

Das Jodmethylat, $C_{11}H_{11}N \cdot CH_3J + \frac{1}{2}H_2O$, bildet sich beim Erwärmen der Base mit überschüssigem Jodmethyl auf 40—50°, wobei die ursprünglich gebildete Lösung rasch zu einer gelben Krystallmasse erstarrt. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol, in welchem das Product ebenso wie in Wasser mässig leicht löslich ist, erhält man es in hellgelben, sichelförmig gekrümmten Nadelbüscheln, die beim Stehen über concentrirter Schwefelsäure dunkelgelb werden und dabei ihr Krystallwasser verlieren. Im Capillarrohr erhitzt, schmilzt das Jodmethylat bei 218° zu einer rubinrothen Flüssigkeit.

Berechnet		Gefunden	
für $C_{11}H_{11}N \cdot CH_3J + \frac{1}{2}H_2O$		I.	II.
H ₂ O	2.92	—	2.80 pCt.
J	41.23	41.11	41.14 »

56. Fr. Eckhardt: Ueber *m*-Chinaldinacrylsäure und *m*-Chinaldinaldehyd.

[Mittheilung aus dem Laboratorium der kgl. Hochschule zu München.]

(Eingegangen am 28. Januar.)

Die Chinolinderivate, welche den Acrylsäurerest als Seitenkette enthalten, verdienen ein gewisses Interesse, weil sie in geeigneter Weise oxydirt Aldehyde der Chinolinreihe liefern. Eine Chinolinacrylsäure mit dem Säurerest im Benzolkern erhält man leicht, wenn man eine amidirte Phenylacrylsäure einer Chinolinsynthese z. B. der von Döbner und v. Miller unterwirft.

Dargestellt sind bis jetzt folgende Acrylsäuren der Chinolinreihe:

1. α -Methyl-*p*-chinolinacrylsäure (aus *p*-Amidophenylacrylsäure¹⁾).
2. α -Chinolinacrylsäure (aus Chinaldin mit Chloral durch Kochen mit Alkalien²⁾).

Dementsprechend wurden durch Oxydation mit Permanganat erhalten:

1. α -Methyl-*p*-chinolinaldehyd.
2. α -Chinolinaldehyd.

Ein weiterer Aldehyd ist von Einhorn als Product der Oxydation von rohem Fabrikchinaldin mit Chromylchlorid erhalten worden.

¹⁾ v. Miller u. Kinkelin, diese Berichte XVIII, 3244.

²⁾ v. Miller u. Spady, diese Berichte XVIII, 3402; XIX, 130.

Die analytischen Zahlen weisen auf einen Trimethylchinolin-aldehyd¹⁾.

Einen Chinolinaldehyd mit der Aldehydgruppe in der Seitenkette hat ferner Einhorn²⁾ durch Oxydation seiner Py-1-chinoly- α -oxypropionsäure unter Anwendung von wenig Permanganat erhalten. Dieser bei 103—104^o schmelzende Aldehyd ist der Py-1-chinolyaldehyd.

Hr. Schmidt im Laboratorium des Hrn. Prof. v. Miller hat es versucht durch Condensation von *o*-Amidozimmtsäure mit Paraldehyd bei Gegenwart von Salzsäure zu einer *o*-Chinaldinacrylsäure zu gelangen. Der Versuch scheiterte bisher an der leichten Bildung des Carbostyrils.

Mir wurde die Einwirkung von Metaamidozimmtsäure auf Paraldehyd übergeben. Ich hatte dabei möglicher Weise zwei Körper zu erwarten — der meta- und ana-Chinaldinacrylsäure entsprechend — wenn auch die Synthesen von Döbner und v. Miller mit Metaamidobenzolderivaten bisher immer nur einerlei Product ergeben haben. Bei der Condensation von *m*-Amidozimmtsäure mit Paraldehyd bei Gegenwart von Salzsäure entstehen nun wirklich zwei isomere Chinaldinacrylsäuren, die eine allerdings in geringer Menge. Zur Hauptsache geht die Condensation hier wie nachgewiesen werden wird in demselben Sinne vor sich, wie die Condensation von *m*-Amidobenzoösäure mit Paraldehyd³⁾.

Darstellung der *m*-Chinaldinacrylsäure.

Dieselbe wurde in analoger Weise wie die Chinaldinacrylsäure aus *m*-Amidozimmtsäure (60 g salzsaures Salz), Paraldehyd (45 g) und roher concentrirter Salzsäure (300 g) bei 150^o dargestellt. Das mit Wasser versetzte, von etwas Harz befreite Reactionsproduct wird bis zur Bildung einer Krystallhaut eingedampft. In der Kälte scheidet sich ein krystallinisches, braun gefärbtes Product ab, das mit den aus den Mutterlaugen noch gewonnenen Krystallen 60 pCt. der Theorie an Rohproduct darstellt.

Um aus der rohen, salzsauren Chinaldinacrylsäure die freie Säure darzustellen, löst man 20 g in Wasser auf, giesst zu dieser Lösung eine solche von 12 g essigsaurem Natron, wobei sich zunächst eine harzige Masse ausscheidet, von der rasch abfiltrirt wird; aus dem Filtrat schlägt sich dann nach längerem Stehen ein gelblich bis roth gefärbter Körper nieder, der die freie Chinaldinacrylsäure darstellt.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 3144.

²⁾ Diese Berichte XIX, 904.

