

Basis ist nicht flüchtig mit Wasserdämpfen und lässt sich nicht unzer setzt destilliren. Lufttrocken zeigt sie den Schmelzpunkt  $53^{\circ}$  und ist wasserhaltig. Bei  $100^{\circ}$  entweicht das Wasser und die wasserfreie Base schmilzt bei  $75-76^{\circ}$ .

Analyse der wasserhaltigen Base:

|                               | Berechnet | Gefunden   |
|-------------------------------|-----------|------------|
| für $C_{13}H_{10}N_2 + 2H_2O$ |           |            |
| $H_2O$                        | 15.65     | 15.41 pCt. |

Analyse der wasserfreien Base:

|   | Berechnet für $C_{13}H_{10}N_2$ | Gefunden   |
|---|---------------------------------|------------|
| C | 80.41                           | 80.65 pCt. |
| H | 5.18                            | 5.43 »     |
| N | 14.43                           | 14.52 »    |

Ueber ihre Constitution kann ein Zweifel nicht bestehen.

#### 54. Friedrich Seitz: Ueber $\beta$ -Naphtochinaldin.

[Mittheilung aus dem Laboratorium der kgl. Hochschule zu München.]

(Eingegangen am 28. Januar.)

Seinerzeit habe ich die Darstellung grösserer Mengen von Döbner- und v. Miller'schem  $\beta$ -Naphtochinaldin unternommen, um dasselbe mit dem Knorr'schen<sup>1)</sup>, damals auch  $\beta$ -Naphtochinaldin genannten Körper zu vergleichen und die Verhältnisse aufzuklären, welche den Unterschied dieser beiden Basen bedingten. Bei der Döbner- und v. Miller'schen Reaction sind ja zwei isomere  $\beta$ -Naphtochinaldine denkbar, wovon dem einen eine phenanthrenartige dem anderen eine anthracenartige Constitution zukommt. Diese Zweifel haben sich inzwischen<sup>2)</sup> in anderer unerwarteter Weise gelöst, sofern sich die Knorr'schen Basen als Lepidine und nicht als Chinaldine erwiesen haben. Die Aufklärung der Constitution des  $\beta$ -Naphtochinaldins blieb indessen immer noch offene Frage, deren Lösung an Reiz nicht verloren hatte und da ich im Besitz grösserer Mengen des Präparates war, so konnte ich eine genaue Untersuchung des Körpers und seiner Spaltungsproducte vornehmen.

Die Darstellung des  $\beta$ -Naphtochinaldins gelingt nach den Angaben obiger Forscher in vorzüglicher Weise. Aus 100 g  $\beta$ -Naphtylamin

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 543.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 236, 83, 90.

wurden 70 g beinahe reine Chinaldinbase gewonnen. Zu den bereits von Döbner und v. Miller angegebenen Eigenschaften möchte ich noch folgende hinzufügen:

Aus Aether krystallisirt die Base in farblosen Tafeln, die nach gütiger Mittheilung des Hrn. Prof. Haushofer dem rhombischen System angehören. Der Schmelzpunkt der auf verschiedene Weise gereinigten Base liegt bei  $82^{\circ}$ . Mit Wasserdampf ist sie sehr schwer flüchtig.

Chlorhydrat,  $C_{14}H_{11}N \cdot HCl + 2H_2O$ . Löst man die Base in heisser verdünnter Salzsäure, so scheidet sich beim Erkalten sofort das Chlorhydrat in feinen, seideglänzenden Nadeln aus. In kaltem Wasser ist es schwer löslich, leichter in kochendem. Salzsäurehaltiges Wasser löst es noch schwieriger als reines.

Die Analyse ergab:

|  |            |
|--|------------|
| Ber. für $C_{14}H_{11}N \cdot HCl + 2H_2O$ | Gefunden   |
| Cl 13.37                                   | 13.27 pCt. |
| H <sub>2</sub> O 13.55                     | 13.47 »    |
| Ber. für $C_{14}H_{11}N \cdot HCl$         | Gefunden   |
| Cl 15.46                                   | 15.26 pCt. |

Nitrat,  $C_{14}H_{11}N \cdot NO_3H + H_2O$ . Dasselbe wird erhalten durch Sättigung von verdünnter Salpetersäure mit der Basis bei gewöhnlicher Temperatur. Beim Stehen über Schwefelsäure krystallisirt es dann in feinen, weissen Nadelchen aus, welche beim Liegen an der Luft eine blass rosarothte Farbe annehmen und dabei theilweise verwittern. In Wasser ist es leicht löslich.

