

Wasser auf dem Wasserbade abgedampft. Zur concentrirten wässrigen Lösung des Rückstandes fügt man Alkohol und Aether und erhält hierbei weisse Blättchen und Nadeln, welche in allen Eigenschaften mit der von R. Schneider¹⁾ und Friedel und Machuca²⁾ aus α -Brombuttersäure und Ammoniak dargestellten α -Aminobuttersäure identisch ist. Dieselbe entsteht aus der Aminoäthylmalonsäure bei der angegebenen Temperatur in glatter Reaction unter Kohlensäureabspaltung. Sie reagirt nicht mit den gewöhnlichen Indicatoren, schmeckt süß, entwickelt mit verdünnten Alkalien kein Ammoniak, wohl aber beim Erhitzen mit Natronkalk. Eine Stickstoffbestimmung gab das Resultat:

0.1494 g Sbst.: 18.3 ccm N (22°, 754 mm).

$C_4H_9O_2N$. Ber. N 13.63. Gef. N 13.76.

Die vorliegende Arbeit lässt sich kurz dahin zusammenfassen, dass die monohalogen-substituirten Malonsäuren, ungleich den monohalogen-substituirten Bernsteinsäuren, nicht Tartronaminsäuren unter Wanderung eines Carboxylsauerstoffes bei der Einwirkung von Ammoniak geben, sondern in normaler Reaction Aminomalonsäuren.

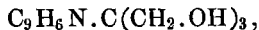
Riga, Polytechnikum, den 25. Juni 1902.

423. Wilhelm Koenigs und Ferdinand Stockhausen: Ueber β -Oxychinaldin und über die Condensation des β -Chlorchinaldins mit Formaldehyd.

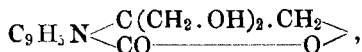
[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 7. Juli 1902.)

Vor drei Jahren hat der Eine¹⁾ von uns durch Erwärmen von Chinaldin mit Formaldehyd ein Condensationsproduct



das α -Chinolybutantriol oder Trimethylolchinaldin, erhalten, welches durch Addition von drei Molekülen Formaldehyd an die Methylgruppe entstanden war. Dieselbe Zahl von Methylolgruppen konnten wir dann später auch in der Trimethylol-Chinaldin- β -Carbonsäure constatiren,



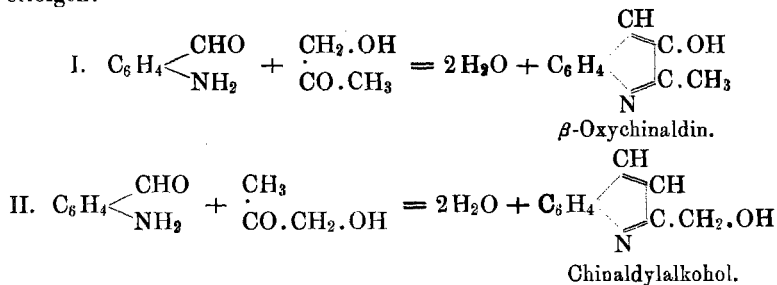
¹⁾ Pogg. Ann. 114, 267. ²⁾ Ann. d. Chem., Supl. 2, 70.

²⁾ Diese Berichte 32, 223 [1899].

deren Lacton¹⁾ wir durch viertägiges Erhitzen von Chinaldin- β -Carbonsäure mit überschüssiger, concentrirter Formaldehydlösung im Wasserbade gewonnen hatten. Dagegen versuchten²⁾ wir vergebens, in die reactionsfähige, α -ständige Methylgruppe des β -Methylchinaldins mehr als zwei Moleküle Formaldehyd einzuführen. Auch in diesem Falle, wie in manchen anderen Fällen, verhinderte die Nachbarschaft des Alkyls den Eintritt eines dritten Methylols in die condensationsfähige α -Methylgruppe.

