

auch noch durch andere Gruppen wie z. B. durch die SO_3H -Gruppe zu ersetzen. Die weitere Durchführung und Ausdehnung der Reaction beschäftigt mich zur Zeit in Gemeinschaft mit einigen jüngeren Fachgenossen.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

185. O. Doebner und J. Peters: Ueber Carbonsäuren des α - und β -Phenylen-pyridinketons als Oxydationsproducte von Naphtochinolinderivaten.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Halle.]

(Eingegangen am 15. April.)

Das dem Diphenylketon $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{matrix} \text{CO}$ entsprechende α -Phenylen-pyridinketon $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{C}_5\text{H}_3\text{N} \end{matrix} \text{CO}$ wurde von Skrapup und Cobenzl¹⁾ als

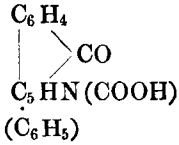
ein Umwandelungsproduct des α -Naphtochinolins $\begin{matrix} \alpha \\ \text{N}=\text{CH} \\ | \\ \text{C}_{10}\text{H}_6 \\ | \\ \text{CH}=\text{CH} \end{matrix}$ beobachtet, indem die durch Oxydation dieser Base mittelst Kaliumpermanganats entstehende α -Phenylpyridindicarbonsäure $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH} \\ | \\ \text{C}_5\text{H}_3\text{N} \\ | \\ \text{COOH} \end{matrix}$ beim Erhitzen mit Kalk neben α -Phenylpyridin α -Phenylenpyridinketon liefert. Ein Derivat des α -Phenylenpyridinketons haben später Doebner und Kuntze²⁾ aus der α -Phenyl- α -naphtocinchoninsäure $\begin{matrix} \text{N}=\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{C}_{10}\text{H}_6 \\ | \\ \text{C}=\text{CH} \\ | \\ \text{COOH} \end{matrix}$ erhalten, welche durch Oxydation mittelst

Permanganats neben $\alpha\alpha'$ -Diphenylpyridintricarbonsäure $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 - \text{COOH} \\ | \\ \text{C}_5\text{H} \text{N}(\text{COOH})_2 \\ | \\ (\text{C}_6\text{H}_5) \end{matrix}$

¹⁾ Monatshefte für Chemie **4**, 436.

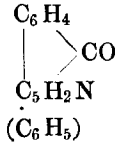
²⁾ Doebner und Kuntze, Ann. Chem. Pharm. **249**, 123.

die Monocarbonsäure des α' -Phenyl- α -phenylenpyridinketons



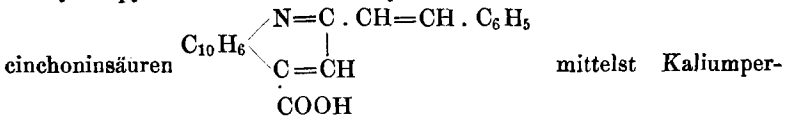
ergiebt, die beim Erhitzen mit Kalk sich in Kohlen-

säure und α' -Phenyl- α -phenylenpyridinketon

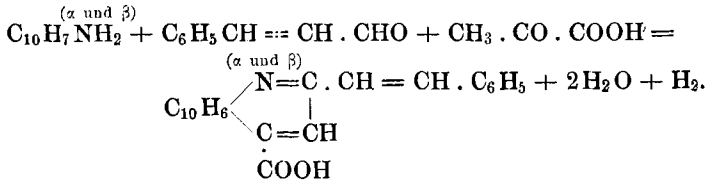


spaltet.

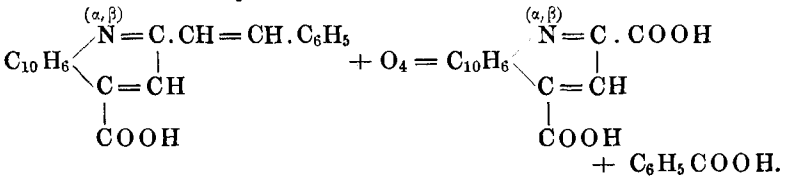
Noch weit glatter vollzieht sich die Bildung von Derivaten des Phenylen-pyridinketons durch Oxydation der α -Cinnamenyl-naphtocinchoninsäuren



