

bewiesen ist. Der Leser kann nicht ersehen, daß das benutzte Verfahren durch R. Kuhn und F. Weygand²²⁾ ²³⁾ ²⁴⁾ bereits bekannt war, und daß diese die Absicht, mit Hilfe dieses Verfahrens gerade Flavine, die in 9-Stellung hydroxyl-haltige Seitenketten tragen, zu synthetisieren, sehr klar zum Ausdruck gebracht hatten. Der Versuch, sich ein neues synthetisches Verfahren auf diese Weise zu eigen zu machen, ist ungewöhnlich.

9) Am 6. November dieses Jahres erschien eine Abhandlung von R. Kuhn und F. Weygand²⁶⁾, worin über die gelungene Synthese von Farbstoffen der Lacto-flavin-Gruppe $C_{17}H_{20}N_4O_6$ berichtet wurde. Es handelt sich um synthetische *iso*-Alloxazine, die in 9-Stellung zucker-ähnliche Seitenketten tragen. Am 1. Dezember ist nun eine am 27. Oktober eingesandte Mitteilung von P. Karrer²⁷⁾ herausgekommen, die einen anderen Gegenstand behandelt, aber folgende undatierte „Anmerkung bei der Korrektur“ enthält: „Neuerdings ist es gelungen, *iso*-Alloxazin-Farbstoffe herzustellen, die am Stickstoffatom in 9-Stellung Reste von Zucker-alkoholen enthalten.“ Es bleibt abzuwarten, welche Prioritäts-Ansprüche sich an diesen Satz knüpfen werden.

38. Otto Mumm und Christian Bruhn: Über die Einwirkung von Jodcyan auf Chinoline.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Kiel.]

(Eingegangen am 13. Dezember 1934.)

Wenn Bromcyan und Blausäure gleichzeitig bei gewöhnlicher Temperatur in ätherischer Lösung auf Chinolin einwirken, entsteht das sog. Chinolindicyanid, $C_9H_7N(CN)_2$, an dem eine interessante Isomerie-Erscheinung beobachtet wurde¹⁾. Ebenso wie Bromcyan wirkt auch Chlorcyan.

Wenn nun in der vorliegenden Arbeit die Einwirkung von Jodcyan auf Chinolin studiert wurde, so geschah dies, weil man weiß, daß Jodcyan trotz seiner ganz analogen Formel vielfach in seinen Reaktionen von den anderen beiden Halogen-cyanen vollkommen abweicht. So haben Grignard und Bellet²⁾ gezeigt, daß bei der Umsetzung von Organo-magnesiumhalogeniden mit Jodcyan ausschließlich das Jodderivat des organischen Radikals entsteht, wohingegen bei der gleichen Behandlung von Bromcyan in der Hauptsache das betreffende Nitril erhalten wird.

Tatsächlich zeigte auch in unserem Falle das Jodcyan ein ganz abweichendes Verhalten. So blieb es ohne Einfluß auf den Verlauf der Reaktion, ob man das Jodcyan in Gegenwart von Blausäure oder ohne dieselbe zur Einwirkung kommen ließ, und die Reaktionsprodukte waren ganz anderer Art, als die mit Bromcyan erhaltenen.

Nach den Vorstellungen, die man sich von dem Verlauf der Umsetzungen mit Bromcyan gemacht hatte, waren die hier mit größter Leichtigkeit isolierbaren additionellen Verbindungen von Jodcyan an Chinoline entweder als den Jodmethylenen entsprechend gebaut aufzufassen, oder es lag in ihnen infolge Wanderung des Cyans oder des Jods in den Kern bereits ein Pseudosalz vor.

²⁶⁾ B. **67**, 1939 [1934].

²⁷⁾ P. Karrer u. K. Schöpp, *Helv. chim. Acta* **17**, 1557 [1934].

¹⁾ Mumm u. Ludwig, *A.* **514**, 34 [1934].

²⁾ *Compt. rend. Acad. Sciences* **158**, 457; *C.* **1914**, I 1259.

