

Über Nitroderivate des β -Naphtochinolins

von

Ing. Hans Hepner.

Aus dem chemischen Institute der Universität in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Juli 1906.)

Vor einiger Zeit hat im hiesigen Institute Herr R. Haid¹ eine Untersuchung über Nitroderivate des α -Naphtochinolins durchgeführt, welche u. a. ergeben hat, daß bei der Nitrierung der genannten Base die Nitrogruppen in den vom N entfernten Benzolring eintreten.

Ich habe ähnliche Versuche mit dem β -Naphtochinolin ausgeführt.

β -Naphtochinolin ist schon von Claus und Bessler² mit einem Gemisch rauchender Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure nitriert und ist dabei ein Mononitro- β -Naphtochinolin mit $F = 165^\circ$ C. erhalten worden.

Dieses gab bei der Oxydation mittels Chromsäure eine Pyridindikarbonsäure, womit nachgewiesen ist, daß sich die Nitrogruppe nicht im Pyridinring, sondern in einem der Benzolringe befindet. Das aus dem Mononitrokörper mit Hilfe von Zinnchlorür und konzentrierter Salzsäure erhaltene Amido- β -Naphtochinolin ließ sich diazotieren und in die entsprechende Oxyverbindung überführen.

Schließlich sind noch als Nitroderivate des β -Naphtochinolins zu erwähnen, die von Seitz³ erhaltenen drei isomeren

¹ Monatshefte für Chemie, 27, 315 (1906).

² J. pr. 57 [2], 63.

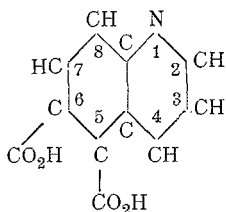
³ Berl. Ber., 22, 256.

Dinitro- β -Naphtochinaldine und ein Tetranitro- β -Naphtochinaldin.

Vorliegende Abhandlung bezieht sich auf die Darstellung von Nitrokörpern des β -Naphtochinolins und die Weiterverarbeitung eines Dinitro- β -Naphtochinolins, welches in Anlehnung an die von Claus und Kramer¹ durchgeführte Nitrierung des Chinolins verhältnismäßig leicht erhalten werden konnte.

Versuche, das von Claus und Bessler² gewonnene Mononitro- β -Naphtochinolin mit $F=165^{\circ}$ C. nach ihrer Angabe in größerer Menge darzustellen, stießen auf Schwierigkeit, indem einerseits bei der Nitrierung von kleineren Mengen β -Naphtochinolins (10 g) die Ausbeute an Mononitrokörper mit $F=173^{\circ}$ C. eine ziemlich geringe war, andererseits bei Verwendung größerer Mengen der Base stets auch höher schmelzende Nitroprodukte erhalten wurden.

Da Claus und Bessler bei der direkten Oxydation ihres Mononitro- β -Naphtochinolins eine Pyridindikarbonsäure erhalten hatten, so wurde, um die Aufspaltung eventuell in eine andere Richtung zu lenken, der neugewonnene Dinitrokörper zunächst in das entsprechende Amin überführt und dieses dann oxydiert. Als Oxydationsprodukt wurde eine Säure erhalten, die nach Zusammensetzung und sonstigem Verhalten eine Chinolindikarbonsäure und infolge ihrer Entstehung die 5, 6-Chinolindikarbonsäure sein muß:

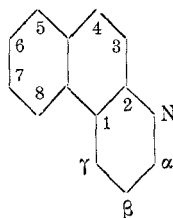


Infolge dieser Tatsache ist weiter sichergestellt, daß die beiden Nitrogruppen, beziehungsweise Amidgruppen im

¹ Berl. Ber., 18, 1243.

² J. pr., 57 [2], 63.

äußeren Benzolkern des β -Naphtochinolins enthalten sein müssen. Die Nitrierung erfolgt also in demselben Benzolkern, wie beim α -Naphtochinolin nach der zitierten Untersuchung von Haid. Aus nachstehender Formel



ergeben sich dann noch sechs mögliche isomere Dinitroverbindungen, nämlich mit den Stellungen der Nitrogruppen in 5, 6; 6, 7; 7, 8; 5, 7; 6, 8 und 5, 8.

Für die weitere Ermittlung der Stellung wären zunächst zwei Wege gegeben. Ich setze diese Möglichkeiten auseinander, da ich beabsichtige, die Untersuchung in dieser Richtung fortzusetzen.

Auf dem einen müßte man trachten, durch Aufspaltung des Chinolinkernes zu einer disubstituierten Phtalsäure zu gelangen und der zweite bestände in der Synthese von einem disubstituierten β -Naphtochinolin, in welchem die Stellungen der beiden Substituenten bekannt sein und jenen der beiden Amidgruppen im äußeren Benzolring des bereits erhaltenen Diamido- β -Naphtochinolins mit $F=249^\circ$ C. entsprechen müßten.

1.