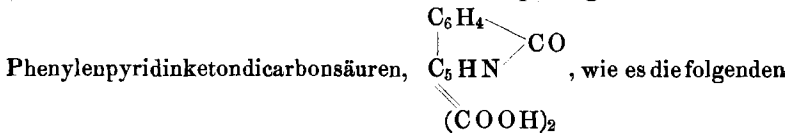
manganat. Die α -Cinnamenyl-naphtocinchoninsäuren werden analog der α -Cinnamenyleinchoninsäure¹⁾ durch Einwirkung von Zimtaldehyd und Brenztraubensäure auf die Naphtylamine (α und β) dargestellt:



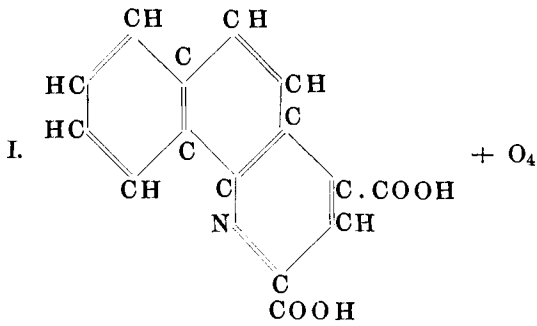
Die Cinnamenylgruppe wird bei der Oxydation dieser Säuren durch Kaliumpermanganat in der Kälte unter Abspaltung von Benzoësäure glatt durch die Carboxylgruppe ersetzt, indem $\alpha\gamma$ -Dicarbonsäuren der Naphtochinoline entstehen:



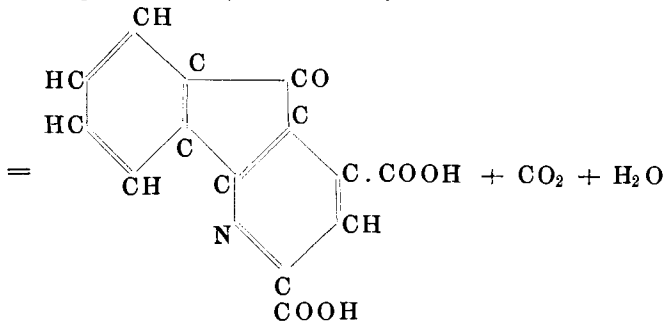
Durch weitere Oxydation dieser Dicarbonsäuren oder auch direct der α -Cinnamenylnaphtocinchoninsäuren mittelst Kaliumpermanganats in der Wärme bilden sich unter Abspaltung von Kohlensäure



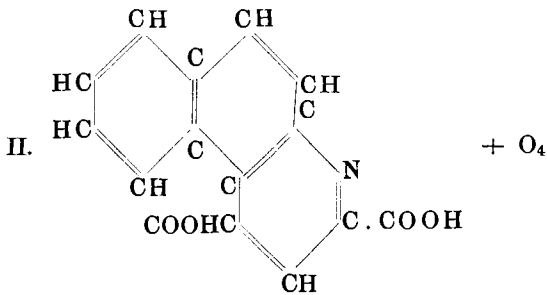
¹⁾ Doebner und Peters, diese Berichte XXII, 3006.



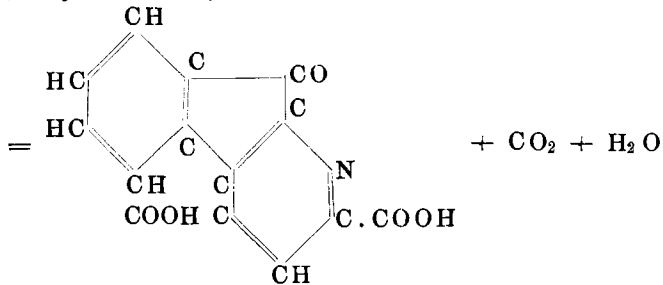
(α -Naphtochinolin- $\alpha\gamma$ -dicarbonsäure).



(α -Phenylpyridinketon- $\alpha\gamma$ -dicarbonsäure).

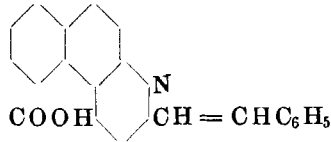


(β -Naphtochinolin- $\alpha\gamma$ -dicarbonsäure)

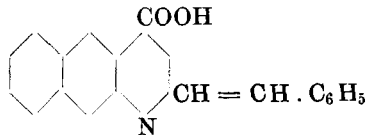


(β -Phenylpyridinketon- $\alpha\gamma$ -dicarbonsäure).