In letzterem Falle war nach den Erfahrungen mit den entsprechenden Bromcyan-Verbindungen eine außerordentlich leichte Austauschbarkeit des Jods sowohl gegen Hydroxyl als auch gegen Cyan zu erwarten. Unsere Verbindungen sind aber gegen Wasser und auch gegen Kaliumcyanid oder Blausäure vollkommen beständig.

Noch eine andere Tatsache sprach gegen die Auffassung unserer additionellen Verbindungen als Pseudosalze. Beim Studium der Einwirkung von Bromcyan und Blausäure auf Chinoline hatte sich gezeigt, daß die Umsetzung bei allen α - und *o*-substituierten Chinolinen — offenbar infolge sterischer Hinderung — ausblieb. Entsprach die Konstitution der Jodcyan-Verbindungen den dort erhaltenen Stoffen, so war mit einem ähnlichen unterschiedlichen Verhalten der verschiedenen homologen Chinoline zu rechnen. In Wirklichkeit reagierten sie aber alle, auch wenn sie α - oder *o*-substituiert waren, mit gleicher Leichtigkeit.

Aber auch ein wie die Jodmethylate gebautes echtes Salz kann in den Jodcyan-Verbindungen nicht vorliegen, denn dann müßte entweder das Cyan oder das Jod ionogen gebunden sein. Silbernitrat erzeugt jedoch in ihren verdünnt-salpetersauren Lösungen keinen Niederschlag, und es läßt sich nach längerem Schütteln ihrer wäßrigen Suspension mit Bariumcarbonat oder mit einer gesättigten Lösung von Natriumhydrocarbonat im Filtrat auch kein Jod- oder Cyan-Ion nachweisen. Auch schon die Unlöslichkeit der Jodcyan-Verbindungen in Wasser und ihre leichte Auflösbarkeit in verd. Säuren sprach gegen diese Auffassung.

Zur Aufklärung der Konstitution der Chinolin-Jodcyane hat der Umstand wesentlich beigetragen, daß trotz ihrer sonst verhältnismäßig großen Beständigkeit das Chinolin aus dem Molekül durch geeignete Mittel leicht herausgenommen werden kann. Das gelingt mit allen Verbindungen, welche schwer lösliche Niederschläge mit Chinolinen bilden, z. B. mit Pikrinsäure, Perchlorsäure, Weinsäure oder Mercuricyanid, und es ist gleichgültig, ob diese Stoffe in alkoholischer oder in ätherischer Lösung zur Einwirkung kommen. Dieses Verhalten legte es nahe, an einen Aufbau des Moleküls ähnlich einer komplexen Metall-Ammoniak-Verbindung zu denken. Diese Vermutung fand eine weitere Stütze in dem Verhalten der Jodcyan-Verbindungen gegen konz. Halogenwasserstoffsäuren in der Kälte.

Mit Chlorwasserstoff erhielt man die schon lange bekannte Verbindung C_9H_7N, JCl, HCl vom Schmp. 118° ³⁾, mit Bromwasserstoff die entsprechende Bromverbindung C_9H_7N, JBr, HBr vom Schmp. 109° ⁴⁾ und mit Jodwasserstoffsäure das analog gebaute Perjodid $C_9H_7NJ_2, HJ$ vom Schmp. 67° ⁵⁾.

Während die beiden letzten Stoffe nur durch Misch-Schmelzpunkte mit Vergleichs-Präparaten identifiziert wurden, wurde der Reaktionsverlauf bei der Einwirkung von konz. Salzsäure auf Chinolin-Jodcyan genauer untersucht. Es erwies sich dabei als ohne Einfluß, ob man in der Kälte auf das trockne Ausgangsmaterial konz. wäßrige oder alkoholische Salzsäure oder auf eine benzolische Lösung gasförmigen Chlorwasserstoff einwirken ließ. In allen Fällen erhielt man schöne Krystalle eines gelben

³⁾ Dittmar, B. 18, 1613 [1885].

⁴⁾ Trowbridge, Amer. chem. Journ. 21, 66ff. [1899].

⁵⁾ Dafert, Monatsh. Chem. 4, 509 [1883].

