

alkin. Auch der Versuch, auf diese Base nochmals Formaldehyd einwirken zu lassen, führte zu einem negativen Resultat. Beim Erhitzen der oben angegebenen Mengen in der Wasserbombe (48 Stunden lang) fand überhaupt keine Einwirkung statt; es konnte das Ausgangsmaterial beinahe quantitativ zurückgewonnen werden. Eine Anlagerung des Aldehyds auch an die in  $\gamma$ -Stellung befindliche Methylgruppe scheint also nicht möglich zu sein.

**637. Martin Hoffmann: Condensationen von *o*-Methyl-chinaldin mit einigen Aldehyden.**

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 28. October 1905.)

Condensationsreactionen von Picolin und Chinaldin, Dimethylpyridinen, Dimethylchinolinen, Methylphenylpyridinen und Chinolinen mit verschiedenen Aldehyden sind schon eingehend behandelt worden. Auf Veranlassung des Hrn. Geheimrath Prof. Dr. Ladenburg stellte ich die Einwirkung verschiedener Aldehyde auf ein sowohl im Benzol als auch im Pyridin-Kern methylieres Chinolin, das *o*-Methylchinaldin, fest. Das zu den Versuchen verwendete *o*-Methylchinaldin wurde nach den Angaben Döbner und v. Miller's<sup>1)</sup> dargestellt.

**Condensation von *o*-Methyl-chinaldin mit Benzaldehyd.**

8 g Benzaldehyd wurden mit 10 g *o*-Methylchinaldin im zugeschmolzenen Rohr 6 Stunden auf 150—155° erhitzt. Das dunkelbraune, syrupartige Reactionsproduct wurde mit heisser, verdünnter Salzsäure behandelt. Das beim Erkalten auskrystallisirende salzsaure Salz wurde zur Abscheidung der Base in Alkohol gelöst, mit festem Kali versetzt und mit Wasser verdünnt. Die Base, die sich in schmutzigen grauen Flocken abschied, wurde in alkoholischer Lösung längere Zeit mit Thierkohle gekocht und filtrirt. Beim langsamen Abdunstenlassen des Alkohols krystallisirt die Base in weissen, durchsichtigen, sechsseitigen Blättchen aus. Schmp. 72°. Löslich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Chloroform, Ligroin, Eisessig.

0.1248 g Sbst.: 0.4020 g CO<sub>2</sub>, 0.0717 g H<sub>2</sub>O. — 0.1266 g Sbst.: 6.92 ccm N (15°, 745 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>N. Ber. C 88.11, H 6.17, N 5.73.

Gef. » 87.87, » 6.43, » 6.30.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 16, 2465 [1883].

Salzsaures Salz des Benzyliden-*o*-methylchinaldins. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren des ursprünglichen salzsauren Salzes analysenrein erhalten. Ziemlich grosse, gelbe Nadeln vom Schmp. 113°.

0.3175 g Sbst.: 0.8874 g CO<sub>2</sub>, 0.1620 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>N.HCl. Ber. C 76.65, H 5.73.

Gef. » 76.24, » 5.71.

Quecksilberdoppelsalz. Erhalten aus der Lösung des salzsauren Salzes und Mercurichloridlösung als dicker, gelber Niederschlag. Mehrmals aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt, bildet es gelbe, goldglänzende Blättchen. Schmp. 244°.

0.2317 g Sbst.: 0.4376 g CO<sub>2</sub>, 0.0850 g H<sub>2</sub>O.

(C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>N.HCl)<sub>2</sub>HgCl<sub>2</sub>. Ber. C 51.77, H 3.87.

Gef. » 51.52, » 4.10

Platindoppelsalz. Es fällt beim Zusammengiessen der Lösung des salzsauren Salzes und Platinchloridlösung als gelber Niederschlag aus. Umkrystallisirt stellt es kleine, gelbe Blättchen dar, die sich bei 220° dunkel färben. Schmp. 229 - 230°.

0.1231 g Sbst.: 0.0263 g Pt.

(C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>N.HCl)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>. Ber. Pt 21.65. Gef. Pt 21.37.

Golddoppelsalz. Aus der Lösung des salzsauren Salzes und Goldchloridlösung erhalten und aus Alkohol und etwas Salzsäure umkrystallisirt. Kleine, rothgelbe Krystalle. Schmp. 214°.

0.1629 g Sbst.: 0.0367 g Au.

(C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>N.HCl)<sub>2</sub>AuCl<sub>3</sub>. Ber. Au 22.75. Gef. Au 22.53.