Die Constitution der β -Naphtochinolindicarbonsäure ist durch die Ueberführung in das bekannte β -Naphtochinolin, sowie in die Dicarbonsäure des β -Phenylenpyridinketons sichergestellt. Hierdurch ist auch für die α -Cinnamenyl- β -naphtocinchoninsäure die phenanthren-ähnliche Structur



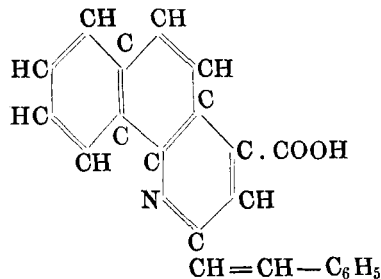
erwiesen, die andere, ebenfalls denkbare, dem Anthracen entsprechende Formel:



hingegen ausgeschlossen. Es ist hierdurch gleichzeitig die Frage nach dem Verlauf der zwischen β -Naphtylamin, Brenztraubensäure und Aldehyden stattfindenden Reaction gelöst — eine Frage, welche bei der Untersuchung der α -Phenyl- β -naphtocinchoninsäure ¹⁾ nicht beantwortet werden konnte.

Experimenteller Theil.

I. α -Naphtylamin, Zimmtaldehyd und Brenztraubensäure. α -Cinnamenyl- α -naphtocinchoninsäure,



Die Darstellung der α -Cinnamenyl- α -naphtocinchoninsäure kann sowohl in ätherischer Lösung in der Kälte, als in erwärmter alkoholischer Lösung ausgeführt werden. In ersterem Falle löst man je 1 Mol. Zimmtaldehyd und Brenztraubensäure in Aether und lässt die ätherische Lösung von 1 Mol. α -Naphtylamin unter steter Abkühlung

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 249, 135.

allmählich zuffliessen. Nach wenigen Stunden scheidet sich die α -Cinnamenyl- α -naphthocinchoninsäure reichlich in feinen, gelben Krystallen aus, die man zweckmässig bald abfiltrirt, da die nach längerem Stehen aus dem Filtrat sich noch ausscheidende Säure stark mit harzigen Producten durchsetzt ist. Die Säure wird mit Aether ausgewaschen und aus Eisessig umkrystallisirt. Aus 48 g Brenztraubensäure wurden 36 g der Säure erhalten. Etwas günstiger (etwa 90 pCt. der angewandten Brenztraubensäure) gestaltet sich die Ausbeute an der Säure, wenn dieselbe durch mehrstündiges Erwärmen der Agentien in alkoholischer Lösung dargestellt wird¹⁾.

Die α -Cinnamenyl- α -naphthocinchoninsäure krystallisirt aus Eisessig in citronengelben, feinen Nadeln, die bei 256° unter Zersetzung schmelzen. Sie ist unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Aether, Chloroform, Benzol, Petroleumäther, etwas leichter in Alkohol, Aceton und Eisessig. Unter Zusatz von wenig concentrirter Salzsäure löst sie sich sowohl in Alkohol als in Aceton beim Kochen sehr leicht auf und scheidet sich beim Erkalten in büschelförmig gruppirt, orangerothen Nadeln ab. In verdünnten Säuren ist sie schwer löslich, leichter in heissen, concentrirten Säuren. Die sauren Lösungen zeigen grüne Fluorescenz.

Die Analyse bestätigt die Zusammensetzung: $C_{22}H_{15}NO_2$.

	Berechnet	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	81.23	81.02	—	
H	4.62	4.76	—	»
N	4.31	—	4.30	»

Salze.

Die Alkalisalze der Säure scheiden sich beim Erkalten der erwärmten Lösung der Säure in überschüssigen Aetzkalkalien in seideglänzenden, büschelförmig gruppirt Nadeln ab. In Wasser sind dieselben leicht löslich.

Die Salze der alkalischen Erden werden als hellgelbe, flockige Niederschläge aus der neutralen Lösung des Ammoniums Salzes durch die Lösungen der Salze der alkalischen Erden gefällt; dieselben sind in heissem Wasser löslich, wurden aber nicht krystallisirt erhalten.

Das Baryumsalz $(C_{22}H_{14}NO_2)_2Ba + 2H_2O$ enthält zwei Moleküle Wasser, die bei 110° entweichen.

	Berechnet	Gefunden
$2H_2O$	4.38	4.68 pCt.
Ba	16.69	16.62 »

¹⁾ Vergl. diese Berichte XX, 3007.