Um nun zu prüfen, ob sich ein anderes benachbartes, negatives Element dem Carboxyl ähnlich verhalten würde, untersuchten wir den Eintritt dreier Methylolgruppen gestattete, untersuchten wir die Einwirkung des Formaldehyds auf das β -Chlorchinaldin. Indessen wollte uns hier die Einführung eines dritten Methylols ebensowenig gelingen, wie beim β -Methylchinaldin. Vielleicht ist die Lactonbildung Schuld an der Ausnahme von der sonst beobachteten Regel³⁾, dass benachbarte Atome oder Radicale die Maximalzahl der einföhrbaren Methylole bei den α - und γ -Homologen des Chinolins und Pyridins um eins heruntersetzen.

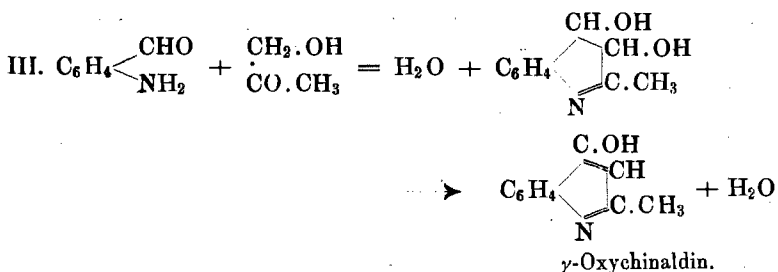
Da die Ausbeute an β -Chlorchinaldin nach dem Darstellungsverfahren von Magnanini⁴⁾ — aus Methylketol, Chloroform und Natriumalkoholat — viel zu wünschen übrig liess, so versuchten wir, dasselbe zu gewinnen durch Einwirkung von stark verdünnter Natronlauge auf ein Gemenge von *o*-Amidobenzaldehyd und Chloraceton. Statt des erwarteten Chlorchinaldins erhielten wir aber in guter Ausbeute β -Oxychinaldin, indem offenbar durch die Einwirkung des Alkalis das äusserst leicht austauschbare Chlor des Chloracetons durch Hydroxyl¹⁾ ersetzt wird, und das so gebildete Oxyaceton sich mit dem *o*-Amidobenzaldehyd in derselben Weise wie das Aceton zu einem Chinaldinderivat condensirt. Die Condensation des Oxyacetons mit dem *o*-Amidobenzaldehyd konnte nach einer der folgenden drei Gleichungen erfolgen:



¹⁾ Diese Berichte 34, 4333 [1901]. ²⁾ Diese Berichte 34, 4331 [1901].

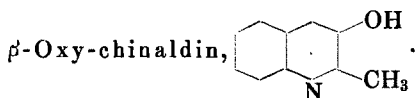
³⁾ Koenigs, diese Berichte 34, 4322 [1901].

⁴⁾ Magnanini, diese Berichte 20, 2609 [1887].



Nach Gleichung III würde zunächst durch Aldolcondensation ein Zwischenproduct entstehen, welches durch Wasserabspaltung in das γ -Oxychinaldin übergehen könnte. Da aber dieses von Conrad und Limpach¹⁾, sowie von Knorr²⁾ eingehender studirte Chinaldinderivat verschieden ist von unserem Product, so fällt Gleichung III ausser Betracht. Ebenso wenig kann die Formulirung II in Frage kommen, da unser Condensationsproduct entschiedenem Phenolcharakter besitzt. Seiner Bildungsweise I und seinen Eigenschaften nach ist dasselbe daher als β -Oxychinaldin anzusprechen.

Als β -Oxychinaldin hat Kulisch³⁾ eine Verbindung $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}$ beschrieben, welche er in wenig befriedigender Ausbeute durch achtstündiges Erhitzen von äquimolekularen Mengen *o*-Toluidin und Brenztraubensäureäthylester mit alkoholischer Chlorzinklösung erhielt. Dieselbe stimmt aber mit unserem β -Oxychinaldin so wenig überein, dass von einer Identität keine Rede sein kann. Die Aufklärung dieses Widerspruches muss späteren Versuchen vorbehalten bleiben.