Das Pikrat. Beim längeren Stehenlassen einer alkoholischen Lösung der Base mit alkoholischer Pikrinsäurelösung als gelbes Pulver erhalten, das aus Methylalkohol als kleine, glänzende, gelbe Nadeln gewonnen wurde.

0.2263 g Sbst.: 22.84 ccm N (13°, 758 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>N.C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(OH)(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>. Ber. N 11.77. Gef. N 11.95.

#### Condensation von *o*-Methylchinaldin mit *o*-Nitrobenzaldehyd.

10 g *o*-Methylchinaldin wurden mit 10 g *o*-Nitrobenzaldehyd im Einschmelzrohr 4 Stdn. auf 150° erhitzt. Das schwarze, harzige Reactionsproduct wurde mit heisser, verdünnter Salzsäure behandelt. Zur Gewinnung der Base wurde die erkaltete salzsaure Lösung mit festem Kali versetzt. Die Base scheidet sich in gelben Flocken ab, die in alkoholischer Lösung mit Thierkohle gekocht und mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Kleine, gelbe, verfilzte Nadeln. Löslich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Chloroform, Ligroin. Schmp. 96°.

0.1857 g Sbst.: 0.5052 g CO<sub>2</sub>, 0.0851 g H<sub>2</sub>O. — 0.2003 g Sbst.: 17.45 ccm N (13°, 753 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 74.45, H 4.86, N 9.68.

Gef. » 74.21, » 5.13, » 10.24.

Salze des *o*-Nitrobenzyliden-*o*-methylchinaldin.

Salzsaures Salz. Kleine, gelbe Nadeln, die sich beim Trocknen zu einer pergamentähnlichen Masse vereinigen. Konnte nicht analysenrein erhalten werden.

Quecksilberdoppelsalz. Gelbes Pulver, das aus einem Gemisch von Alkohol und verdünnter Salzsäure in kleinen, gelben Nadeln auskrystallisirt. Schmp. über 280°.

0.2713 g Subst.: 0.2901 g CO<sub>2</sub>, 0.0608 g H<sub>2</sub>O.

(C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.HCl)<sub>2</sub>(HgCl<sub>2</sub>)<sub>3</sub>. Ber. C 29.41, H 2.20.

Gef. » 29.17, » 2.51.

Platindoppelsalz. Es wird als gelber Niederschlag erhalten, der aus Alkohol und wenig Salzsäure in gelben Blättchen krystallisirt. Schmp. 247°.

0.1135 g Subst.: 0.0222 g Pt.

(C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.HCl)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>. Ber. Pt 19.68. Gef. Pt 19.57.

Golddoppelsalz. Aus der Lösung des salzsauren Salzes fällt es beim Hinzufügen von Goldchloridlösung als gelbes Pulver aus. Aus einem Gemisch von Alkohol und wenig Salzsäure erhält man es als kleine, gelbe Blättchen. Schmp. 238° (färbt sich bei 230° dunkel).

0.2013 g Subst.: 0.0411 g Au.

(C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.HCl)<sub>2</sub>AuCl<sub>3</sub>. Ber. Au 20.61. Gef. Au 20.43.

Condensation von *o*-Methylchinaldin mit *m*-Nitrobenzaldehyd.

10 g *o*-Methylchinaldin wurden mit 10 g *m*-Nitrobenzaldehyd 6 Stdn. im Einschmelzrohr auf 150–160° erhitzt. Das rothbraune, syrupartige Reactionsproduct löste sich in verdünnter und concentrirter Salzsäure in ganz geringer Menge; es verwandelt sich in ein schmutzig gelbes Pulver. Dieses wurde mit Alkohol längere Zeit gekocht und zur Lösung gebracht. Man versetzte mit festem Kali und verdünnte mit Wasser, worauf die Base in gelben Flocken ausfiel. Mehrmals gereinigt, stellt sie ein blassgelbes Pulver dar. Löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Ligroin. Schmp. 109°.

0.1247 g Subst.: 0.3394 g CO<sub>2</sub>, 0.0572 g H<sub>2</sub>O. — 0.1577 g Subst.: 13.54 ccm N (15°, 750 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 74.45, H 4.86, N 9.86.

Gef. » 74.24, » 5.03, » 9.97.

Salze des *m*-Nitrobenzyliden-*o*-methylchinaldins.

Salzsaures Salz. Hellgelbes Pulver, das nach mehrmaligem Umkrystallisiren mikroskopisch kleine, gelbe Nadeln bildet. Schmp. 223°.

