

**433. W. v. Miller: Condensation von Chinaldin
mit Aldehyden.**

(Eingegangen am 29. Juni.)

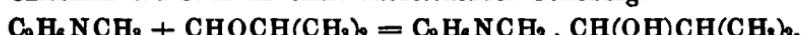
In einer Arbeit, die ich vor Jahresfrist mit Herrn Spady ausführte, wurde zum ersten Male ein Aldehyd der Fettreihe mit Chinaldin condensirt. Damals war es indess ein chlorirter Aldehyd (Chloral) und ich versprach am Schlusse der Abhandlung, auch nicht chlorirte Aldehyde, insbesonders den Isobutylaldehyd (der nach den Untersuchungen Lipp's manche Aehnlichkeit mit Benzaldehyd zeigt) mit Chinaldin zu condensiren. Das ist inzwischen mit Erfolg geschehen. Aber auch Furfurol und gewöhnlicher Acetaldehyd liessen sich unschwer mit dem Methyl des Chinolins unter Wasseraustritt in Reaction bringen. Dabei entstehen jedenfalls zunächst aldolartige Producte, die sich aber nicht immer isoliren lassen, da sie sehr leicht durch wasserentziehende Mittel (Essigsäureanhydrid etc.) ja schon durch Temperaturerhöhung in die ungesättigten Verbindungen übergehen. Die Uebertragung der Reaction auf die Picoline, die ich ebenfalls damals angekündigt und auch schon begonnen hatte, habe ich in Folge der Versuche Ladenburg's aufgegeben, der im Einverständnisse mit mir Acetaldehyd auf α -Picolin einwirken liess und so zu der schönen Synthese des Coniins gelangte.

Nachfolgend seien in Kürze die bisher von einigen Schülern gewonnenen Resultate erwähnt.

— — — — —
**434. Jos. C. A. Brunner: Einwirkung von Isobutylaldehyd
auf Chinaldin.**

(Eingegangen am 29. Juni.)

Isobutylaldehyd und Chinaldin wirken für sich bei einer Temperatur unter 100° nicht auf einander ein; wohl aber bei Gegenwart von Chlorzink und zwar im Sinne nachstehender Gleichung:



Gleiche Gewichtsttheile Chinaldin (Sdp. 238—240°) und Chlorzink wurden mit der doppelten theoretischen Menge Isobutylaldehyd auf dem Wasserbade erhitzt. Nach $\frac{3}{4}$ Stunden war fast der ganze Kelbeninhalt in eine feste gelbweisse Masse umgewandelt, die mit heissem Wasser erweicht, mit Natronlauge versetzt und mit Aether ausgeschüttelt

wurde. Der Aetherauszug hinterliess feine, büschelförmige Krystallnadelchen neben einer rothgelben, ölichen Mutterlauge, von welcher abgesaugt wurde. Nach dem Abpressen und einmaligen Umkrystallisiren aus heissem, verdünnten Alkohol wurde die Substanz analysenrein als schneeweisse, filzig sich zusammenballende Masse mikroskopischer Nadelchen vom Schmelzpunkt 93° (uncorr.) erhalten. Die Base ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol, weniger leicht in Petroläther, sehr schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, aus welch letzterem umkrystallisiert sie den Schmelzpunkt 92.5° zeigt.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Base ergab:

	Ber. für $C_{14}H_{17}NO$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	78.14	77.94	—	— pCt.
H	7.90	7.98	—	— ,
N	6.51	—	6.41	6.59 ,

Es liegt also die wasserhaltige (adolartige) Basis $C_{14}H_{17}ON$ vor, analog den Erfahrungen von v. Miller und Spady.

Was die Salze der Base betrifft, so sind die mineralsauren lange Zeit syrupös; das Chlorwasserstoffsalz krySTALLisiert nach längerem Stehen über Schwefelsäure, zerfliesst aber sofort wieder ausserhalb des Exsiccators; das salpetersaure Salz ist wohl beständiger, dagegen noch schwerer zum Krystallisiren zu bringen. Beide, sowie auch das Pikrat, das Platindoppelsalz u. s. w. sind leicht löslich in Alkohol.

Weinsäure liefert ein strahlig krySTALLisirendes Salz, das an der Luft unter Trübung verwittert. Mit Oxalsäure konnte nur ein gummiartig eintrocknender Syrup erhalten werden.

Das Pikrat, dargestellt durch Zusatz der berechneten Menge Pikrinsäure in Alkohol zur alkoholischen Lösung der Base und langsames Abdunstenlassen in mässiger Wärme, ergab nach Bestimmung von Hrn. Prof. Dr. K. Haushofer: »kleine, prismatische Krystalle des triklinen Systems mit etwas unvollkommener Flächenentwicklung. Es enthält kein Krystallwasser und schmilzt zwischen $143-145^{\circ}$ (bei 150° tritt intensive Zersetzung ein). Die Analyse ergab:

0.3070 g Pikrat erhalten 36.15 ccm Stickstoff bei 20° t. und 729 mm Barometerstand = 0.0393288 g Stickstoff.

Ber. für $C_{20}H_{10}N_4O_8$	Gefunden
N 12.94	12.97 pCt.

Es wird eben versucht, aus der oben beschriebenen Base Wasser abzuspalten um so zur ungesättigten Verbindung $C_9H_6N(CH=CHCH(CH_3)_2$ zu gelangen. Vielleicht dürfte schon das neben der festen Base auftretende ölige Product die gesuchte Verbindung repräsentiren.