³⁾ Döbner u. v. Miller, diese Berichte XVII, 941.

Dieselbe wird wiederholt aus heissem Alkohol umkrystallisirt und mit Thierkohle entfärbt. Man erhält dann schliesslich kleine Prismen von weisser Farbe mit schwachem Stich ins Gelbliche. Dieselben schmelzen bei 246° unter Zersetzung.

Die *m*-Chinaldinacrylsäure reagirt sauer. Sie hat auch gleichzeitig basische Eigenschaften, sie löst sich in verdünnten Alkalien leicht; in verdünnten Säuren schwerer, leicht in der Wärme. Indifferenten Lösungsmitteln gegenüber verhält sie sich wie folgt: in Aether, Chloroform, Petroleumäther, Ligroïn ist sie sehr schwer löslich; in Alkohol, Benzol, Aceton etwas leichter. Am besten wird sie aus heissem Alkohol umkrystallisirt, man erhält dann unter günstigen Umständen kleine Krystalle, die nach den Messungen des Hrn. Prof. Haushofer dem monoklinen System angehören.

Erhitzt man die *m*-Chinaldinacrylsäure auf ihre Schmelztemperatur, so zersetzt sie sich zum grössten Theil; es sublimiren in geringer Menge feine Nadeln vom Schmelzpunkt 223° .

Die Analyse der Säure gab folgende Werthe:

Ber. für $C_{13}H_{11}NO_2$		Gefunden		
		I.	II.	III.
C	73.24	72.58	73.11	— pCt.
H	5.17	5.19	5.50	— »
N	6.57	—	—	6.37 »

Isomere Metachinaldinacrylsäure.

Einmal hat sich aus der alkoholischen Mutterlauge der erst beim Eindampfen in Form eines Oeles ausgefallenen *m*-Chinaldinacrylsäure ein Körper vom Schmelzpunkt 200° in braunen, tafelförmigen Krystallen ausgeschieden, die das Aussehen einheitlicher Individuen hatten. Nach einer Mittheilung des Hrn. Prof. Haushofer gehören auch sie dem monoklinen System an und werden gebildet von einer Combination von αP , αP .

Beim Umkrystallisiren aus Alkohol scheint sich diese Säure in zwei verschiedene Körper zu zerlegen. Zunächst schieden sich weisse Krystalle vom Schmelzpunkt 204° aus, aus der Mutterlauge fiel dann eine schwach gelblich gefärbte Substanz vom Schmelzpunkt 184° .

Beide Körper sind wohl ein und dieselbe Säure, welche einmal mit $\frac{1}{2}$ Molekül Alkohol krystallisirt und dann bei 204° schmilzt, das andere Mal aber mit 1 Molekül Wasser ausfällt und dann bei 184° schmilzt. Der erste Körper gab bei 100° getrocknet:

		Gefunden		Ber. für $C_{13}H_{11}NO_2$	
		I.	II.		
C	73.25	—	—	73.24	pCt.
H	5.22	—	—	5.17	»
N	—	6.84	—	6.57	»

Der Gewichtsverlust der lufttrocknen Substanz beim Erhitzen auf 100° war:

Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{11}NO_2 + \frac{1}{2}C_2H_6O$
9.70	9.74 pCt.

Die bei 184° schmelzende Substanz gab bei 100° getrocknet:

Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{11}NO_2$
C 72.73	73.24 pCt.
H 5.54	5.17 >

Der Gewichtsverlust der lufttrockenen Substanz beim Erhitzen auf 100° war:

Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{11}NO_2 + aq$
H ₂ O 8.21	7.79 pCt.

Die hier analysirte Säure ist demnach isomer mit der bei 246° schmelzenden Chinaldinacrylsäure. Der bei 184° schmelzende Körper könnte jedoch noch verunreinigt sein durch etwas unverändert gebliebene *m*-Amidozimmtsäure, deren Schmelzpunkt bei 181° liegt. Hierfür spricht sein Verhalten gegen salpetrige Säure, auch kann sein Schmelzpunkt durch weiteres Umkrystallisiren noch etwas erhöht werden.

Der bei 204° schmelzende Körper ist möglicher Weise auch noch nicht ganz frei von der isomeren Säure worüber die Analyse natürlich nicht entscheiden kann. Identisch mit der Chinaldinacrylsäure vom Schmelzpunkt 246° ist er aber jedenfalls nicht, da seine ammoniakalische Lösung nicht wie erstere mit Chlorcalcium, Chlorbaryum und Magnesiumsulfat Fällungen giebt.

Der mit Kupfernitrat erhaltene grüne Niederschlag ist löslich in Ammoniak. Das salzsaure Salz krystallisirt aus salzsäurehaltigem Wasser in sehr feinen, büschelförmig vereinigten Nadeln.

Salze der *m*-Chinaldinacrylsäure.

Das salzsaure Salz der in der Hauptmenge entstandenen Chinaldinacrylsäure bildet schöne Nadeln, die sehr leicht dissociiren, es krystallisirt mit 1 Molekül Wasser, welches erst bei 100° entweicht. Das wasserfreie Salz zieht an der Luft begierig Feuchtigkeit an.

Gefunden	Berechnet für $(C_{13}H_{11}NO_2, HCl) + H_2O$
HCl 13.71	13.65 pCt.
H ₂ O 6.88	6.73 »

Prof. Haushofer fand die Krystalle rhombisch.