0.1310 g Subst.: 0.3161 g CO<sub>2</sub>, 0.0579 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.HCl. Ber. C 66.13, H 4.63.

Gef. » 65.88, » 4.95.

Quecksilberdoppelsalz. Kleine, hellgelbe Krystalle, durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhalten. Schmp. 249–250°.

0.2715 g Sbst.: 0.3579 g CO<sub>2</sub>, 0.0670 g H<sub>2</sub>O.

(C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.HCl)HgCl<sub>2</sub>. Ber. C 36.13, H 2.53.

Gef. » 35.96, » 2.76.

Platindoppelsalz. Gelbes Pulver, das aus verdünnter Salzsäure in mikroskopisch kleinen, gelben Blättchen krystallisirt. Schmp. 269°.

0.2635 g Sbst.: 0.0515 g Pt.

(C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.HCl)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>. Ber. Pt 19.68. Gef. Pt 19.54.

Golddoppelsalz. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren des anfänglich erhaltenen gelben Niederschlages aus verdünnter Salzsäure und Alkohol erhält man es in kleinen, citronengelben Blättchen. Schmp. 209° (anscheinend unter Zersetzung).

0.1558 g Sbst.: 0.0493 g Au.

(C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.HCl)AuCl<sub>3</sub>. Ber. Au 31.80. Gef. Au 31.64.

#### Condensation von *o*-Methylchinaldin mit *p*-Nitrobenzaldehyd.

Das *p*-Nitrobenzyliden-*o*-methylchinaldin wurde in analoger Weise wie das *m*-Nitrobenzyliden-*o*-methylchinaldin erhalten. Schöne, dunkelrothe Krystalle. Löslich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol, Ligroin. Schmp. 112°.

0.131 g Sbst.: 0.4171 g CO<sub>2</sub>, 0.0696 g H<sub>2</sub>O. — 0.2221 g Sbst.: 19.43 ccn N (15°, 748 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 74.45, H 4.86, N 9.86.

Gef. » 74.31, » 5.09, » 10.12.

#### Salze des *p*-Nitrobenzyliden-*o*-methylchinaldine.

Salzsaures Salz. Kleine, rothbraune Nadelchen aus Alkohol. Schmp. 125–126°.

0.2577 g Sbst.: 0.6220 g CO<sub>2</sub>, 0.1107 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.HCl. Ber. C 66.13, H 4.63.

Gef. » 65.84, » 4.81.

Golddoppelsalz. Es wurde aus Alkohol in kleinen goldgelben, Nadeln krystallisirt erhalten. Schmp. 239°.

0.1772 g Sbst.: 0.0562 g Au.

(C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.HCl)AuCl<sub>3</sub>. Ber. Au 31.80. Gef. Au 31.72.

Platindoppelsalz. Es krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, kupferfarbenen Blättchen. Schmp. 264°.

0.1355 g Sbst.: 0.0264 g Pt.

(C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.HCl)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>. Ber. Pt 19.68. Gef. Pt 19.48.

#### Condensation von *o*-Methylchinaldin mit Piperonal.

Es wurde in ähnlicher Weise wie die vorigen Basen erhalten, nur dass man eine etwas niedrigere Temperatur, 120°, einhalten musste.

Das Piperonylen-*o*-Methylchinaldin bildet weisse, perlmutterglänzende Blättchen, die in Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Ligroin löslich sind. Schmp. 176°.

0.2017 g Sbst.: 0.5811 g CO<sub>2</sub>, 0.0993 g H<sub>2</sub>O. — 0.2238 g Sbst.: 9.63 ccm N (16°, 754 mm).

C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub>. Ber. C 78.86, H 5.23, N 4.86.  
Gef. » 78.58, » 5.51, » 5.03.

#### Salze des Piperonylen-*o*-Methylchinaldins.

Salzsaures Salz. Kleine, gelbe Nadeln. Schmp. 244°.

0.1963 g Sbst.: 0.5027 g CO<sub>2</sub>, 0.0784 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub>.HCl. Ber. C 70.02, H 4.22.  
Gef. » \*69.86, » 4.47.

Quecksilber-, Platin- und Gold-Doppelsalze liessen sich, da sie ölig ausfielen und trotz vieler Mühe nicht krystallisirt erhalten werden konnten, nicht analysenrein darstellen.

Das Pikrat. Grosse, kupferfarbene, glänzende Blättchen. Schmp. 239—240°.

0.2118 g Sbst.: 20.45 ccm N (17°, 755 mm).

