

Nach dem Abkühlen wird die Krystallmasse abgesaugt und mit Aether durchgewaschen.

Das so erhaltene Chlorsilber-Chinolinchlorhydrat, $\text{AgCl} \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HCl}$, besteht aus sehr schönen, weissen Nadeln, die ziemlich lichtbeständig und bei gewöhnlicher Temperatur auch haltbar sind.

Im Gegensatz zu der analogen Pyridinverbindung wird das Chlorsilber-Chinolinchlorhydrat durch Aether nicht zersetzt, dagegen wird durch Amylalkohol in kurzer Zeit Chlorsilber abgeschieden, ebenso durch Wasser und Alkohol.

Die Analyse ergab die Zusammensetzung $\text{AgCl}(\text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HCl})$.

0.1490 g Sbst.: 0.0385 g H_2O , 0.1975 g CO_2 . — 0.2732 g Sbst.: 10.8 ccm N (12°, 757.2 mm). — 0.8624 g Sbst.: 0.3975 g AgCl.

Ber. N 4.54, C 34.96, H 2.61, Ag 34.93.

Gef. » 5.10, » 35.14, » 2.87, » 34.70.

Weitere Doppelverbindungen mit einer Reihe von anderen organischen Basen werden z. Zt. dargestellt und demnächst veröffentlicht werden.

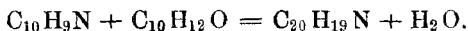
319. Felix v. Grabski: Ueber Condensationen von Chinaldin mit Cuminol und Paratolylaldehyd, ein Beitrag zur Kenntniss des Chinaldyl- α -stilbazols.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 15. Mai 1902.)

Die Fähigkeit des Chinaldins, sich mit Aldehyden zu condensiren, gab zu folgenden Versuchen Anlass.

Bei zehnstündigem Erhitzen von 10 g Chinaldin mit 10 g Cuminol auf 180–190° entsteht eine schmutzig gelbe Masse. Das Reactionsproduct wird einige Male aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt. Beim Erkalten scheiden sich hellgelbe, kleine Nadeln aus. Dieser Körper ist das salzsaure Salz einer festen Base, welche Letztere daraus durch Kali abgeschieden wird. Die Base ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und Schwefelkohlenstoff, wenig in kaltem Alkohol. Aus Letzterem umkrystallisirt, bildet sie farblose, filzige Krystalle vom Schmp. 102°. Die Analyse ergibt, dass diese Base durch Condensation von 1 Mol. Chinaldin mit 1 Mol. Cuminol unter Austritt von Wasser entsteht.



$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}$. Ber. C 87.91, H 6.96, N 5.13.

Gef. » 87.61, » 6.62, » 5.43.

Die Base ist das *p*-Isopropyl-chinaldyl- α -stilbazol. Ihre Salze sind in kaltem Wasser garnicht oder sehr schwer löslich. Beim

Kochen mit Wasser wird das salzsaure Salz gespalten, indem es in die Base und die Säure zerfällt. Das Chlorhydrat bildet sehr kleine, gelbe Nadeln und lässt sich nur aus viel verdünnter Salzsäure umkrystallisiren. Es sintert bei 68° und schmilzt bei 186° .

$C_{20}H_{19}N.HCl$. Ber. Cl 11.46. Gef. Cl 11.21.

Ausserdem wurden noch dargestellt und analysirt:

Platinsalz. Gelb, krystallinisch, unlöslich in allen bekannten Lösungsmitteln. Schmp. $229-230^{\circ}$.

Quecksilbersalz. Gelbe, glänzende Nadeln, unlöslich in Wasser und Salzsäure, löslich in heissem Alkohol. Schmp. $207-208^{\circ}$.

Pikrat. Dunkelgelbe Tafeln, löslich in heissem Benzol und Alkohol. Schmp. 212° .

Da der neue Stilbazolkörper eine Doppelbindung enthält, so muss er Brom addiren. Von einer Auflösung der Base in Schwefelkohlenstoff wird Brom leicht aufgenommen, ohne dass sich bromwasserstoffsaures Salz bildet oder Bromwasserstoff abspaltet. Vielmehr scheidet sich ein Körper aus, der die Eigenschaften eines Bromadditionsproductes hat. Aus heissem Alkohol umkrystallisirt, bildet er farblose, glänzende Blättchen. Schmp. 151° .

$C_{20}H_{19}NBr_2$. Ber. Br 37.18. Gef. Br 37.01.

Durch Aufnahme von sechs Wasserstoffatomen musste das *p*-Isopropyl-chinaldyl- α -stilbazol in das entsprechende Stilbazolin übergeführt werden können.