Analyse des lufttrockenen Salzes:

|   |            |
|---|------------|
| Ber. für $C_{14}H_{11}N \cdot NO_3H + H_2O$ | Gefunden   |
| N 10.21                                     | 10.10 pCt. |
| H <sub>2</sub> O 6.05                       | 6.36 »     |

Sulfat,  $C_{14}H_{11}N \cdot H_2SO_4 + 2H_2O$ . Löst man die Base in verdünnter warmer Schwefelsäure und lässt erkalten, so scheidet sich das saure Sulfat in Form von äusserst feinen Nadelchen aus. In kaltem Wasser ist es nicht besonders leicht löslich; sehr leicht in heissem. Salzsäure bringt in der wässerigen Lösung des Sulfats eine Ausscheidung von Chlorhydrat hervor.

|   |          |       |         |
|---|----------|-------|---------|
| Berechnet                                 | Gefunden |       |         |
| für $C_{14}H_{11}N \cdot H_2SO_4 + 2H_2O$ | I.       | II.   | III.    |
| SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> 29.97      | 29.95    | —     | — pCt.  |
| H <sub>2</sub> O 11.01                    | —        | 11.20 | 11.04 » |

Pikrat,  $C_{14}H_{11}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ . Das pikrinsaure Salz wird in Form mikroskopischer Nadelchen erhalten, beim Zusammengiessen einer alkoholischen Lösung der Base und einer heissen alkoholischen Pikrinsäurelösung. In kaltem Wasser ist das Salz so gut wie unlös-

lich; in kochendem löst es sich nur sehr schwer. Von Eisessig wird es leicht gelöst, ist aber aus dieser Lösung auch nur in mikroskopischen Nadelchen zu erhalten. Das Salz schmilzt unter Zersetzung bei 220—221°.

|  | Berechnet | Gefunden |            |
|--|-----------|----------|------------|
| für $C_{14}H_{11}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ |           | I.       | II.        |
| N  | 13.27     | 13.68    | 13.78 pCt. |

Jodmethylat,  $C_{14}H_{11}N \cdot JCH_3$ , wird erhalten durch einstündiges Erhitzen gleicher Moleküle Jodmethyl und Base im zugeschmolzenen Rohr auf 110° als schwefelgelbe feste Masse. Durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser erhält man es in strohgelben Nadeln. In kaltem Wasser ist es schwer, in kochendem leicht löslich; in Alkohol selbst in kochendem sehr schwer löslich. Es zeigt keinen glatten Schmelzpunkt und schmilzt unter Zersetzung bei 241—247°

|   | Ber. für $C_{14}H_{11}N \cdot JCH_3$ | Gefunden   |
|---|--------------------------------------|------------|
| J | 37.90                                | 37.69 pCt. |

#### Nitrirung des $\beta$ -Naphtochinaldins.

Durch Einwirkung eines Gemisches von rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure gelangten Döbner und v. Miller<sup>1)</sup> zu den Mononitrochinaldinen. Dies gelingt bei dieser Basis nicht. Es werden unter diesen Verhältnissen hier 4 Körper erhalten, deren zwei in Alkohol löslich, die anderen zwei unlöslich sind. Bei ersteren befindet sich ein Dinitronaphtochinaldin, bei letzteren ein Dinitro- und ein Tetranitronaphtochinaldin. Der in Alkohol löslichen Dinitroverbindung, welche aus heissem Eisessig krystallisirt erhalten wird und bei 226—227° schmilzt, ist noch eine zweite in Eisessig schwer lösliche Verbindung beigemischt, die bei 250° schmilzt, aber noch nicht näher untersucht worden ist.

Die Dinitroverbindung gab bei der Analyse folgende Werthe:

|                          | Berechnet | Gefunden |            |
|--------------------------|-----------|----------|------------|
| für $C_{14}H_9(NO_2)_2N$ |           | I.       | II.        |
| N                        | 14.84     | 14.39    | 14.45 pCt. |

In Alkohol unlöslich sind zwei Verbindungen: ein weiteres Dinitro- und ein Tetranitronaphtochinaldin. Diese beiden trennt man auch wieder am besten durch heissen Eisessig. Beim Erkalten fällt zuerst der Tetranitrokörper in graubraunen, glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 277° aus. Diese Nitroverbindung ist in Eisessig schwer löslich, in Alkohol so gut wie unlöslich.

|   | Ber. für $C_{14}H_7(NO_2)_4N$ | Gefunden   |
|---|-------------------------------|------------|
| N | 18.76                         | 18.96 pCt. |

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 1699.

Der Dinitrokörper befindet sich in der Eisessigmutterlauge und scheidet sich in langen, gelbrothen Nadeln aus, welche ähnlich dem bei 250° schmelzenden Nitrokörper nach kurzem Liegen an der Luft ihre Farbe und ihren Glanz verlieren und dann beinahe weiss sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 230°.

|                               |            |
|-------------------------------|------------|
| Ber. für $C_{14}H_9(NO_2)_2N$ | Gefunden   |
| N 14.84                       | 14.74 pCt. |