Salpetersaures Salz: Lange, seidenglänzende Nadeln, in Wasser löslich, leicht dissociirbar. Die mit 1 Krystallwasser krystallisirende Säure ergab:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{13}H_{11}NO_2, HNO_3) + H_2O$
N	9.42	9.52 pCt.
H ₂ O	6.15	6.12 »

Chromsaures Salz: Orangeroth gefärbte Nadelchen.

Platinchloriddoppelsalz aus salzsaurer wässriger Lösung mit Platinchlorid erhalten: gelb gefärbte Nadeln. Die Analyse gab in Folge eingetretener Dissociation für Platin zu hohe Zahlen.

Aus der heissen, alkoholischen Lösung der *m*-Chinaldinacrylsäure fällt eine salzsäurehaltige Lösung von Platinchlorid in Alkohol nach dem Erkalten ein schön gelb gefärbtes Salz. Dasselbe wird aus Alkohol, dem starke Salzsäure und etwas Platinchlorid zugegeben, umkrystallisirt. Man erhält so das Doppelsalz in schönen, gelb gefärbten Blättchen, die zwei Moleküle Krystallwasser enthalten, von denen eines schon über Schwefelsäure weggeht, an der Luft aber wieder aufgenommen wird, während das andere erst bei 100° entweicht zugleich mit etwas Salzsäure.

Die Substanz gab lufttrocken:

	Berechnet	Gefunden	
für $(C_{13}H_{11}O_2N)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$		I.	II.
Pt	22.32	22.18	— pCt.
C	35.80	—	35.59 »
H	3.22	—	3.54 »

Das pikrinsaure Salz, aus alkoholischer Lösung erhalten, bildet haarfeine zu Büscheln vereinigte Nadeln. Es ist löslich in Alkohol, Aceton, heissem Wasser und Essigsäure, sehr schwer löslich in Aether. Das lufttrockene Salz schmilzt bei 150—152°.

Der Wassergehalt bei 110° bestimmt ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{13}NH_{11}O_2 \cdot C_6H_3N_3N_7 + H_2O$
H ₂ O	3.83	3.91 pCt.

Die Stickstoffbestimmung der getrockneten Substanz gab:

	Gefunden	Ber. für $C_{13}NH_{11}O_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$
N	12.72	12.67 pCt.

Silbersalz. Eine heisse Lösung von Chinaldinacrylsäure in wässrigem Alkohol wird mit einer wässrigen Lösung von salpetersaurem Silber versetzt. Es scheidet sich ein weisser Niederschlag aus und aus dem alkoholischen Waschwasser davon bei längerem Stehen ein zweites Silbersalz in deutlich erkennbaren zu federähnlichen Gebilden vereinigten Nadeln. Die Silbersalze schwärzen sich nicht am Lichte. Das zuerst ausgeschiedene Salz enthält 2 Moleküle Krystallwasser; es zeigt, frisch auf den Trockenteller gebracht, eine eigenthümliche klebrige Beschaffenheit, ist aber krystallinisch; unter dem Mikroskop sieht man deutlich kleine Spiesse.

Das getrocknete Salz I ergab für Silber:

	Gefunden		Ber. für $C_{13}O_2H_{10}NAg$
	I.	II.	
Ag	33.78	33.73	33.75 pCt.

Der Wassergehalt ergab sich zu:

	Gefunden		Berechnet für $C_{13}O_2H_{10}NHAg + 2H_2O$
	I.	II.	
H ₂ O	9.98	10.33	10.11 pCt.

Die Analyse des Salzes II, welches mit vier Wasser krystallisiert gab lufttrocken:

	Gefunden		Berechnet für $C_{13}H_{10}NO_2Ag + 4H_2O$
	I.	II.	
Ag	29.02	29.05	29.07 pCt.

Beim Erhitzen des chinaldinacrylsauren Silbers entwickeln sich weisse, stechend riechende Nebel, die an einer kalten Glaswand niedergeschlagen werden können. Das weisse bis graue Sublimat schmilzt unter Zersetzung zwischen 126 und 136°; es löst sich in Säuren und Alkalien.

Kalksalz. Zur Darstellung dieses Salzes wurde die Chinaldinacrylsäure in Ammoniak gelöst und mit Chlorcalciumlösung versetzt. Es schied sich sofort ein Niederschlag aus, der sich unter dem Mikroskop als krystallinisch erwies. Derselbe ist leicht löslich in verdünnter Salzsäure und Essigsäure. In kochendem Wasser löst er sich nur schwer, aus letzterer Lösung krystallisiert er in feinen Nadeln, die erst beim Eindampfen in grösserer Menge ausfallen. Auf diese Weise dargestelltes Salz wurde zur Analyse verwendet.

	Gefunden			Berechnet für $C_{13}NH_{10}O_2Ca + 1\frac{1}{2}H_2O$
	I.	II.	III.	
C	—	59.53	60.29	60.23 pCt.
H	—	5.51	5.64	5.40 »
CaO	9.02	8.97	9.04	10.81 »

Leider war es in keiner Weise möglich eine richtige Calciumbestimmung zu erzielen. Gleichwohl dürften die Zahlen von Kohlenstoff und Wasserstoff über die Zusammensetzung keinen Zweifel belassen.