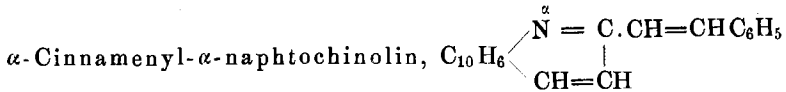
Das Kupfersalz $(C_{22}H_{14}NO_2)_2Cu + H_2O$ ist ein grüngelber, flockiger Niederschlag, verliert bei 115° 1 Molekül Wasser.

	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	2.47	2.80 pCt.
Cu	8.70	8.70 »

Das Silbersalz $C_{22}H_{14}NO_2Ag$ ist ein voluminöser, gelblicher Niederschlag.

	Berechnet	Gefunden
Ag	25.00	24.75 pCt.

Auch das Zinksalz, Bleisalz, Quecksilbersalz werden als flockige, gelbe Niederschläge gefällt.



Die α -Cinnamenyl- α -naphtocinchoninsäure wird durch Destillation für sich oder mit Natronkalk ziemlich glatt zerlegt in Kohlensäure und α -Cinnamenyl- α -naphtochinolin. Dasselbe geht als rothgelbes Oel über, welches beim Verdunsten seiner ätherischen Lösung in Rhomboëder-ähnlichen Krystallen sich ausscheidet; aus einem Gemisch von Aether und Alkohol oder Benzol und Alkohol krystallisirt es in hellgelben, concentrisch gruppirten Nadeln, welche bei 104° schmelzen. Die Base ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und Benzol, schwer löslich in Alkohol; die Lösungen zeigen eine schwach blaue Fluorescenz. In verdünnten Mineralsäuren ist sie schwer löslich, ebenso in heisser concentrirter Salzsäure. Concentrirte Schwefelsäure sowie Eisessig lösen sie in der Wärme leicht auf. Die Lösung zeigt eine grüne Fluorescenz.

Die Formel $C_{21}H_{15}N$ wird durch die Analyse bestätigt:

Berechnet für $C_{21}H_{15}N$		Gefunden	
		I.	II.
C	89.68	89.51	— pCt.
H	5.34	5.49	— »
N	4.98	—	5.12 »

Das Pikrat $C_{21}H_{15}N, C_6H_3N_3O_7$ scheidet sich bei Zusatz einer ätherischen Pikrinsäurelösung zur ätherischen Lösung des α -Cinnamenyl- α -naphtochinolins als gelber, fein krystallinischer Niederschlag ab und krystallisirt aus heissem Alkohol oder Benzol in goldgelben, feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 230° .

	Berechnet	Gefunden
N	10.98	10.82 pCt.

Das Dichromat $(C_{21}H_{15}N)_2, Cr_2O_7H_2$ krystallisirt aus Eisessig in orangerothen, feinen Prismen, in Wasser ist es fast unlöslich.

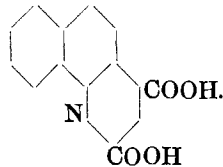
	Berechnet	Gefunden
Cr	13.42	13.59 pCt.

Das Platinsalz $(C_{21}H_{15}N, HCl)_2PtCl_4 + 2 H_2O$ erhält man durch Zusatz einer alkoholischen Platinchloridlösung zu der mit concentrirter Salzsäure angesäuerten Lösung der Base in Alkohol als einen orange gelben, fein krystallinischen Niederschlag, sowohl in Wasser als in Alkohol schwer löslich.

	Berechnet	Gefunden
2 H ₂ O	3.56	3.47 pCt.
Pt	19.54	19.76 »

Oxydation der α -Cinnameryl- α -naphthocinchoninsäure durch Kaliumpermanganat in der Kälte.

α -Naphthochinolin- α - γ -dicarbonsäure,



20 g α -Cinnameryl- α -naphthocinchoninsäure werden mit der zur Neutralisation nöthigen Menge Kalilauge übergossen und in 3 L Wasser gelöst. In die kalte Lösung wird eine 5procentige Lösung von 26.5 g Kaliumpermanganat allmählich unter Umschütteln in kleinen Portionen eingetragen, und vor jedem neuen Zusatz die Entfärbung der Chamäleonlösung abgewartet. Nach etwa 12 stündiger Einwirkung ist die Oxydation beendigt, der Ablauf der Reaction wird durch das Verschwinden des Benzaldehydgeruchs angezeigt. Das Mangansuperoxyd wird hierauf abfiltrirt, der Niederschlag mit Wasser einige Male ausgekocht, die vereinigten Filtrate bis auf etwa 1 Liter eingedampft. Aus der Lösung wird durch verdünnte Salzsäure hierauf die α -Naphthochinolin- α - γ -dicarbonsäure als citrongelber Niederschlag abgeschieden und durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt. Aus 20 g der ursprünglichen Säure wurden 11 g der α -Naphthochinolin- α - γ -dicarbonsäure erhalten.