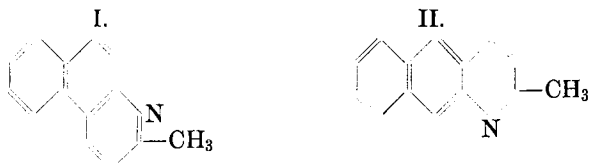
Eine dritte Dinitroverbindung vom Schmelzpunkt 205 – 212° wurde erhalten als ich das trockene salpetersaure Salz der Base in englische Schwefelsäure eintrug. Die Reactionsmasse scheidet beim Verdünnen mit viel Wasser einen gelbrothen Körper aus, der aus kochendem Alkohol in farblosen Nadeln von obigem Schmelzpunkt erhalten wird. Dieser Nitrokörper ist leicht löslich in Benzol, unlöslich in Petroläther.

|                               |            |
|-------------------------------|------------|
| Ber. für $C_{14}H_9(NO_2)_2N$ | Gefunden   |
| C 59.37                       | 59.82 pCt. |
| H 3.18                        | 3.86 »     |
| N 14.84                       | 14.75 »    |

Es sind demnach 5 Nitrokörper erhalten worden; drei Diinitro- und eine Tetrainitroverbindung, der fünfte ist in seiner Zusammensetzung noch unbekannt.

#### Oxydation des $\beta$ -Naphtochinaldins.

Für die Constitution des  $\beta$ -Naphtochinaldins sind wie erwähnt zwei Fälle denkbar, je nachdem bei der Condensation die Anordnung der Kohlenstoffatome phenanthrenartig oder anthracenartig vor sich geht. Die folgenden beiden Formeln kommen demnach in Frage:



Es war nun zu erwarten, durch die Oxydation diese Frage lösen zu können. Der Versuch, die Basis mit Chromsäure in schwefelsaurer Lösung zu oxydiren, wie es bisher immer geschehen war, führte zu keinem Resultat. Die mannichfaltigsten Modificationen der Versuchsbedingungen fruchteten nichts. Bei Anwendung von wenig Chromsäure wird der weitaus grösste Theil der Basis unverändert zurückgewonnen; bei Anwendung eines Ueberschusses von Chromsäure tritt totale Verbrennung ein und nur minimale Quantitäten der Base werden zurückerhalten.

Anders verhält sich das  $\beta$ -Naphtochinaldin gegen Kaliumpermanganat. Von demselben wird es ziemlich glatt oxydirt und hat sich als zweckmässigstes Verfahren folgendes erwiesen:

Je 10 g Base werden in  $1\frac{1}{2}$  L Wasser suspendirt und dann hierzu 10 g reine concentrirte Schwefelsäure gegeben. Die Basis geht hierbei als Sulfat vollständig in Lösung. Zur erkalteten Lösung wird nun portionenweise eine Lösung von 30 g Permanganat in 500 ccm Wasser gegeben. Es findet ziemlich rasch Reduction des Permanganats statt und entwickelt sich dabei etwas Kohlensäure. Vom ausgeschiedenen Braunstein, dessen Verarbeitung in der Folge die Hauptmenge der Säure lieferte, wird alsdann abfiltrirt, das schwach sauer reagirende Filtrat genau mit kohlensaurem Kalium neutralisirt und vollends zur Trockne eingedampft. Der vollständig trockne Salzurückstand giebt bei mehrmaligem Auskochen mit Alkohol an denselben nur geringe Mengen unveränderter Basis neben etwas Ortho-Phtalsäure, welche durch Analyse, Schmelzpunkt und Eigenschaften erkannt wurde ab. Kocht man nun das Kaliumsulfat mit Wasser aus, so geht es nicht vollständig in Lösung, sondern es bleibt ein graubrauner Körper ungelöst zurück. Derselbe erweist sich schon bei oberflächlicher Untersuchung als das Mangansalz einer organischen Säure. Zur Gewinnung letzterer wird das Mangansalz in ganz verdünnter Schwefelsäure gelöst und aus der sauren Lösung sämmtliches Mangan durch kohlensaures Kalium gefällt. Das Filtrat hievon wird genau neutralisirt und dann da Mineralsäuren keine Ausscheidung hervorrufen durch Zusatz von Zinknitrat das Zinksalz der Säure gefällt. Dieses mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat vom Schwefelzink auf dem Wasserbade etwas eingeeengt. Beim Erkalten scheiden sich eine Menge weisser, stark glänzender Nadeln aus, besonders wenn die Krystallisation rasch erfolgt. Tritt indess langsame Krystallisation ein, so scheiden sich farblose, harte fest mit einander verwachsene Prismen aus. Prismen wie Nadelchen schmelzen bei  $201^{\circ}$  unter stürmischer Kohlensäureentwicklung.

Die in Nadeln krystallisirende Säure ist in kaltem Wasser äusserst schwer löslich, leichter in kochendem. Ihre wässrige Lösung wird von Ferrichlorid nicht, von Ferrosulfat citronengelb gefärbt. Bei  $100^{\circ}$  getrocknet verliert sie nicht an Gewicht. Bei der Verbrennung wurden Werthe erhalten, die zur Formel  $C_{14}H_{11}NO_4$  führen.

|   | Berechnet<br>für $C_{14}H_{11}NO_4$ | Gefunden |            |
|---|-------------------------------------|----------|------------|
|   |                                     | I.       | II.        |
| C | 65.37                               | 65.38    | 65.27 pCt. |
| H | 4.28                                | 4.79     | 4.77 »     |
| N | 5.44                                | —        | 5.37 »     |

Die in Prismen krystallisirende Säure ist nach ihren krystallographischen Eigenschaften verschieden von der eben beschriebenen in

Nadeln krystallisirenden. Diese Verschiedenheit rührt von einem Wassergehalt her, denn die wasserfreie Substanz erweist sich mit obiger identisch.

