

437. W. Bulach: Condensation von *p*-Nitrobenzaldehyd mit Chinaldin.

(Eingegangen am 29. Juni.)

An vorstehende Abhandlungen mag sich die Beschreibung einer Condensation von Paranitrobenzaldehyd mit Chinaldin anschliessen, die zwar nicht zur obigen Versuchsreihe gehört, aber doch einige im Zusammenhang stehende, der Erwähnung werthe Thatsachen ergeben hat.

Jacobsen und Reimer¹⁾ haben zuerst auf die Reactionsfähigkeit des Chinaldins mit den aromatischen Aldehyden aufmerksam gemacht, und das Benzylidenchinaldin näher beschrieben. Später stellten dann Wallach und Wüsten²⁾ in ganz analoger Weise die Verbindungen mit *m*-Nitrobenzaldehyd und mit *o*- und *p*-Oxybenzaldehyd dar, ohne dieselben jedoch eingehender zu untersuchen.

Da in allen diesen Fällen direct die Benzylidenverbindung, in fast allen oben beschriebenen Beispielen aber zunächst aldolartige Producte entstanden, so wollte ich versuchen, ob sich nicht auch hier die Condensation in dieser Richtung vollziehe und ging hierzu vom Paranitrobenzaldehyd aus. Aus den durch Reduction zu erhaltenen Amido-derivaten sollten dann mit Hülfe der Skraup'schen Reaction Verbindungen gewonnen werden, die mit den Dichinolylinen von v. Miller und Kinkelin³⁾ und von Weydel⁴⁾ zu vergleichen waren.

Gleiche Moleküle Chinaldin und *p*-Nitrobenzaldehyd wurden im Schwefelsäurebad etwa 3 Stunden lang auf 120° erhitzt. Die nach dem Erkalten krystallinisch erstarrte braune Masse wurde mit kaltem Alkohol verrieben, in welchen das unveränderte Chinaldin und der *p*-Nitrobenzaldehyd überging, der gelbe Rückstand aber unter Anwendung von Thierkohle aus viel Alkohol mehrmals umkrystallisiert, wodurch er in schönen weissen seideglänzenden Nadeln erhalten wurde, die den Schmelzpunkt 160° hatten.

Die bei 110° getrocknete Substanz lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

0.2477 g Substanz gaben 0.6293 g Kohlensäure und 0.1134 g Wasser.

Ber. für C ₁₇ H ₁₄ N ₂ O ₃		Gefunden
C	69.38	69.28 pCt.
H	4.76	5.08 >
N	9.52	9.90 >

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1082 und 2602.

²⁾ » » XVI, 2007.

³⁾ » » XVIII, 1900.

⁴⁾ Wiener Monatshefte.

Platindoppelsalz.

Wird eine verdünnte salzaure Lösung der Base mit Platinchlorid versetzt, so fällt sehr bald das Doppelsalz als ziegelrother krystallischer Niederschlag aus.

0.1350 g der bei 110° getrockneten Substanz gaben 0.0267 g Platin.

Ber. für $(C_{17}H_{14}N_2O_3 \cdot HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt 19.73	19.77 pCt.

Das pikrinsaure Salz krystallisiert aus Alkohol in gelben Blättchen aus.

0.2079 g Substanz gaben bei 17° und 709 mm Barometerstand 26.4 ccm Stickstoff.

Ber. für $C_{23}H_{17}N_5O_{10}$	Gefunden
N 13.40	13.78 pCt.

Salpetersaures Salz.

Setzt man zur alkoholischen Lösung der Base verdünnte Salpetersäure, so scheidet sich nach einiger Zeit das salpetersaure Salz in schönen weissen Nadeln aus.

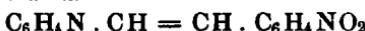
0.2999 g Substanz gaben 0.6286 g Kohlensäure und 0.1127 g Wasser.

Ber. für $(C_{17}H_{14}N_2O_3)HN_3O_2$	Gefunden
C 57.14	57.16 pCt.
H 4.20	4.18 »

Die Analyse des vorliegenden Körpers und seiner Salze ergibt demnach, dass derselbe durch Vereinigung des Paranitrobenzaldehydes mit Chinaldin ohne Wasseraustritt entstanden, und als aldolartige Verbindung nach folgendem Schema zu betrachten ist:



Durch wasserentziehende Mittel wie z. B. Essigsäureanhydrid, spaltet indess der Körper sehr leicht Wasser ab und geht in das *p*-Nitrobenzylidenchinaldin



über. Zu dem Zwecke wurde er auf dem Sandbade 3 Stunden lang mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid erhitzt und dann die Flüssigkeit in Wasser gegossen, wo sich sofort ein gelber krystalliner Niederschlag ausschied. Durch Umkrystallisiren wurden warzenförmig vereinigte Nadeln erhalten, die den Schmelzpunkt 164°—165° zeigten.

Die Base $C_{17}H_{12}N_2O_2$ ist leicht löslich in heissem Alkohol, in Aether, Chloroform und Ligroin.

0.3125 g Substanz gaben 0.8446 g Kohlensäure und 0.1300 g Wasser.

Ber. für $C_{17}H_{12}N_2O_2$	Gefunden
C 73.91	73.71 pCt.
H 4.34	4.62 »

München, Laboratorium der Königl. techn. Hochschule.