

**638. Albert Schmidt: Ueber das Verhalten der Nitrochinaldine gegen einige Aldehyde.**

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 28. October 1905.)

**I. Cinnameryl-*o*-Nitrochinolin,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ .**

Molekulare Mengen von *o*-Nitrochinaldin und Benzaldehyd wurden mit etwas Chlorzink in einem Kölbchen im Oelbade 4–5 Stunden auf 150° erhitzt. Es zeigte sich bald eine deutliche Wasserabspaltung. Das anfangs flüssige Reactionsproduct erstarrte beim Erkalten zu einer schwarzbraunen, festen Masse, die in verdünntem, heissem Alkohol gelöst und mit Thierkohle längere Zeit gekocht wurde. Nachdem heiss filtrirt war, schieden sich im Filtrat gelbe Nadeln ab, die aber noch ziemlich unrein waren. Der überschüssige Aldehyd und etwa noch vorhandenes, unverändertes *o*-Nitrochinaldin blieben wegen ihrer leichten Löslichkeit in der Alkohollösung zurück. Nochmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, fiel die Base aus dem gelben Filtrat in schönen, hellgelben Nadeln aus, die undeutlich bei 142° schmolzen.

Löslich in Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol und Aceton.

0.1475 g Sbst.: 0.3981 g  $\text{CO}_2$ , 0.0593 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2132 g Sbst.: 19.3 ccm N (19°, 756 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2$ . Ber. C 73.86, H 4.39, N 10.17.

Gef. » 73.61, » 4.51, » 10.36.

**Salze des Cinnameryl-*o*-Nitrochinolins.**

Salzsaures Salz: Rothgelbe, goldglänzende Blättchen, die bei ungefähr 140° sich zersetzen und bei 172° vollständig geschmolzen sind. Löslich in Alkohol; Wasser bewirkt vollständige Hydrolyse.

0.1458 g Sbst.: 0.3471 g  $\text{CO}_2$ , 0.0562 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{HCl}$ . Ber. C 65.25, H 4.20.

Gef. » 64.93, » 4.32.

Platindoppelsalz: Mikroskopisch kleine, gelbe Nadeln, die sich bei 231° dunkler färben und selbst bei 290° noch nicht geschmolzen sind.

0.1637 g Sbst.: 0.0331 g Pt.

$(\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$ . Ber. Pt 20.25. Gef. Pt 20.22.

Golddoppelsalz: Orangefarbene, kleine Nadeln, die sich bei 218° schwärzen und bei 233° schmelzen.

0.1821 g Sbst.: 0.0586 g Au.

$(\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{HCl})\text{AuCl}_3$ . Ber. Au 32.00. Gef. Au 32.18.

Quecksilberdoppelsalz: Kleine, orangefarbene Nadeln. Schmp. 224°.

0.1625 g Sbst.: 0.2691 g  $\text{CO}_2$ , 0.0452 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$(\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{HCl})_2\text{HgCl}_2$ . Ber. C 45.51, H 2.93.

Gef. » 45.17, » 3.12.

## Reduction mit Schwefelammonium.

5 g der Base wurden in Alkohol gelöst und die Lösung ungefähr mit dem doppelten Volumen concentrirten Ammoniak versehen. Hierauf leitete man ca. 1 Stunde lang Schwefelwasserstoffgas ein, während der in einem Erlenmeyer-Kolben befindliche Inhalt auf dem Wasserbade erwärmt wurde. Nach Zugabe von Salzsäure, wobei Schwefel ausfiel, und Abdampfen des etwa noch vorhandenen Alkohols wurde im Filtrat die Base mit Natronlauge als eine hellgelbe, körnige Masse gefällt. Diese wurde filtrirt und mehrmals aus verdünntem Alkohol bei Gegenwart von Thierkohle umkrystallisirt. Die Base krystallisirt in gelben Nadeln, die bei 122° schmelzen. Sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Aceton und Benzol.

Da die Ausbeute äusserst gering war, so versuchte ich weiterhin, das Cinnamenyl-*o*-Nitrochinolin auch durch

Reduction mit Zinn und Salzsäure in Benzyl-*o*-Amido-  
chinaldin

überzuführen.

