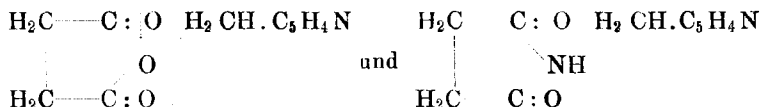


Condensation von Bernsteinsäureanhydrid bezw. Succinimid mit α -Picolin.

Im Anschlusse an diese Constitutionsbeweise wurden noch einige Condensationen von Bernsteinsäure-Anhydrid bezw. -Succinimid mit α -Picolin bei Gegenwart von Chlorzink in Angriff genommen, in der sicheren Erwartung, analoge Körper zu den isomeren Pyro-Phtalonen und -Phtalinen zu erhalten:



Allein beide Versuche mussten nach öfterem Misslingen aufgegeben werden, da bis zu einer gewissen Temperatur bei stufenweisem Erhitzen gar keine Einwirkung stattfand, dann aber gänzliche Zersetzung eintrat. Während Eibner und Lange ¹⁾ bei der Condensation von Bernsteinsäureanhydrid mit Chinaldin dieselbe Erfahrung gemacht haben, konnten sie mit Succinimid einen dem β -Chinophtalin analogen Körper darstellen und aus demselben durch vierstündiges Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 100° eine Sauerstoff an Stelle der Imidgruppe enthaltende Verbindung isoliren.

Ueber Condensationen von Isopyrophtalon mit *o*-, *m*-, *p*-Toluidin, Anthranil- und Sulfanil-Säure, sowie mit Semicarbazid, welche Erfolg zu haben scheinen, hoffe ich, in Kurzem berichten zu können.

300. Karl Loew: Ueber die Condensation von Chinaldin und Lepidin mit Aldehyden.

[Aus dem chemischen Universitätslaboratorium Breslau.]

(Eingegangen am 6. Mai 1903.)

Auf Veranlassung des Hrn. Geheimrath Professor Dr. Ladenburg unternahm ich es, die Einwirkung von Chinaldin auf *o*-Nitrobenzaldehyd zu untersuchen. 8 g *o*-Nitrobenzaldehyd, welche mir Hr. Geheimrath Ladenburg in gütigster Weise zur Verfügung stellte, wurden mit 7 g Chinaldin im zugeschmolzenen Rohre 30 Stunden lang auf 130—140° erhitzt. Das Reactionsproduct bildet eine feste, porzellanartige Masse, das abgespaltene Wasser war in der Röhre sichtbar; beim Oeffnen war kein Druck bemerkbar. Der Röhreninhalt wurde mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, wobei er sich vollständig auflöste. Die Lösung

¹⁾ Ann. d. Chem. 315, 354.

des salzsauren Salzes wurde mit Aether ausgeschüttelt. Das salzsaure Salz fiel als gelber, sehr voluminöser Niederschlag aus. Zur Abscheidung der Base wurde die Lösung des salzsauren Salzes mit festem Kali versetzt, worauf sich die Base in dunkelbraunen Flocken abschied. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol stellt die Base ziemlich grosse, gelbe Krystalle dar. Sie ist in Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Chloroform löslich, in Wasser unlöslich. Schmp. 103°.

Die so erhaltene Base stellt das *o*-Nitrobenzyliden-Chinaldin, $C_9H_6N \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, dar.

$C_{17}H_{12}N_2O_2$. Ber. C 73.91, H 4.35, N 10.14.
Gef. » 73.43, » 4.68, » 10.26.

Das salzsaure Salz wird erhalten durch Auflösen der Base in verdünnter Salzsäure. Aus derselben umkrystallisirt, bildet es gelbe, verfilzte Nadeln. Schmp. 253°.

$C_{17}H_{12}N_2O_2 \cdot HCl$. Ber. C 65.28, H 4.16.
Gef. » 65.62, » 4.27.

Das salpetersaure Salz wird durch Auflösen der Base in verdünnter Salpetersäure erhalten und bildet nach dem Umkrystallisiren feine, gelbe Nadeln. Schmp. 178°.

$C_{17}H_{12}N_2O_2 \cdot HNO_3$. Ber. C 60.18, H 3.84.
Gef. » 60.43, » 4.26.

Das schwefelsaure Salz wird analog den vorhergehenden Salzen dargestellt. Schmp. 238°.

Das Quecksilbersalz fällt beim Versetzen der Lösung des salzsauren Salzes mit Quecksilberchlorid als hellgelber Niederschlag aus. In Salzsäure ist es schwer löslich. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt es in langen, gelbgrünen Nadeln. Schmp. 235°.