Die Analyse der lufttrockenen Substanz ergab:

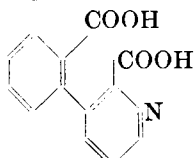
|        | Berechnet                     | Gefunden |           |
|--------|-------------------------------|----------|-----------|
|        | für $C_{14}H_{11}NO_4 + H_2O$ | I.       | II.       |
| $H_2O$ | 6.58                          | 6.46     | 6.70 pCt. |

Die Analyse der bei  $100^{\circ}$  getrockneten Substanz ergab:

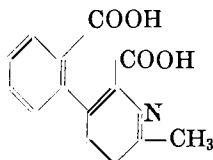
|   | Ber. für $C_{14}H_{11}NO_4$ | Gefunden   |
|---|-----------------------------|------------|
| C | 65.37                       | 65.19 pCt. |
| H | 4.28                        | 4.84 »     |
| N | 5.44                        | 5.85 »     |

Vergleicht man nun die aus diesen Analysen folgende Zusammensetzung der Säure  $C_{14}H_{11}NO_4$  mit der der Basis  $C_{14}H_{11}N$ , so findet man, dass erstere durch Aufnahme von 4 Atomen Sauerstoff aus letzterer entstanden ist, ganz analog der Oxydation des  $\beta$ -Naphtochinolins, welches nach Skraup und Cobenzl<sup>1)</sup> durch Aufnahme von 4 Atomen Sauerstoff in die  $\beta$ -Phenylpyridindicarbonsäure übergeht.

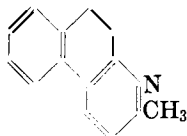
Demnach dürfte die bei der Oxydation des  $\beta$ -Naphtochinaldins erhaltene Säure  $C_{14}H_{11}NO_4$  als Methylphenylpyridindicarbonsäure oder vielleicht richtiger als Carboxyphenylpicolincarbonsäure angesprochen werden. Da nun der  $\beta$ -Phenylpyridindicarbonsäure wie Skraup und Cobenzl mit Sicherheit nachgewiesen haben die Constitution:



zukommt, so wird mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit als Constitution für die Carboxyphenylpicolincarbonsäure die folgende angenommen werden dürfen:



Nach dieser Annahme dürfte sich die Constitution des  $\beta$ -Naphtochinaldins wie folgt ergeben:



<sup>1)</sup> Monatshefte IV, 455.

Die Ausbeute an genannter Säure ist so gering, dass an einen weiteren Abbau derselben nicht gedacht werden konnte.

Diese Annahme eben gegebener Constitution wird bestätigt durch die Untersuchung der Naphthochinolincarbonsäure, die sich in dem bei der Oxydation ausgeschiedenen Manganperoxydhydrat vorfand und nachfolgend beschrieben werden soll.

#### Salze der Carboxyphenylpicolincarbonsäure.

Neutrales Natriumsalz,  $C_{14}H_9Na_2NO_4 + 2H_2O$ , durch Neutralisation einer abgewogenen Menge Säure mit der äquivalenten Menge Sodalösung und Einengen über Schwefelsäure gewonnen, stellt feine verwachsene Kryställchen dar, die sehr leicht löslich in Wasser, selbst schon in kaltem, nahezu unlöslich in kaltem Alkohol, schwer löslich in kochendem sind. Die Analyse des lufttrockenen Salzes ergab:

| Ber. für $C_{14}H_9Na_2NO_4 + 2H_2O$ |       | Gefunden   |
|--------------------------------------|-------|------------|
| $Na_2O$                              | 18.36 | 18.21 pCt. |
| $H_2O$                               | 10.68 | 10.63 »    |

Das Salz verliert sein Krystallwasser grösstentheils erst bei  $150^{\circ}$ . Das in ganz analoger Weise dargestellte neutrale Kaliumsalz krystallisirt noch schwieriger als das Natriumsalz und ist noch leichter löslich.

Zinksalz,  $C_{14}H_9ZnNO_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$ , wird am besten durch Vermischen der heissen Ammonsalzlösung der Säure mit Zinknitrat gewonnen. Dasselbe ist weder in kaltem noch heissem Wasser merklich löslich.