In Verfolgung des ersten Weges wären jetzt, da ermittelt ist, daß die beiden Nitro-, beziehungsweise Amidgruppen im äußeren Benzolring sich befinden, nachstehende Versuche angezeigt:

a) Direkte Oxydation des Dinitro- β -Naphtochinolins.

Bei entsprechender Wahl des Oxydationsmittels (Kaliumpermanganat) scheint es nicht ganz ausgeschlossen, daß z. B. wie bei der Oxydation von Nitronaphthalin zu Nitrophthalsäure oder auch des β -Naphtochinolins selbst zur Phenylpyridindikarbonsäure, beim Dinitro- β -Naphtochinolin, unbeschadet der beiden Nitrogruppen, der äußere Benzolring intakt bleiben und eine Sprengung zwischen den Kohlenstoffen 3 und 4 des mittleren Ringes eintreten und eine Dinitro- β -Phenylpyridyldikarbonsäure erhalten werden könnte.

Die Sprengung des Pyridinringes ließe sich dann wahrscheinlich in der Weise wie beim Chinolinchlorbenzylat nach Claus und Glykher¹ oder wie

¹ Berl. Ber., 16, 1283.

beim Benzylpyridin nach Tschitschibabin¹ (auch durch Oxydation mittels Permanganat) durchführen. Aus dem Reaktionsprodukte könnte ein Phtalsäurederivat mit bekannter Stellung der Substituenten wohl leicht erhalten werden.

b) Es wäre zunächst eine Spaltung des Pyridinringes des gegebenen Dinitro-(beziehungsweise Diamido-) β -Naphtochinolins zu versuchen, entweder in der soeben geschilderten Weise durch Herstellung eines Halogenalkyladditionsproduktes und weiterer Oxydation oder durch Darstellung eines Acetyl-tetrahydroderivates und Oxydation desselben unter Bezugnahme auf die Aufspaltung des Acetyltetrahydrochinolins nach Hoffmann-Königs.²

In dem vom Dinitro- β -Naphtochinolin oder eventuell dem Diamin dargestellten Tetrahydroderivat³ wären in Analogie nach obiger Reaktion die beiden Amido- sowie die Imidogruppen, z. B. durch Azetillieren⁴ oder Bezoylieren, festzulegen, worauf mit Hilfe von Permanganat die Oxydation erfolgen könnte. Das dadurch wahrscheinlich entstehende Naphtalinderivat mit einer Amidogruppe in β -Stellung wäre noch weiters nach Bamberger und anderen⁵ zu einem Tetrahydro- β -Naphtylaminderivat mit Amylalkohol und Natrium zu reduzieren. Durch nochmalige Oxydation könnte man endlich zu einem Benzolderivat mit bekannter Stellung der Substituenten gelangen.

II.

Für die Wahl des Ausgangsmaterials zu einer etwaigen synthetischen Darstellung des Dinitro- β -Naphtochinolins wäre nachstehendes bemerkenswert.

Nach der allgemeinen Substitutionsregel wird eine zweite Nitrogruppe von der ersten zu dieser in Metastellung dirigiert.

Bei den bisher erhaltenen, mit dem Dinitro- β -Naphtochinolin analogen Dinitrochinolinen⁶ wurde relative Metaständigkeit aber nicht Ortoständigkeit der beiden Nitrogruppen ermittelt.

Es ist also auch beim Dinitro- β -Naphtochinolin die relative Ortoständigkeit der Nitrogruppen so ziemlich ausgeschlossen und die Zahl der Isomeren weiter auf drei reduziert.

Ob die für die primären aromatischen Diamine charakteristischen Reaktionen für die Ermittlung der gegenseitigen Stellung der Amidogruppen auch für das Diamido- β -Naphtochinolin Geltung haben oder ob der dem Benzolkern angelagerte Chinolinkern den Reaktionsverlauf in anderem Sinne beeinflusst, bedarf wohl noch weiterer Untersuchung.

¹ Chem. Centralblatt 1901, 127.

² Berl. Ber., 16, 734.

³ Bamberger-Müller, Berl. Ber., 24, 2643.

⁴ Bamberger-Müller, Berl. Ber., 24, 2645.

⁵ Bamberger-Müller, Berl. Ber., 21, 850.

⁶ Claus-Hartmann, J. pr., 53, 239, 5, 7-Dinitrochinolin.

Claus-Kramer, Berl. Ber., 18, 1246, 5, 8-Dinitrochinolin.

Claus-Hartmann, J. pr., 53, 205, ?-Dinitrochinolin.

Einige Reaktionen (Eprovettenversuche), die nebenher gemacht wurden und noch weiter zu verfolgen wären, deuten auf gegenseitige Metaständigkeit der beiden Amidogruppen hin.

So gab der salzsaure Diamidokörper in wenig Wasser gelöst unter Kühlung mit Natriumnitritlösung versetzt, einen rötlichbraunen Niederschlag, welcher in der Flüssigkeit fast unlöslich ist; eine Reaktion analog der Bildung von Phenylenbraun.

