3$ sprechen.

Versetzt man z. B. die wässerige Lösung des salzsauren Salzes der Säure mit Platinchlorid, so entsteht ein eigelber Niederschlag, welcher sich aus schwach salzsaurem Wasser in kleinen Nadelchen, welche zu kugeligen Aggregaten vereint sind, abscheidet und das krystallwasserhaltige Platindoppelsalz der Säure von der Formel $(C_{12}H_{11}NO_3.HCl)_2.PtCl_4 + 5H_2O$ ist; wie aus den folgenden Bestimmungen hervorgeht.

Krystallwasserbestimmung.

Ber. für $(C_{12}H_{11}NO_3.HCl)_2.PtCl_4 + 5H_2O$	Gefunden
Aq	9.66
	9.91 pCt.
Berechnet	
für $(C_{12}H_{11}NO_3.HCl)_2.PtCl_4$, für $(C_{12}H_9NO_2.HCl)_2.PtCl_4$	Gefunden
Pt	23.06
	24.09
	23.24 pCt.

Ferner wurde das Silbersalz dargestellt und zu dem Zweck die wässrige Lösung des Natronsalzes der Säure mit Silbernitratlösung versetzt, wobei zunächst ein hellgelber Niederschlag ausfällt, der jedoch sehr schnell schwarz wird; ich habe denselben aus verdünntem Alkohol, welcher ihn sehr schwer löst, umkrystallisirt und dabei das Silbersalz in schneeweissen Kryställchen erhalten. Es gab bei der Analyse folgendes Resultat:

	Berechnet		Gefunden
für $C_{12}H_{10}NO_3Ag$,	für $C_{12}H_8NO_2Ag$		
Ag	33.33	35.29	33.33 pCt.

Es sei noch angeführt, dass sich die vorliegende Säure mit Brom zu verbinden vermag, und zwar sowohl beim Verweilen in einer Bromatmosphäre als auch beim Versetzen ihrer warmen Chloroformlösung mit einer Auflösung von Brom in demselben Lösungsmittel.

Aus den spärlichen bis jetzt vorliegenden Beobachtungen einen Schluss bezüglich der Constitution der neuen Säure zu ziehen, halte ich für verfrüht und möchte mir vorbehalten, auf diese Frage später, wenn mehr experimentelles Material vorliegt, zurück zu kommen.

Py-1-Chinaldehyd.

Interessant verhält sich die Säure bei der Oxydation mit übermangansaurem Kali, welche ich analog dem Verfahren ausgeführt habe, welches R. Geigy und ich¹⁾ zur Herstellung von Orthonitrobenzaldehyd aus der entsprechenden Nitrozimmtsäure ausgearbeitet haben. Es wurde nämlich die einprocentige, kalt gehaltene Lösung des Natriumsalzes der Säure mit Benzol versetzt und unter lebhaftem Schütteln so lange mit einer fünfprocentigen Permanganatlösung versetzt, bis ihre rothe Farbe bestehen bleibt, wozu nur verhältnissmässig wenig Oxydationsmittel nothwendig ist. Es findet sich dann in der Benzollösung, welche man ohne Weiteres von der wässrigen Flüssigkeit abheben kann, ein neuer Körper, welcher beim Abdestilliren des Lösungsmittels in weissen Krystallen zurückbleibt und beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser in schönen Nadeln erhalten wird, welche Fettglanz zeigen und bei 103—104° schmelzen. Diese Verbindung ist nichts anderes als der dem Chinaldin entsprechende Aldehyd, für welchen ich den Namen Py-1-Chinaldehyd in Vorschlag bringen möchte.

Was die Eigenschaften des Aldehyds anbelangt, so ist zu bemerken, dass er sich in Säuren leicht auflöst, ammoniakalische Silberlösung unter Bildung eines Silberspiegels reducirt und sich mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung condensirt zu einer aus absolutem

¹⁾ Diese Berichte XVII, 121.

Alkohol in schwach gelb gefärbten, spitzen Nadeln krystallisirenden Verbindung vom Schmelzpunkt 198—199°.

Ich habe das Platindoppelsalz dieses Aldehyds hergestellt durch Fällen der Lösung seines salzsauren Salzes mit Platinchlorid. Es löst sich in heissem, angesäuerten Wasser auf und scheidet sich beim Erkalten in gelben, durchsichtigen Krystallen ab, welche krystallwasserhaltig sind und deren Zusammensetzung der Formel $(C_9H_6N \cdot CHO \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 + 2H_2O$ entspricht.

Krystallwasserbestimmung.

Ber. für $(C_9H_6N \cdot CHO \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 + 2H_2O$	Gefunden
Aq 4.75	5.22 pCt.
Ber. für $(C_9H_6N \cdot CHO \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$	Gefunden
Pt 26.9	26.69 pCt.

Die vorstehend beschriebene Methode, welche es erlaubt, aus methyilirten Chinolinen Aldehyde der Chinolinreihe herzustellen, welche die Aldehydgruppe im Pyridinkern enthalten, beabsichtige ich auf ihre allgemeine Anwendbarkeit hin zu prüfen, besonders gedenke ich dieselbe auf das Lepidin und auf die reducirten methyilirten Chinoline auszudehnen, auch habe ich Versuche in Angriff genommen, die Methode auf methyilirte Pyridine zu übertragen.

Zu dieser Mittheilung, welche noch manche Lücke aufzuweisen hat, sehe ich mich veranlasst, weil Hr. Kinkelin im Auftrage des Hrn. von Miller in der letzten Sitzung der hiesigen chemischen Gesellschaft ganz kurz über die in derselben enthaltenen Versuche referirt hat, welche im Laboratorium des Hrn. von Miller ebenfalls angestellt worden sind. Da ich mich schon seit einiger Zeit mit der Herstellung der Aldehyde des Chinolins beschäftige, wie aus meiner letzten Publication, S. 3144 dieser Berichte hervorgeht, und weil ich ferner gleichzeitig und unabhängig von Hrn. von Miller die Methode, welche zur Herstellung der im Pyridinkern substituirten Aldehyde des Chinolins führt, aufgefunden habe, so möchte ich mir durch diese Publication das Recht wahren, das neue Gebiet weiter bearbeiten zu können.