Zur weiteren Charakterisirung der *m*-Chinaldinacrylsäure diene Folgendes: Die *m*-Chinaldinacrylsäure löst sich leicht in Ammoniak; beim Eindampfen zersetzt sich das in Lösung befindliche Ammoniaksalz und die freie Säure scheidet sich aus. Eine neutrale Lösung des Ammoniaksalzes wurde mit verschiedenen Metallsalzen versetzt:

BaCl₂ giebt keinen Niederschlag.

MgSO₄ giebt erst nach längerem Stehen einen Niederschlag, der aus kleinen, zu Warzen verwachsenen Nadeln besteht. Derselbe ist leicht löslich in heissem Wasser.

$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$: dicker, weisser Niederschlag, löslich in Essigsäure.

HgCl_2 : weisser, flockiger Niederschlag, löslich in Essigsäure.

CuSO_4 : apfelgrüner Niederschlag, löslich in Ammoniak.

SnCl_2 : weisser Niederschlag, der sich zu einem gelben, harzigen Körper zusammenballt, löst sich im Ueberschuss des Fällungsmittels.

$\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$: dicker, weisser Niederschlag, löslich in Essigsäure.

$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$: dicker, weisser Niederschlag, löslich in Essigsäure.

Fe_2Cl_6 : brauner Niederschlag, löslich im Ueberschuss des Fällungsmittels.

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$: hellrosa, krystallinischer Niederschlag, löslich in viel Wasser.

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$: grünlicher, krystallinischer Niederschlag, löslich in viel Wasser.

Aus ihren wässrigen Lösungen krystallisiren die Nickel- und Kobaltsalze in Zwillingkrystallen aus. Die Formen sind isomorph.

Darstellung des *m*-Chinaldinaldehyds.

Die *m*-Chinaldinacrylsäure habe ich mit übermangansaurem Kali in bekannter Weise zu Aldehyd oxydirt. 10 g salzsaures Salz werden in kohlen-saurem Natron gelöst, mit 500 g Wasser verdünnt und mit 250 g Benzol vom Siedepunkt 80–85° überschichtet. Nach dem Abkühlen auf 0° wird allmählich in kleinen Portionen eine 6 procentige Lösung von 10 g Kaliumpermanganat unter beständigem Umschütteln zugegeben. Nach Beendigung der Oxydation lässt man 12 Stunden stehen. Die Benzollösung, die nach dem Filtriren durch ein Leinwandfilter vom Wasser getrennt wird, dampft man ab und erhält dann ein Oel, das in der Kälte erstarrt und aus Petroleumäther krystallisirt wird. Die Ausbeute beträgt 20 pCt. der Theorie. Ich versuchte auch die *m*-Chinaldinacrylsäure im Wasserdampfstrom zu oxydiren, um so den gebildeten Aldehyd der weiteren Einwirkung des Permanganats zu entziehen. Aber auch so ist die Ausbeute eine schlechte. Auch alle übrigen Abänderungen z. B. in der Temperatur, in der Regulirung des Zufusses, in der Menge des Permanganats geben keine besseren Resultate.

Eigenthümlich bei der Oxydation ist das Auftreten eines bauchartigen, höchst unangenehmen Geruchs, der an Allylchlorid erinnert.

Bei der versuchten Oxydation der Säure mit verdünnter Salpetersäure bildete sich eine Nitrosäure, die wenig zur Untersuchung einlud und etwas salpetersaurer Chinaldinaldehyd.

Die Versuche, den Aldehyd darzustellen durch Destillation eines Gemisches der Kalksalze der Ameisensäure und *m*-Chinaldin-carbon-

säure¹⁾, gaben ein schlechtes Resultat. Es ging beim Erhitzen der Kalksalze ein Oel über, das aus Chinaldin bestand und zum geringen Theil etwas Aldehyd, der durch eine Reihe von Reactionen als solcher erkannt wurde²⁾.

Der *m*-Chinaldinaldehyd kann durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt werden. Er stellt dann einen schönen weissen Körper dar, der aus lauter mikroskopisch feinen, verfilzten Haaren besteht, und bei 73° schmilzt. Er schmeckt sehr scharf und reizt die Schleimhäute. In kochendem Wasser löst er sich und zeigt einen stechenden, unangenehmen Geruch. Er löst sich leicht in verdünnten Mineralsäuren, schwerer in Essigsäure. Aus seiner Lösung in Säuren fällt er auf Zusatz von Alkalien wieder unverändert aus. In Benzol, Aether, Aceton, Alkohol löst er sich leicht, schwerer in Petroleumäther, Ligroin, heissem Wasser. Er enthält Krystallwasser, das er über Schwefelsäure verliert, wonach er den Schmelzpunkt bei 61° zeigt. Er ist mit Wasserdampf flüchtig, reducirt ammoniakalische Silberlösung, bildet eine krystallinische Sulfitverbindung und mit essigsaurem Phenylhydrazin eine schöne rothe Färbung.

Lufttrocken gab er folgende analytische Zahlen:

	Gefunden				Berechnet	
	I.	II.	III.	IV.	für $C_{11}H_9NO + H_2O$	für $C_{11}H_9NO + 1\frac{1}{5}H_2O$
C	68.39	—	68.79	—	69.84	68.53 pCt.
H	6.31	6.11	6.54	—	5.82	5.92 »
N	—	—	—	7.26	7.42	7.26 »

Es liegt demnach ein Körper vor, dessen Wassergehalt bei ein- einhalb Molekülen liegt. Die Wasserbestimmung ergab:

	Gefunden		Berechnet für $C_{11}H_9NO + 1\frac{1}{5}H_2O$
	I.	II.	
H ₂ O	11.49	11.28	11.21 pCt.