Weiter gab das gelbe Diamido- β -Naphtochinolin in wenig verdünnter Salpetersäure gelöst, unter Kühlung mit Diazobenzolnitrat versetzt, einen dunkelbraunen, in der Flüssigkeit zum Teil löslichen Niederschlag, eine Reaktion die der Chrysoidinbildung entsprechen dürfte.

Wäre gegenseitige Metaständigkeit der beiden Amidogruppen unzweideutig festgestellt, so genügte dann die synthetische Darstellung eines einzigen disubstituierten β -Naphtochinolins mit relativer Metaständigkeit der beiden Substituenten im äußeren Benzolkern.

Als Ausgangsmaterial hierzu würde sich dann wahrscheinlich am besten entweder die 2-Amido-Naphtalin-5, 7-Disulfosäure¹ oder die 2-Amido-Naphtalin-6, 8-Disulfosäure² eignen.

Würde eine dieser Sulfosäuren in gleicher Weise wie das β -Naphthylamin für die Darstellung des β -Naphtochinolins der Skraup'schen Reaktion unterzogen werden, so ließe sich die erhaltene β -Naphtochinolindisulfosäure weiter durch Schmelzen mit Ätzkali in die entsprechende Dioxyverbindung überführen, aus welcher man durch Erhitzen mit Ammoniak oder Chlorzinkammoniak unter Druck wieder die entsprechende Diamidoverbindung erhalten könnte. Die Möglichkeit eines direkten Austausches der beiden Sulfo- gegen die Amidogruppen durch Erhitzen der betreffenden Disulfosäure mit Natriumamid³ ist dann auch nicht ausgeschlossen.

Es ließe sich eventuell auch das bereits dargestellte Diamido- β -Naphtochinolin durch Kochen mit salpetriger Säure in die entsprechende Dioxyverbindung überführen. Aus der Gleichheit der physikalischen und chemischen Eigenschaften der auf verschiedenem Wege erhaltenen Dioxy- oder Diamidokörper und der gegebenen Stellung der Sulfogruppen in der verwendeten Naphthylamin-disulfosäure wäre schließlich die jetzt noch fragliche Stellung der Nitrogruppen in dem dargestellten Dinitro- β -Naphtochinolin ermittelt.

Experimenteller Teil.

Die Darstellung des β -Naphtochinolins wurde im wesentlichen in der von Knüppel⁴ angegebenen Weise durchgeführt, wobei auch die ersten Angaben von Zd. H. Skraup und

¹ Berl. Ber., 24 [2], 716; 27, 1197.

² Berl. Ber., 17 [2], 267; 19 [2], 277; 24 [2], 716.

³ Berl. Ber. 19, 902.

⁴ Berl. Ber., 29, 708.

A. Cobenzl¹, weiters auch die Bemerkungen von Claus und Bessler² bezüglich der Konzentration des Glycerins sowie jene von Claus und Imhoff³ für die Darstellung von α -Naphtochinolin hinsichtlich der Mischung der Komponenten berücksichtigt wurden.

100 g β -Naphtylamin, Schmelzpunkt 112° C., 215 g entwässertes Glycerin, 100 g Arsensäure und 200 g konzentrierte Schwefelsäure, $s = 1.84$, wurden in einen großen (3 bis 4 Liter-) Kolben eingetragen, möglichst gleichmäßig verteilt, der Kolben mit einem Rückflußkühler versehen und das Ganze im Sandbad 4 bis 5 Stunden erhitzt.

Nach dem Erkalten wurde mit Wasser stark verdünnt, filtriert, mit Natronlauge alkalisch gemacht. Das rohe β -Naphtochinolin, anfangs ölig, erstarrte bei weiterem Stehen. Das unter Wasser umgeschmolzene Naphtochinolin wurde fraktioniert destilliert.

Die über der Thermometergrenze übergehende Fraktion schmolz im Kapillarröhrchen bei 89° bis 92°.

100 g des verwendeten Naphtylamins gaben annähernd 96 g β -Naphtochinolin von obiger Beschaffenheit, das sind 76 % der theoretischen Ausbeute.

Mit dem Schmelzpunkt von 93° C. konnte es nach vorheriger Überführung in das saure schwefelsäure β -Naphtochinolin $C_{13}H_9N \cdot H_2SO_4$ ⁴ und Zerlegung des letzteren mittels Natronlauge oder Ammoniak erhalten werden.

Claus⁵ empfiehlt zur völligen Reinigung noch aus heißem Petroläther umzukristallisieren, wobei der Schmelzpunkt auf 94° steigt.

Dinitro- β -Naphtochinolin $C_{13}H_7(NO_2)_2N$.

Die ersten Versuche in dieser Richtung wurden in Anlehnung an die Vorschrift, welche Claus und Kramer⁶ für die

¹ Monatshefte für Chemie, 4 (1883), 436.

² J. pr., 57 [2], 49.

³ J. pr., 57 [2], 68.

⁴ Monatshefte für Chemie, 4, 438, Skraup.

⁵ J. pr., 57 [2], 49.

⁶ Berl. Ber., 18, 1243.

Darstellung von Nitroderivaten des Chinolins geben, durchgeführt.