Das Salz ist wasserhaltig und giebt den grössten Theil seines Wassers erst über  $150^{\circ}$  ab. Die Analyse führte zu obiger Formel:

|        | Berechnet<br>für $C_{14}H_9ZnNO_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$ | Gefunden |            |
|--------|---|----------|------------|
|        |   | I.       | II.        |
| $ZnO$  | 23.34   | 23.27    | 23.13 pCt. |
| $H_2O$ | 7.78  | 8.02     | — »        |

Kupfersalz,  $C_{14}H_9CuNO_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Das Ammonsalz in stark verdünnter Lösung mit Kupferacetat versetzt, scheidet nach und nach ein krystallinisches blaugrünes Kupfersalz aus, das unlöslich ist in Wasser und im Ueberschuss des Fällungsmittels. Unter dem Mikroskop betrachtet stellt es Blättchen dar. Das Salz ist wasserhaltig nimmt aber bei  $150^{\circ}$  noch nicht an Gewicht ab; bei  $200^{\circ}$  ist es total zersetzt.

|     | Berechnet<br>für $C_{14}H_9CuNO_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$ | Gefunden |         |
|-----|---|----------|---------|
|     |   | I.       | II.     |
| C   | 48.69   | 49.25    | — pCt.  |
| H   | 3.47  | 3.79     | — »     |
| CuO | 22.89   | 22.84    | 22.85 » |

Die übrigen Metallsalze erzeugen meist amorphe im Ueberschuss des Fällungsmittels lösliche Niederschläge.

## Naphtochinolincarbonsäure.

Der bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat sich ausscheidende Braunstein wird mit einer ganz verdünnten Natronlauge zweimal ausgekocht und das alkalische Filtrat eingengt. Hierbei scheidet sich das Natriumsalz einer zweiten Säure aus und zwar fast vollständig wenn die Lösung etwas überschüssiges freies Aetznatron enthält. Dasselbe wird abgesaugt, in Wasser gelöst und durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure die Säure abgeschieden. So erhalten stellt diese ein gelbliches Pulver dar, das unter dem Mikroskop betrachtet sich als krystallisch erweist.

Auf diese Weise gewinnt man aus 50 g Basis 23—25 g rohe Säure. Zur Reinigung wird sie nochmals in das schön krystallisirende, leicht rein zu erhaltende Natriumsalz verwandelt und durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Salzsäure wieder in Freiheit gesetzt. Man erhält sie auf diese Weise als fast weisses krystallinisches Pulver. Lufttrocken schmilzt sie unter Gasentwicklung bei 187°. Auf dem Platinblech erhitzt schmilzt sie unter Zersetzung und Entwicklung von zu Husten reizenden Dämpfen. Sie ist in kaltem kochendem Wasser so gut wie unlöslich, schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in kochendem, woraus sie in weissen äusserst feinen filzigen Nadelchen krystallisirt. In kochendem Eisessig ist sie ebenfalls ziemlich schwer löslich und krystallisirt daraus in mikroskopischen Nadeln. Beim Liegen an der Luft scheint sie sich theilweise zu zersetzen. Die zahlreichen Analysen der auf verschiedene Weise gereinigten Säure führten zu keinem bestimmten Resultat. Es wurde daher versucht, durch Analyse irgend eines Salzes ihre Zusammensetzung zu ermitteln. Hierzu wurde das leicht rein zu erhaltende Natriumsalz gewählt.

Natriumsalz,  $C_{14}H_5NaNO_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$ . Eine verdünnte, warme Lösung der Säure in Natronlauge lässt beim Erkalten ein Natriumsalz ausfallen, das noch einmal aus Wasser umkrystallisirt in sehr schönen stark glänzenden, weissen Schüppchen bezw. Nadelchen erhalten wird, welche in kaltem Wasser ziemlich schwer, leichter löslich dagegen in heissem sind. Das lufttrockene Salz verliert zwar schon bei 120° den grössten Theil seines Krystallwassers, ist aber bei 205° getrocknet noch nicht ganz wasserfrei wie aus nachstehenden Analysen hervorgeht. Die Werthe führen indess zu obiger Formel.

Analyse des bei 205° getrockneten Salzes:

|    | Berechnet             | Gefunden |      | pCt. |
|----|-----------------------|----------|------|------|
|    | für $C_{14}H_5NaNO_2$ | I.       | II.  |      |
| C  | 68.57                 | 68.65    | —    |      |
| H  | 3.27                  | 4.01     | —    | »    |
| N  | 5.71                  | 5.91     | —    | »    |
| Na | 9.38                  | 9.29     | 9.14 | »    |



## Wasserbestimmung:

|   |            |
|---|------------|
| Ber. für $C_{14}H_8NaNO_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$ | Gefunden   |
| $H_2O$ 15.52                                  | 14.96 pCt. |

Somit kommt der Säure die Formel  $C_{14}H_8NO_2$  zu und erweist sich als  $\beta$ -Naphtochinolincarbonsäure.

Ihre Entstehung ist demgemäss ganz analog der Bildung der Chinaldinsäure von Döbner und v. Miller<sup>1)</sup> aus Chinaldin, nur mit dem Unterschiede, dass hier Chromsäure, bei mir aber Kaliumpermanganat angewendet wurde, ein Reagenz, das beim Chinaldin zur Sprengung des Pyridinkerns führt.