Die Säure krystallisirt aus Alkohol in grünlich gelben, concentrisch gruppirten, glänzenden Nadeln, die bei 278° unter Zersetzung schmelzen. Sie ist unlöslich in kaltem, schwer löslich in heissem Wasser, Aether, kaltem Alkohol, Benzol, Petroleumäther, löslich in heissem Alkohol, Aceton, Eisessig, Amylalkohol. In verdünnten Säuren ist sie schwer löslich, leicht dagegen in heissen concentrirten Mineralsäuren, aus denen sie beim Erkalten krystallisirt.

Die Analyse bestätigt die Formel $C_{15}H_9NO_4$.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	67.42	67.61	— pCt.
H	3.37	3.80	— »
N	5.24	—	5.19 »

Von den Salzen der α -Naphtochinolindicarbonsäure sind diejenigen der Alkalien und alkalischen Erden in Wasser sehr leicht löslich.

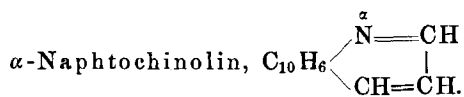
Das Silbersalz, $C_{15}H_7NO_4Ag_2$ wird aus der neutralen Lösung des Ammoniumsalzes der Säure durch Silbernitrat als weisser, flockiger Niederschlag gefällt.

	Berechnet	Gefunden
Ag	44.91	44.92 pCt.

Das Kupfersalz, $(C_{15}H_7NO_4)Cu + 2H_2O$, scheidet sich bei Zusatz von Kupferacetat zur Lösung des Ammoniumsalzes als schmutzig grüner, in Wasser schwer löslicher Niederschlag aus. Es enthält 2 Mol. Wasser, die bei 110° entweichen.

	Ber. für $(C_{15}H_7NO_4)Cu + 2H_2O$	Gefunden		
		I.	II.	III.
$2H_2O$	9.88	9.72	10.17	— pCt.
Cu	17.40	—	—	17.66 »

Das Blei- und Cadmiumsalz sind weisse Niederschläge.



Die α -Naphtochinolin- α - γ -dicarbonsäure wird beim Destilliren zerlegt in Kohlensäure und α -Naphtochinolin, welches als gelbbraunes Oel überdestillirt und in der Vorlage beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Die Base krystallisirt aus der ätherischen Lösung in farblosen, langen, strahlig angeordneten Prismen, welche bei 50° schmelzen, und ist identisch mit dem von Skraup und Cobenzl¹⁾ aus α -Naphtylamin mittelst Glycerin und Schwefelsäure dargestellten α -Naphtochinolin. Die Identität wurde noch durch die Analyse des Platinsalzes bestätigt.

Das Platinsalz, $(C_{13}H_9N, HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$ wird aus der salzsauren Lösung der Base durch Platinchlorid in hellgelben Nadeln gefällt.

	Berechnet	Gefunden
$2H_2O$	4.46	4.57 pCt.
Pt	24.48	24.30 »

¹⁾ Skraup und Cobenzl, Monatsh. für Chem. 2, 163; 4, 436.

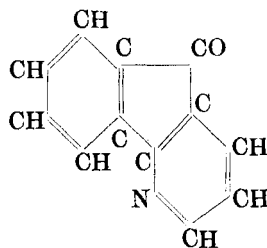
Die α -Phenylen-pyridinketon-dicarbonsäure krystallisirt aus heissem Wasser in langen, glänzenden, gelben Nadeln vom Schmp. 264^o. Sie ist schwer löslich in kaltem Wasser, Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform, Petroleumäther, löslich in heissem Wasser, Aceton, Eisessig. In Alkalien löst sie sich mit rothgelber Farbe auf.

Von den Salzen der α -Phenylenpyridinketondicarbonsäure wurde das Silbersalz $C_{14}H_5NO_5Ag_2$ analysirt. Dasselbe wird aus der Lösung des Ammoniumsalzes durch Silbernitrat als voluminöser, gelblicher Niederschlag gefällt.

