

Das Pikrat, das sowohl in Wasser als Alkohol schwer löslich ist, schmilzt bei 198° und liefert bedeutend tiefer bereits ein Tröpfchensublimat (Mikroschmp.-Apparat). Genau so verhält sich ein aus Chinolin dargestelltes Pikrat.

Chinolin-hydroxylammonium-methylat wurde aus dem Chlorhydrat des Chinolin-*N*-oxyds erhalten. Das letztere wurde scharf getrocknet, in absol. Methylalkohol gelöst und mit der ber. Menge Natrium-methylat umgesetzt. Vom ausgeschiedenen Kochsalz wurde filtriert. Das Filtrat zeigte nicht den geringsten Geruch nach Formaldehyd. Destillierte man den Alkohol ab, so waren darin die Reaktionen auf Formaldehyd völlig negativ. Der Kolbenrückstand bestand aus Chinolin-*N*-oxyd, wie durch Überführung in das Pikrat und Vergleich mit einem Testpräparat (Schmp. 143°) festgestellt wurde.

225. M. Henze: Über das Verhalten einiger Pyridin- und Chinolin-Abkömmlinge bei der Belichtung.

[Aus d. Medizin.-chem. Institut d. Universität Innsbruck.]

(Eingegangen am 19. Mai 1937.)

Die folgenden Notizen entstammen der Beobachtung, daß das bekannte Benzyliden-chinaldin sich bei Sonnenbestrahlung polymerisiert und ein Dimeres liefert, dem man wohl keine andere Konstitution als die eines Tetramethylen-Derivates von der Formel $C_6H_6N \cdot CH \cdot CH \cdot C_6H_5$ zuschreiben



kann. Selbstverständlich müssen von dieser Verbindung mehrere Isomere existieren. Welche Konfiguration der von uns isolierten Verbindung zukommt, wissen wir nicht.

Trotz verschiedener Variationsbedingungen gelang es nicht, das entsprechende Pyridin-Derivat, das Stilbazol, zur Polymerisation zu bringen. Das oben genannte Dimere entspricht der Truxillsäure, so daß es nahe lag, zu versuchen, ob nicht durch Bestrahlung der Pyridyl- bzw. Chinolyl-acrylsäure die der Pyridin- und Chinolin-Reihe entsprechenden Truxillsäuren entstehen, die unseres Wissens nicht bekannt sind. Wir haben keinen Erfolg gehabt, trotzdem wir die genannten Säuren sowohl trocken als auch in Benzol-Lösung sowie salzsaurer Lösung dem Licht aussetzten. Es bildeten sich nur geringe Mengen brauner, nicht kristallisierbarer Produkte.

Beschreibung der Versuche.

Die Herstellung des Benzal-chinaldins erfolgte teils durch Kochen der Komponenten mit Essigsäure-anhydrid, teils nach dem alten Verfahren durch Erhitzen im Einschlußrohr unter Zusatz von Zinkchlorid.

Beim Ausziehen der Schmelze mit Salzsäure beobachteten wir, daß ein großer Teil nicht in Lösung zu bringen war. Es scheint sich um ein Zinkchlorid-Doppelsalz zu handeln, das erst durch Kochen mit Natriumcarbonat-Lösung zersetzt werden kann. Das

Benzal-chinaldin wurde über das sehr schwer lösliche salzsaure Salz gereinigt. Beim Freimachen der Base und Umkrystallisieren aus Alkohol zeigte sich, daß die Mutterlauge noch eine Base enthielt, die, wenn sie wieder in das salzsaure Salz verwandelt wurde, nicht mehr die typischen gelbgrünen Krystalle des salzsauren Benzal-chinaldins lieferte: Die Mutterlauge wurde völlig von Alkohol befreit und mit Äther behandelt. Durch Rückverwandlung in das HCl-Salz und öftere Wiederholung des ganzen Vorgehens gelang es uns schließlich, eine Base in Form ihres Chlorids zu isolieren, das aus Alkohol völlig rein weiße, große, glasglänzende Krystalle lieferte, die bei 150—155° langsam zerfließen. Das Chlorid des Benzal-chinaldins krystallisiert dagegen in haarfeinen gelbgrünen Nadelchen, die ab 150° zu sublimieren beginnen und bei 178—180° schmelzen.

0.3240 g Sbst.: 0.2044 g AgCl.

$C_{27}H_{24}N_2Cl_2$. Ber. Cl 15.88. Gef. Cl 15.7.

Das Pt-Salz zersetzt sich bei 260°.

0.1158 g Sbst.: 0.0287 g Pt.

$C_{27}H_{24}N_2PtCl_6$. Ber. Pt 24.8. Gef. Pt 24.4.

Wie die vorstehende Analyse zeigt, handelt es sich nicht um ein Isomeres, sondern um Benzyliden-dichinaldin. Die Erkennung wurde dadurch erschwert, daß Richter-Anschütz (Bd. III, S. 234) für diese Base den Schmp. 156° angibt, während dies etwa dem Schmp. des salzsauren Salzes entsprechen würde. Ebenso gibt die Arbeit von Koenigs¹⁾, der diese Base bereits beschrieben hat, Anlaß zu Mißverständnis, da der Autor auf S. 3603 versehentlich zweimal Benzyliden-dichinaldin schreibt und für eines der salzsauren Salze (welches er meint, weiß man nicht) einen Schmp. von 218° angibt, bei dem keines der beiden Chlorhydrate schmilzt.

Das absolut reine Benzal-chinaldin wurde zuerst trocken und feinst gebeutelt in Kopierrahmen dem Sonnenlicht für einige Wochen ausgesetzt. Später belichteten wir in Benzol-Lösung. In beiden Fällen trat Braunfärbung ein. Das Benzol wurde im Vak. abgetrieben, der Rückstand mit Äther behandelt, aus dem sich beim Stehenlassen ein sandiges Pulver abschied. Durch fortgesetztes Umkrystallisieren aus Essigester, dem geeignetsten Lösungsmittel, erhält man schön ausgebildete Prismen vom Schmp. 198°, die von etwa 180° ab sublimieren (Mikroschmp.-Apparat). Chromsäure oder Permanganat greift die Verbindung nicht an.

4.526, 4.170 mg Sbst.: 14.770, 13.588 mg CO₂, 2.208, 2.082 mg H₂O. — 6.577 mg Sbst.: 0.390 ccm N (20°, 717 mm); 8.081 mg Sbst.: 0.461 ccm N (22°, 720 mm). — 0.0160 g in 3.6 g Dioxan: $\Delta = 0.180^\circ$ (K mittels Harnstoffs zu 195 ermittelt).

$C_{31}H_{26}N_2$. Ber. C 88.3, H 5.62, N 6.07, Mol.-Gew. 480.

Gef. „ 89.0, 88.87, „ 5.46, 5.59, „ 6.52, 6.25, „ 470.

Das Pikrat ist in Alkohol oder Aceton äußerst schwer löslich. Aus Aceton scheidet es sich in schönen rechteckigen Täfelchen aus, die bei 228° bis 230° schmelzen.

¹⁾ B. **32**, 3602 [1899].