

407. W. v. Miller und Fr. Kinkelin: Ueber α -(*m*-Nitrophenyl)-*p*-methoxychinolin und dessen Derivate.

(Eingegangen am 14. Juni.)

Wie in diesen Berichten ¹⁾ veröffentlicht wurde, gelingt es mit Hülfe von *m*-Nitrozimmtaldehyd, Anilin und Salzsäure zu einem α -(*m*-Nitrophenyl)chinolin zu gelangen. Das Reductionsproduct desselben liefert nach der Skraup'schen Chinolinsynthese condensirt, zwei isomere Dichinolyline. Später ist vorstehende Reaction auf die Homologen des Zimmtaldehyds ausgedehnt worden und wurde zunächst mittelst α -Methylzimmtaldehyd und α -Methyl-*m*-nitrozimmtaldehyd ein α -Phenyl- β -methylchinolin und ein α -(*m*-Nitrophenyl)- β -methylchinolin erhalten ²⁾.

Es war nun von Interesse zu constatiren, ob sich die Reaction auch in der Anwendung der primären Basen variiren lasse und ist dieselbe vorläufig mit *p*-Anisidin durchgeführt worden. Diese Base wurde gewählt, weil sie *p*-methoxylirte Chinolin- und Dichinolylinerivate liefern musste, die mit dem Chinin, das ja nach den Untersuchungen von Skraup ebenfalls ein *p*-methoxylirtes Chinolinderivat (Dichinolylinerivat?) ist, charakteristische Eigenthümlichkeiten gemeinsam haben konnten. Dass dies für das *p*-Methoxychinolin und seine Derivate in mancher Hinsicht der Fall ist, wurde bereits von Skraup ³⁾ nachgewiesen. Immerhin schien es wünschenswerth, analoge Verbindungen von höherem Moleculargewichte zu untersuchen, da sie in ihrem Verhalten dem Chinin näher stehen konnten, wie das *p*-Methoxychinolin. Die nachstehende Untersuchung wird zeigen, dass sich einige der hier zu beschreibenden Verbindungen dem Chinin in ihrem Verhalten nähern, die Dichinolyline jedoch mehr abweichende Eigenschaften zeigen.

α -(*m*-Nitrophenyl)-*p*-methoxychinolin.

100 g *m*-Nitrozimmtaldehyd werden zu einem Krystallbrei von salzsaurem *p*-Anisidin (aus 80 g Anisidin und 150 g concentrirter Salzsäure) zugegeben und die nach dem Mischen entstehende Masse des salzsauren Anilins 3—4 Stunden im Schwefelsäurebade auf 160° erhitzt. Die resultirende Schmelze wird mit salzsaurem Alkohol ausgekocht und die Lösung mit concentrirter Natronlauge alkalisch gemacht. Es fällt eine harzige Masse aus, von der die dunkelbraune, alkoholische Lösung nach einigem Stehen abfiltrirt wird. Letztere

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1900.

²⁾ Diese Berichte XIX, 526.

³⁾ Wiener Monatshefte 6, 760.

enthält neben amorphen Substanzen Anisidin, welches wieder zurückgewonnen werden kann. Die ausgefallene Harzmasse wird nach dem Auswaschen und Trocknen fein gepulvert und dann mehrmals mit heissem Benzol ausgezogen. In dasselbe geht neben braunen Schmierem die Nitrobase über. Nach dem Abdestilliren des Benzols hinterbleibt ein Rückstand, der beim Erkalten grösstentheils krystallinisch erstarrt. Wird derselbe abgesaugt und mit Benzol vorsichtig gedeckt, so hinterbleibt die Nitrobase als hellbraunes Krystallmehl. Aus den abgesaugten Mutterlaugeu krystallisirt bei geeigneter Concentration und längerem Stehen noch Base aus. Die Ausbeute beträgt 15—18 g.

Durch Umkrystallisiren aus heissem Benzol gereinigt, krystallisirt das α -(*m*-Nitrophenyl)-*p*-methoxychinolin in glänzenden, gelblichen Nadeln, die bei 130° schmelzen. Es löst sich sehr schwer in Alkohol, leichter in Benzol.

0.2500 g Substanz gaben 0.6295 g Kohlensäure und 0.1045 g Wasser.