	Berechnet	Gefunden
Ag	44.72	44.44 pCt.

Auch durch die Salzlösungen der anderen schweren Metalle werden schwer lösliche Niederschläge erzeugt.

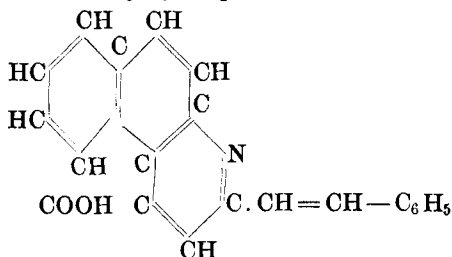
α -Phenylenpyridinketon,



Durch Destillation wird die Säure in Kohlensäure und α -Phenylenpyridinketon zerlegt, welches beim Erkalten sofort erstarrt. Es wird, um es von kleinen Mengen unveränderter Säure zu trennen, in heisser verdünnter Salzsäure gelöst und aus dieser Lösung durch Natronlauge in feinen Nadeln gefällt. Die Base krystallisirt aus Aether oder einem Gemisch von Alkohol und Aether in feinen, bei 141^o schmelzenden Nadeln. Die geringe Menge Substanz reichte zu einer Analyse nicht aus, genügte indess, um die Base zu identificiren. Das Pikrat scheidet sich aus ätherischer Lösung in rothgelben Nadeln aus, die bei 197^o schmelzen.

Dieselben Eigenschaften besitzt das von Skraup und Cobenzl¹⁾ beschriebene α -Phenylenpyridinketon.

¹⁾ Skraup und Cobenzl, Monatshefte für Chemie 4, 436; diese Berichte XVI, 2309.

II. β -Naphtylamin, Zimtaldehyd und Brenztraubensäure. α -Cinnamenyl- β -naphtocinchoninsäure,

Die α -Cinnamenyl- β -naphtocinchoninsäure wird aus β -Naphtylamin, Zimtaldehyd und Brenztraubensäure wie die Säure aus α -Naphtylamin dargestellt, entweder in ätherischer Lösung in der Kälte oder in erwärmter alkoholischer Lösung. Sie wird, nachdem sie mit Aether ausgewaschen ist, durch Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von etwas concentrirter Salzsäure gereinigt. Auch durch Umkrystallisiren ihres Natriumsalzes kann sie in den Zustand der Reinheit übergeführt werden. Aus 44 g Brenztraubensäure wurden in ätherischer Lösung 47 g, in alkoholischer 55 g der reinen Säure gewonnen.

Die α -Cinnamenyl- β -naphtocinchoninsäure krystallisirt in citronengelben, glänzenden Nadeln, die bei 305° schmelzen. Sie ist unlöslich in Wasser, Aether, kaltem Alkohol, Chloroform, Benzol und Petroleumäther, schwer löslich in Aceton, Eisessig, sowie in heissem Alkohol, aus dem sie sich beim Erkalten undeutlich krystallinisch ausscheidet, während sie bei Zusatz von Salzsäure gut krystallisirt.

Nach der Analyse besitzt die Säure die Formel: $C_{22}H_{15}NO_2$.

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	
C	81.23	80.89	—	pCt.
H	4.62	4.85	—	»
N	4.31	—	4.35	»

Die Alkalisalze der Säure sind in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich. Das Kaliumsalz bildet feine, weisse, seidenglänzende Nadeln. Das etwas schwerer lösliche Natriumsalz krystallisirt in büschelförmig angeordneten, weissen Nadeln. Auch das Ammoniumsalz bildet weisse Nadeln.

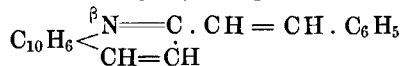
Die Salze der alkalischen Erden werden aus dem Ammoniumsalz durch Fällung erhalten; sie sind citronengelbe, krystallinische Niederschläge, in heissem Wasser löslich. Das Strontiumsalz und Magnesiumsalz krystallisiren besonders gut in feinen, gelben Nadeln.

Das Silbersalz, $C_{22}H_{14}NO_2 Ag$, ist ein weisser, flockiger Niederschlag.

	Berechnet	Gefunden
Ag	25.00	24.81 pCt.

Das Zinksalz, Bleisalz, Quecksilberoxydul- und Oxydsalz sind gelbe unlösliche Niederschläge, das Kupfersalz bildet gelbgrüne Flocken.