9 g *o*-Nitrobenzaldehyd wurden nach der Vorschrift von Friedlaender und Göhring⁴⁾ mit Eisenvitriol und Ammoniak reducirt und der entstandene *o*-Amidobenzaldehyd mit Wasserdampf übergetrieben. Das wässrige Destillat wurde mit 6 g Chloraceton und darauf mit einer Lösung von 6.5—7 g Aetznatron in 35 ccm Wasser versetzt, geschüttelt und gut verstopft sich selbst überlassen. Die Flüssigkeit färbte sich alsbald grünlich-braun und trübte sich ein wenig. Der Geruch des Chloracetons verschwindet rasch, dafür tritt aber deutlicher Chinaldingeruch auf. Nach drei- bis vier-tägigem Stehen wird Kohlensäure eingeleitet und die hierdurch entstandene, hellbraune,

¹⁾ Diese Berichte 20, 947 [1887]. ²⁾ Diese Berichte 20, 1398 [1887].

³⁾ Wiener Monatshefte 16, 355 [1895].

⁴⁾ Diese Berichte 17, 456 [1884].

flockige Fällung in heisser, verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit Thierkohle gekocht. Das beim Erkalten ausfallende Sulfat wurde so oft aus kochendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, bis dasselbe farblos wurde und den constant bleibenden Schmp. 192—193° zeigte. Das so gereinigte, schwefelsaure Salz wurde in heissem Wasser gelöst und in der Siedehitze mit Ammoniumcarbonat zersetzt.

Die in Wasser fast unlösliche Base fällt sofort aus als voluminöser, weisser Niederschlag, welcher aus feinen, verfilzten Nadelchen besteht. Zur Reinigung wurde das β -Oxychinaldin dann noch in siedendem Aceton gelöst, die warme Lösung mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt und noch heiss filtrirt. Beim Erkalten des Filtrats krystallisirt das Oxychinaldin aus der prächtig blau fluorescirenden Flüssigkeit in schönen, glänzenden, schwach gelblich gefärbten und geruchlosen Nadeln aus. Die Ausbeute betrug 5.5 g reines β -Oxychinaldin aus 9 g *o*-Nitrobenzaldehyd.

Beim Erhitzen im Capillarröhrchen färbt sich das Oxychinaldin von 240° an gelblich, von 250° an beginnt Sinterung und Dunkel-färbung und bei 260° schmilzt dasselbe zu einer schwarzen Flüssigkeit. Bei vorsichtigem Erhitzen kleiner Mengen im Reagirrohr sublimirt dasselbe in schneeweissen Nadelchen, aber etwas grössere Mengen verkohlten selbst dann, als die Substanz mit Silberpulver gemischt worden war.

Die Verbindung erwies sich als halogenfrei und enthielt kein Krystallwasser. Zur Analyse wurde dieselbe im Toluolbade getrocknet.

0.1559 g Sbst.: 0.4299 g CO₂, 0.0828 g H₂O. — 0.1972 g Sbst.: 15.4 ccm N (10.5°, 703.5 mm).

C₁₀H₉NO. Ber. C 75.47, H 5.66, N 8.81.

Gef. » 75.21, » 5.90, » 8.63.

Die Platindoppelverbindung krystallisirt aus der heissen, verdünnten Lösung des salzsauren Salzes nach Zusatz von Platinchlorwasserstoffsäure in glänzenden Nadelchen oder flimmernden Blättchen von orangerother Farbe aus. Dieselbe ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem dagegen leicht löslich; sie ist lichtbeständig und schmilzt unter Dunkelfärbung und lebhaftem Aufschäumen je nach dem Tempo des Erhitzens bei 208°, 210° oder 212°. Dieses Salz enthält zwei Moleküle Krystallwasser, welche im Toluolbade (bei 105°) entweichen.

0.1972 g Sbst.: 0.0090 g H₂O, 0.0502 g Pt. — 0.1959 g Sbst.: 0.0085 g H₂O, 0.0505 g Pt.

(C₁₀H₉NO)₂·H₂PtCl₆ + 2 H₂O. Ber. H₂O 4.71, Pt 25.50.

Gef. » 4.56, 4.34, » 25.46, 25.78.

Beim Verglühen des Platinsalzes im Porzellantiegel traten intensiv dunkelblau gefärbte Dämpfe auf.