Salzes, das nach dem Umlösen bei 118° schmolz und nach den Analysen und allen sonstigen Eigenschaften mit dem oben bereits angeführten, früher aus Chinolin und Chlorjod in salzsaurer Lösung erhaltenen Stoff identisch war.

Beim Umkrystallisieren dieses Salzes aus Essigester wurde die den früheren Bearbeitern dieser Körperklasse entgangene Beobachtung gemacht, daß dabei ein Teil in eine neue, in Essigester unlösliche Verbindung überging. Dieselbe Umwandlung trat quantitativ ein, wenn man das Salz vom Schmp. 118° im Paraffinbade auf etwas über 100° erhitzte. Die neue Verbindung unterscheidet sich, außer durch ihre Unlöslichkeit in Essigester, auch durch ihren Schmelzpunkt, der bei 123° liegt, und durch ihre Krystallform von dem Ausgangsmaterial. Während letzteres in langen, glänzenden Nadeln krystallisiert, bildet jenes gelbe, rhombische Prismen. Die Analysen zeigten, daß ein bimolekularer Stoff vorliegt, entstanden durch Zusammentritt eines Moleküls der Ausgangssubstanz mit einem Molekül Chinolin-Hydrochlorid, C_9H_7N , JCl, $HCl + C_9H_7N$, HCl. Beim Umkrystallisieren aus verd. Salzsäure bildet sich das Ausgangsmaterial zurück. Krystallisiert man dagegen aus wäßrigem Alkohol, so erhält man Chlorjod-Chinolin, C_9H_7N , JCl vom Schmp. 157°⁶⁾.

Dieses letztere Produkt bildet sich in einfacherer Weise auch aus dem gelben Salz vom Schmp. 118° direkt, nämlich wenn man es mit einer wäßrigen Suspension von Bariumcarbonat oder einer kalt gesättigten Lösung von Natriumbicarbonat oder auch nur mit viel kaltem Wasser längere Zeit schüttelt.

Beide Stoffe spalten, ebenso wie die additionellen Jodcyan-Verbindungen, mit alkoholischer Pikrinsäure-Lösung Chinolin aus dem Molekül heraus unter Abscheidung des schwer löslichen Chinolin-Pikrats.

Versetzt man die wäßrige Lösung des Salzes vom Schmp. 118° in der Kälte mit Ammoniak, so entsteht ein dunkelbrauner bis schwarzer Niederschlag, der nach dem Reinigen bei 90—91° schmilzt, die Bruttoformel $C_9H_7NJ.NH_2$ besitzt und sich mit einem schon von Dittmar⁷⁾ erhaltenen Produkt als identisch erwies.

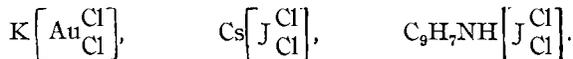
Die Jodcyan-Additionsprodukte von *p*-Toluchinolin, *o*-Toluchinolin, Chinaldin, α -Naphthochinolin und β -Naphthochinolin, die unter den gleichen Bedingungen wie die entsprechenden Chinolin-Verbindungen leicht erhalten wurden, verhielten sich Säuren gegenüber ebenso.

Will man nun versuchen, aus diesem Verhalten der Chinolin-Jodcyane Rückschlüsse auf ihre Konstitution zu ziehen, so geht man dabei am besten von den mit Chlorwasserstoff aus ihnen entstehenden Umwandlungsprodukten aus, deren Aufbau bekannt ist. Diese Stoffe sind nämlich ihren ganzen Eigenschaften nach ohne jeden Zweifel von der gleichen Konstitution, wie die Verbindungen von Jodmonochlorid mit den Alkalihalogeniden, die man ihrerseits allgemein mit den Salzen der komplexen Di-halogeno-säuren einwertiger Metalle in Parallele setzt⁸⁾. Es entsprechen sich also z. B. Kalium-dichloroaurat und die Verbindung aus Caesiumchlorid mit Jodmonochlorid, die demnach als Caesium-dichlorojodat zu bezeichnen ist, während in der analogen,

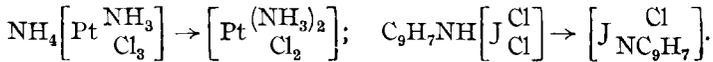
⁶⁾ Pictet u. Krafft, Bull. Soc. chim. France [3] 7, 73; Kohn u. Klein, Monatsh. Chem. 33, 967 [1912]. ⁷⁾ B. 18, 1614 [1885].