Dieser zufolge werden in ein Gemisch von 120 Teilen rauchender Salpetersäure und 150 Teilen englischer Schwefelsäure eine Lösung von 30 g Chinolin in konzentrierter Salpetersäure unter Kühlung langsam zutropfen gelassen und auf dem Wasserbade 12 bis 15 Stunden bei 80° C. erhitzt.

Von Claus und Kramer wurden bei der Verarbeitung des Reaktionsproduktes zwei Mononitro- und ein Dinitrochinolin erhalten.

Obigem Verhältnis entsprechend wurden 12 g rauchende Salpetersäure, $d = 1.5$, und 15 g konzentrierte Schwefelsäure, $d = 1.84$, gemischt und in dieses Gemisch langsam unter Wasserkühlung und Umschütteln 4.2 g β -Naphtochinolin eingetragen und durch 13 Stunden auf 70° bis 80° C. erwärmt; die Flüssigkeit wurde dabei gelbbraun.

Nach dem Erkalten wurde ungefähr die zehnfache Menge kalten Wassers einfließen gelassen, wobei sofort ein gelblichweißer, flockiger Niederschlag ausfiel; er wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Dieser Körper ist schwer löslich in verdünnten Säuren, in verdünntem Alkohol, in Chloroform, Äther, Benzol, aus diesem durch Petroläther wieder fällbar. In verdünnten Alkalien ist er fast unlöslich. Ziemlich leicht dagegen tritt Lösung beim Erwärmen in konzentrierten Säuren ein.

Durch Umkristallisieren zunächst aus konzentrierter Salzsäure, dann aus verdünnter und Kochen mit Tierkohle, wurden schöne prismatische, nadelförmige Kristalle von lichtgelber Farbe und dem Schmelzpunkt 249° C. erhalten. Das Schmelzen findet unter Gasentwicklung statt, wobei Chlorwasserstoff abgespalten wird. Beim Übergießen mit Wasser dissoziiert die Salzsäureverbindung, und zwar ist die Abspaltung von Chlorwasserstoff bei längerem Digerieren eine vollständige unter Bildung gelblichweißer Flocken. Noch leichter erfolgt die Abspaltung der Salzsäure beim Digerieren mit verdünnten Alkalien.

Bei längerem Stehen im Wasser werden die gelblichweißen Flocken ebenfalls kristallinisch und bilden dann mikroskopische Nadeln.

Diese zeigten den gleichen Schmelzpunkt von 249° C. wie die früher erwähnte Salzsäureverbindung.

- I. 0.1477 g Substanz lieferten 20.95 cm^3 N (über 50% Kalilauge) bei 731 mm und 19.0° C.
 II. 0.1260 g Substanz lieferten 17.40 cm^3 N bei 742 mm und 15.5° C.
 III. 0.1566 g Substanz gaben 0.3305 g CO_2 und 0.0403 g H_2O .

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{13}H_7(NO_2)_2N$	Gefunden		
		I	II	III
C.....	57.62	—	—	57.57
H.....	2.60	—	—	2.86
N.....	15.61	16.00	15.95	—

Der erhaltene Körper erscheint demnach als ein Dinitro- β -Naphtochinolin.

Für die Herstellung größerer Mengen obigen Dinitrokörpers empfiehlt sich nachstehende Modifikation.

4 Teile β -Naphtochinolin wurden in 16 Teilen konzentrierter Schwefelsäure, $s=1.84$, unter schwachem Anwärmen gelöst, dann auf Zimmertemperatur abgekühlt, nachher unter weiterer Kühlung in kleinen Anteilen ein Nitrierungsgemisch von 8 g rauchender Salpetersäure, $s=1.51$, und 8 g konzentrierter Schwefelsäure, $s=1.84$, unter stetem Umschwenken des Kolbens eingetragen und 12 bis 15 Stunden am Wasserbade erhitzt.

Auf diese Weise wurde das β -Naphtochinolin in Mengen bis 100 g auf einmal nitriert.

Nach dem Erkalten wird auf Eis gegossen, nach dem Auftauen des letzteren abgesaugt oder koliert und mit Wasser gut gewaschen. 100 g β -Naphtochinolin geben derart durchschnittlich 140 g¹ am Dampfbade getrocknete Nitroprodukte. Das schwachsaure Filtrat wurde nicht weiter untersucht.

Die erhaltenen Nitrokörper wurden in konzentrierter Salzsäure durch Erhitzen am Drahtnetz gelöst, über Glaswolle filtriert und auskristallisieren gelassen.

Durch fraktioniertes Einengen (eventuell Abdestillieren der Salzsäure im Vakuum) der Mutterlauge wurden weitere Kristall-

¹ Theoretisch sollen 150 g $C_{13}H_7(NO_2)_2N$ erhalten werden.

fraktionen erhalten. Durch Lösen der verschiedenen Kristallfraktionen in der erforderlichen konzentrierten Salzsäure, Verdünnen mit heißem Wasser, Kochen mit Tierkohle und Einengen wurde ausschließlich das bei 249° schmelzende Dinitronaphtochinolin-Chlorhydrat erhalten. Die Gesamtmenge betrug 60 g.