Das Oxychinaldin ist in Wasser, Benzol, Chloroform, Aether und Ligroin selbst in der Hitze wenig löslich, während es von Sprit, Alkohol, Aceton und Essigester, namentlich beim Erwärmen, leicht aufgenommen wird. Die verdünnten Lösungen der Base in diesen indifferenten Lösungsmitteln sowohl als auch in Säuren sind ausgezeichnet durch eine prächtig blaue Fluorescenz. Der Phenolcharakter zeigt sich in der Löslichkeit der Base in Natronlauge oder in Barytwasser und der Fällbarkeit durch Kohlensäure. Das β Oxychinaldin ist nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Die verdünnte, alkoholische Lösung desselben nimmt auf Zusatz eines Tropfens Eisenchloridlösung eine intensive, dunkelrothe Färbung an, welche auf Zusatz von Mineralsäuren verschwindet.

Aus der Lösung des Oxychinaldins in heisser, verdünnter Salzsäure krystallisirt beim Erkalten das Hydrochlorat in weissen, glänzenden, verfilzten Nadeln aus. Dasselbe ist ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser; es beginnt über 200° sich zu färben und schmilzt unter vorheriger Sinterung und Blauschwarzfärbung bei 265° zu einer schwarzen Flüssigkeit. Es löst sich in Alkohol und krystallisirt auf Zusatz von Aether zu der alkoholischen Lösung in langen, dünnen, weissen Nadeln aus.

Das Sulfat krystallisirt aus heisser, verdünnter Schwefelsäure in schönen, kleinen Nadelchen aus, die Krystallwasser zu enthalten scheinen, welches bei 140 — 145° entweicht. Im Capillarröhrchen erhitzt, schmilzt das Salz bei langsamem Erhitzen bei 192 — 193° ; bei raschem Erhitzen schmilzt es bei 140 — 145° , erstarrt dann bei weiterem Erhitzen wieder und schmilzt darauf bei 192 — 193° . Es ist in kaltem Wasser schwerer löslich als das salzsaure Salz.

Das Pikrat krystallisirt aus Alkohol in kleinen, gelben, goldglänzenden Nadelchen, die nach vorheriger Dunkelfärbung bei 245 — 246° unter lebhaftem Aufschäumen schmelzen.

Der Aethyläther des β -Oxychinaldins bildet sich beim Erwärmen einer Lösung von äquimolekularen Mengen von Oxychinaldin, Aetzkali und Jodäthyl in absolutem Alkohol. Derselbe ist unlöslich in Natronlauge. Er wurde durch Kochen der verdünnt schwefelsauren Lösung mit Thierkohle, Ausfällen mit Natronlauge und Ausspritzen der alkoholischen Lösung mit Wasser in schönen, glänzenden, weissen, dünnen Nadeln gewonnen. Dieselben verwittern schon beim Liegen an der Luft, offenbar in Folge von Krystallwasserverlust, und schmelzen dann bei 69 — 70° unter vorherigem Sintern. Sie zeigen in alkoholischer Lösung nur mehr sehr schwach bläuliche Fluorescenz und geben mit Eisenchlorid keine Rothfärbung.

Versuche, das β -Oxychinaldin oder das salzsaure Salz dieser Base durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und etwas Phosphoroxychlorid in β -Chlorchinaldin überzuführen, ergaben sehr unerquickliche Zersetzungsproducte.

Ebensowenig gelang uns die Ersetzung des Hydroxyls durch die Amidogruppe beim Erhitzen des β -Oxychinaldins mit einem Gemenge von Chlorzinkammoniak und Salmiak im Einschmelzrohr auf 180° , 190 — 200° oder auf 210° . Bei der niedrigeren Temperatur war gar keine Reaction, bei höherer Temperatur Verkohlung eingetreten. Um nun unsere Verbindung $C_{10}H_9NO$ als Chinaldinderivat zu charakterisiren, führten wir dieselbe durch Destillation mit der zwanzigfachen Menge Zinkstaub im Wasserstoffstrom in Chinaldin über. Zur Reinigung wurde das nach Chinaldin riechende Destillat zunächst mit Wasserdampf übergetrieben und die überdestillirte Base in Aether aufgenommen. Dem Aether wurde dieselbe mit verdünnter Salzsäure entzogen und in das Platinsalz übergeführt, welches nach dem Umkrystallisiren aus heisser, verdünnter Salzsäure im Aussehen und Schmelzpunkt (226° nach vorherigem Sintern und Aufschäumen) völlig übereinstimmte mit einer Probe des aus synthetischem Chinaldin dargestellten Salzes. Das aus der durch Zinkstaubdestillation gewonnenen Base bereitete Platinsalz verlor nach je einstündigem Erhitzen auf 100° und auf 120° nichts an Gewicht, war also krystallwasserfrei.

