

	Berechnet
für $\text{CO OH} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot (\text{CH}_2)_2 \text{CO OH}$	
C	66.91 pCt.
H	4.08 »

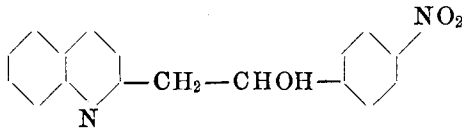
Der Kohlenstoffgehalt spricht für die zweite Formel. Die Umwandlung dieser Säure in den Dialdehyd setzt ihre Darstellung in grösserer Menge voraus.

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

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

(Eingegangen am 28. Januar.)

Vor einiger Zeit<sup>1)</sup> 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  $230^\circ$  an sich braun färben und erst bei  $276^\circ$  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

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 2047.

eingetragen wurde. Die Amidobase scheidet sich in gelben Flocken aus. Nach dem Filtriren und Trocknen wurde in heissem Alkohol gelöst, von noch vorhandenem Zinnsalz filtrirt und die Lösung so lange mit heissem Wasser versetzt, bis eine bleibende milchige Trübung entstand. Hieraus scheiden sich beim Erkalten goldgelbe, lange Nadeln aus, die sich an der Luft röthen. Die Krystalle erscheinen unter dem Mikroskop als tafelförmige Prismen vom Schmelzpunkt 171—173°.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

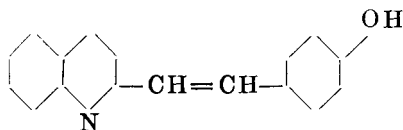
	Ber. für C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub>	Gefunden
C	82.92	82.68 pCt.
H	5.70	5.96 »

Ganz die gleiche Basis erhielt ich, als ich die aldolartige Nitroverbindung in gleicher Weise reducirte. Offenbar wirkt hier Zinn und Salzsäure nicht nur reducirend, sondern auch wasserentziehend. Concentrirte Salzsäure allein ohne Zinn vermag dagegen nicht wasserentziehend zu wirken. Es schien also die Amidogruppe nothwendig zu sein, um die Wasserabspaltung durch Salzsäure zu ermöglichen.

	Ber. für C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub>	Gefunden
C	82.92	82.85 pCt.
H	5.70	5.92 »

Ich machte deshalb den Versuch, die Reduction der Nitrogruppe in alkalischer Lösung mit alkoholischem Schwefelammonium im Rohr zu bewerkstelligen. Es traten hierbei allerdings gelbe Krystalle auf, die aber in keiner Weise von den beigemengten schmierigen Producten völlig getrennt werden konnten.

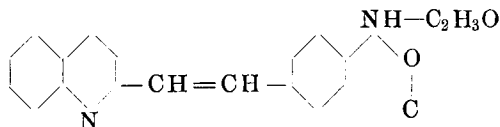
#### Paraoxybenzylidenchinaldin,



Diese Verbindung liess sich aus der Amidobase durch Diazotiren und Kochen mit Wasser darstellen. Das Zwischenproduct, die Diazoverbindung, giebt mit  $\beta$ -Naphtholdisulfosäure einen Farbstoff, der Seide schön kupferroth färbt. Das erhaltene Paraoxybenzylidenchinaldin konnte auf diese Art nicht schön krystallisirt erhalten werden, auch durch längeres Kochen mit Alkohol und Thierkohle wurden die braunen Krystalle nicht entfärbt. Sie schmelzen unter Zersetzung bei 255°. Zum Vergleich wurde dieselbe Verbindung aus Paraoxybenzaldehyd und Chinaldin dargestellt. Es resultirte eine dickflüssige Masse, die krystallinisch erstarrte. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wurde der in Säuren und Alkalien leicht lösliche Körper in gelben Blättchen erhalten, die bei 254—255° schmelzen.

Ber. für $C_{18}H_{13}NO$	Gefunden
C 82.59	82.43 pCt.
H 5.26	5.30 »

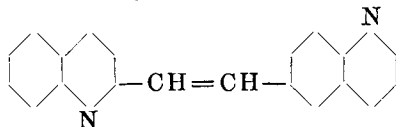
Acetylverbindung der Amidobase:



wird erhalten durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler. Die nach dem Erkalten erstarrte gelbbraune Masse wurde in Wasser gelöst, von gebildeter Schmiere filtrirt und in der Kälte mit Natriumcarbonat übersättigt. Der sich bildende gelbe Niederschlag wurde in heissem Alkohol gelöst. Beim Erkalten schieden sich grosse, tafelförmige, monokline Krystalle aus, die leicht löslich in Alkohol und Ligroin waren und bei  $194^0$  geschmolzen sind.