Die letzte dunkelbraune, stark salzsaure Mutterlauge zeigte selbst nach vierzehntägigem Stehen nur geringe Ausscheidung von Kristallen. Diese waren infolge der sirupartigen Konsistenz der Mutterlauge nicht abzufiltrieren. Das Ganze wurde daher unter Umrühren in Wasser gegossen, wobei eine ziemlich große Menge (67 g) eines ziegelrot gefärbten Niederschlages ausfiel, der nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen am Dampfbad eine braune Farbe annahm.

Mononitro- β -Naphtochinolin.

Claus und Bessler¹ hatten bereits ein Mononitro- β -Naphtochinolin dargestellt.

Nach ihren Angaben wurde nicht eine bei 165° , sondern eine bei 173° schmelzende Verbindung erhalten, die dasselbe Monoderivat sein dürfte. Die Ausbeute ist sehr schlecht.

Um dieses auf anderem Wege in größerer Menge zu erhalten, wurde auch die Nitrierung direkt mit rauchender Salpetersäure versucht.

Fein zerriebenes β -Naphtochinolin (10 g) wurden unter guter Kühlung (mit Eis) in das Dreifache an Gewicht rauchender Salpetersäure, $s = 1.5$, in möglichst kleinen Anteilen eingetragen, und die Lösung einen Tag bei Zimmertemperatur stehen gelassen.

Durch Ausfällen in Wasser, Umkristallisieren in verdünnter Salzsäure und Kochen mit Tierkohle, Zerlegen des Chlorhydrates mit verdünnter Natronlauge wurde ein Mononitrokörper von gleichem Schmelzpunkt, wie durch Nitrierung

¹ J. pr., 57 [2], 63.

nach Claus und Bessler, nämlich 173° C. in schönen Kristallnadeln erhalten.

0·1402 g gaben 15·6 cm^3 N bei 17·5° C., über 50prozentiger Kalilauge und 739·0 mm.

0·1491 g lieferten bei der Verbrennung 0·0495 g H₂O und 0·3830 g CO₂.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C₁₃H₈(NO₂)N</u>	Gefunden
N	12·50	12·71
C	69·64	70·06
H	3·57	3·69

Die Ausbeute ist auch nach dieser Art der Nitrierung eine kleine.

Bei beiden Nitrierungsmethoden wurde die Erfahrung gemacht, daß die Nitrierung sehr leicht weiter fortschreitet, indem höher als der Monitrokörper schmelzende Verbindungen entstehen.

Dinitro-β-Naphtochinolinchlorhydrat: C₁₃H₇(NO₂)₂N·ClH.

Die im Vakuum über Kalk gewichtskonstant erhaltene Salzsäureverbindung wird durch Digerieren mit Wasser völlig dissoziiert. Der in gelblichweißen Flocken sich abscheidende Dinitrokörper wurde durch Dekantation mit warmem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion gewaschen.

In dem vereinigten Filtrate wurde nun das Chlor in normaler Weise bestimmt.

0·2470 g der Chlorwasserstoffverbindung gaben 0·1145 g Ag Cl.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C₁₃H₇(NO₂)₂N·ClH</u>	Gefunden
Cl.....	11·62	11·47

Diamido- β -Naphtochinolin.

Claus und Bessler¹ hatten die Reduktion des Mononitro- β -Naphtochinolins vorteilhaft mit Zinnchlorür und konzentrierter Salzsäure durchgeführt.

Es wurde daher auch das Dinitro- β -Naphtochinolin in derselben Weise behandelt.

Das Zinnchlorür wurde in einem Teile der zur Verwendung gelangenden Salzsäure, $s = 1.18$, gelöst und in diese Lösung das Chlorhydrat, welches in dem andern Anteile der Salzsäure suspendiert worden war, in kleinen Partien unter schwacher Kühlung mit Wasser eingetragen. Vorheriges Lösen des Nitrokörpers ist nicht erforderlich, da die Reaktion schon beim Zusammentritt der Komponenten vor sich geht.

Die Gesamtmenge der Salzsäure betrug zirka das Fünffache der theoretisch erforderlichen. Es empfiehlt sich nicht weniger zu nehmen, da sonst ein Teil der Nitroverbindung von der entstehenden Amidoverbindung eingeschlossen wird. Es ist auch zweckmäßig, die Reduktion selbst mit kleinen Mengen des Nitrokörpers vorzunehmen und erst die Reduktionsprodukte gemeinsam zu verarbeiten.

Zur Reduktion wurden je in einem Kölbchen 28.5 g Zinnchlorür in 52.5 cm^3 Salzsäure, $s = 1.18$, gelöst und dazu 5 g Dinitro- β -Naphtochinolinchlorhydrat in 25 cm^3 Salzsäure suspendiert, in kleinen Anteilen unter Wasserkühlung eingetragen. Dann wurde am Dampfbade unter öfterem Umschütteln zwei bis vier Stunden erhitzt. Wenn eine Probe von dem bräunlichgelben, bröckligen, in der Flüssigkeit ausgeschiedenen Zinndoppelsalz sich in Wasser völlig löst, ist die Reduktion beendet.