Die wasserfreie Substanz gab folgende Zahlen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{11}H_9NO$
	I.	II.	
C	77.07	—	77.19 pCt.
H	5.73	—	5.26 »
N	—	8.21	8.18 »

Salzsaures Salz des *m*-Chinaldinaldehyds. Aus der Lösung des Aldehyds in verdünnter Salzsäure scheiden sich beim Ab-

¹⁾ Döbner und v. Miller, diese Berichte XVIII, 938.

²⁾ Bei der Gelegenheit fand ich, dass man die Döbner-v. Miller'sche Chinaldincarbonsäure in 40 pCt. Ausbeute erhält, wenn man zu dem erhitzten Gemisch der Amidobenzoëssäure und Salzsäure am Rückflusskühler tropfenweise Paraldehyd zufließen lässt.

dampfen schwach gelb gefärbte Nadeln aus, die wasserfrei sind. Eine Chlorbestimmung ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_9NO \cdot HCl$
HCl	17.62	17.59 pCt.

Das pikrinsaure Salz, erhalten aus alkoholischer Lösung, zeigt feine, verfilzte Nadeln, die sich schon bei 174° schwärzen und bei 182° unter Zersetzung schmelzen. Das Salz ist wasserfrei. Wie viele pikrinsaure Salze dissociirt es bei $100 - 110^{\circ}$. Eine Stickstoffbestimmung ergab:

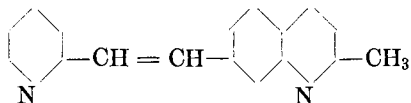
	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_9NO \cdot C_6H_3N_3O_7$
N	14.14	14.00 pCt.

Das Platinchloriddoppelsalz wird aus heisser, salzsaurer Lösung in orangegelb gefärbten Blättchen erhalten. Es ist in heissem Alkohol schwer löslich. In Salzsäure löst es sich in der Hitze leicht. Aus salzsäurehaltigem Alkohol wurde es ohne Krystallwasser in Formen des triklinen Systems mit dem Schmelzpunkt 211° erhalten.

Die Analyse ergab:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $(C_{11}H_9NO \cdot HCl)_2 PtCl_4$
Pt	26.13	25.95	25.88 pCt.

Darstellung eines Condensationsproductes zwischen Chinaldinaldehyd und Chinaldin.

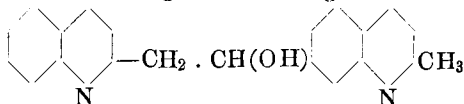


Chinaldinaldehyd wurde mit Chinaldin unter Zusatz von Chlorzink in gleichen Molekülen 2 Stunden lang auf 150° erhitzt. Das Reactionsproduct wurde durch Wasserdampf von etwas Chinaldin und Chinaldinaldehyd befreit. In der Retorte blieb ein röthliches Harz, das beim Erkalten fest wurde. Ueber Schwefelsäure getrocknet, schmolz es bei 69° . Es bildet amorphes Platinchloriddoppelsalz und amorphes Pikrat.

Eine Stickstoffbestimmung gab folgende Resultate:

	Gefunden		Berechnet	
			für $C_{21}H_{16}N$	für $C_{21}H_{18}N_2O$
N	9.19		9.46	8.91 pCt.

Nach diesen Zahlen lässt sich nicht entscheiden, ob dem Körper die oben angegebene Constitution zukommt, oder ob nicht vielmehr, wie das gerade bei dieser Condensation gewöhnlich geschieht, ein aldolartiges Product vorliegt, welches folgende Constitution hätte:



Phenylhydrazinverbindung des Aldehyds.

Durch Zusammenbringen von Aldehyd und Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung entsteht keine krystallinische Verbindung. Bringt man dagegen eine heisse, salzsaure Lösung des Chinaldinaldehyds mit einer heissen, salzsauren Lösung von Phenylhydrazin zusammen, so färbt sich die Flüssigkeit roth und beim Erkalten scheidet sich die salzsaure Phenylhydrazinverbindung in schön ziegelroth gefärbten, langen, äusserst dünnen, verfilzten Haaren aus.

Das schwefelsaure Salz dieser Verbindung wird erhalten, wenn man eine heisse, schwefelsaure Lösung des *m*-Chinaldinaldehyds in die berechnete Menge der heissen, schwefelsauren Phenylhydrazinlösung giebt. Die Flüssigkeit färbt sich roth, beim Erkalten scheiden sich kleine, ziegelrothe Nadeln aus, die abgesaugt und an der Luft getrocknet werden. Die analytischen Zahlen dieses Salzes deuten auf eine etwas complicirte Zusammensetzung. Ueber Schwefelsäure entweichen zunächst 9 Moleküle Wasser. Das wasserfreie Salz giebt Werthe, die auf ein gemischtes Salz von vier Molekülen Basis auf drei Moleküle Schwefelsäure hinweisen.

		Gefunden		Ber. für 4 (C ₁₇ H ₁₅ N ₃) + 3 H ₂ SO ₄ + 9 H ₂ O	
H ₂ O		10.80			10.83 pCt.
		Gefunden		Berechnet	
	I.	II.	III.	IV.	für 4 (C ₁₇ H ₁₅ N ₃) + 3 H ₂ SO ₄
N	12.42	12.38	—	—	12.55 pCt.
H ₂ SO ₄	—	—	22.19	21.27	21.97 »

Oxydation des *m*-Chinaldinaldehyds.