Ber. für $C_{19}H_{16}N_2O$	Gefunden
C 70.17	— pCt.
H 5.55	— »
N 9.73	10.01 »

Aethylendichinolin:



W. v. Miller und Kinkelin<sup>1)</sup> wandten auf das aus Metanitrozimmtaldehyd, Anilin und Salzsäure und nachfolgende Reduction erhaltene Metaamidophenylchinolin die Skraup'sche Synthese an und kamen zu Dichinolylinen, bei deren Bindung sich ein Pyridinkern und ein Benzolring theiligte. Bei mir war durch dieselbe Reaction ein Product zu erwarten, das auch zwei Chinolinkerne enthielt, die aber nicht unmittelbar, sondern durch eine  $(CH)_2$ -Gruppe mit einander verbunden waren.

20 g Paramidobenzylidenchinaldin wurden mit 70 g Glycerin, 30 g concentrirter Schwefelsäure und 14 g Orthonitrophenol auf dem Sandbade am Rückflusskühler erhitzt. Sobald die ersten Gasblasen aufsteigen, muss die Flamme entfernt werden, weil eine sehr stürmische Reaction eintritt. Dann kann man noch 1—2 Stunden erhitzen. Die dickflüssig gewordene braune Masse wurde mit Wasser verdünnt, mit Natronlauge übersättigt und gekocht, bis das Harz in geschmolzenem

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 1900.

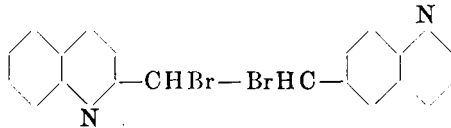
Zustande auf dem Wasser schwimmt, welches alsdann nach dem Filtriren getrocknet wird und sich leicht zerreiben lässt. Besser ist eine fractionirte Fällung des Harzes, wodurch schliesslich eine ganz farblose Flüssigkeit erhalten wird. Das nach der anfänglichen Darstellung erhaltene Harz wird nun mehrmals mit Benzol ausgekocht, zur Lösung Thierkohle zugesetzt und längere Zeit am Rückflusskühler gekocht. Die nach dem Filtriren beinahe farblose Flüssigkeit scheid beim Erkalten weisse, zu Warzen gruppirte Nadelchen aus vom Schmelzpunkt 146—147°.

	Berechnet	Gefunden	
	für C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub>	I.	II.
C	85.10	85.04	— pCt.
H	4.96	5.07	— »
N	9.94	—	10.12 »

Die analytischen Werthe stehen demnach mit dem erwarteten Aethylendichinolin ganz gut im Einklang. Die Verbindung ist ziemlich schwer löslich in Alkohol, Benzol und Ligroin, leicht in Eisessig. Mit Säuren scheint sie zwei Arten von Salzen zu geben, die sich durch ihre Farbe von einander unterscheiden.

Das Platinsalz und das Pikrat sind gallertartige Niederschläge und nahezu unlöslich in Wasser und Alkohol. Das jodwasserstoffsaure Salz krystallisirt in schönen ziegelrothen Prismen, das schwefel-saure in Nadeln.

Bromadditionsproduct:



Die doppelte Bindung wurde auch hier durch ein Bromadditionsproduct nachgewiesen. Es entsteht, wenn man zur Eisessiglösung des Dicholinäthylens die berechnete Menge Brom bringt. Es fällt als gelber, flockiger Niederschlag aus, der nach dem Verdünnen mit Wasser filtrirt und auf Thontellern getrocknet wurde. So stellt es ein goldgelbes Pulver dar, das in heissem Alkohol sich leicht löst und beim Erkalten in warzenförmig gruppirten Nadelchen auskrystallisirt. Auf 280° erhitzt fängt es an sich zu bräunen und ist bei 300° noch nicht geschmolzen.

Ber. für	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	Gefunden
Br	36.13	36.05 pCt.