Die Zerlegung des Zinndoppelsalzes wurde in zweifacher Weise vorgenommen.

Zunächst wurde die Abscheidung des Zinns mittels Schwefelwasserstoff bewerkstelligt. Die über dem Zinndoppelsalz stehende Flüssigkeit wurde abgegossen; sie enthält nur sehr geringe Mengen der Aminoverbindung. Das Zinndoppel-

¹ J. pr. 57 (2), 65.

salz wurde in warmem Wasser gelöst und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Das zinnfreie Filtrat wurde weiters mit Tierkohle gekocht und zur Kristallisation eingeengt, wodurch schließlich die Salzsäureverbindung in schönen, seidenglänzenden, bräunlichgelben bis bräunlichroten prismatischen Kristallnadeln erhalten wurde.

Das zuerst ausgefällte Schwefelzinn ist durch beträchtliche Mengen des Amidokörpers stark rotbraun gefärbt, welche sich noch durch mehrfaches Auskochen mit stark verdünnter Salzsäure gewinnen lassen.

Nach der zweiten, etwas bequemeren Weise der Isolierung des Amidokörpers wurde das gesamte Reduktionsprodukt unter Zusatz von Wasser und Tierkohle zu längerem Kochen erhitzt und das Filtrat zur Kristallisation gebracht.

Die nun zinnoberroten, unter dem Mikroskop bräunlichgelben nadelförmigen Kristalle wurden nach dem Absaugen in Wasser gelöst und die dunkelrote Lösung unter Umrühren in eine nicht zu große Menge verdünnte (zirka 6⁰/₁₀ige) Natronlauge, die vorher etwas angewärmt worden, einfließen gelassen.

Sobald während des Einfließens und Umrührens die rote Färbung des Zinnsalzes langsam verschwindet, werden weitere Anteile von Natronlauge eingetragen.

Auf diese Art scheidet sich das freie Amin in schönen, schwefelgelben Flocken aus, die sich leicht absaugen lassen.

Da das Amin in Äther sehr schwer löslich ist, kann es nicht durch Ausschütteln mit solchem gewonnen werden.

Das auf obige Weise ausgefällte Diamin ist zunächst noch durch Anteile von Zinnoxid verunreinigt und wird daher durch Lösen in verdünnter Salzsäure, Kochen mit Tierkohle einer weiteren Umkristallisation als Chlorhydrat unterworfen. Durch Eingießen der wässrigen Lösung von reinerem Aminchlorhydrat in angewärmte, verdünnte Natronlauge, Waschen mit Wasser, erhält man dann das Diamido- β -Naphtochinolin in schwefelgelben, mikroskopischen nadelförmigen Kristallen. Dieselben schmelzen im Kapillarröhrchen bei 249° C. und zeigen somit denselben Schmelzpunkt wie der entsprechende Dinitrokörper.

Die jeweilig bei der Fällung des Amins erhaltenen gelblich gefärbten, alkalischen Filtrate enthalten nur Spuren von demselben.

Das Diamin löst sich leicht in verdünnter Salzsäure, ferner beim Erwärmen in konzentrierter Schwefelsäure, in stärkerem Alkohol, wobei sich jedoch die Lösung verfärbt und beim Erkalten dunkelbraune Kristalle erhalten werden. Schwieriger löst es sich in konzentrierter Salzsäure und in verdünntem Alkohol, auch beim Erwärmen; aus letzterem Lösungsmittel kristallisiert es in diesem Falle unverändert in schönen, gelben Kristallen. Sehr schwer tritt Lösung ein in Wasser, verdünnter Schwefelsäure, verdünnten Alkalien und in Äther.

Für die Analyse wurde das aus der Salzsäureverbindung mittels verdünnter Natronlauge abgeschiedene Diamin noch in verdünntem Alkohol gelöst und mit Tierkohle gekocht. Die rein gelben, blättchenförmigen prismatischen (rhombischen, möglicherweise tetragonalen) Kristalle wurden durch Stehenlassen über Kalk im Vakuum oder vorsichtiges Trocknen bei 70 bis 80° auf Gewichtskonstanz gebracht. Säuredämpfe müssen hierbei ferngehalten werden, da sonst sofort Verfärbung eintritt.

0·1748 g Substanz lieferten 0·4798 g CO₂ und 0·0887 g H₂O.

0·1510 g gaben 28·0 cm³ N (über 33prozentiger Kalilauge) bei 24·0° C. und 732·5 mm.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C₁₃H₇(NH₂)₂N</u>	<u>Gefunden</u>
C	74·64	74·86
H	5·26	5·64
N	20·10	20·15

Salze des Diamido- β -Naphtochinolins.

1. Das Dichlorhydrat C₁₃H₇(NH₂)₂N + 2 ClH. Dieses wird beim Lösen des Diamins in sehr verdünnter Salzsäure in schönen, seidenglänzenden, nach dem Trocknen dunkelroten Kristallnadeln erhalten, die in Wasser leicht, in Alkohol sowie in Äther schwer löslich sind.