⁸⁾ vergl. z. B. Weinland, Einführ. in d. Chemie d. Komplexverbind., 2. Aufl., S. 279 [1924]; Werner-Pfeiffer, Neuere Anschauungen [1923], S. 101.

aus Chinolin-Jodcyan mit Chlorwasserstoff entstehenden Verbindung des Chinolinium-dichloro-jodaat vorliegt:



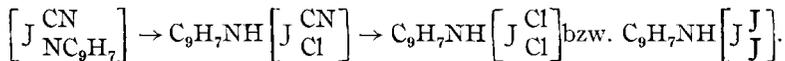
Die unter dem Einfluß von Bariumcarbonat oder von Natriumbicarbonat eintretende Abspaltung von Chlorwasserstoff hat in der Umwandlung von z. B. Ammonium-trichloro-monammin-platoat in Dichloro-diammin-platin ihr vollkommenes Analogon:



In beiden Fällen wird im Komplexeil ein Chlor-Ion durch das Molekül einer Stickstoffbase (Ammoniak bzw. Chinolin) ersetzt, was natürlich zur Folge hat, daß das Komplex-Ion eine negative Ladung verliert und in eine in sich gesättigte Verbindung übergeht.

Schreiben wir in der soeben für das Additionsprodukt von Jodmonochlorid an Chinolin abgeleiteten Formel noch statt des Chloratoms Cyan, so haben wir den Aufbau unseres Chinolin-Jodcyans, das also als Chinolinium-chloro-cyano-jodaat aufzufassen ist.

Dieses Formelbild vermag nun in der Tat, alle Umsetzungen unserer Jodcyanide auf das beste zu erklären. Bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff wird, ähnlich wie wir es von den komplexen Metallammoniak-Verbindungen her wissen, im Komplex das Chinolin-Molekül durch ein Chlor-Ion ausgetauscht, wodurch die elektrisch neutrale Komplexverbindung zum einwertigen Ion wird, das mit dem in der Lösung vorhandenen Chinolinium-Ion ein Salz bildet. Gleichzeitig tritt an die Stelle des Cyan-Ions im Komplex ein Chlor-Ion. Genau so dürften die Umsetzungen mit Bromwasserstoff und mit Jodwasserstoff verlaufen, indem die entsprechenden Di-bromo- bzw. Di-jodo-Verbindungen entstehen:



Da die zuletzt genannten Stoffe nichts anderes sind, als die gewöhnlich als „Polyjodide“ bezeichneten Verbindungen vom Typus des KJ_3 , bringen die hier aufgedeckten Zusammenhänge auch in deren Aufbau, der noch umstritten ist⁹⁾, einiges Licht.

Was das mit Ammoniak erhaltene Produkt betrifft, so ist es als eine dem Jodcyan-Produkt analog gebaute Verbindung aus Jodamin und Chinolin, die also an Stelle der Cyan-Gruppe eine NH_2 -Gruppe enthält, anzusprechen.

Die oben erwähnten bimolekularen Verbindungen schließlich, die aus den durch Salzsäure entstehenden Umwandlungsprodukten der Jodcyanide erhalten wurden und die entsprechend ihrer Zusammensetzung als einfache Doppelsalze aus dem Chlorhydrat des betreffenden Chinolins mit dem zugehörigen Di-chloro-jodaat gedeutet werden könnten, wird man besser als reine Komplexsalze ansehen. Dann wäre z. B. die Chinolin-Verbindung als Chinolinium-tri-chloro-jodaat, $(\text{C}_9\text{H}_7\text{NH})_2[\text{JCl}_3]$, zu bezeichnen, und die Neigung zur Bildung derartiger Stoffe, die ziemlich groß zu sein scheint, hätte

⁹⁾ vergl. z. B. Ephraim, Lehrb., 5. Aufl., S. 209 [1934].

ihre Ursache in dem Streben des Jods, seine Koordinationszahl von 2 auf 3 zu erhöhen.