α -Cinnameryl- β -naphtochinolin.



Die α -Cinnameryl- β -naphtocinchoninsäure spaltet sich beim Erhitzen für sich, noch glatter beim Erhitzen mit der dreifachen Menge Natronkalk in Kohlensäure und α -Cinnameryl- β -naphtochinolin.

Letzteres destillirt über 360° als rothbraunes Oel, welches bald krystallinisch erstarrt. Es krystallisirt aus einem Gemisch von Aether und Alkohol in weissen, seideglänzenden Nadeln, oder auch in perlmutterglänzenden Blättchen, die bei 175° schmelzen. Die Base ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aceton, leicht löslich in Eisessig. In Mineralsäuren ist sie schwer löslich.

Die Analysen stimmen zur Formel: $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{N}$.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	89.68	89.80	— pCt.
H	5.34	5.43	— »
N	4.98	—	5.18 »

Das Platindoppelsalz, $(\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}, \text{HCl})_2\text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, wird durch Zusatz von alkoholischem Platinchlorid zu der Lösung der Base in Salzsäure-haltigem Alkohol in orangegelben Blättchen erhalten. Es verliert bei 110° 2 Mol. Wasser.

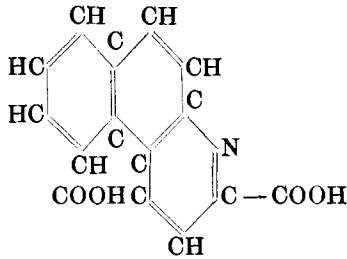
	Berechnet	Gefunden
2 H ₂ O	3.56	3.69 pCt.
Pt	19.54	19.60 »

Das Dichromat, $(\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{N})_2\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, wird aus der essigsauren Lösung der Base durch eine Lösung von Chromsäure oder Kaliumdichromat als gelber Niederschlag gefällt und krystallisirt aus Eisessig in gelben, kreuzförmig gruppirten Nadeln. Bei längerem Kochen seiner Lösung findet Oxydation statt.

	Berechnet	Gefunden
Cr	13.44	13.70 pCt.

Das Pikrat, $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{N}, \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$, ist in Aether schwer löslich, krystallisirt aus Alkohol oder Benzol in goldgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 254° .

	Berechnet	Gefunden
N	10.98	11.13 pCt.

β -Naphtochinolin- α - γ -dicarbonsäure.

Die Oxydation der α -Cinnamenyl- β -naphtocinchoninsäure durch Kaliumpermanganat in der Kälte wird ebenso ausgeführt, wie es für die isomere Säure bereits beschrieben wurde. Aus 20 g der Säure wurden 12 g der β -Naphtochinolin- α - γ -dicarbonsäure erhalten.

Die β -Naphtochinolin- α - γ -dicarbonsäure krystallisirt aus Alkohol in sehr feinen, hellgelben Nadeln, welche bei 288° schmelzen. Sie ist schwer löslich in Aether, kaltem Alkohol, Benzol, Petroläther, Chloroform, löslich in Eisessig und heissem Alkohol. In Alkalien und Alkalicarbonaten löst sie sich leicht, in verdünnten Mineralsäuren ist sie in der Wärme, in concentrirten bei gewöhnlicher Temperatur löslich.

Die Analyse der Säure ergab folgende Werthe:

	Ber. für $C_{15}H_9NO_4$	Gefunden		
		I.	II.	
C	67.42	67.37	—	pCt.
H	3.37	3.58	—	»
N	5.24	—	5.22	»

Von den Salzen wurden das Baryumsalz und das Silbersalz analysirt.

Das Baryumsalz, $C_{15}H_7NO_4Ba + H_2O$, entsteht als weisser, flockiger Niederschlag durch Fällung der Lösung des Ammoniaksalzes durch Chlorbaryum; es verliert bei 110° 1 Molekül Wasser.

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	
H_2O	4.29	4.58	—	pCt.
Ba	32.62	—	32.20	»

Das Silbersalz, $C_{15}H_7NO_7Ag_2$, ist ein weisses, schwer lösliches Pulver.

	Berechnet	Gefunden
Ag	44.91	45.60 pCt.

 β -Naphtochinolin.