Bei einem Schmelzversuch blieben die Kristalle im Heißluftbade bis 300° unverändert, bei weiterer Temperaturerhöhung fand allmählich Verkohlung ohne Verflüssigung statt.

Durch Stehenlassen über Kalk im Vakuum wurde auf Gewichtskonstanz gebracht.

0·2419 g gaben $32\cdot2\text{ cm}^3$ N (über 50prozentiger Kalilauge) bei 16° C. und $731\cdot0\text{ mm}$.

0·2240 g gaben 0·2263 g Ag Cl.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{13}H_7(NH_2)_2N \cdot 2 ClH$	Gefunden
N.....	14·89	15·12
Cl.....	25·18	25·00

Anmerkung. Beim Auskristallisierenlassen aus konzentrierter Salzsäure, resultierten Körper von wechselndem Chlorgehalt, der sich zwischen dem eines Diamins mit zwei und eines solchen mit drei Molekülen Chlorwasserstoff bewegte. Das dritte Salzsäuremolekül scheint demnach nur lose gebunden zu sein.

I. 0·2532 g Substanz gaben 0·3179 g Ag Cl.

II. 0·0992 g Substanz gaben 0·1268 g Ag Cl.

III. 0·2521 g Substanz gaben 0·3329 g Ag Cl.

In 100 Teilen:

	Berechnet für		Gefunden		
	2 HCl	3 HCl	I	II	III
Cl.. . . .	25·18	33·44	31·06	31·62	32·67

2. Sulfat $C_{13}H_7(NH_2)_2N \cdot H_2SO_4 + H_2O$. Beim Versetzen der wässrigen Lösung des Diaminchlorhydrates mit verdünnter Schwefelsäure oder beim Übergießen des Amins mit der letzteren entsteht ein flockiger, rotgelber Niederschlag, von mikroskopischen, sehr elastischen, haarförmigen Kristallen. Dieses Sulfat ist bei Zimmertemperatur in Wasser sowie in ver-

dünnter Schwefelsäure äußerst schwer löslich, beim Kochen desselben mit Wasser allein scheint jedoch leichter Lösung einzutreten als bei Anwesenheit von wenig freier Schwefelsäure. Beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure findet dagegen ziemlich leicht Lösung statt.

Wird das Sulfat über den Schmelzpunkt des freien Amins erhitzt, so tritt zunächst Verfärbung und weiters Verkohlung ein.

Für die Analyse wurde das Sulfat mit Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert und die aus dem Filtrat erhaltenen Kristalle bei 100° getrocknet.

I. 0·2234 g Substanz lieferten 0·1595 g BaSO_4 .

II. 0·2210 g Substanz lieferten 0·1592 g BaSO_4 .

In 100 Teilen:

	Berechnet für	Gefunden	
	$\text{C}_{13}\text{H}_7(\text{NH}_2)_2\text{N} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	I.	II.
H_2SO_4	30·15	30·03	30·29

Bei der Kristallwasserbestimmung wurden 0·3348 g bei 100° getrockneter Substanz wiederholt $\frac{1}{2}$ bis 1stündig, allmählich bis auf 200° C. ansteigend, erhitzt. Dadurch wurde eine Gewichtsverminderung von 0·0096 g = 2·77 % erzielt; für $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ berechnen sich 2·87 %.

Da bei weiterer Temperatursteigerung sich die Substanz dunkel verfärbte, somit zu zersetzen begann, konnte sie auf diesem Wege nicht mehr völlig kristallwasserfrei erhalten werden.

Das restliche halbe Kristallwassermolekül scheint demnach von der Schwefelsäure besonders stark festgehalten zu werden.

3. Nitrat. Dieses wurde durch Lösen des Diamins in verdünnter Salpetersäure und Einengung der dunkelroten Lösung zur Kristallisation in dunkelroten, nach dem Trocknen rotgelben, nadelförmigen Kristallen erhalten. Durch mehrtägiges Stehen im Vakuum über Kalk wurden sie gewichtskonstant.

0·1810 g Substanz lieferten 34·8 cm^3 N über 33prozentiger Kalilauge, bei 26·0° C. und 732 mm.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{13}H_7(NH_2)_2N \cdot 2 HNO_3$	Gefunden
N.....	20·90	20·67

Beim Erhitzen im Röhrchen zersetzt sich die Substanz bei ungefähr 200° C. unter starker Gasentwicklung.

4. Zinndoppelsalz. Das bei der Reduktion des Dinitröörpers entstandene Produkt wurde aus sehr verdünnter Salzsäure unter Kochen mit Tierköhle rein erhalten, und zwar in ziegelroten, prismatischen, nadelförmigen Kristallen. Dieselben sind in warmem Wasser leicht löslich, ebenso auch in verdünnter Salzsäure beim Erwärmen, fast unlöslich in konzentrierter von Zimmertemperatur. Beim Kochen des Zinndoppelsalzes mit reinem Wasser tritt teilweise Zersetzung unter Abscheidung von Zinnsäure ein.