5 g der Base wurden in einem Kolben mit dem doppelten Gewicht granulirten Zinns innig gemischt und nun nach und nach unter Erwärmen auf dem Wasserbade concentrirte Salzsäure hinzugegeben und so lange erwärmt, bis alles Zinn gelöst war. Es trat bald eine heftige Reaction ein. Nach dem Erkalten wurde das Ganze mit Natronlauge im Ueberschuss versetzt und von dem Reductionsproduct abfiltrirt. Um dieses von dem etwa unverändert gebliebenen Cinnamenyl-*o*-Nitrochinolin zu trennen, löste ich in Alkohol, versetzte mit Salzsäure und kochte auf. Während nun im Filtrat beim Erkalten das salzsaure Salz der unverändert gebliebenen Base ausfallen musste, blieb das salzsaure Salz der reducirten Base wegen seiner grösseren Löslichkeit in der Alkohollösung zurück. Nach dem Filtriren und Abscheiden der Base mit Natronlauge wurde jene nochmals in Alkohol gelöst und mit Thierkohle längere Zeit gekocht. Zu dem heissen, gelben Filtrat wurde dann Wasser bis zur beginnenden Trübung hinzugegeben. Es fiel hierbei das Reductionsproduct in schönen gelben Nadeln aus, die denselben Schmelzpunkt — 122° — und dieselben Eigenschaften zeigten, wie die durch Reduction mit Schwefelammonium erhaltene Base. Die Ausbeute war, wenn auch immerhin noch gering, so doch eine bedeutend bessere als im vorhergehenden Falle.

Es lag die Wahrscheinlichkeit vor, dass durch diese Reduction nicht allein die Ueberführung der Nitro- in die Amido-Gruppe bewirkt, sondern, dass auch die doppelte Bindung durch Einwirkung zweier

weiterer Wasserstoffatome gelöst worden war. Es müsste also in diesem Falle der reducirten Base folgende Constitution zukommen:



Die Analyse bestätigte diese Vermuthung.

0.1095 g Sbst.: 0.3288 g CO<sub>2</sub>, 0.0647 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 82.18, H 6.51.

Gef. » 81.89, » 6.63.

Salzsaures Salz: Beim Versetzen der alkoholischen Lösung der Base mit Salzsäure ging die gelbe Farbe in eine dunkelrothe über. Aus dem auf geringes Volumen eingeeengten Filtrat schied sich nach einigem Stehen das salzsaure Salz in schönen, carminfarbenen Nadeln ab. Es zersetzt sich bei 199° und schmilzt undeutlich bei 211°. Mit Wasser zersetzt es sich unter Rückbildung der Base.

0.1357 g Sbst.: 0.3157 g CO<sub>2</sub>, 0.0701 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>(HCl)<sub>2</sub>. Ber. C 63.52, H 5.66.

Gef. » 63.73, » 5.79.

Platindoppelsalz: Amorphes, braunrothes Pulver, schwer löslich in Alkohol. Es verkohlt schon bei 220°.

0.1821 g Sbst.: 0.0359 g Pt.

[C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>(HCl)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>(?) Ber. Pt 19.90. Gef. Pt 19.71.

## II. *p*-Methyl-cinnameryl-*o*-Nitrochinolin,



10 g *o*-Nitrochinaldin wurden mit 6–7 g *p*-Toluylaldehyd und einem Körnchen Chlorzink in einem mit Steigrohr versehenen Kölbchen im Oelbade ca. 4 Stunden auf 160–170° erhitzt. Das anfangs flüssige Reactionsproduct erstarrte bald zu einer dunkelrothen Masse. Um den überschüssigen Aldehyd und etwa noch vorhandenes, unverändertes *o*-Nitrochinaldin zu entfernen, konnte auch hier die Trennung mittels Alkohol wegen der leichteren Löslichkeit dieser Substanzen vorgenommen werden. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol krystallisirte die Base aus dem hellgelben Filtrat in schönen, gelben Nadeln aus. Schmp. 145°.

0.1263 g Sbst.: 0.3457 g CO<sub>2</sub>, 0.0562 g H<sub>2</sub>O. — 0.1386 g Sbst.: 12.2 ccm N (24°, 755 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 74.43, H 4.84, N 9.68.

Gef. » 74.65, » 4.99, » 9.79.

## Salze des *p*-Methyl-cinnameryl-*o*-Nitrochinolins.

Salzsaures Salz: Purpurrothe Täfelchen. Bei 125° nimmt es eine hellere Farbe an und schmilzt unter Zersetzung bei 179–180°. An Wasser giebt es die Säure ab unter Rückbildung der Base.

0.1692 g der im Vacuumexsiccator getrockneten Substanz verloren durch Trocknen bei 105° 0.0085 g H<sub>2</sub>O.