0.2010 g Sbst.: 0.0562 g Pt.

$(C_{10}H_9N)_2 \cdot H_2PtCl_6$. Ber. Pt 27.99. Gef. Pt 27.96.

Die aus dem Platinsalz in Freiheit gesetzte Base wurde in das Pikrat übergeführt und dieses durch Umkrystallisiren aus Sprit unter Zusatz von Thierkohle gereinigt. Die so erhaltenen gelben Nadeln zeigten im Aussehen und Schmelzpunkt (191 — 192°) völlige Uebereinstimmung mit einer Probe des reinen synthetischen Chinaldinpikrats. Denselben Schmelzpunkt besass auch eine Mischung aus nahezu gleichen Theilen der beiden Pikrate. Auch das in rothgelben Nadeln ausgeschiedene Chromat unserer Base hatte ganz das Aussehen des aus reinem Chinaldin dargestellten Salzes.

Nach alledem kann an der Identität unserer Base mit dem Chinaldin kein Zweifel mehr bestehen, ebensowenig an dem Phenolcharakter unseres Oxychinaldins. Die Verschiedenheit der von uns dargestellten Verbindung $C_{10}H_9NO$ vom *p*-Oxychinaldin sowohl, wie vom β -Oxychinaldin von Kulisch ergibt sich aus folgenden Angaben:

Das *p*-Oxychinaldin¹⁾ krystallisirt aus Wasser mit 2 Mol. Krystallwasser, welche bei 110° entweichen. Wasserfrei schmilzt es bei 230 — 231° . Es löst sich in 100 Theile kaltem und in 10 Theilen kochendem Wasser. Die Lösungen zeigen keine Fluorescenz. Das

¹⁾ Conrad und Limpach, diese Berichte **20**, 948 [1887].

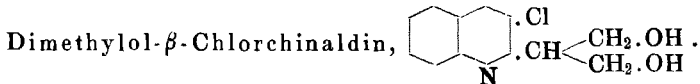
Pikrat schmilzt bei 200°. Durch Erwärmen mit Fünffachchlorphosphor und etwas Phosphoroxychlorid auf 130—140° lässt sich das *p*-Oxychinaldin sehr leicht und nahezu quantitativ in *p*-Chlorchinaldin überführen.

Das β -Oxychinaldin von Kulisch schmilzt bei 203—205° und riecht ähnlich dem Thallin. Das Platinsalz, feine, orangerote Nadeln, schmilzt bei 225—228° unter Zersetzung; es ist krystallwasserfrei und färbt sich am Licht sehr bald dunkel. Das Sulfat krystallisiert mit zwei Molekülen Krystallwasser und schmilzt bei 86—87°, das Pikrat bei 95—96°.

Von der Fluorescenz der Lösungen der Base und dem Verhalten derselben gegen Eisenchlorid ist in der Arbeit von Kulisch nichts erwähnt. Ebensowenig lässt sich aus derselben ersehen, ob die Base sich in Aetzalkalien löst.

Kulisch hat seine Base ebenfalls der Destillation mit Zinkstaub unterworfen, und hat dadurch eine bei 239—255° siedende Base erhalten, welche den Geruch des Chinaldins besass, und deren Platinsalz, aus heisser, verdünnter Salzsäure umkrystallisiert, bei 226—230° schmolz. Dasselbe zeigte nach dem Trocknen¹⁾ bei 100° den für die Formel $(C_{10}H_9N)_2 \cdot H_2PtCl_6$ verlangten Platingehalt. Hieraus schliesst Kulisch, dass die durch Zinkstaub-Destillation erhaltene Base Chinaldin und nicht etwa β -Methylchinolin gewesen sei.

