

Das Platindoppelsalz fällt in hellgelblichen Flocken.

Analyse: Ber. für $(C_{20}H_{19}NO_5 \cdot HCl)_2 PtCl_4$.

Procente: Pt 17.40.

Gef. » » 17.36.

Das Alkaloid bildet ein in kaltem Wasser sehr schwer lösliches Jodhydrat, das aus siedendem in schönen Nadeln krystallisiert.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{19}NO_5 \cdot HJ$.

Procente: J 26.32.

Gef. » » 25.98.

Das Nitrat ist in kaltem Wasser schwer löslich.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule zu Berlin.

34. K. Nencki: Ueber die Einwirkung von *o*-Aldehydosäuren auf Chinaldin bei Gegenwart von Chlorzink.

(Eingegangen am 16. Januar.)

Prof. M. Nencki hat im Jahre 1894¹⁾) eine Anzahl complicirter aromatischer Aldehyde, bei Gegenwart von Chlorzink, auf Chinaldin wirken lassen und dabei gefunden, dass eine Condensation unter Wasserabspaltung (aus dem Sauerstoff der Aldehydgruppe mit Wasserstoffen der Methylgruppe des Chinaldins) erfolgt, so dass äthylenartige Condensationsprodukte entstehen. Auch aus Opiansäure und Chinaldin erhielt er bei dieser Gelegenheit eine Verbindung, das »Opianylchinaldin«, welches nach der Gleichung:

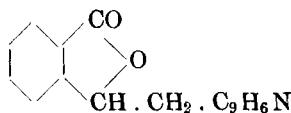
$C_6H_2(OCH_3)_2(CO_2H)CHO + CH_3C_3H_6N = H_2O + C_{20}H_{17}NO_4$
entsteht und die unerwartete Eigenschaft zeigte, in Alkalien unlöslich zu sein. Auf Wunsch des Hrn. Prof. v. Nencki habe ich diese Reaction der Opiansäure etwas weiter untersucht und zugleich Phtalaldehydsäure, als zweite *o*-Aldehydosäure in gleichem Sinne in Angriff genommen. Ich bin dabei zu dem Schlusse gelangt, dass hierbei die *o*-Aldehydosäuren nicht in der aldehydischen, sondern höchst wahrscheinlich in der

tautomeren Oxyphthalidform  gegen die Methylgruppe des CH.OH

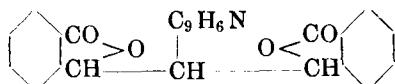
Chinaldins reagiren. Bei der Phtalaldehydsäure entstehen dabei gleichzeitig zwei Verbindungen, von denen die eine sich aus gleichen Molekülen beider Componenten, die andere aus zwei Molekülen.

¹⁾ Diese Berichte 27, 1974.

o-Aldehydosäure und einem Molekül Chinaldin bildet, welchen die Formeln

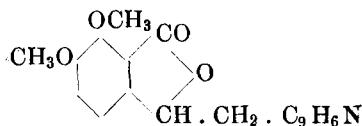


und beziehungsweise



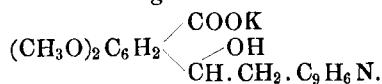
zukommen.

Dem bei Anwendung von Opiansäure entstehenden »Opianyl-chinaldin« von M. Nencki dürfte, da es in Kalilauge unlöslich ist, die Formel



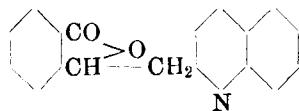
zuzuschreiben sein.

Beim längeren Kochen mit 30 proc. Alkali löst sich das Opianyl-chinaldin offenbar unter Bildung des Salzes



Bei Zusatz von Säuren zu dieser Lösung fällt das Opianylchinaldin unverändert wieder aus.

Monophthalidylchinaldin,



Molekulare Mengen von Phtalaldehydsäure und Chinaldin werden mit etwas Zinkchlorid auf dem Wasserbade acht Stunden erhitzt und das Reactionsproduct mit verdünnter Salzsäure behandelt, wobei ein Theil ungelöst bleibt. Die saure Lösung wurde mit Soda gefällt und das entstandene Monophthalidylchinaldin aus Alkohol umkristallisiert. Weisse Nadeln, Schmp. 104°. Das Phtalidylchinaldin ist in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform leicht löslich.

Analyse: Ber. für C₁₈H₁₃NO₂.

Procente: C 78.54, H 4.73, N 5.09.

Gef. » » 78.20, » 5.03, » 5.09.