$C_{18}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl + H_2O$ . Ber.  $H_2O$  5.23. Gef.  $H_2O$  5.22.  
0.1431 g Subst.: 0.3300 g  $CO_2$ , 0.0651 g  $H_2O$ .

$C_{18}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl + 1 H_2O$ . Ber. C 62.66, H 4.97.  
Gef. » 62.89, » 5.10.

Platindoppelsalz: Goldgelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Bei  $243^{\circ}$  beginnt es, sich zu zersetzen, und verkohlt allmählich.

0.1982 g Subst.: 0.0389 g Pt.  
 $(C_{18}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$ . Ber. Pt 19.68. Gef. Pt 19.63.

Golddoppelsalz: Gelblichrothe, kleine Nadeln, die bei  $221^{\circ}$  schmelzen.  
0.1917 g Subst.: 0.0598 g Au.

$(C_{18}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl)AuCl_3$ . Ber. Au 31.29. Gef. Au 31.20.

Quecksilberdoppelsalz: Orangefarbene Nadeln. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Aether. Es schmilzt bei  $226^{\circ}$ .

0.2011 g Subst.: 0.2657 g  $CO_2$ , 0.0500 g  $H_2O$ .  
 $(C_{18}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl)HgCl_2$ . Ber. C 36.13, H 2.53.  
Gef. » 36.03, » 2.79.

### Reduction mit Zinn und Salzsäure zu *p*-Methyl-benzyl- o-Amidochinaldin, $NH_2 \cdot C_9H_5N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ .

Die Reduction wurde analog derjenigen des Cinnamenyl-*o*-Nitrochinolins zu Benzyl-*o*-Amidochinaldin vorgenommen, wobei die reducirte Base in gelben Nadeln erhalten wurde. Sie ist unlöslich in Wasser, löslich in Aether, Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Aceton. Schmp.  $161^{\circ}$ .

0.1510 g Subst.: 0.4563 g  $CO_2$ , 0.0955 g  $H_2O$ .  
 $C_{18}H_{18}N_2$ . Ber. C 82.36, H 6.93.  
Gef. » 82.42, » 7.09.

Salzsaures Salz: Carminfarbene Nadeln. Löslich in Alkohol. An Wasser giebt es die Säure ab unter Rückbildung der Base. Es schmilzt un-  
deutlich bei  $222^{\circ}$ .

0.1064 g Subst.: 0.2523 g  $CO_2$ , 0.0600 g  $H_2O$ .  
 $C_{18}H_{18}N_2(HCl)_2$ . Ber. C 64.44, H 6.03.  
Gef. » 64.67, » 6.32.

Platindoppelsalz: Rothgelbe Nadeln. In Wasser und Aether unlöslich, schwer löslich in Alkohol. Es verkohlt bei  $230^{\circ}$ .

0.1309 g Subst.: 0.0255 g Pt.  
 $[C_{18}H_{18}N_2(HCl)_2]_2PtCl_4$ . Ber. Pt 19.35. Gef. Pt 19.44.

### III. Cinnamenyl-*ana*-Nitrochinolin, $NO_2 \cdot C_9H_5N \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$ .

10 g *ana*-Nitrochinaldin wurden mit 6–7 g Benzaldehyd in einem mit Steigrohr versehenen Kälbehen im Oelbade auf  $150^{\circ}$  5 Stunden lang erhitzt. Die Reaktionsmasse erstarrte beim Erkalten zu einer gelbrothen Masse. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdün-

tem Alkohol wurde die Base in hellgelben Nadeln erhalten. Bei vorsichtigem Auskrystallisiren konnten 1—2 cm lange, schön hellgelbe Nadeln erzielt werden. Schmp. 127°. Löslich in Alkohol, Aether Schwefelkohlenstoff, Aceton, Chloroform und Benzol, unlöslich in Wasser.

0.1433 g Subst.: 0.3872 g CO<sub>2</sub>, 0.0577 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 73.86, H 4.39.  
 Gef. » 73.69, » 4.51.

#### Salze des Cinnameryl-*ana*-Nitrochinolins.

Salzsaures Salz: Goldgelbe Nadeln, die bei 204° zusammensintern und bei 213° schmelzen. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Aether.

0.1290 g Subst.: 0.3090 g CO<sub>2</sub>, 0.0499 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.HCl. Ber. C 65.25, H 4.20.  
 Gef. » 65.33, » 4.34.

Platindoppelsalz: Kleine, goldgelbe Nadeln. Bei 199° fängt es an, sich zu zersetzen und verkohlt allmählich. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Aether.