Zu diesem Zwecke wird es der Reduction durch Natrium und Alkohol unterworfen. Zu einer Lösung von 10 g Base in 350 g absolutem Alkohol werden allmählich 30 g Natrium gegeben. Nach beendeter Reaction wird das Ganze mit Wasser versetzt und der Alkohol abdestillirt. Es scheidet sich alsdann ein gelbbraunes Oel ab, das in Aether aufgenommen wird. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt eine dicke, syrupförmige Flüssigkeit, die selbst in der Kältemischung nicht erstarrt. Sie ist geruchlos und mit Wasserdämpfen nicht flüchtig.

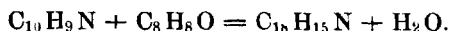
Das Chlorhydrat, aus salzsäurehaltigem Alkohol umkrystallisirt, bildet farblose, federförmig verwachsene Nadeln. Schmp. 192° .

$C_{20}H_{25}N.HCl$. Ber. Cl 11.25. Gef. Cl 11.00.

Andere Salze konnten nicht erhalten werden.

Unter ähnlichen Bedingungen condensirt sich Chinaldin mit *p*-Tolylaldehyd. 10 g Chinaldin werden mit 8 g *p*-Tolylaldehyd sechs Stunden auf $150-160^{\circ}$ erhitzt. Es entsteht eine braune, krystallinische Masse. Sie wird salzsauer gemacht, mit Aether gewaschen, dann durch Kali abgeschieden. Aus gewöhnlichem Alkohol umkrystallisirt, bildet die Base hellgelbe, lange Nadeln, die nach län-

gerem Stehen sich dunkler färben. Die Reaction geht nach folgender Gleichung vor sich:



Diese Base ist das *p*-Methyl-chinaldyl- α -stilbazol.

$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}$. Ber. C 88.16, H 6.12, N 5.71.

Gef. » 87.73, » 6.19, » 5.71.

Die Base ist leicht löslich in Aether und Schwefelkohlenstoff, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser. Das salzsaure Salz bildet feine, hellgelbe Nadeln, die bei 115° sintern und bei 218° schmelzen. Es wird aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt.

$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}.\text{HCl}$. Ber. Cl 12.61. Gef. Cl 12.94.

Ausserdem wurden noch das Platinsalz, Quecksilbersalz und Pikrat dargestellt und analysirt.

Auch diese Base wurde unter denselben Bedingungen reducirt. Es resultirt ein dickflüssiges Oel, das, in ätherischer Lösung, mit Kaliumcarbonat getrocknet, im Vacuum destillirt wird. Sdp. $249\text{—}250^\circ$ bei 25 mm Druck. Das *p*-Methyl-chinaldyl- α -stilbazolin ist ein dickflüssiges, gelbliches Oel, leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Die Analyse ergiebt, dass sechs Wasserstoffatome addirt wurden.

$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{N}$. Ber. C 86.01, H 8.37, N 5.60.

Gef. » 85.74, » 8.43, » 5.93.

Das salzsaure Salz bildet schwach gelbe Nadeln. Es sintert bei 220° und schmilzt bei 229° .

$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{N}.\text{HCl}$. Ber. Cl 12.34. Gef. Cl 12.28.

Im Anschlusse an diese Versuche reducirte ich das von Wallach und Wüsten¹⁾, sowie Jacobsen und Reimer²⁾ dargestellte Benzylidenchinaldin, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}:\text{CH}.\text{C}_9\text{H}_6\text{N}$, in derselben Weise. Das Chinaldyl- α -stilbazolin entsteht als dickflüssiges, gelbliches Oel, das im Vacuum unter einem Drucke von 20 mm bei $229\text{—}230^\circ$ siedet. In allen seinen Eigenschaften ist es den vorigen Stilbazolinen ähnlich.

$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}$. Ber. C 86.06, H 8.02, N 6.17.

Gef. » 85.97, » 8.13, » 5.90.

Das salzsaure Salz bildet weisse Nadeln, die nach vorhergehender Bräunung bei $210\text{—}211^\circ$ schmelzen. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol.

Da das Stilbazolin am Stickstoff ein freies Wasserstoffatom hat, so war vor auszusehen, dass es ein Benzoylderivat bilden würde. Nach längerem Schütteln der ätherischen Lösung der Base mit Benzoylchlorid und verdünnter Natronlauge erhält man feine, seidenweiche Nadeln. Löslich in Aether und Ligroin, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser. Schmp. 107° .

$\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{NO}$. Ber. N 4.10. Gef. N 4.36.

¹⁾ Diese Berichte 16, 2007 [1883]. ²⁾ ibid. 2606.