Heymann und Königs<sup>1)</sup> haben gezeigt, dass sich Benzylidenchinaldin durch Kochen der ungesättigten Verbindung mit Jodwasser-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 1424.

stoffsäure und amorphem Phosphor in Eisessiglösung leicht in die entsprechende Benzylverbindung überführen lässt. Ich versuchte dies in gleicher Weise mit dem Dichinolinäthylen, aber eine Reduction trat nicht ein, trotzdem das Erhitzen 50 Stunden lang fortgesetzt wurde. Der daraus resultirende Körper zeigte mit dem ursprünglichen den gleichen Schmelzpunkt 147°.

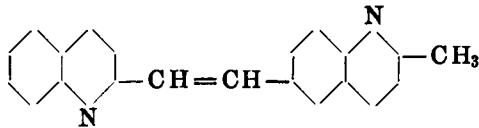
Alsdann modificirte ich das Verfahren dahin, dass ich 2 g Dichinolinäthylen mit concentrirter Jodwassersäure und amorphem Phosphor im Rohr eingeschlossen ca. 6 Stunden auf 150° erhitzte. Nachdem das Rohr, in welchem gar kein Druck vorhanden war, noch weitere 6 Stunden auf dieselbe Temperatur erhitzt worden war, konnten aus den gebildeten gelben Krystallen durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser weisse, glänzende, unter Wasser schmelzende Prismen erhalten werden, die bei 106.5° geschmolzen sind.

Eine Analyse ergab folgende Zahlen:

	Ber. für C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub>	Gefunden
C	84.51	84.56 pCt.
H	5.63	5.85 „
N	9.86	— „

Die Reduction dieses Dichinolinäthylens hat demnach stattgefunden. Dies zeigt ausser den analytischen Werthen auch der um 40° niedriger liegende Schmelzpunkt, denn er stimmt mit den von Heymann und Königs<sup>1)</sup> gemachten Erfahrungen überein, wonach die Benzylverbindungen bedeutend niedriger schmelzen als die entsprechenden ungesättigten Verbindungen.

#### Aethylenchinolinchinaldin:



Wie die Skraup'sche Synthese, so gelingt auch die Döbner-v. Miller'sche.

Zur Darstellung dieses Körpers wurden 20 g Paraamidobenzylidenchinaldin mit 70 g concentrirter Salzsäure auf ca. 150° erhitzt und allmählich durch einen Tropftrichter mehr als die berechnete Menge Paraldehyd zufließen gelassen. Es trat bald eine stürmische Reaction ein, die Masse löste sich vollständig und färbte sich dunkelbraun. Nach 5stündigem Erhitzen wurde die syrupdicke Masse mit Wasser

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 2172.

verdünnt, wodurch eine schön violette Färbung entstand, wie bei der Darstellung von Chinaldin, und eine ganz bedeutende Harzmenge sich ausschied. Nach dem Filtriren wurde mit Natronlauge übersättigt und das sich ausscheidende Harz auf Thonteller getrocknet, zerrieben und mehrmals mit Alkohol ausgekocht. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol konnte dieser Körper nicht rein erhalten werden; er wurde deshalb ins Pikrat verwandelt, dieses dann wieder zersetzt und die zurückgewonnene Basis durch salpetrige Säure von etwa noch unveränderter Amidoverbindung befreit. Auch so konnte er durch Alkohol selbst unter Zusatz von Thierkohle nicht ganz farblos erhalten werden. Erst durch Ligroïn (Siedepunkt 100—130°) wurde eine rothe Schmiere beseitigt, die sich an dem Glas festsetzte. Nach wiederholtem Umkrystallisiren zeigten die glänzenden blättrigen Krystalle zwar immer noch eine röthliche Färbung, schmolzen aber scharf bei 157.5°. Dieser Körper löst sich sehr leicht in Alkohol, Aether und Chloroform, weniger leicht in Benzol und Ligroïn.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden	
	für $C_{21}H_{16}N_2$	I.	II.
C	85.13	85.41	— pCt.
H	5.41	5.85	— „
N	9.46	—	9.55 „

Die Zahlen stehen mit der Formel  $C_9H_6NCH:CHC_9H_5NCH_3$  in gutem Einklang.

Die Salze sind meist schwerlösliche, gallertartige Niederschläge, welche unter dem Mikroskop nicht krystallinisch erscheinen.

Es war nun noch von Interesse, zu untersuchen, ob dieser Körper noch im Stande wäre, mit Aldehyden sich weiter zu condensiren, aber es zeigte sich, dass bei so hoch molecularen Verbindungen die Methylgruppe des Chinaldins die Fähigkeit, mit Aldehyden in Reaction zu treten, verloren habe.