Das Studium der Einwirkung von Jodcyan auf Chinoline war hauptsächlich in der Hoffnung unternommen worden, dadurch zur Aufklärung der eigentümlichen Isomerie-Erscheinung bei den Chinolin-Dicyaniden beizutragen. In der Tat schien es denn auch zuerst so, als ob sich deren Deutung als Stereoisomerie des 3-wertigen Stickstoffatoms erübrigte, indem den primären Isomeren eine ähnliche Komplexformel wie den Jodcyan-Chinolin zukäme. Aber das vollkommen abweichende Verhalten der Verbindungen mit Jodcyan von denen mit Bromcyan mußte uns doch bald wieder von dieser Auffassung abbringen. Abgesehen von der ganz verschiedenen Beständigkeit beider Verbindungen wird das Brom in den zuletzt genannten Stoffen spielend gegen Hydroxyl oder Cyan ausgetauscht, während dies mit dem Jod in der anderen Körper-Reihe auf keine Weise möglich ist. Andererseits tauschen die Jodcyan-Verbindungen das Cyan, wie wir sahen, sehr leicht gegen Chlor, Brom oder Jod aus, wohingegen eine ähnliche Umwandlung der den Bromcyan-Verbindungen entsprechenden primären Dicyanide nicht gelingt.

Schließlich zeigt sich auch noch ein ganz wesentlicher Unterschied, wenn man versucht, eine Umlagerung, wie sie bei den Verbindungen mit Bromcyan so besonders leicht eintritt, auch bei den entsprechenden Stoffen mit Jodcyan zu erzwingen. Für diese Versuche wurde aus praktischen Gründen das β -Naphthochinolin-Jodcyan herangezogen. Beim langsamen Erhitzen der trocknen Substanz setzt ungefähr 15^o über dem Schmelzpunkt (bei etwa 130^o) plötzlich nach allmählicher Dunkelfärbung eine sehr heftige Reaktion ein, die nach wenigen Minuten beendet ist. Es bildet sich dabei eine sehr jod-reiche, bimolekulare Verbindung, von der uns in diesem Zusammenhange nur interessiert, daß sie beim Abbau (Kochen mit Natronlauge und Behandeln des dabei entstandenen Zwischenproduktes mit 50-proz. Essigsäure) die schon bekannte β -Naphthochinolin- α -carbonsäure¹⁰⁾ vom Schmp. 188—190^o liefert.

Dieser Reaktionsverlauf zeigt deutlich, daß die Cyangruppe in den Kern gewandert ist, auch wieder in völligem Gegensatz zu den entsprechenden Verbindungen mit Bromcyan, bei denen gerade das Halogenatom in den Ring geht.

Beschreibung der Versuche.

Additionsprodukte von Jodcyan an Chinoline.

Das Jodcyan kam auf alle untersuchten Chinoline unter den gleichen Bedingungen zur Einwirkung, wie sie für Chinolin selbst als Beispiel angegeben werden sollen.

Zu einer ätherischen Lösung von 12.9 g Chinolin (1 Mol) wurde soviel einer ebenfalls ätherischen Lösung von Jodcyan bekannten Gehaltes hinzugegeben, wie 15.3 g Jodcyan (1 Mol) entspricht. Die Reaktion tritt sofort unter Wärme-Entwicklung ein, und innerhalb weniger Minuten fällt eine reichliche Menge der additionellen Verbindung in Gestalt rein weißer Krystalle aus. Die Ausbeute ist fast quantitativ, und es bleibt ohne Einfluß, ob das Jodcyan in Gegenwart von Blausäure oder auch in Gegenwart eines Über-

¹⁰⁾ Seitz, B. 22, 261 [1889].

schusses an Chinolin zur Einwirkung kommt. Der Schmelzpunkt liegt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol, wobei der Stoff in langen, weißen Nadeln erhalten wird, bei 104°. Außerdem ist er löslich in Essigester, Aceton, Eisessig, Benzol und verd. Säuren, schwerer in Petroläther, Ligroin und Äther, sowie unlöslich in Wasser und verd. Laugen.