0.2431 g Subst.: 0.0494 g Pt.  
 (C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.HCl)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>. Ber. Pt 20.25. Gef. Pt 20.32.

Golddoppelsalz: Goldgelbe Nadelchen. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Aether. Bei 218° sintert es zusammen und ist bei 237° geschmolzen.

0.2298 g Subst.: 0.0738 g Au.  
 (C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.HCl)AuCl<sub>3</sub>. Ber. Au 32.00. Gef. Au 32.12.

Quecksilberdoppelsalz: Mikroskopisch kleine, gelbe Nadeln. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Aether. Bei 232° schwärzt es sich und schmilzt undeutlich bei 249—250°.

0.1924 g Subst.: 0.3210 g CO<sub>2</sub>, 0.0554 g H<sub>2</sub>O.  
 (C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.HCl). ½HgCl<sub>2</sub>. Ber. C 45.51, H 2.93.  
 Gef. » 45.50, » 3.23.

Pikrat: Kleine, gelbe Nadeln. Unlöslich in Wasser und Aether, schwer löslich in Alkohol. Schmp. 236°.

0.1544 g Subst.: 18.9 ccm N (20°, 755.6 mm).  
 (C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OH. Ber. N 13.89. Gef. N 13.93.

#### Einwirkung von Brom auf Cinnameryl-*ana*-Nitrochinolin.

Die Base musste als ungesättigte Verbindung Brom addiren, wobei durch Aufnahme von zwei Atomen Halogen die doppelte Bindung in eine einfache übergeführt wurde. Zu der alkoholischen Lösung der reinen Base wurde tropfenweise Brom im Ueberschuss hinzugegeben. Aus der roth gefärbten Lösung krystallisirte nach einigem Stehen das Dibromid in prachtvollen, weissen Nadeln aus, die mit etwas Alkohol, zuletzt mit Aether, tüchtig ausgewaschen wurden. Das

Dibromid ist in Alkohol löslich, in Wasser und Aether unlöslich. Es schmilzt unter Zersetzung bei 164°.

0.1770 g Sbst.: 0.3088 g CO<sub>2</sub>, 0.0459 g H<sub>2</sub>O.

NO<sub>2</sub>. C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>N.CHBr.CHBr.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> = C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. C 46.78, H 2.78.  
Gef. » 46.81, » 2.91.

#### Reduction mit Zinn und Salzsäure zu Benzyl-*ana*-Amidochinaldin.

Die Base wurde nach dem oben beschriebenen Verfahren erhalten. Zur Reinigung wurde sie in Alkohol gelöst und längere Zeit mit Thierkohle gekocht. Das Filtrat wurde in den Vacuumexsiccator gebracht, wo die Amidobase in gelben Nadeln auskrystallisirte, die nochmals aus möglichst wenig Alkohol umkrystallisirt wurden. Sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aceton, löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform. Schmp. 185°.

0.1314 g Sbst.: 0.3957 g CO<sub>2</sub>, 0.0796 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 82.18, H 6.51.

Gef. » 82.13, » 6.79.

Salzsaures Salz: Hellrothe Nadeln. In Alkohol und Wasser löslich. Es beginnt bei 229° sich zu zersetzen und schmilzt bei 251°.

0.1203 g Sbst.: 0.2790 g CO<sub>2</sub>, 0.0594 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>(HCl)<sub>2</sub>. Ber. C 63.52, H 5.66.

Gef. » 63.25, » 5.54.

Platindoppelsalz: Mikroskopisch kleine, gelbbraune Nadeln. Aeusserst schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Aether. Es schwärzt sich bei 262° und verkohlt schliesslich.

0.1183 g Sbst.: 0.0237 g Pt.

[C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>(HCl)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>. Ber. Pt 19.90. Gef. Pt 20.03.

#### IV. *p*-Methyl-cinnameryl-*ana*-Nitrochinolin, NO<sub>2</sub>. C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>N.CH:CH.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH<sub>3</sub>.

Molekulare Mengen von *ana*-Nitrochinaldin und reinem *p*-Toluyaldehyd wurden in einem mit Streigrohr versehenen Kölbchen im Oelbade ca. 6 Stdn. auf 150° erhitzt. Am günstigsten war die Ausbeute, wenn diese Temperatur möglichst genau innegehalten wurde. Das Reactionsproduct, das eine gelbrothe Masse darstellte, wurde in Alkohol gelöst und mit Thierkohle längere Zeit gekocht. Im Filtrat krystallisirte dann beim Erkalten die Base in gelben Nadeln aus, die noch mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurden. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Chloroform, Aceton. Schmp. 135°.