C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OH)(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>. Ber. N 10.86. Gef. N 11.19.

#### Condensation von *o*-Methylchinaldin mit Formaldehyd.

Berechnete Mengen von *o*-Methylchinaldin mit einer wässrigen Lösung von Formaldehyd wurden im Einschmelzrohr 60 Stunden auf 140—150° erhitzt. Die entstehende Base ist ein dickes, zähflüssiges Oel, welches sich nicht destilliren lässt. Auch im Vacuum erhielt ich keinen constanten Siedepunkt. Er stieg allmählich von 215—235°. Zu einer fractionirten Destillation reichte die Menge nicht aus.

#### Benzoylderivat der Base.

Es wurde in der üblichen Weise durch Schütteln der Base und Benzoylchlorid in Natronlauge als dickflüssiges Oel gewonnen und auf dem Wasserbade zur Entfernung des überschüssigen Benzoylchlorids längere Zeit erhitzt. Es liess sich aber nach dem Erkalten nicht zum Krystallisiren bringen. Bei dem Versuch einer Destillation erstarrte das Destillat. Es wurde auf dem Thonteller abgepresst und mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt. Ziemlich grosse, weisse Blättchen, die in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Chloroform, Ligroin löslich sind. Schmp. 118°.

0.2117 g Sbst.: 0.6064 g CO<sub>2</sub>, 0.1200 g H<sub>2</sub>O. — 0.1885 g Sbst.: 8.22 ccm N (14°, 756 mm).

C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>2</sub>. Ber. C 78.32, H 5.89, N 4.82.  
Gef. » 78.12, » 6.35, » 5.12.

Condensation von *o*-Methylchinaldin mit Propionaldehyd  
und Isobutyraldehyd.

Molekulare Mengen von *o*-Methylchinaldin und Propionaldehyd und analog *o*-Methylchinaldin und Isobutyraldehyd wurden im Erlenmeyer-Kolben unter Zusatz von etwas Chlorzink längere Zeit über freier Flamme zum Sieden erhitzt. Ich gewann in beiden Fällen honiggelbe, flüssige Massen, die in der schon angegebenen Weise zur Abscheidung der Base behandelt wurden. In beiden Fällen erhielt ich aber nur schmierige Producte, die nicht krystallisirt werden konnten. Ich beschränkte mich darauf, diese Basen durch einige Salze zu charakterisiren.

Salze des Propyliden-*o*-Methylchinaldins.

Salzsaures Salz. Ziemlich grosse, gelbe Krystalle. Schmp. 198—199°.  
0.1387 g Sbst.: 0.2890 g CO<sub>2</sub>, 0.0898 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>N.HCl. Ber. C 57.11, H 6.90.

Gef. » 56.84, » 7.25.

Quecksilberdoppelsalz. Es krystallisirt aus Alkohol in blassgelben, fast weissen Nadeln. Schmp. 212—213°.

0.1913 g Sbst.: 0.3172 g CO<sub>2</sub>, 0.0771 g H<sub>2</sub>O.

(C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>N.HCl)<sub>2</sub>HgCl<sub>2</sub>. Ber. C 45.49, H 4.37.

Gef. » 45.23, » 4.51.

Golddoppelsalz. Goldgelbe, kleine Nadeln; aus Alkohol krystallisirt. Schmp. 208°.

0.2103 g Sbst.: 0.0771 g Au.

(C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>N.HCl)AuCl<sub>3</sub>. Ber. Au 36.71. Gef. Au 36.66.

Salze des Isobutyliden-*o*-Methylchinaldins.

Salzsaures Salz. Glänzende, gelbe Krystalle. Schmp. 254°.

0.1755 g Sbst.: 0.4613 g CO<sub>2</sub>, 0.1250 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>N.HCl. Ber. C 72.40, H 7.71.

Gef. » 72.16, » 7.97.

Golddoppelsalz. Goldglänzende, gelbe Nadeln. Schmp. 190—191°.

0.0989 g Sbst.: 0.0232 g Au.

(C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>N.HCl)<sub>2</sub>.AuCl<sub>3</sub>. Ber. Au 23.59. Gef. Au 23.46.

Das Pikrat. Aus Alkohol krystallisirt es in kleinen, gelben Krystallen. Schmp. 164—165°.

0.1974 g Sbst.: 22.21 ccm N (15°, 748 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>N.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(OH)(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>. Ber. N 12.81. Gef. N 13.02.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Geheimrath Prof. Dr. A. Ladenburg, für die Anregung und freundliche Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Breslau, Chemisches Institut der Universität.