Als besonders interessant musste sich die Oxydation des Aldehyds erweisen, weil sie auf die Frage, ob meta- oder ana-Chinaldinaldehyd vorliegt, Antwort geben konnte. Zunächst konnte durch die Oxydation der Aldehydgruppe eine Chinaldincarbonsäure erhalten werden, welche mit der von Döbner und v. Miller¹⁾ aus *m*-Amidobenzoësäure dargestellten identisch war. Dann hatte der Paraldehyd auf *m*-Amidozimmtsäure in demselben Sinne ringschliessend eingewirkt, wie auf *m*-Amidobenzoësäure, so dass also in beiden Fällen eine meta-resp. eine ana-Verbindung vorliegt. In der That erwies sich die durch Oxydation von Chinaldinaldehyd erhaltene Carbonsäure als identisch mit der *m*-Chinaldincarbonsäure von Döbner und v. Miller. Damit war aber die Stellung der Carboxylgruppe, ob meta oder ana, noch nicht nachgewiesen. Um diese festzustellen, war die Chinaldincarbonsäure einer weiteren Oxydation zu unterwerfen, wodurch auch die Methylgruppe in eine Carboxylgruppe verwandelt wurde. Die hierbei

¹⁾ Diese Berichte XVII, 941.

entstehende Dicarbonsäure (α -*m*- resp. α -*a*-) ist bisher noch nicht bekannt. Es war zu erwarten, dass durch Erhitzen dieser Säure auf ihre Schmelztemperatur ein Molekül Kohlensäure abgespalten wurde und dass ein Gemisch von zwei Monocarbonsäuren entstehe, da beide in ihrer Constitution bekannt, nämlich α -Chinolincarbonsäure, die Döbner und v. Miller¹⁾ aus Chinaldin erhalten, und *m*- resp. α -Chinolincarbonsäure, über deren Constitution Skraup²⁾ Aufschluss gegeben hat. Die letztere war wohl in der Hauptmenge zu erwarten, da die Carboxyle um so leichter abgespalten werden, je näher sie am Stickstoff sitzen.

Die Oxydation des Aldehyds wurde zuerst mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure vorgenommen, es zeigte sich aber, dass schon die Einwirkung von Silberoxyd genügt, um die Aldehydgruppe in Carboxyl zu verwandeln. In beiden Fällen wurde die von Döbner und v. Miller dargestellte *m*-Chinaldincarbonsäure³⁾ erhalten.

0,5 g in Wasser gelöster Aldehyd wurden mit frisch aus 2 g Silbernitrat bereitetem Silberoxyd auf dem Wasserbad gekocht. Es zeigte sich schon nach einer Minute ein Silberspiegel; es wurde mehrere Stunden lang erhitzt, hierauf die heisse Lösung schnell filtrirt und das Filtrat eingedampft, es hinterblieb ein kleiner Rückstand, nur wenig Silbersalz war in Lösung gegangen. Es wurde deshalb das Silberoxyd, bei dem die Hauptmenge des Silbersalzes zu suchen war, mit verdünnter Salzsäure gekocht und hierauf die Lösung vom entstandenen Chlorsilber abfiltrirt. Das Filtrat, mit Ammoniak versetzt wurde zur Trockne verdampft, mit kaltem Wasser Chlorammonium weggenommen und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Ich erhielt so mikroskopisch feine Nadeln vom Schmelzpunkt 285°.

Oxydation der *m*-Chinaldincarbonsäure. Döbner und v. Miller haben durch Oxydation von Chinaldin mit Chromsäure α -Chinolincarbonsäure erhalten⁴⁾. Unter Anwendung desselben Verfahrens hoffte ich *m*-Chinaldincarbonsäure zu α -Chinolindicarbonsäure oxydiren zu können. Es zeigte sich indess, dass das Methyl des Chinaldins nicht mehr empfindlich gegen Chromsäure ist, wenn sich im Benzolkern bereits ein Carboxyl befindet. 10 g Carbonsäure wurden mit der doppelten Menge des sich berechnenden chromsauren Kalis in schwefelsaurer Lösung 5 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Es trat zwar Reduction der Chromsäure ein, aber aus dem Reactionproduct liess sich nur unveränderte Chinaldincarbonsäure ausziehen.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2472.

²⁾ Monatshefte für Chemie 7, 139—157.

³⁾ Diese Berichte XVII, 941.

⁴⁾ Diese Berichte XVI, 2472.

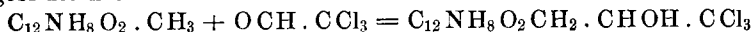
Die Vermuthung, dass die Oxydation bei einem Theil der Säure zu weit gegangen, während der andere unverändert blieb, veranlasste mich in grösserer Verdünnung zu arbeiten. Ich wandte das zweite Mal nur die berechnete Menge chromsaures Kali an und erhitze 4 $\frac{1}{2}$ Tage auf dem Wasserbade. Aber auch so wurde nur unveränderte *m*-Chinaldincarbonsäure zurückerhalten und zwar diesmal in erheblich grösserer Menge. Nach welcher Richtung die Oxydation verlief, konnte ich bisher noch nicht feststellen; jedenfalls ist die Dicarbonsäure nicht entstanden und so die Lösung der Frage auf diesem Wege unmöglich geworden. Ich wollte nun die Dicarbonsäure in der Weise erhalten, dass ich zunächst Chinolindiacrylsäure darzustellen versuchte, aus dieser dann Dialdehyd und daraus durch feuchtes Silberoxyd die Dicarbonsäure. Die Darstellung der Diacrylsäure musste gelingen, wenn man zuerst durch Einwirkung von Chloral die Trichloräthylenchinaldinaacrylsäure gewann und diese mit kohlenisaurem Kali behandelte¹⁾.