0.2540 g Substanz gaben bei 716 mm Bar. und 24° 24 ccm Stickstoff.

	Berechnet für $C_{15}H_9N_2O_2(OCH_3)$	Gefunden
C	68.57	68.67 pCt.
H	4.29	4.64 »
N	10.00	10.04 »

Die Salze der Base werden von Wasser zersetzt und zeigen in alkoholischer Lösung keine Fluorescenz. Das salzsaure Salz und das Platinat krystallisiren aus heissem verdünnten, salzsauren Alkohol in langen, feinen Nadeln.

α -(*m*-Amidophenyl)-*p*-methoxychinolin.

Wird die Nitrobase in eine warme Lösung von Zinnchlorür in salzsaurem Alkohol eingetragen, so tritt quantitativ Reduction ein, unter Abscheidung eines in gelben, glänzenden Nadeln krystallisirenden Zinnchloriddoppelsalzes. Der Krystallbrei desselben wird in concentrirte Natronlauge gegossen, wodurch die Base unter starker Erhitzung als Oel abgeschieden wird. Nach dem Verdünnen mit Wasser und einigem Stehen erstarrt sie krystallinisch, wird abgesaugt und gewaschen.

Aus heissem, verdünnten Alkohol krystallisirt die Base in farblosen, irisirenden Nadeln, die bei 127° schmelzen. Sie löst sich leicht in starkem Alkohol, ziemlich leicht in Aether und Benzol, schwer in heissem Wasser, aus dem sie in feinen Nadelchen krystallisirt.

0.2460 g Substanz gaben 0.692 g Kohlensäure und 0.1370 g Wasser.

0.2410 g Substanz gaben bei 718 mm Bar. und 25° 25.3 ccm Stickstoff.

	Ber. für $C_{15}H_{11}N_2(OCH_3)$	Gefunden
C	76.80	76.72 pCt.
H	5.60	6.18 »
N	11.20	11.13 »

Die Base scheint drei Salzreihen bilden zu können: basische, neutrale und saure Salze. Die neutralen Salze sind gelb gefärbt und besitzen ein ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen. In Wasser lösen sie sich mit intensiv gelber Farbe unter theilweiser Bildung von basischem Salz ohne Fluorescenz, in verdünnten Säuren jedoch farblos zu sauren Salzen mit ausgezeichneter blaugrüner Fluorescenz. Eine Ausnahme machen nur die halogensauren Lösungen, welche nicht fluoresciren.

Schwefelsaures Salz: Krystallisirt aus heisser, verdünnter Schwefelsäure in concentrisch gruppirten, gelben Nadelchen. Es löst sich schwer in Wasser, sehr schwer in verdünnter Schwefelsäure.

Die Krystalle enthalten 2 Moleküle Wasser, welche bei 120° entweichen.

0.4420 g Substanz gaben 0.2700 g BaSO_4 .

0.7335 g Substanz verloren 0.0710 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
für $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$		
H_2O	9.36	9.67 pCt.
H_2SO_4	25.52	25.69 »

Salzsaures Salz: Krystallisirt aus verdünnter Salzsäure in glänzenden, gelben Prismen. Die salzsauren, verdünnten Lösungen fluoresciren nicht. Das Krystallwasser des Salzes entweicht bei 120°, bei längerem Erhitzen auch Salzsäure.

0.9265 g Substanz verloren 0.0475 g Wasser.

0.5330 g Substanz gaben 0.446 g Chlorsilber.

0.5690 g Substanz gaben 0.4780 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden
für $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}(\text{HCl})_2 + \text{H}_2\text{O}$		
H_2O	5.28	5.21 — pCt.
HCl	21.41	21.28 21.37 »

Platinchloriddoppelsalz. Wird eine heisse, verdünnte salzsaure Lösung mit Platinchlorid versetzt, so krystallisirt das Doppelsalz sofort in dünnen, glänzenden Prismen aus. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab folgende Werthe:

	Berechnet	Gefunden
für $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}(\text{HCl})_2\text{PtCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$		
Pt	28.72	28.55 28.46 pCt.
C	28.34	— 28.79 »
H	2.65	— 2.92 »

α -(*m*-Amidophenyl)-*p*-methoxyhydrochinolin.