Salze der  $\beta$ -Naphtochinolincarbonsäure.

Baryumsalz,  $(C_{14}H_8NO_2)_2Ba + 4H_2O$ . Versetzt man die heisse wässrige Lösung des Natriumsalzes der Säure mit Chlorbaryum, so entsteht ein flockiger weisser Niederschlag, der durch anhaltendes Kochen krystallinisch wird. Der Niederschlag ist so gut wie unlöslich in Wasser, sowie im Ueberschuss des Fällungsmittels.

|  |            |
|--|------------|
| Ber. für $(C_{14}H_8NO_2)_2Ba + 4H_2O$ | Gefunden   |
| $BaO$ 23.43                            | 23.56 pCt. |

Die Hauptmenge des Krystallwassers entweicht bereits bei 100°; vollständig wasserfrei scheint aber das Salz bei 200° noch nicht zu sein; eine Steigerung der Temperatur ist jedoch wegen bereits beginnender Zersetzung nicht zulässig.

Kupfersalz,  $(C_{14}H_8NO_2)_2Cu + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Fällt man die heisse wässrige Lösung des Natriumsalzes der Säure mit Kupfersulfatlösung, so entsteht ein grüner vollständig amorpher Niederschlag, der indess nach einigem Stehen krystallinisch wird. Es ist unlöslich in Wasser, sowie im Ueberschuss des Fällungsmittels. Die im lufttrockenen Salz vorgenommenen Metallbestimmungen weisen darauf hin, dass es  $1\frac{1}{2}$  Moleküle Krystallwasser enthält. Von denselben verliert das Salz beim Trocknen bis zu 150° nur  $\frac{1}{2}$  Molekül; höher zu erhitzen, ist indess nicht rathsam, da schon über 150° Zersetzung eintritt. Die Verbrennung des bei 150° getrockneten Salzes bestätigte, dass noch 1 Molekül Wasser zurückgehalten wird.

|  | Berechnet | Gefunden   |            |
|--|-----------|------------|------------|
| für $(C_{14}H_8NO_2)_2Cu + 1\frac{1}{2}H_2O$     |           | I.         | II.        |
| $CuO$  | 14.79     | 14.86      | 14.92 pCt. |
| Ber. für $(C_{14}H_8NO_2)_2Cu + H_2O$            |           | Gefunden   |            |
| $C$  | 64.00     | 64.02 pCt. |            |
| $H$  | 3.43      | 3.84 »     |            |
| Ber. für $(C_{14}H_8NO_2)_2Cu + \frac{1}{2}H_2O$ |           | Gefunden   |            |
| $H_2O$   | 1.74      | 1.93 pCt.  |            |

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 2472.

Die  $\beta$ -Naphtochinolinearbonsäure bildet aber nicht nur mit Basen Salze, sondern in Folge ihres basischen Charakters ist sie auch befähigt, mit Mineralsäuren und Metallchloriden Verbindungen einzugehen. Es mögen hier nur das salzsaure Salz und das Platindoppelsalz beschrieben werden.

Salzsaures Salz,  $C_{14}H_9NO_2 \cdot HCl$ . Löst man die Naphtochinolinearbonsäure in viel verdünnter kochender Salzsäure, so erhält man eine gelbe Lösung, aus der beim Erkalten das Chlorhydrat in haarfeinen Nadeln von gelber Farbe krystallisiert. Dasselbe dissociirt mit Wasser und Alkohol sehr leicht. Es ist sehr schwer löslich in verdünnter kochender Salzsäure. Das Salz ist wasserfrei.

|                                    |            |
|------------------------------------|------------|
| Ber. für $C_{14}H_9NO_2 \cdot HCl$ | Gefunden   |
| Cl 13.67                           | 13.29 pCt. |

Chlorplatinat:  $(C_{14}H_9NO_2 \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$ . Gelbe filzige Nadelchen, welche mit Wasser sehr leicht dissociiren; sehr schwer löslich in heisser verdünnter Salzsäure. Sorgt man dafür, dass die Lösung bei der Fällung so verdünnt ist, dass beim Zusatz des Platinchlorids nicht sofort eine Ausscheidung erfolgt, so fällt das Platinat allmählich als dunkel orangefarbener grobkrySTALLINISCHER Niederschlag heraus, der unter dem Mikroskop betrachtet, schön ausgebildete sechsseitige Täfelchen zeigt.

|  |            |
|--|------------|
| Ber. für $(C_{14}H_9NO_2 \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$ | Gefunden   |
| Pt 21.77   | 21.77 pCt. |
| H <sub>2</sub> O 4.04                                | 4.83       |

Der zu hohe Wassergehalt dürfte dadurch erklärt werden, dass das Salz bei 100° schon geringe Zersetzung erleidet.

#### Destillation der Naphtochinolinearbonsäure.

Von entscheidendem Einfluss für die Beurtheilung der Constitution der Säure und somit der ursprünglichen Chinaldinbase durfte die trockene Destillation der Naphtochinolinearbonsäure angesehen werden. Kommt der Basis nämlich die ihr früher aus Analogiegründen vindicirte Constitution zu, so muss die Naphtochinolinearbonsäure bei der Destillation das  $\beta$ -Naphtochinolin von Skraup und Cobenzl<sup>1)</sup> liefern.