$(C_{17}H_{12}N_2O_2 \cdot HCl)_2 \cdot (HgCl_2)_3$. Ber. C 28.37, H 1.81.
Gef. » 28.76, » 2.28.

Das Platinsalz fällt aus der Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchlorid sofort als gelbbrauner Niederschlag aus. Es ist in Salzsäure schwer löslich und bildet hellbraune, mikroskopische Krystalle. Schmp. 223°.

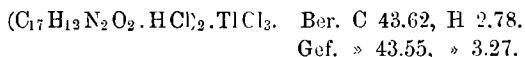
$(C_{17}H_{12}N_2O_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Ber. Pt 20.25. Gef. Pt 20.12.

Das Goldsalz wird wie das Platinsalz erhalten. In Wasser und Salzsäure ist es sehr schwer löslich. Aus Alkohol bildet es gelbe, verfilzte Nadeln. Schmp. 241° unter Zersetzung.

$C_{17}H_{12}N_2O_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Ber. Au 32.01. Gef. Au 31.97.

Das Thalliumsalz wurde auf Zusatz von Thalliumchlorid (das mir Hr. Dr. Carl Renz in liebenswürdiger Weise zur Verfügung stellte) zur Lösung des salzsauren Salzes als schmutzigweisser Niederschlag

erhalten. Aus Alkohol krystallisirt es in farbenspielenden, durchsichtigen Blättchen. Schmp. 228°.



Das Pikrat fällt sofort auf Zusatz einer alkoholischen Lösung von Pikrinsäure zur alkoholischen Lösung der Base aus. Es bildet gelbe, verfilzte Nadeln, konnte jedoch nicht analysenrein erhalten werden.

Bromadditionsproduct. Da die Base eine doppelte Bindung enthält, ist sie befähigt, zwei Atome Brom zu addiren. Die Lösung der Base in Schwefelkohlenstoff wird mit Brom versetzt, welches ebenfalls in Schwefelkohlenstoff gelöst ist. Es fällt sofort ein dunkelrother Niederschlag aus, der mehrmals mit Schwefelkohlenstoff gewaschen wurde. Das Bromproduct ist in Alkohol, Aceton, Benzol, Eisessig, Chloroform löslich. Aus Methylalkohol krystallisirt es in gelben Nadeln, die sich bei längerem Stehen an der Luft bräunen. Schmp. 274°.

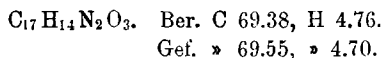
Die Analyse ergab: C 57.07, H 3.64. Das Dibromid verlangt C 46.0, H 2.75.

Tritt aus dem Dibromid ein Molekül Bromwasserstoff aus, so erhält man ein Bromproduct, welches 57.48 pCt. C, 3.09 pCt. H enthält. Die Resultate der Analyse stimmen mit diesen Zahlen gut überein. Aehnliche Verhältnisse der Abspaltung von Bromwasserstoff haben E. Thorasch¹⁾ und Dubke²⁾ beobachtet.

In der Absicht, das dem erhaltenen Stilbazol entsprechende Alkin darzustellen, wurden 8 g *o*-Nitrobenzaldehyd, 7 g Chinaldin und 7 g Wasser im Einschmelzrohr 10 Stunden auf 85—90° erhitzt. Der Röhreninhalt, eine hellbraune, krystallisirte Masse, wurde, wie oben beschrieben, weiter behandelt und die Base mit festem Kali abgeschieden. Sie ist in Methylalkohol, Aceton, Benzol und Chloroform löslich, in Wasser unlöslich.

Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet sie silberglänzende Blättchen, die beim Stehen an der Luft gelb werden. Schmp. 168°.

Die Base stellt das *o*-Nitrobenzyliden-Chinaldinalkin, $C_9H_6N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4(NO_2)$, dar.



Bei 105° hatte sich in einer Röhre sowohl Alkin als auch Stilbazol gebildet.

Das salzsaure Salz, aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt, liefert feine, weisse Nadeln. Schmp. 249°.

¹⁾ Diese Berichte 35, 418 [1902]. ²⁾ Diese Berichte 27, 82 [1894].

$C_{17}H_{14}N_2O_3.HCl$. Ber. C 61.72, H 4.54.

Gef. » 61.30, » 4.90.

Das Quecksilbersalz wurde aus Salzsäure umkrystallisirt und bildete glänzende, orangerothe Blättchen. Schmp. 185°.