0.1179 g Sbst.: 0.3210 g CO<sub>2</sub>, 0.0534 g H<sub>2</sub>O. — 0.1797 g Sbst.: 15.2 ccm N (24°, 755 mm).

$C_{18}H_{14}N_2O_2$ . Ber. C 74.43, H 4.84, N 9.68.  
Gef. » 74.26, » 5.08, » 9.42.

Salze des *p*-Methyl-cinnamenyl-*ana*-Nitrochinolins.

Salzsaures Salz: Lange, orangefarbene Nadeln; löslich in Alkohol. Es sintert bei 216° zusammen und ist bei 225° geschmolzen.

0.0975 g Sbst.: 0.2359 g CO<sub>2</sub>, 0.0403 g H<sub>2</sub>O.

$C_{18}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl$ . Ber. C 66.12, H 4.64.  
Gef. » 65.99, » 4.63.

Platindoppelsalz: Kleine, orangefarbene Nadeln. Unlöslich in Aether, löslich in viel heissem Wasser und Alkohol. Es verkohlt schon bei etwa 220°.

0.2626 g Sbst.: 0.0513 g Pt.

$(C_{18}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$ . Ber. Pt 19.68. Gef. Pt 19.54.

Quecksilberdoppelsalz: Gelbrothe Nadeln. In Wasser und Aether unlöslich, löslich in Alkohol. Bei 244° sintert es zusammen und schmilzt bei 256°.

0.1661 g Sbst.: 0.2212 g CO<sub>2</sub>, 0.0384 g H<sub>2</sub>O.

$(C_{18}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl)HgCl_2$ . Ber. C 36.13, H 2.53.  
Gef. » 36.32, » 2.59.

Pikrat: Kleine, tiefgelbe Nadeln. Unlöslich in Wasser und Aether, löslich in Alkohol. Es schmilzt unter Zersetzung bei 255°.

0.2048 g Sbst.: 23.8 ccm N (20°, 754 mm).

$(C_{18}H_{14}N_2O_2) \cdot C_6H_3(NO_2)_3OH$ . Ber. N 13.52. Gef. N 13.19.

Einwirkung von Brom auf *p*-Methyl-cinnamenyl-*ana*-Nitrochinolin, NO<sub>2</sub>.C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N.CHBr.CHBr.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH<sub>3</sub>.

Die Schwefelkohlenstofflösung der Base wurde mit der erforderlichen Menge Brom im gleichen Lösungsmittel versetzt, wobei Entfärbung eintrat. Die Wandungen des Gefässes bedeckten sich bald mit rothgelben Krystallen. Nach dem Abdunsten des Schwefelkohlenstoffs hinterblieb das Dibromid als schwach gelbroth gefärbter Körper. Es ist unlöslich in Wasser und Aether, schwer löslich in Alkohol. Aus Letzterem umkrystallisirt, wurde es in mikroskopisch kleinen, schneeweissen Nadeln erhalten. Es färbt sich bei 120° gelb und verkohlt schliesslich.

0.1510 g Sbst.: 0.2647 g CO<sub>2</sub>, 0.0447 g H<sub>2</sub>O.

$C_{18}H_{14}N_2O_2Br_2$ . Ber. C 47.98, H 3.14.  
Gef. » 47.81, » 3.32.

Reduction mit Zinn und Salzsäure zu *p*-Methyl-benzyl-*ana*-Amidochinaldin.

Auch hier wurde die Reduction analog dem oben beschriebenen Verfahren vorgenommen und so die reducirte Base in kleinen, gelben Nadeln erhalten, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus möglichst

wenig Alkohol analysenrein waren. Die Base ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Aceton. Schmp. 173°.

0.1755 g Sbst.: 0.5285 g CO<sub>2</sub>, 0.1063 g H<sub>2</sub>O  
 C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 82.36, H 6.93.  
 Gef. » 82.13, » 6.79.

Salzsaures Salz: Tiefgelbe Nadeln. In Wasser und Alkohol leicht löslich. Es schmilzt bei 243°.

0.1192 g Sbst.: 0.2806 g CO<sub>2</sub>, 0.0609 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>(HCl)<sub>2</sub>. Ber. C 64.44, H 6.03.  
 Gef. » 64.20, » 5.73.