0.0908 g Sbst.: 0.1428 g CO₂, 0.0278 g H₂O. — 0.1064 g Sbst.: 8.9 ccm N (22°, 769 mm). — 0.0816 g Sbst.: 0.0676 g AgJ (Carius).

C₉H₇N₂JCN. Ber. C 42.6, H 2.5, N 9.9, J 45.0.

Gef. „ 42.8, „ 3.4, „ 9.6, „ 44.8¹¹⁾.

p-Toluchinolin-Jodcyan bildet nach dem Umkrystallisieren aus Essigester feine, weiße Nadelchen vom Schmp. 107—108°.

0.0732 g Sbst.: 0.1203 g CO₂, 0.0248 g H₂O, 0.0312 g Jod (Dennstedt).

C₁₀H₉N₂JCN. Ber. C 44.6, H 3.0, J 42.9.

Gef. „ 44.8, „ 3.8, „ 42.6.

o-Toluchinolin-Jodcyan schmilzt, aus Essigester krystallisiert, bei 55—56°.

0.0902 g Sbst.: 0.1535 g CO₂, 0.0358 g H₂O, 0.0370 g Jod (Dennstedt).

C₁₀H₉N₂JCN. Ber. C 44.6, H 3.0, J 42.9.

Gef. „ 46.4, „ 4.4, „ 41.0.

Chinaldin-Jodcyan: Schmp. 98° (aus Essigester).

0.1004 g Sbst.: 0.1649 g CO₂, 0.0352 g H₂O. — 0.1044 g Sbst.: 0.0821 g AgJ (Carius).

C₁₀H₉N₂JCN. Ber. C 44.6, H 3.0, J 42.9.

Gef. „ 44.8, „ 3.9, „ 42.5.

β -Naphthochinolin-Jodcyan: Schmp. 116—117° (aus Essigester).

0.0934 g Sbst.: 0.1730 g CO₂, 0.0245 g H₂O, 0.0353 g Jod (Dennstedt).

C₁₃H₉N₂JCN. Ber. C 50.6, H 2.7, J 38.2.

Gef. „ 50.5, „ 2.9, „ 37.9.

Umwandlung der Chinolin-Jodcyane durch Chlorwasserstoff.

Das betreffende Chinolin-Jodcyan wurde mit soviel kalter konz. Salzsäure übergossen, wie gerade zum Auflösen der angewandten Substanz-Menge erforderlich war. Aus der so erhaltenen, klaren, gelbbraunen Lösung schieden sich schon nach wenigen Minuten lange, gelbe, glänzende Nadeln ab. Nach teilweisem Einengen der Mutterlauge trat nach dem Abkühlen weitere Abscheidung ein, so daß die Gesamt-ausbeute im allgemeinen ungefähr 80% betrug. Die Reaktionsprodukte lösten sich in Alkohol, Aceton, Essigester und verd. Salzsäure, waren aber unlöslich in Hexan und Benzol.

Chinolinium-di-chloro-jodaat: Schmp. 118—120° (aus Essigester).

0.0757 g Sbst.: 0.0922 g CO₂, 0.0224 g H₂O. — 0.0942 g Sbst.: 3.8 ccm N (23°, 758 mm). — 0.1174 g Sbst.: 0.1850 g Halogensilber (Carius).

C₉H₇NHJCl₂. Ber. C 32.9, H 2.4, N 4.2, Halogen 60.3.

Gef. „ 33.2, „ 3.3, „ 4.5, „ 59.6.

o-Toluchinolinium-di-chloro-jodaat: Schmp. 146—148° (aus Alkohol).

0.0650 g Sbst.: 0.0854 g CO₂, 0.0220 g H₂O, 0.0366 g Halogen (Dennstedt).

C₁₀H₉NHJCl₂. Ber. C 35.1, H 2.9, Halogen 57.6.