Da uns die letztere Möglichkeit durch die dürftigen Angaben von Kulisch keineswegs ausgeschlossen schien, so stellten wir durch Condensation²⁾ von *o*-Amidobenzaldehyd mit Propionaldehyd das β -Methylchinolin dar, reinigten die Base durch Destillation mit Wasserdampf und Ueberführung in das Pikrat, welches, aus Alkohol umkrystallisiert, den richtigen Schmp. 187° zeigte. Hieraus stellten wir das Platinsalz dar, dessen Schmelzpunkt wir nirgends angegeben fanden. Wir beobachteten, dass dasselbe bei 275° noch nicht geschmolzen ist. Danach scheint also die von Kulisch durch Zinkstaub erhaltene Base nicht β -Methylchinolin, sondern in der That Chinaldin gewesen zu sein. Der Grund für die Verschiedenheit des von Kulisch dargestellten Oxychinaldins von dem unsrigen ist noch nicht aufgeklärt.



Da sich das β -Chlorchinaldin weder durch Condensation von *o*-Amidobenzaldehyd mit Chloraceton, noch aus unserem β -Oxychinaldin

¹⁾ Anmerkung: Ob dabei Gewichtsabnahme stattfindet, wird nicht gesagt.

²⁾ Koenigs und Bischoff, diese Berichte 34, 4330 [1901].

durch Behandlung mit Phosphorchloriden gewinnen liess, so stellten wir dasselbe dar nach dem Verfahren von Magnanini (l. c.) aus Methylketol, Chloroform und Natriumalkoholat. Wie erhielten etwa 8 pCt. β -Chlorchinaldin vom angewandten Methylketol.

Das β -Chlorchinaldin wurde in Portionen von 2.2 g mit 25 ccm 40-procentiger Formaldehydlösung im Einschmelzrohr 100 Stunden im Wasserbade erhitzt. Der Rohrinhalt, der aus einer rothbraunen, klaren Lösung von gelblich-grüner Fluorescenz bestand, enthielt kein unverändertes β -Chlorchinaldin mehr, da mit Wasserdampf nichts überging. Zur Entfernung des überschüssigen Formaldehyds wurde das Product viermal unter Zusatz von Wasser zur Trockne gedampft, und der in kaltem Wasser schwer lösliche, rothbraune, ölige Rückstand in verdünnter Schwefelsäure aufgenommen und mit Thierkohle gekocht. Aus dem noch schwach bräunlich gefärbten Filtrat fiel auf Zusatz von Ammoniak in der Hitze ein gelbes Oel aus, welches beim Erkalten erstarrte. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus kochendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle wurde das Dimethylol- β -Chlorchinaldin in langen, feinen, weissen, schwach gelbstichigen Nadeln erhalten, welche unter vorherigem Sintern und Erweichen bei 122 — 123° schmolzen. Der Schmelzpunkt blieb auch nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol derselbe. Die Ausbeute betrug 3.7 g aus 4 g Chlorchinaldin. Die Dimethylolverbindung erwies sich als krystallwasserfrei. Zur Analyse wurde dieselbe bei 100° getrocknet. Die Verbrennungen wurden mit vorgelegter Kupfer- und Silber-Spirale ausgeführt und zwar die Analyse I mit Kupferoxyd, die Analyse II mit Bleichromat. Das Chlor wurde nach Carius (bei 270°) bestimmt.

I. 0.2169 g Sbst.: 0.4831 g CO₂, 0.1026 g H₂O. — II. 0.1794 g Sbst.: 0.3998 g CO₂, 0.0846 g H₂O. — 0.2222 g Sbst.: 0.1366 g AgCl. — 0.2444 g Sbst.: 0.1455 g AgCl. — 0.2040 g Sbst.: 0.1245 g AgCl.

C₁₂H₁₂ClNO₂. Ber. C 60.63, H 5.05, Cl 14.95.

C₁₃H₁₄ClNO₂. Ber. C 58.32, H 5.23, Cl 13.27.

Gef. C 60.74, 60.78, H 5.26, 5.24, Cl 15.21, 14.73, 15.09.