2 g Säure wurden im Schwefelsäurebad auf 190—200° erhitzt. Bei ca. 185° tritt Schmelzung ein, die Masse schäumt stark und es entwickelt sich lebhaft Kohlensäure. Nach Beendigung der Gasentwicklung lässt man erkalten. Die eigenthümlich riechende Schmelze löst sich mit Hinterlassung von etwas verkohlter Substanz in kaltem Alkohol sehr leicht auf. Aus der concentrirten alkoholischen Lösung

<sup>1)</sup> Monatsh. IV, 438.

scheidet sich beim Verdunsten allmählich eine undeutlich krystallisirte Base aus, welche trotz mehrmaligen Umkrystallisirens nicht ganz weiss zu erhalten war, sondern immer einen Stich in's Gelbe zeigte.

Die Base schmilzt bei  $90^{\circ}$ , riecht nach Acetophenon, ist in kaltem Alkohol und Aether sehr leicht löslich, in Wasser dagegen äusserst schwer. Aus der kochend heissen wässerigen Lösung scheidet sie sich in blendend, weissen Schüppchen aus. Ihre alkoholische Lösung färbt sich mit Ferrichlorid sofort braun und nach kurzem Stehen scheiden sich braune dem Ferrihydroxyd ähnliche Flocken aus. Von Kupferacetat wird ihre alkoholische Lösung smaragdgrün gefärbt. Nach längerer Zeit scheiden sich daraus schöne grüne prismatische Kryställchen ab.

Diesen Eigenschaften zufolge dürfte in vorliegender Basis wohl nichts anderes zu suchen sein, als das von Skraup und Cobenzl dargestellte  $\beta$ -Naphtochinolin. Zur völligen Identificirung der Basis mit der Skraup'schen wurden ausserdem noch einige Salze dargestellt und mit den entsprechenden von Skraup beschriebenen verglichen.

Chloroplatinat,  $(C_{13}H_9N \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$ . Dargestellt durch Fällung der salzsauren Lösung der Base mit Platinchlorid (im concentrirten Zustand) stellt es einen röthlich gelben Niederschlag dar, der unter dem Mikroskop betrachtet, als aus wohl ausgebildeten Nadeln besteht. Krystallisirt man das so erhaltene Salz aus kochender verdünnter Salzsäure um, so erhält man es in schönen langen, aber sehr dünnen gelben Nadeln. In Wasser ist das Platinat fast unlöslich, sehr schwer löslich in Salzsäure.

Analyse des bei  $100^{\circ}$  getrockneten Salzes:

|   | Ber. für $(C_{13}H_9N \cdot HCl)_2PtCl_4$ | Gefunden   |
|---|---|------------|
| C | 40.68                                     | 40.87 pCt. |
| H | 2.61                                      | 3.10 »     |
| N | 3.65                                      | 3.87 »     |

Wasser- und Platinbestimmung des lufttrockenen Salzes:

|  | Berechnet | Gefunden |           |
|--|-----------|----------|-----------|
| für $(C_{13}H_9N \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$ |           | I.       | II.       |
| $H_2O$                                       | 4.48      | 4.46     | 4.54 pCt. |
| Pt   | 24.16     | 24.50    | 23.92 »   |

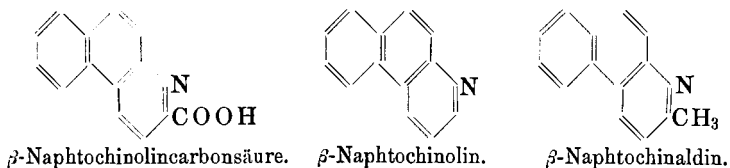
Aus dieser Analyse des Platinsalzes ergibt sich, dass der Basis die Zusammensetzung:  $C_{13}H_9N$  zukommt, wie sie das Naphtochinolin verlangt. Wenn nun auch die Eigenschaften der Basis kaum einen Zweifel liessen, dass dieselbe identisch ist mit dem Skraup'schen  $\beta$ -Naphtochinolin, so zeigt sich doch in der Zusammensetzung der beiden Platinate ein Unterschied im Krystallwassergehalt, sofern das Skraup'sche mit einem Molekül, meines mit zwei Molekülen Wasser krystallisirt. Wiederholte Analysen des auf verschiedene Weise dargestellten Salzes ergaben mir stets dieselben Resultate. Zur Auf-

klärung dieses Sachverhaltes wandte ich mich an Hrn. Prof. Skraup um gütige Zusendung einer Probe seines Platindoppelsalzes. Bereitwillig stellte mir derselbe etwas von seinem  $\beta$ -Naphtochinolin zur Verfügung, wofür ich ihm zu bestem Dank verpflichtet bin. Bei näherer Vergleichung aber ergab sich, dass auch das Platindoppelsalz der Skraup'schen Basis dieselbe Zusammensetzung wie das von mir beschriebene hat und dürfte somit die kleine Abweichung auf ein Versehen Skraup's zurückzuführen sein.