In der That entstand auch das vermuthete Trichlorproduct und zwar ohne Austritt von Wasser, also in der Form der in diesem Fall meistens auftretenden Hydroxylverbindung, daneben bildete sich auch, obwohl jede Salzsäure abwesend war, offenbar auf Kosten des Chlorals das salzsaure Salz. Ausserdem entstand noch ein Körper, der seiner Analyse nach sich derart gebildet zu haben scheint, dass ein Molekül Chloral sich mit zwei Molekülen Chinaldinaacrylsäure unter Anlagerung von zwei Molekülen Salzsäure ebenfalls ohne Wasseraustritt zusammenfügte und auch hierbei trat nebenbei die Salzsäureverbindung auf.

Einwirkung von Chloral auf Chinaldinaacrylsäure. Dabei muss ein Ueberschuss von Chloral angewendet werden, der als Lösungsmittel dient, da Benzol der Schwerlöslichkeit der Acrylsäure wegen nicht angewendet werden kann und ohne Lösungsmittel durch die hierdurch bedingte gesteigerte Temperatur Verkohlung eintritt. 10 g Chinaldinaacrylsäure werden mit 35 g reinem Chloral auf dem Wasserbad erwärmt. Aus der Lösung scheidet sich allmählig eine pulverige hellere Masse aus und nach zwei Stunden wird der ganze Kolbeninhalt beim Erkalten fest. Kalter Alkohol nimmt die braunen Schmierien auf und zurück bleibt ein schwach bräunlich gefärbter, krystallinischer Körper, der das salzsaure Salz des gesuchten Trichlorproductes darstellt. Destillirt man von der braunen Mutterlauge den Alkohol ab, so hinterbleibt ein schwarzer, schmieriger Körper, den man wiederholt mit verdünnter Salzsäure behandelt, wobei man eine hellbraun gefärbte Lösung erhält, aus der kohlenisaures Natron zunächst einen etwas braunen, dann aber einen helleren Körper ausscheidet, der das gesuchte Trichlorproduct ist. Es wird aus heissem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt und dann in farblosen prismatischen

¹⁾ Vergl. v. Miller u. Spady, diese Berichte XVIII, 3402 u. XIX, 130.

Krystallen vom Schmelzpunkt 201° erhalten. Die Chlorbestimmung gab, dass der Körper sich durch Condensation von *m*-Chinaldinacrylsäure mit Chloral ohne Austritt von Wasser nach folgender Gleichung gebildet hat:



Das Wasser ist als Constitutionswasser aufzufassen, es entweicht nicht bei 100° .

	Gefunden		Berechnet für $C_{12}NH_8O_2CH_2 \cdot CHOH \cdot CCl_3$
	I.	II.	
C	—	50.54	50.00 pCt.
H	—	3.55	3.33 »
Cl	29.12	—	29.44 »

Das salzsaure Salz dieses Productes, wie es bei der Reaction sich ausschied, wurde wiederholt aus heissem Alkohol umkrystallisirt und mit Thierkohle entfärbt. Es wurde in feinen Prismen vom Schmelzpunkt über 300° erhalten. Es löst sich, wie auch die Base in concentrirter Salpetersäure mit violetter Fluorescenz, die bald verschwindet, Silbernitrat fällt aus der Lösung Chlorsilber. Löst man das salzsaure Salz in der Kälte in kohlensaurem Natron und fällt dann wieder vorsichtig mit Säure, so erhält man das bei 201° schmelzende freie Chloralproduct. Umgekehrt lässt sich letzteres durch Behandeln mit concentrirter Salzsäure in ersteres überführen.

Die Analyse des krystallwasserfreien Salzes ergab:

	Gefunden			Berechnet für $C_{12}NH_8O_2CH_2 \cdot CHOH \cdot CCl_3 + HCl$
	I.	II.	III.	
Cl ₄	35.14	35.31	—	35.68 pCt.
HCl	—	—	8.65	9.17 »

Auch ein Sibersalz dieses Chinaldinacrylsäurederivates wurde erhalten als behufs der Chlorwasserstoffbestimmung das chlorwasserstoffsaure Salz mit salpetersaurem Silber zersetzt wurde. Nach dem Abfiltriren vom ausgeschiedenen Chlorsilber gab das salpetersäure- und silbernitriathaltige Filtrat beim annähernden Abstumpfen durch Ammoniak ein feines, in weissen Nadeln krystallisirendes Sibersalz das wasserfrei war. Die Silberbestimmung ergab:

	Gefunden	Berechnet	
		für $AgO_2C \cdot CH=CH \cdot C_9NH_5 \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CCl_3$	
Ag	22.72	22.69 pCt.	