Um das Platindoppelsalz darzustellen, wurde zunächst das salzaure Phtalidylchinaldin durch Einleiten von Salzsäuregas in die absolut ätherische Lösung der Base bereitet. Auf Zusatz von Platin-

chloridlösung zu der wässrigen Lösung des salzauren Salzes fällt das Platindoppelsalz als gelber, krystallinischer Niederschlag.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{13}O_2N \cdot HCl)_2PtCl_4$.

Procente: Pt 20.28.

Gef. » » 20.07.

Ebenso wurde das Goldsalz dargestellt.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{13}NO_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$.

Procente: Au 32.03.

Gef. » » 31.85.

Das Monophtalidylchinaldin besitzt basische Eigenschaften, was schon seine Darstellungsweise zeigt. Gegen kalte verdünnte und heisse conc. Alkalilösungen verhält es sich wie das entsprechende Opiansäurederivat.

Diphtalidylchinaldin, $(C_6H_4 < \begin{matrix} CO \\ CH \end{matrix} > O)_2 \cdot CH \cdot C_9H_6N$.

Der bei der Condensation von Phtalaldehydsäure mit Chinaldin in verdünnten Säuren unlösliche Anteil wurde aus absolutem Alkohol, in welchem er sehr schwer löslich ist, umkrystallisiert. Es kry stallisiert in schönen Nadeln vom Schmelzpunkt 192°. Die Analyse lässt erkennen, dass zwei Moleküle Phtalaldehydsäure mit einem Molekül Chinaldin, unter Abspaltung von zwei Molekülen Wasser, reagiert haben.

Das Diphtalidylchinaldin ist schwer löslich in Alkohol, Eisessig, leichter in Benzol und unlöslich in Aether. Die Ausbeuten bei der Condensation betragen bis zu 50 pCt. der theoretischen, wobei auf das Diproduct 10 pCt. kommen.

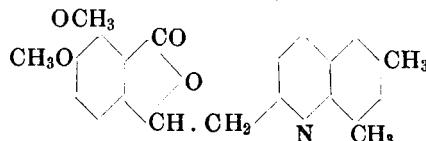
Analyse: Ber. für $C_{26}H_{17}O_4N$.

Procente: C 76.65, H 4.17, N 3.46.

Gef. » » 76.45, » 4.56, » 3.45.

Die mehrfach methylirten Chinoline verhalten sich bei der Condensation mit *o*-Aldehydosäuren dem Chinaldin ähnlich. Untersucht wurden die Verbindungen mit *o-p*-Dimethylchinaldin, welches letztere nach Panajotow¹⁾ dargestellt war.

Opianyl-*o-p*-dimethylchinaldin,



Weisse, fein verfilzte Nadeln vom Schmelzpunkt 132°.

Leicht löslich in Säuren, Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform.

¹⁾ Diese Berichte 20, 32.

Analyse: Ber. für $C_{28}H_{21}O_4N$.

Procente: C 72.72, H 5.78, N 3.86.

Gef. » » 72.57, » 5.90, » 4.17.

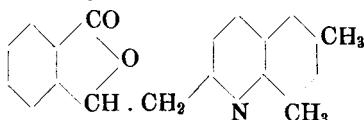
Das Platindoppelsalz bildet gelbe Krystalle.

Analyse: Ber. für $(C_{28}H_{21}O_4N \cdot HCl)_2PtCl_4$.

Procente: Pt 15.25.

Gef. » » 15.02.

Monophthalidyl-o-p-dimethylchinaldin,



Weisse Nadeln vom Schmp. 116° , leicht löslich in Säuren, Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform.

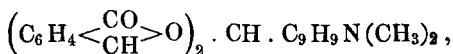
Unlöslich in verdünnten Alkalien.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{17}O_2N$.

Procente: C 78.94, H 5.92, N 4.62.

Gef. » » 78.79, » 6.01, » 4.60.

Diphthalidyl-o-p-dimethylchinaldin,



Aus Eisessig umkrystallisiert, weisse Krystalle vom Schmp. 224° .
Unlöslich in Alkohol, Aether, Chloroform, etwas löslich in Benzol.

Entsteht in kleinen Mengen neben Monophthalidyl-o-p-dimethylchinaldin.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{21}O_4N$.

Procente: Pt 3.21.

Gef. » » 3.03.

Org. Lab. d. Techn. Hochschule zu Berlin.

Berichtigung.

Jahrgang 28, Heft 16, S. 2650, Z. 1 v. u. ist einzufügen:

»Sein Schmelzpunkt liegt bei 71° .«