Gef. „ 35.8, „ 3.8, „ 56.3.

¹¹⁾ Der auffallend hohe Halogen-Gehalt, bei niedrigem Wasserstoff-Gehalt, macht den unvermeidlichen Fehler in den Wasserstoff-Werten bei dieser und den folgenden Analysen verhältnismäßig groß.

Chinaldinium-di-chloro-jodaat: Schmp. 112—113⁰ (aus Essigester).

0.0938 g Sbst.: 0.1217 g CO₂, 0.0290 g H₂O, 0.0542 g Halogen (Dennstedt).

C₁₀H₉NHJCl₂. Ber. C 35.1, H 2.9, Halogen 58.1.

Gef. „ 35.4, „ 3.5, „ 57.9.

Die soeben beschriebenen Di-chloro-jodaate wandeln sich beim Erhitzen im Paraffinbade auf etwa 100⁰ in neue Stoffe um, die im Gegensatz zu den Ausgangs-Materialien in Essigester unlöslich sind und als Chinolinium-tri-chloro-jodaate aufgefaßt werden können. Durch Umkrystallisieren aus verd. Salzsäure bilden sich die ursprünglichen Verbindungen zurück.

Chinolinium-tri-chloro-jodaat: Schmp. 123⁰ (aus einem Gemisch von 1 Tl. Alkohol mit 4 Tln. Essigester krystallisiert, wobei es in rhombischen Prismen ausfällt).

0.0836 g Sbst.: 0.1350 g CO₂, 0.0277 g H₂O, 0.0400 g Halogen (Dennstedt). —

4.859 mg Sbst.: 7.740 mg CO₂, 1.37 mg H₂O. — 0.1698 g Sbst.: 8.5 ccm N (20⁰, 772 mm).

— 0.1066 g Sbst.: 0.1442 g Halogensilber (Carius).

(C₉H₇NH)₂JCl₃. Ber. C 43.8, H 3.2, N 5.7, Halogen 47.3.

Gef. „ 44.0, 43.5, „ 3.7, 3.2, „ 5.8, „ 47.8, 47.5.

Quantitative Bestimmung von Chlor neben Jod nach Gooch: 0.1232 g Sbst.: 0.1073 g AgCl.

(C₉H₇NH)₂JCl₃. Ber. Cl 21.6. Gef. Cl 21.5.

Chinaldinium-tri-chloro-jodaat: Schmp. 148—149⁰.

0.0694 g Sbst.: 0.1168 g CO₂, 0.0273 g H₂O. — 0.0790 g Sbst.: 0.1338 g CO₂, 0.0300 g

H₂O. — 0.1060 g Sbst.: 4.6 ccm N (19⁰, 758 mm). — 0.0946 g Sbst.: 0.1206 g Halogensilber (Carius).

(C₁₀H₉NH)₂JCl₃. Ber. C 46.0, H 3.9, N 5.3, Halogen 44.8.

Gef. „ 45.9, 46.2, „ 4.4, 4.3, „ 5.1, „ 44.7.

α-Naphthochinolinium-tri-chloro-jodaat: Schmp. 194—195⁰ (aus Alkohol). Dieser Stoff entstand bei der Behandlung der entsprechenden Jodcyan-Verbindung mit konz. Salzsäure, ohne daß — wie sonst — erst die monomolekulare Verbindung erhalten wurde, direkt.

0.0892 g Sbst.: 0.1672 g CO₂, 0.0314 g H₂O. — 0.0930 g Sbst.: 0.1040 g Halogensilber (Carius).

(C₁₃H₉NH)₂JCl₃. Ber. C 51.6, H 3.4, Halogen 39.3.

Gef. „ 51.1, „ 3.9, „ 39.2.

Eine Bestimmung von Chlor neben Jod nach Gooch ergab: 0.1294 g Sbst.: 0.0924 g AgCl.

(C₁₃H₉NH)₂JCl₃. Ber. Cl 17.9, J 21.4.

Gef. „ 17.7, „ 21.6.

Beim Umkrystallisieren aus wäßrigem Alkohol bildet sich das monomolekulare α-Naphthochinolinium-di-chloro-jodaat vom Schmp. 166⁰.