Wie oben erwähnt, entsteht neben dem gesuchten Reactionsproduct noch eine andere Base und deren Salz, welche als eine Vereinigung von einem Molekül Chloral mit 2 Mol. Chinaldinacrylsäure und 2 Mol. Salzsäure anzusehen ist. Wenn man das auf voriger Seite erwähnte schmierige Chloralcondensationsproduct statt mit verdünnter, mit concentrirter Salzsäure erhitzt, so hinterbleibt beim Behandeln mit Alkohol

neben dem salzsauren Salz obiger Säure noch das Salz eines Körpers, das sich in der Kälte nicht in kohlen-sauren Alkalien, sondern nur in Aetzalkalien beim Erwärmen löst. Diese Verbindung schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 217°. Mit salpetersaurem Silber entsteht schon in der Kälte Chlorsilber. Sie ist das salzsaure Salz einer Base, die auf Zusatz von kohlen-saurem Kali beim Kochen sich ausscheidet und nach dem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol, wobei es sich in Nadeln ausscheidet, den Schmp. 128° zeigt. Mit Salzsäure giebt die Base wieder das bei 217° schmelzende Salz. Die Lösung in Salpetersäure zeigt blaue Fluorescenz, die beim Kochen wieder verschwindet. Die Verbindung giebt analytische Zahlen, welche zu ihrer oben angegebenen Deutung führten.

	Gefunden				Berechnet für $C_{28}N_2H_{25}O_5Cl_5$
	I.	II.	III.	IV.	
C	—	—	52.27	—	52.17 pCt.
H	—	—	4.52	—	3.87 »
Cl	27.24	27.13	—	—	27.63 »
N	—	—	—	3.87	4.34 »

Darstellung der α -m-Chinolindiacrylsäure
 $COOH \cdot (CH)_2C_9H_5N(CH)_2COOH$.

v. Miller und Spady¹⁾ haben durch Verseifung ihres Einwirkungsproductes von Chloral auf Chinaldin mit kohlen-saurem Kali α -Chinolindiacrylsäure erhalten. Ich habe zum Zweck der Verseifung meines Trichlorproducts dasselbe und zwar 9 g der salzsauren Verbindung in eine Auflösung von 10 g Kaliumcarbonat in 110 g Wasser gebracht und auf dem Wasserbade 3 Stunden lang erhitzt. Die braun gefärbte Lösung liess auf Zusatz von Salzsäure zunächst einen braunen Körper fallen, von dem filtrirt wurde. Das Filtrat fractionsweise mit Soda versetzt gab allmählig hellere Producte, die aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, so in allerdings schlechter Ausbeute und auch noch etwas gefärbt erhalten wurden. Offenbar liegt die gesuchte Säure vor. Sie ist unlöslich in Wasser, in heissem Alkohol löst sie sich nur schwierig.

Sie ist löslich in Säuren und Alkalien. Der Schmelzpunkt liegt über 300°. Ich hatte zu wenig Substanz, um sie analysenrein zu bekommen und die gefundenen Zahlen können keinen andern Anspruch machen, als dass sie auf die gesuchte Substanz annähernd hinweisen.

	Gefunden		Berechnet für $COOH \cdot (CH)_2 \cdot C_9H_5NCH_2CHOH \cdot COOH$
	C	H	
C	65.05		62.71 pCt.
H	4.95		4.53 »

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 3402.

	Berechnet
für $\text{CO OH} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot (\text{CH}_2)_2 \text{CO OH}$	
C	66.91 pCt.
H	4.08 »

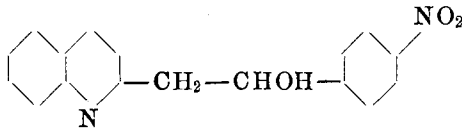
Der Kohlenstoffgehalt spricht für die zweite Formel. Die Umwandlung dieser Säure in den Dialdehyd setzt ihre Darstellung in grösserer Menge voraus.

57. W. Bulach: Condensation von Paranitrobenzaldehyd mit Chinaldin.

[Mittheilung aus dem Laboratorium der kgl. Hochschule zu München.]

(Eingegangen am 28. Januar.)

Vor einiger Zeit¹⁾ habe ich eine Basis beschrieben, die durch Einwirkung von Chinaldin auf Paranitrobenzaldehyd entstanden war und welcher die Formel



also die eines aldolartigen Productes zukommt, die indess durch wasserentziehende Mittel, wie Essigsäureanhydrid, leicht in die ungesättigte Verbindung, in das Paranitrobenzylidenchinaldin, überging. Ich habe inzwischen diese Base näher charakterisirt und vor allem die doppelte Bindung durch ein Bromadditionsproduct nachzuweisen gesucht. Dasselbe fällt sofort in gelben Flocken aus, wenn man in die trockene ätherische Lösung die berechnete Menge Brom bringt. Aus heissem Alkohol umkrystallisirt, scheidet es sich in seideglänzenden, goldgelben, filzartig zusammengeballten Nadeln aus, die von 230° an sich braun färben und erst bei 276° geschmolzen sind.

Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{Br}_2$	Gefunden
Br 36.62	36.45 pCt.

Amidobenzylidenchinin.

Die entsprechende Amidoverbindung wird durch Reduction mit Zinn und Salzsäure erhalten. Es entstand ein ziegelrothes, unlösliches Zinndoppelsalz, das in noch nassem Zustande in kochende Natronlauge

¹⁾ Diese Berichte XX, 2047.