Das α -(*m*-Amidophenyl)*p*-methoxychinolin wird beim Erhitzen mit Zinn und Salzsäure sehr leicht reducirt. Nach Entfernung des Zinns mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen krystallisirt das salzsaure

Salz der Hydrobase aus. Dasselbe löst sich ziemlich leicht in Wasser, sehr schwer in verdünnter Salzsäure und krystallisirt in compacten, tafelförmigen Krystallen.

0.5285 g Substanz gaben nach dem Glühen mit Kalk 0.4630 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden
für $C_{16}H_{18}N_2O(HCl)_2$		
HCl	22.32	22.28 pCt.

Die aus dem salzsauren Salze freigemachte Base fällt als harzartiger Körper aus, der bei längeren Stehen krystallinisch erstarrt. Die feste Base schmilzt bei 87° .

	Ber. für $C_{16}H_{18}N_2O$	Gefunden
C	75.59	75.19 pCt.
H	7.09	7.11 »
N	11.02	— »

Platinchlorid erzeugt in der salzsauren Lösung der Base einen braunen, amorphon Niederschlag, Eisenchlorid in stark saurer Lösung eine rothbraune, dann dunkelgrüne Färbung. Dieselbe Reaction zeigt das Methoxytetrahydrochinolin (Thallin) von Skraup.

α -(*m*-Hydroxyphenyl)-*p*-methoxychinolin.

Wird α -(*m*-Amidophenyl)*p*-methoxychinolin (5 g) in verdünnter schwefelsaurer Lösung ($\frac{1}{2}$ L) mit der berechneten Menge Natriumnitrit bei gewöhnlicher Temperatur versetzt und dann aufgeköcht, so bildet sich unter Stickstoffentwicklung nahezu quantitativ das Phenol. Die Lösung wird noch heiss von einer geringen Ausscheidung abfiltrirt und sofort mit Ammoniak versetzt. Das Phenol fällt harzig aus, wird aber bald krystallinisch. Nach dem Filtriren und Trocknen reinigt man das Product am besten durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol.

Das Phenol krystallisirt in Blättchen, die bei 188° schmelzen. Die Analyse ergab:

0.3775 g Substanz bei 714 mm b und 22° 20.5 ccm Stickstoff.

0.2395 g Substanz gaben 0.672 g Kohlensäure und 0.1200 g Wasser.

	Ber. für $C_{16}H_{13}NO_2$	Gefunden
C	76.49	76.52 pCt.
H	5.18	5.56 »
N	5.58	5.72 »

Das Natriumsalz krystallisirt aus concentrirter Natronlauge in farblosen Blättchen.

Das salzsaure und schwefelsaure Salz sind gelb gefärbt und in säurehaltigem Wasser sehr schwer löslich. Die sauren Lösungen zeigen keine Fluorescenz. Wird eine verdünnte, schwefelsaure Lösung

mit Chlorwasser versetzt, die entstehende Trübung mit etwas Natronlauge wieder in Lösung gebracht und dann sofort Ammoniak zugesetzt, so entsteht die dem Chinin eigenthümliche dunkle Grünfärbung, die beim weiteren Verdünnen mit Wasser prächtig hervortritt.

Das Amidoprodukt zeigt diese Reaction nicht, die Nitroverbindung und die später zu beschreibenden Methoxydichinolyline nur unvollkommen.

α -(*m*-Hydroxyphenyl)-*p*-methoxyhydrochinolin.

Zur Darstellung der Hydrobase wird das Phenol mit Zinn und alkoholischer Salzsäure, in welcher das sich abscheidende Zinndoppelsalz desselben leichter löslich ist, einige Stunden erhitzt, bis die gelbe Flüssigkeit farblos geworden ist. Dieselbe wird nun mit viel Wasser verdünnt, das Zinn mit Schwefelwasserstoff gefällt, die Lösung kochend heiss filtrirt und das Schwefelzinn mit kochend heissem Wasser mehrmals nachgewaschen. Beim Abdampfen der Filtrate krystallisirt das salzsäure Salz der Hydrobase in kleinen Täfelchen aus. Durch Umkrystallisiren aus heisser, verdünnter Salzsäure gereinigt, krystallisirt es in farblosen Blättern. Es ist schwer löslich in kaltem Wasser, noch schwerer in kalter verdünnter Salzsäure. Mit Eisenchlorid giebt die Lösung wie das Thallin eine intensiv grüne Färbung, die durch Salzsäure-Zusatz sich verstärkt.