#### V. Cinnameryl-*p*-Nitrochinolin, NO<sub>2</sub>.C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>N.CH:CH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

5 g *p*-Nitrochinaldin wurden mit reichlich 3 g Benzaldehyd und einem Körnchen Chlorzink in einem mit Steigrohr versehenen Kölbchen im Oelbade 4—5 Stdn. lang auf 150° erhitzt. Das anfangs flüssige Reactionsproduct erstarrte bald zu einer gelbbraunen Masse. Da die Base äusserst schwer löslich war, wurde mit viel Alkohol aufgenommen, eine Zeit lang mit Thierkohle gekocht und filtrirt. Im Filtrat schied sich beim Erkalten die Base in kleinen, hellgelben Nadeln ab, die noch mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt und dann mit Alkohol und Aether tüchtig ausgewaschen wurden. Unlöslich in Wasser und Aether, schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aceton. Schmp. 192°.

0.1340 g Sbst.: 0.3620 g CO<sub>2</sub>, 0.0552 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 73.86, H 4.39.  
 Gef. » 73.68, » 4.62.

#### Salze des Cinnameryl-*p*-Nitrochinolins.

Salzsaures Salz: Lange, hellgelbe Nadeln; löslich in Alkohol. Es schmilzt bei 205°.

0.1403 g Sbst.: 0.3344 g CO<sub>2</sub>, 0.0553 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.HCl. Ber. C 65.25, H 4.20.  
 Gef. » 65.00, » 4.42.

Platindoppelsalz: Gelbe Krystalle. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Aether. Bei ca. 200° färbt es sich allmählich dunkler und verkohlt schliesslich.

0.1732 g Sbst.: 0.0353 g Pt.  
 (C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.HCl)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>. Ber. Pt 20.25. Gef. Pt 20.38.

Golddoppelsalz: Kleine, hellgelbe Nadeln, die bei 218° schmelzen. Unlöslich in Wasser und Aether, löslich in Alkohol.

0.1647 g Sbst.: 0.0530 g Au.  
 (C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.HCl)AuCl<sub>3</sub>. Ber. Au 32.00. Gef. Au 32.18.

Quecksilberdoppelsalz: Kleine, tiefgelbe Nadeln. Unlöslich in Wasser und Aether, ausserordentlich schwer löslich in Alkohol. Es sintert bei 239° zusammen und schmilzt undeutlich bei 245°

0.1600 g Sbst.: 0.2667 g CO<sub>2</sub>, 0.0147 g H<sub>2</sub>O.

(C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.HCl).<sup>1</sup>/<sub>2</sub>HgCl<sub>2</sub>. Ber. C 45.51, H 2.93.

Gef. » 45.46, » 3.13.

#### Reduction mit Zinn und Salzsäure zu Benzyl-*p*-Amido-chinaldin.

Die Reduction wurde auch hier analog den bisher ausgeführten vorgenommen. Die reducirte Base krystallisirte aus möglichst wenig Alkohol in hellgelben, schöner Nadeln. Sie ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol, Aceton und schmilzt bei 204°.

0.1411 g Sbst.: 0.4236 g CO<sub>2</sub>, 0.0809 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 82.18, H 6.51.

Gef. » 81.87, » 6.43.

Salzsaures Salz: Hellgelbe, mikroskopisch kleine Nadeln. Bei etwa 140° färbt es sich roth und schmilzt undeutlich bei 253°. Beim Versetzen mit Wasser wird es zunächst roth und löst sich dann in der Hitze mit gelber Farbe. Es ist in Alkohol löslich.

0.1679 g Sbst.: 0.3927 g CO<sub>2</sub>, 0.0816 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>(HCl)<sub>2</sub>. Ber. C 63.52, H 5.66.

Gef. » 63.79, » 5.45.

Platindoppelsalz: Hellgelbe Nadeln. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether und Wasser. Ein Schmelzpunkt konnte nicht festgestellt werden. Es färbt sich bei etwa 240° dunkler und ist bei 290° noch nicht geschmolzen.

0.1241 g Sbst.: 0.0245 g Pt.

[C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>(HCl)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>(?) Ber. Pt 19.90. Gef. Pt 19.74.

Quecksilberdoppelsalz: Kleine, goldgelbe Nadeln. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Aether. Auch dieses Salz zeigte keinen Schmelzpunkt: es beginnt schon bei 150° sich zu zersetzen.

0.1042 g Sbst.: 0.1327 g CO<sub>2</sub>, 0.0269 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>(HCl)<sub>2</sub>HgCl<sub>2</sub>. Ber. C 34.44, H 3.07.

Gef. » 34.73, » 2.89.