0.0774 g Sbst.: 0.1154 g CO₂, 0.0250 g H₂O, 0.0386 g Halogen. — 12.470 mg Sbst.: 16.820 mg Halogensilber.

C₁₃H₉NHJCl₂. Ber. C 41.2, H 2.9, Halogen 52.4.

Gef. „ 40.7, „ 3.6, „ 49.9, 51.2.

Werden die Chinolinium-di-chloro-jodaate mit einer wäßrigen Suspension von Bariumcarbonat oder einer kalt gesättigten Lösung von Natriumbicarbonat geschüttelt oder einfach in viel kaltem Wasser suspendiert, so gehen sie in dieselben Produkte über, die auch durch Anlagerung von Chlorjod an das betreffende Chinolin erhalten werden können.

Chlorjod-Chinolin stimmt im Schmelzpunkt (157°), in der Krystallform und in allen anderen Eigenschaften mit der bereits bekannten Verbindung überein.

0.0930 g Sbst.: 0.1218 g Halogensilber. — 0.1124 g Sbst.: 0.0570 g AgCl (nach Gooch).
 C_9H_7NJCl . Ber. Gesamt-Halogen 55.8, Cl 12.2.
 Gef. „ „ 56.4, „ 12.5.

Umwandlung des β -Naphthochinolin-Jodcyans beim Erhitzen.

4.2 g β -Naphthochinolin-Jodcyan wurden im Paraffinbade langsam auf ungefähr 130° erhitzt. Nach allmählicher Dunkelfärbung der ursprünglich weißen Substanz trat bei dieser Temperatur plötzlich unter starkem Aufschäumen und unter Entwicklung von Jod- und Säure-Dämpfen eine sehr heftige Reaktion ein. In wenigen Augenblicken war die Umsetzung beendet. Das Reaktionsprodukt wurde zur Reinigung wiederholt unter Zusatz von Tierkohle aus Alkohol umkrystallisiert und fiel dabei in einer Menge von 2 g in Gestalt feiner, teils zu Drusen vereinigter Nadelchen vom Schmp. 118—120° an. Nach mehrstündigem Kochen von 6.5 g dieser Verbindung mit 2-n. Natronlauge unter Rückfluß krystallisierte nach dem Filtrieren und Abkühlen in kleinen, verfilzten Nadeln ein grauweißes Produkt aus, das nach dem Umlösen aus Wasser bei 238—240° schmolz. Die Ausbeute daran betrug 3.2 g. Diese beiden Stoffe interessieren im Rahmen der vorliegenden Arbeit nur insofern, als sie Zwischenprodukte sind auf dem Wege zur β -Naphthochinolin- α -carbonsäure, die sich aus dem Körper vom Schmp. 238—240° beim Behandeln mit 50-proz. Essigsäure in wenigen Augenblicken bildet. Sie krystallisiert aus wäßrigem Methylalkohol in verfilzten Nadeln vom Schmp. 188—190°.

4.835 mg Sbst.: 13.060 mg CO_2 , 1.84 mg H_2O . — 2.978 mg Sbst.: 0.167 ccm N (22°, 760 mm).

$C_{13}H_8N.COOH$. Ber. C 75.3, H 4.1, N 6.3.
 Gef. „ 73.5, „ 4.3, „ 6.4.

Versetzt man die warm gesättigte wäßrige Lösung des Stoffes vom Schmp. 238—240° mit Salzsäure, so fällt in Gestalt eines gelben, fein krystallinen Niederschlages das Hydrochlorid der β -Naphthochinolin- α -carbonsäure aus, das nach dem Krystallisieren aus Methylalkohol bei 220—221° unt. Zers. schmilzt.

5.452 mg Sbst.: 12.050 mg CO_2 , 2.21 mg H_2O . — 3.162 mg Sbst.: 0.129 ccm N (26°, 765 mm).

$C_{14}H_9NO_2.HCl.H_2O$. Ber. C 60.6, H 4.3, N 5.0.
 Gef. „ 60.3, „ 4.5, „ 4.7.