$(C_{17}H_{14}N_2O_3.HCl)_2HgCl_2$. Ber. C 43.78, H 3.22.

Gef. » 43.34, » 3.46.

Das Platinsalz bildet einen rothbraunen, krystallinischen Niederschlag. Schmp. 180°.

$(C_{17}H_{14}N_2O_3.HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 19.52. Gef. Pt 19.49.

Das Goldsalz krystallisirt aus Salzsäure in gelben, verfilzten Nadeln aus. Schmp. 132°.

$(C_{17}H_{14}N_2O_3.HCl)_2AuCl_3$. Ber. Au 20.45. Gef. Au 20.60.

Im Gegensatz zu den γ -Homologen des Pyridins lässt sich γ -Methylchinolin mit Aldehyden condensiren. Ich versuchte zunächst die Condensation mit *o*-Nitrobenzaldehyd.

3.5 g Lepidin wurden mit 3.8 g *o*-Nitrobenzaldehyd 8 Stdn. auf 130—140° erhitzt. Das Reactionsproduct ist hellbraun, fest, und das abgespaltene Wasser in der Einschmelzröhre sichtbar. Druck ist nicht vorhanden. Der Röhreninhalt wurde ebenso wie beim Chinaldin verarbeitet und die Base als gelbe, flockige Masse abgeschieden. Sie ist in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform löslich, in Wasser unlöslich. Aus Alkohol bildet sie gelbe, prächtig farbenspielende Blättchen. Schmp. 162°.

Die auf diese Weise erhaltene Base ist das *o*-Nitrobenzyliden-Lepidin, $C_9H_6N.CH:CH.C_6H_4.NO_2$.

$C_{17}H_{12}N_2O_2$. Ber. C 73.91, H 4.35.

Gef. » 73.92, » 4.68.

Das salzsaure Salz bildet, aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt, hellgelbe, glänzende Blättchen. Schmp. 257—258°.

$C_{17}H_{12}N_2O_2.HCl$. Ber. C 65.28, H 4.16.

Gef. » 65.62, » 4.49.

Das salpetersaure Salz bildet gelbe, verfilzte Nadeln. Schmp. 178°.

Das Quecksilbersalz bildet aus Alkohol gelbe, haarförmige Nadeln. Schwer löslich in Salzsäure. Schmp. 244°.

$C_{17}H_{12}N_2O_2.HCl.HgCl_2$. Ber. C 34.97, H 2.23.

Gef. » 35.28, » 2.57.

Das Platinsalz wurde aus Salzsäure umkrystallisirt und bildet kleine, gelbe Krystalle. Bei 262° tritt Zersetzung unter Schwarzfärbung ein.

$(C_{17}H_{12}N_2O_2.HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 20.25. Gef. Pt 20.25.

Das Goldsalz fällt in gelben Flocken nieder, die, aus Alkohol umkrystallisirt, gelbe, glänzende Blättchen bilden. Schmp. 235°.

$C_{17}H_{12}N_2O_2.HCl.AuCl_3$. Ber. Au 32.01. Gef. Au 32.08.

Das Jodmethylat wurde auf Zusatz von Jodmethyl zu der in Chloroform gelösten Base nach mehrstündigem Stehenlassen erhalten. Es schieden sich rothe Krystalle ab, die aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Schmp. 237°.

Einwirkung von Brom auf das *o*-Nitrobenzyliden-Lepidin.

Die Base wurde in Schwefelkohlenstoff gelöst und mit Brom versetzt, worauf ein dunkelrother Niederschlag ausfiel, der nach dem Waschen mit Schwefelkohlenstoff gelb wurde. In heissem Alkohol gelöst, schieden sich nach dem Erkalten hellgelbe, ziemlich dicke Nadeln aus. Schmp. 243°. Bei 230° tritt Dunkelfärbung ein. Durch die Analysen wurde festgestellt, dass dasselbe Abspaltungsproduct wie bei *o*-Nitrobenzyliden-Chinaldin vorlag. Es ist, trotz mehrerer Versuche, nicht gelungen, das Dibromid zu erhalten.

In analoger Weise wurde das Lepidin mit *p*-Nitrobenzaldehyd condensirt. Molekulare Mengen von Base und Aldehyd wurden 8 Stdn. auf 140—150° erhitzt. Der Röhreninhalt wurde mit Salzsäure gekocht, doch blieb der grösste Theil ungelöst zurück. Der Rückstand löste sich in Alkohol. Nach dem Erkalten der Lösung fiel das salzsaure Salz in gelben Nadeln aus. Die Base schied sich auf Zusatz von festem Kali als gelbe, voluminöse Masse ab, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol kleine, gelbe Nadelchen bildete. Schmp. 221°.