0.5420 g Substanz gaben 0.2600 g Chlorsilber.

Ber. für $C_{16}H_{17}NO_2HCl$	Gefunden
HCl 12.52	12.20 pCt.

Wird die wässrige Lösung des salzsauren Salzes mit Natriumcarbonat versetzt, so fällt das Phenol harzförmig nieder, erstarrt jedoch nach einiger Zeit, namentlich bei Gegenwart von etwas fester Substanz, krystallinisch. Zur Reinigung wurde der Körper in Alkohol gelöst, die Lösung mit Wasser versetzt, wobei die zuerst ausfallenden dunkleren Antheile entfernt wurden und die milchige Flüssigkeit einige Zeit sich selbst überlassen; es krystallisirt dann das Phenol in schiefen Täfelchen aus. Dieselben schmelzen bei 110—111° und lösen sich sehr leicht in Alkohol und Aether.

0.2595 g Substanz gaben 0.7145 g Kohlensäure und 0.1590 g Wasser.

0.2715 g Substanz gaben bei 719 mm b und 22° 14 ccm Stickstoff.

Ber. für $C_{16}H_{17}NO_2$	Gefunden
C 75.29	75.09 pCt.
H 6.67	6.81 »
N 5.49	5.54 »

Das schwefelsaure Salz ist in Wasser und in verdünnter Säure leicht löslich und krystallisirt beim langsamen Verdunsten in grossen Tafeln.

Das Natriumsalz ist leicht löslich in Wasser, schwer in Natronlauge und krystallisirt in farblosen Blättchen.

p-Methoxydichinolyline.

Sie wurden aus dem α -(*m*-Amidophenyl)-*p*-methoxychinolin in derselben Weise nach der Skraup'schen Chinolinsynthese erhalten, wie die Dichinolyline aus α -(*m*-Amidophenyl)-chinolin.

25 g Base wurden mit 90 g Glycerin, 75 g concentrirter Schwefelsäure und 20 g *o*-Nitrophenol in Reaction gesetzt. Nach Verlauf derselben wurde noch zwei Stunden erhitzt, dann das Reactionsproduct mit Wasser verdünnt und das noch vorhandene Nitrophenol mit Wasserdampf abgetrieben. Beim Alkalisiren mit Natronlauge fällt ein weiches Harz aus, das nach 12stündigem Stehen von der dunkelbraunen Lösung getrennt, mit Wasser durchgeknetet und dann getrocknet wurde. Es enthält die Dichinolyline. In der alkalischen Flüssigkeit wurde eine nicht unbeträchtliche Menge (3 g) von *o*-Oxychinolin nachgewiesen. Dasselbe wurde durch seine Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen, den Schmelzpunkt und die übrigen charakteristischen Eigenschaften als solches identificirt.

Die Analyse ergab:

0.2635 g Substanz gaben 0.7190 g Kohlensäure und 0.1235 g Wasser.

	Ber. für $C_{10}H_7NO$	Gefunden
C	74.48	74.42 pCt.
H	4.82	5.21 »

Das Phenol ist jedenfalls aus dem *o*-Nitrophenol durch Reduction zu Amidophenol und dessen sofortiger Condensation zu einem Chinolin-derivat entstanden.

Das die Dichinolyline enthaltende Harz wird mit heissem Alkohol ausgezogen, die dunkelbraune Lösung vom Rückstand abfiltrirt und auf ein geeignetes Volum concentrirt. Beim Erkalten und längeren Stehen krystallisirt das α -Dichinolylin, wie es der Kürze halber genannt werden soll, aus. Dasselbe wird abgesaugt und mit Alkohol gedeckt. Die Mutterlauge hiervon wird mit Aether versetzt, wodurch harzige Massen gefällt werden und nach dem Abgiessen davon zum Syrup eingedampft. Beim Anrühren desselben mit Aether erhält man eine zweite Krystallisation, welche aus β -Dichinolylin neben wenig α -Dichinolylin besteht, durch Wiederholung der eben beschriebenen Operation mit der ätherischen Mutterlauge eine dritte, kleinere Krystallisation und in der nun verbleibenden ätherischen Lösung neben wenig β -Dichinolylin einen Syrup.