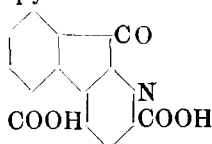
Die Spaltung der β -Naphtochinolin- α - γ -dicarbonsäure in Kohlensäure und β -Naphtochinolin erfolgt leicht durch Destillation der freien Säure. Die Base geht weit über 300° als gelbrothes Oel über,

welches beim Erkalten erstarrt. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt sie in weissen Blättchen, welche bei 90° schmelzen. Die Base zeigt alle diejenigen Eigenschaften, welche von Skraup und Cobenzl¹⁾ für das β -Naphtochinolin angegeben werden. Der Schmelzpunkt des Pikrats wurde in Uebereinstimmung damit bei 251° beobachtet. Durch die Analyse des Platinsalzes wurde die Identität noch bestätigt.

Das Platinsalz $(C_{13}H_9N, HCl)_2PtCl_4 + H_2O$ wird aus der salzsauren Lösung der Base durch Platinchlorid in hellgelben Nadeln gefällt.

	Berechnet	Gefunden
Pt	24.76	24.51 pCt.

β -Phenylen-pyridinketondicarbonensäure.



Die Oxydation der α -Cinnamenyl- β -naphtochinoninsäure durch Kaliumpermanganat in der Wärme geht in derselben Richtung vor sich, wie diejenige der isomeren Säure aus α -Naphthylamin, indem die in erster Linie gebildete β -Naphtochinolindicarbonensäure zur β -Phenylen-pyridinketondicarbonensäure weiter oxydirt wird.

Die Oxydation wurde genau unter denselben Versuchsbedingungen ausgeführt, wie diejenige der isomeren Säure.

Aus 20 g α -Cinnamenyl- β -naphtochinoninsäure wurden 6 g der Ketonsäure erhalten. Die Säure wird aus der vom Mangansuperoxyd getrennten alkalischen Lösung durch Salzsäure als schwefelgelber, krystallinischer Niederschlag abgeschieden.

Die β -Phenylenpyridinketondicarbonensäure krystallisirt aus heissem Wasser oder heissem Alkohol in citronengelben Nadeln, welche bei 284° schmelzen. Sie ist in der Kälte schwer löslich in Wasser und Alkohol, ebenso in Aether, Benzol, Chloroform, Petroleumäther. In Aceton, Amylalkohol und Eisessig ist sie leicht löslich. Die Säure ist sehr hygroskopisch, es gaben daher anfangs die Analysen einen zu niedrigen Kohlenstoffgehalt. Erst bei 140° gelingt es, das Wasser vollständig zu entfernen. Die bei dieser Temperatur getrocknete Säure gab die der Formel $C_{14}H_7NO_5$ entsprechenden Werthe.

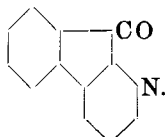
¹⁾ Skraup und Cobenzl, Monatshefte f. Chemie 4, 436; diese Berichte XVI, 2306; vergl. Seitz, diese Berichte XXII, 263.

Ber. für $C_{14}H_7NO_5$		Gefunden	
C	62.45	62.29	— pCt.
H	2.60	2.67	— »

Das Silbersalz, $C_{14}H_5NO_5Ag_2$, wird aus der Lösung des Ammoniumsalzes durch Silbernitrat als weisser, in Wasser fast unlöslicher Niederschlag gefällt.

	Berechnet	Gefunden
Ag	44.72	44.46 pCt.

β -Phenylenpyridinketon,



Erhitzt man die β -Phenylenpyridinketondicarbonsäure über ihren Schmelzpunkt, so destillirt unter Kohlensäureentwicklung über 300° ein gelbbraunes Oel, welches beim Erkalten erstarrt. Dasselbe ist eine Base, sie löst sich in verdünnter Salzsäure und wird aus dieser Lösung durch Alkalien in farblosen Nadeln wieder ausgeschieden. Der Analyse des Platinsalzes zufolge ist die Substanz das β -Phenylenpyridinketon. Dasselbe krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen Nadeln, welche bei $128-129^{\circ}$ schmelzen. In kaltem Wasser ist es schwer, in heissem leicht löslich. Alkohol löst die Base leicht auf.

Das Platinsalz, $(C_{12}H_7NO, HCl)_2, PtCl_4 + 2H_2O$, wird aus der concentrirten Lösung des Chlorhydrats durch Platinchlorid in schönen, orangegelben Nadeln abgeschieden. Das lufttrockene Salz verliert bei 110° 2 Mol. Wasser.

	Berechnet	Gefunden
$2H_2O$	4.45	4.35 pCt.
Pt	24.08	24.05 »