Die so gewonnene Base ist das *p*-Nitrobenzyliden-Lepidin, $C_9H_6N.CH:CH.C_6H_4(NO_2)$.

$C_{17}H_{12}N_2O_2$. Ber. C 73.91, H 4.35.

Gef. » 73.69, » 4.48.

Das salzsaure Salz bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, gelbe Nadeln. Schmp. 272°.

$C_{17}H_{12}N_2O_2.HCl$. Ber. C 65.28, H 4.16.

Gef. » 65.05, » 4.51.

Das bromwasserstoffsäure Salz. Zu der alkoholischen Lösung der Base wurde Bromwasserstoffsäure gesetzt. Nach kurzer Zeit fällt das bromwasserstoffsäure Salz in gelben Nadeln aus. Das Salz wurde aus Alkohol umkrystallisirt und bildete schöne, gelbe Nadeln. Schmp. 297°.

$C_{17}H_{12}N_2O_2.HBr$. Ber. C 57.16, H 3.64.

Gef. » 56.74, » 3.86.

Das Quecksilbersalz bildet, aus Alkohol¹ umkrystallisirt, gelbe, mikroskopische Krystalle, Schmp. 240—241°. Bei 235° sintert das Salz.

$(C_{17}H_{12}N_2O_2.HCl)_2HgCl_2$. Ber. C 45.54, H 2.90.

Gef. » 45.85, » 3.29.

Das Platinsalz bildet gelbbraune, kleine Krystalle. Schmelzpunkt: Bei 270° tritt Dunkelfärbung ein, bei 300° ist die Substanz noch nicht geschmolzen.

$(C_{17}H_{12}N_2O_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 20.25. Gef. Pt 20.21.

Das Goldsalz. Gelbe, verfilzte Nadeln. Schmp. 236°.

$C_{17}H_{12}N_2O_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Ber. Au 32.01. Gef. Au 31.85.

Das Pikrat scheidet sich beim Versetzen der alkoholischen Lösung der Base mit Pikrinsäure als gelber Niederschlag ab. Es ist in Aceton, Methylalkohol und Alkohol löslich. Aus letzterem Lösungsmittel umkrystallisirt, bildet es gelbe, verfilzte Nadeln. Schmp. 287°.

$C_{17}H_{12}N_2O_2 \cdot C_6H_3(OH)(NO_2)_3$. Ber. N 13.86. Gef. N 13.21.

Einwirkung von Brom auf das bromwasserstoffsäure Salz. Zur Lösung des bromwasserstoffsäuren Salzes wurde Bromwasser zugesetzt. Es trat alsbald Entfärbung ein, und aus der Lösung fiel ein gelber, voluminöser Niederschlag aus. Derselbe zersetzte sich beim Umkrystallisiren.

Condensation von Lepidin mit Cuminol.

Molekulare Mengen Lepidin und Cuminol wurden mit einer Spur Chlorzink 8 Stdn. lang im Einschmelzrohr auf 200—210° erhitzt. Der Röhreninhalt stellt eine zähflüssige, rothbraune Masse dar. An den Wänden des Rohres haften einzelne Wassertröpfchen. Beim Oeffnen der Röhre war kein Druck bemerkbar. Die Verarbeitung des Reactionsproductes geschah in der üblichen Weise. Zur Abscheidung der Base wurde die Lösung des salzsauren Salzes mit festem Kali versetzt. Sie scheidet sich in schmutzigweissen Flocken ab, die sich nicht umkrystallisiren lassen.

Das salzsaure Salz bildet, aus heisser Salzsäure umkrystallisirt, schöne, hellgelbe Nadeln. Schmp. 217°. Bei 140° sintert die Substanz.

$C_{20}H_{19}N \cdot HCl + H_2O$. Ber. C 73.28, H 6.42.

Gef. » 72.99, » 6.88.

Das Platinsalz bildet einen gelben, krystallinischen Niederschlag. Schwer löslich in Salzsäure. Schmp. 242°.

$(C_{20}H_{19}N \cdot HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 20.39. Gef. Pt 20.69.

Das Goldsalz stellt, aus Alkohol umkrystallisirt, braunrothe, glänzende Kryställchen dar. Schmp. 178°.

$C_{20}H_{19}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Ber. Au 32.12. Gef. Au 32.42.