Um das α -Dichinolylin möglichst vom β -Dichinolylin zu trennen, werden die Gemische in wenig Alkohol gelöst; nach einigem Stehen krystallisirt dann das erstere neben etwas β -Dichinolylin aus, während

der Haupttheil des letzteren, welches aus Alkohol nur schwierig krystallisirt, in Lösung bleibt. Diese wird zum Syrup abgedampft, der Rückstand in Aether aufgenommen und die Lösung mit Petroleumäther versetzt. Aus der von geringen, ausfallenden Verunreinigungen abgegossenen Flüssigkeit krystallisirt beim Verdunsten das β -Dichinolylin in glänzenden, weissen Blättchen.

Die Ausbeute an α -Dichinolylin betrug etwas über 9 g, an β -Dichinolylin ungefähr 6 g.

α -Dichinolylin vom Schmelzpunkt 151° .

Das Dichinolylin krystallisirt aus heissem Alkohol nach den Messungen des Hrn. Professor Haushofer in sehr dünnen Täfelchen von rhombischen Umrissen, die indess nach ihrem optischen Verhalten dem monoklinen System angehören. In heissem Wasser ist die Base etwas löslich, leichter löst sie sich in Aether, ziemlich leicht in Alkohol und sehr leicht in Benzol. Die Lösungen in Alkohol und Aether zeigen blaue Fluorescenz.

Die Base schmilzt bei 151° , destillirt aber nicht ohne theilweise Zersetzung.

0.2440 g Substanz gaben 0.7120 g Kohlensäure und 0.1140 g Wasser.

0.2630 g Substanz gaben bei 21° und 714 mm bei 24.5 cm Stickstoff.

	Ber. für $C_{10}H_{14}N_2O$	Gefunden
C	79.72	79.58 pCt.
H	4.90	5.19 »
N	9.79	10.01 »

Die Salze des Dichinolylins sind gelb gefärbt, sie lösen sich in Wasser mit gelber Farbe und schwach blauer Fluorescenz. Von viel Wasser werden sie zersetzt.

Das schwefelsaure Salz ist ein gelbes, krystallinisches Pulver, leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

Salzsaures Salz. Krystallisirt aus heissem salzsauren Alkohol in gelben, concentrisch verwachsenen Nadelchen. Es wird von Wasser und Alkohol zerlegt; lufttrocken enthält es 2 Moleküle Krystallwasser, die bei 100° neben Salzsäure fortgehen. Es hinterbleibt ein basisches Salz, $C_{10}H_{14}N_2OHCl$, welches als solches bei 100° flüchtig ist.

0.4335 g lufttrockenes Salz gaben 0.309 g Chlorsilber.

	Berechnet für $C_{10}H_{14}N_2O(HCl)_2 + 2H_2O$	Gefunden
HCl	18.48	18.13 pCt.

0.3860 g des bei 100° entstehenden basischen Salzes gaben 0.1830 g Chlorsilber.

	Ber. für $C_{10}H_{14}N_2O, HCl$	Gefunden
HCl	11.32	12.06 pCt.

Das basische Salz löst sich in kaltem Wasser mit gelber Farbe, bei geringem Erwärmen aber scheidet sich ein Theil der Base in Blättchen aus.

Platindoppelsalz. Bei gewöhnlicher Temperatur fällt Platinchlorid aus der salzsauren Lösung der Base sofort einen eigelben Niederschlag, der aus mikroskopischen Nadelchen besteht. Das Salz enthält Krystallwasser, das bei 130° entweicht, und hat die normale Zusammensetzung: $C_{19}H_{14}N_2O(HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$.

	Berechnet	Gefunden
Pt	26.59	26.78 pCt.
H ₂ O	4.92	4.51 »

Wird das vorliegende Salz unter Zusatz von Salzsäure durch Erhitzen wieder in Lösung gebracht, so krystallisirt beim Erkalten ein Doppelsalz in schönen langen Nadeln von der anormalen Zusammensetzung: $[C_{19}H_{14}N_2O(HCl)_2]_2PtCl_4$.

0.468 g luft. Substanz gaben 0.0870 g Platin.