Das Dimethylol- β -Chlorchinaldin ist in Holzgeist, Alkohol, Aceton, Essigester und Chloroform leicht löslich, ebenso auch in heissem Benzol, ziemlich leicht löslich in heissem Wasser, während es von kaltem Wasser und von Aether nur wenig, am wenigsten aber von Lignoïn, selbst in der Siedehitze, gelöst wird.

Die Base schmilzt unter kochendem Wasser zu einem gelblichen Oel. Beim trocknen Erhitzen im Reagirrohr tritt intensiver Formaldehydgeruch auf. Von verdünnten Mineralsäuren wird das Dimethylol-Chlorchinaldin sehr leicht, von verdünnter Essigsäure aber bedeutend schwerer aufgenommen. Von den Salzen sind besonders gut charakterisirt das Platin- und Gold-Salz, sowie das Pikrat.

Das Platinsalz krystallisirt aus heisser, verdünnter Salzsäure in kleinen, rothen Nadelchen aus. Es schmilzt bei 173° unter vorherigem Sintern, Schwarzfärbung und Zersetzung (Aufschäumen). Es enthält zwei Moleküle Krystallwasser, welche bei 120° entweichen.

0.2047 g Sbst.: 0.0077 g H₂O, 0.0432 g Pt.

(C₁₂H₁₂ClNO₂)₂.H₂PtCl₆ + 2H₂O. Ber. Pt 21.16, H₂O 3.91.

Gef. » 21.10, » 3.76.

Das Goldsalz krystallisirt aus heisser, verdünnter Salzsäure in prächtigen, goldgelben, glänzenden, flachen Nadeln, die unter vorherigem Sintern und Erweichen bei 156° zu einer gelben Flüssigkeit zusammenschmelzen. Das Pikrat scheidet sich beim Erkalten der heissen, wässrigen Lösung in schönen, gelben, zu Sternchen vereinigten Nadelchen aus; es schmilzt unter starkem, vorherigem Sintern und Erweichen bei 147°.

Zur Prüfung, ob sich noch ein drittes Molekül Formaldehyd an die Methylgruppe des β -Chlorchinaldins anzulagern vermöge, wurde ein Gramm reines Dimethylol- β -Chlorchinaldin mit 10 ccm 40-procentiger Formaldehydlösung im Einschmelzrohr 55 Stunden im Wasserbade erhitzt. Aus der klaren, farblosen Lösung liess sich nahezu die ganze Menge (etwas über 0.8 g) des Ausgangsproductes in unverändertem, krystallisirtem Zustande wiedergewinnen; nur eine sehr geringe Menge harziger Producte war dabei entstanden. Die durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigte Base (0.8 g) stimmte im Ansehen und Schmelzpunkt (122—123°) völlig überein mit dem Dimethylol- β -Chlorchinaldin. Dieselbe Uebereinstimmung zeigte auch das Pikrat (Schmp. 147°) und das Platinsalz (Schmp. 172—173°). Eine Mischprobe beider Pikrate schmolz ebenfalls bei 147°. Zum Ueberfluss wurde noch eine Analyse des Platinsalzes der mit überschüssigem Formaldehyd erhitzten Base ausgeführt. Dasselbe verlor bei 120° sein Krystallwasser.

0.2108 g Sbst.: 0.0083 g H₂O, 0.0448 g Pt.

(C₁₂H₁₂NClO₂)₂.H₂PtCl₆ + 2H₂O. Ber. Pt 21.16, H₂O 3.91.

Gef. » 21.25, » 3.94.

Trotz des grossen Ueberschusses von Formaldehyd, in welchem das Dimethylol- β -Chlorchinaldin gelöst war, und trotz des langen Erhitzens dieser Lösung auf 100°, war dasselbe also unverändert geblieben. Unter denselben Bedingungen, unter welchen das Chinaldin ein Trimethylolderivat bildet, liess sich ein solches aus dem β -Chlorchinaldin nicht erzielen. Das benachbarte Chloratom verhindert also den Eintritt eines dritten Moleküls Formaldehyd in die Methylgruppe des β -Chlorchinaldins.