In Uebereinstimmung mit meinen Beobachtungen fanden dann später auch Lellmann und Schmidt <sup>1)</sup> den Wassergehalt des  $\beta$ -Naphtochinolin-Chlorplatinats aus Acrolein und Bromnaphthylamin sowohl, als auch des Skraup'schen stets zu zwei Molekülen.

Die Identität beider Basen wurde ausserdem noch durch das pikrinsaure- und salzsaure Salz bestätigt.

Durch den Abbau der Naphtochinolincarbonensäure zum  $\beta$ -Naphtochinolin ist aber jetzt wohl zweifellos einerseits die Constitution der Säure, andererseits aber die der Basis selbst ermittelt. Letztere hat also phenanthrenartige Constitution. In folgendem seien die Constitutionsformeln für die Naphtochinolincarbonensäure, das Naphtochinolin und das Naphtochinaldin zusammengestellt:



Im Anschlusse hieran möge noch kurz die Einwirkung von Chloral auf Naphtochinaldin erwähnt sein.

#### Trichlor-oxy-äthyliden- $\beta$ -Naphtochinaldin.

W. v. Miller und J. Spady <sup>2)</sup> haben durch Einwirkung von Chloral auf Chinaldin, die seither nur von aromatischen, Aldehyden bezw. Ketonen und Säureanhydriden bekannte Condensation mit Chinaldin auch auf Fettaldehyde ausgedehnt.

Diese Reaction ist inzwischen nicht allein auf Chinolinsubstitutionsproducte, sondern auch in neuester Zeit reichlich auf die methylylirten Pyridine angewendet worden.

Ich habe nun diese interessante Reaction auch auf das  $\beta$ -Naphtochinaldin angewendet und dann versucht, das chlorhaltige Product durch Verseifung in die entsprechende ungesättigte Carbonsäure überzuführen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 3156.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 3402.

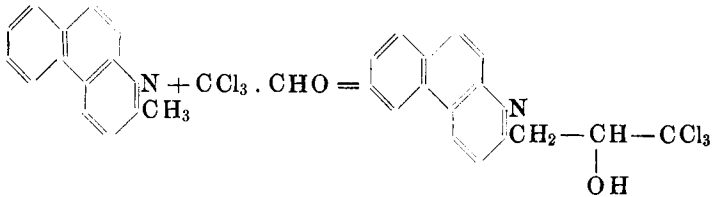
Bringt man  $\beta$ -Naphtochinaldin und Chloral im molecularen Verhältniss zusammen, so tritt sofort Erwärmung ein und scheidet sich innerhalb weniger Minuten das zu erwartende Condensationsproduct aus. Man erhitzt nun noch 5 Stunden im Wasserbad. Es resultirt eine schwarzgraue strahlig krystallisirte Masse, die in kochendem Benzol gelöst und daraus wiederholt umkrystallisirt einen vollständig weissen Körper giebt.

Das Trichlor-oxyäthyliden- $\beta$ -Naphtochinaldin krystallisirt in farblosen Rhomben vom Schmelzpunkt  $185^{\circ}$ . In kaltem und kochendem Wasser ist es so gut wie unlöslich; in Aether nahezu unlöslich. Kalter Alkohol löst nur sehr wenig auf, mehr dagegen kochender. Als bestes Lösungsmittel empfiehlt sich kochendes Benzol.

| Berechnet<br>für $C_{16}H_{10}NCl_3 + H_2O$ | Gefunden |      |       |      |
|---|----------|------|-------|------|
|   | I.       | II.  | III.  |      |
| C 56.38                                     | 56.50    | —    | —     | pCt. |
| H 3.52                                      | 3.76     | —    | —     | »    |
| N 4.11                                      | —        | 4.38 | —     | »    |
| Cl 31.28                                    | —        | —    | 31.35 | »    |

Bei  $100^{\circ}$  behält das Trichlor-oxyäthyliden- $\beta$ -Naphtochinaldin noch vollständig constantes Gewicht. Selbst bei  $150^{\circ}$  ist der Verlust noch ein ganz minimaler und rührt nicht von Wasserabgabe her, sondern von bereits beginnender Zersetzung. Es kann daher wohl mit ziemlicher Sicherheit angenommen werden, dass hier sowie in den meisten anderen bis jetzt bekannten und sich analog verhaltenden Condensationsproducten von Chinaldinbasen mit Chloral das Wasser nicht die Rolle des Krystallwassers spielt, sondern als Constitutionswasser angesehen werden muss.

Das vorliegende Product dürfte also als Hydroxyverbindung angesprochen werden und ihre Entstehung nach folgender Gleichung zu erklären sein:



Die Ueberführung in  $\beta$ -Naphtochinolin- $\alpha$ -Acrylsäure gelang vorläufig nicht.