0.316 g » » » 0.0585 g »

0.3690 g Substanz gaben 0.5765 g Kohlensäure und 0.1100 g Wasser.

	Berechnet für $[C_{19}H_{14}N_2O(HCl)_2]_2PtCl_4$	Gefunden	
		I.	II.
Pt	18.45	18.51	18.59 pCt.
C	43.24	42.61	— »
H	3.03	3.31	— »

Das Jodmethylat bildet sich, wenn die Base im geschlossenen Rohr einige Zeit mit Methyljodid im Wasserbade erhitzt wird.

Es ist ein gelbes, krystallinisches Pulver, schwer löslich in Wasser und Alkohol. Beim Umkrystallisiren erleidet es Zersetzung. Die Analyse weist darauf hin, dass ein Monomethylat vorliegt.

	Berechnet für $C_{19}H_{14}N_2O \cdot JCH_3$	Gefunden	
		I.	II.
J	29.90	26.64	26.12 pCt.

β -Dichinolylin vom Schmelzpunkt 120° .

Die Base krystallisirt aus einem Gemisch von Aether und Petroleumäther in weissen Blättchen, aus Aether nach den Messungen des Hrn. Professor Haushofer in flachen Prismen des monoklinen Systems. Löst sich sehr leicht in Alkohol und Benzol, weniger in Aether. Die alkoholischen und ätherischen Lösungen fluoresciren blau. Der Schmelzpunkt ist nicht genau zu nehmen. Die geschmolzene Substanz verhartt lange Zeit im überschmolzenen Zustande.

0.2455 g Substanz gaben 0.7190 g Kohlensäure und 0.1155 g Wasser.

0.2400 g Substanz gaben bei 721 mm b und 23° C. t 22 ccm Stickstoff.

Ber. für $C_{19}H_{14}N_2O$		Gefunden
C	79.72	79.87 pCt.
H	4.90	5.22 »
N	9.79	9.84 »

Salzsaures Salz. Krystallisirt aus heissem salzsauren Alkohol in gelben Nadelchen, die Krystallwasser enthalten.

Platindoppelsalz. Wird die salzsaure kalte Lösung der Base mit Platinchlorid versetzt, so fällt sofort ein amorpher Niederschlag aus, der beim Stehen in ein krystallinisches Pulver übergeht. Dasselbe hat, über Schwefelsäure getrocknet, die Zusammensetzung: $C_{19}H_{14}N_2O(HCl)_2PtCl_4$. Das Platindoppelsalz ist in der heissen Mutterlauge löslich und fällt beim Erkalten als solches wieder aus. 0.4075 g Substanz gaben 0.1125 g Platin.

Berechnet		Gefunden
für $C_{19}H_{14}N_2O(HCl)_2PtCl_4$		
Pt	27.96	27.61 pCt.

München. Laboratorium der Königl. techn. Hochschule.

408. W. v. Miller: Ueber Nitrosalicylaldehyde.

(Eingegangen am 14. Juni.)

Wie sich aus der vorhergehenden Abhandlung ergibt, war es mir mit Dr. Kinkelin gelungen, vom *p*-Anisidin ausgehend, in den einen Chinolinkern des Dichinolylyls ein Methoxyl einzuführen. Es war nun unser Wunsch in den zweiten Chinolinkern eine Hydroxylgruppe einzufügen. Im Pyridinkern gelang es vorläufig nicht. Dagegen konnte man dies wohl im Benzolkern erreichen, wenn man einen Nitrooxyzimmtaldehyd auf *p*-Anisidin einwirken liess und das Product nach der Reduction der Skraup'schen Synthese unterwarf. Um einen Nitrooxyzimmtaldehyd zu erhalten, wollte ich von einem Nitrosalicylaldehyd ausgehen, und diesen mittelst der Claisen'schen Synthese in den entsprechenden Zimmtaldehyd überführen.

Ueber die Nitrirung von Salicylaldehyd existirt eine Arbeit von Mazzara¹⁾, aus der hervorgeht, dass hierbei zwei isomere Nitrosalicylaldehyde entstehen, die sich am besten in Form ihrer Barytsalze trennen lassen. Der eine der Aldehyde soll bei 105—107°, der

¹⁾ Jahresbericht für Chemie 1876, 488.