0·3912 g, über Kalk im Vakuum gewichtskonstant erhalten, gaben 0·1755 g Sn O₂.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{13}H_7N(NH_2)_2 \cdot 2ClH + 2SnCl_2$	Gefunden
Sn.....	35·76	35·28

Oxydation des Diamido-β-Naphtochinolins.

Die Oxydation wurde einerseits mittels Kaliumpermanganat, andererseits mit Chromsäure in schwefelsaurer Lösung durchgeführt und in beiden Fällen die gleiche Chinolindikarbonsäure erhalten.

Oxydation mittels Kaliumpermanganat.

Es wurde zunächst das Chlorhydrat angewendet, weil es im Gegensatz zum freien Diamin in Wasser leicht löslich ist.

Je 5 g des Diaminchlorhydrates wurden in $\frac{1}{2}$ bis 1 l Wasser gelöst und dazu bei Zimmertemperatur eine 4prozentige Kaliumpermanganatlösung aus einer Bürette, anfangs in

größeren (von zirka 10cm^3) später in kleineren Anteilen, nach jedesmaliger Entfärbung und während des Ganges eines Rührwerkes, zufließen gelassen. Die Temperatursteigerung der Reaktionsflüssigkeit betrug bei nicht zu raschem Zufluß der Permanganatlösung nur einige Grade. Die Oxydation wurde unterbrochen, wenn nach dem Zusatz von einigen Tropfen Permanganat und beim Gange des Rührwerkes eine schwache Rotfärbung der Flüssigkeit durch zirka 10 Minuten bestehen blieb, was gewöhnlich der Fall war, als die 8 Atomen Sauerstoff äquivalente Menge Permanganat zugefügt war. Hierauf wurde so lange gekocht, bis sich der ausgeschiedene Braunstein zusammengeballt hatte und von demselben dann die Flüssigkeit durch Absaugen getrennt. Der Braunstein wurde noch mit Wasser unter Zusatz von etwas Kaliumkarbonat ausgekocht.

Das Filtrat vom Braunsteinniederschlag wurde mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert, bis zur beginnenden Kristallisation eingedampft und mit etwas mehr als dem gleichen Volumen 96prozentigen Alkohols versetzt, das ausgefällte Kaliumsulfat abgesaugt und das Filtrat nochmals in derselben Weise behandelt. Die schließlich erhaltene Lösung des Kaliumsalzes der organischen Säure gab, am Platinblech erhitzt, Chinolingeruch.

Oxydation des freien Diamido- β -Naphthochinolins.

Bei der Oxydation des freien Diamins, das in einer größeren Menge Wassers fein verteilt worden war, mit Permanganat, trat bald eine bedeutende Verlangsamung in der Entfärbung ein und es war dann sehr lange Zeit erforderlich, um die gleiche Menge von Permanganat, wie bei Anwendung des Chlorhydrates, zu reduzieren. Es scheint also hier durch den sich ausscheidenden Braunstein das Amin bald eingeschlossen und damit die Einwirkung des Oxydationsmittels erschwert zu werden. Die Entfärbung hatte in der Regel ein Ende erreicht, wenn etwa 6 Atome Sauerstoff in Reaktion getreten waren.

Da die freie Chinolindikarbonsäure in Wasser schwer löslich ist, so kann sie aus der konzentrierten Lösung ihres Kaliumsalzes durch vorsichtigen Zusatz verdünnter anorganischer (stärkerer) Säuren zum größeren Teile ausgeschieden

werden. Diese Fällung wird am besten fraktioniert und mit mehrfacher Wiederholung des ganzen Vorganges mit dem eingengten Filtrat durchgeführt. Die Abscheidung der Dikarbon-säure erfolgt auch vorteilhaft durch Eindampfen der salz- oder salpetersauren Lösung zur Trockene und Dissoziation des Rückstandes mit Wasser.

Die rohe Säure wird in Wasser unter Zusatz von verdünnter Salpetersäure oder Salzsäure gelöst, mit Tierkohle entfärbt und umkristallisiert.

Die Abscheidung der Säure kann ferner auch vermittels ihres Blei- oder Kupfersalzes erfolgen.

Beide sind ziemlich schwer lösliche Verbindungen.

Die neutrale konzentrierte Lösung des organischen Kaliumsalzes wird mit einer Lösung von Blei- oder Kupferazetat versetzt und in gelinder Wärme stehen gelassen. Ein Überschuß an Fällungsmittel, besonders an Kupferazetat, ist zu vermeiden, da in letzterem der entstandene Niederschlag sich wieder teilweise löst. Es empfiehlt sich daher auch hier, die Fällung fraktioniert vorzunehmen. Der auf die eine oder andere Art erzeugte Niederschlag wird in möglichst wenig verdünnter Salzsäure gelöst und mittels Schwefelwasserstoff die Metalle völlig ausgefällt. Das Filtrat wird dann zur Trockne gedampft und der Rückstand in Wasser aufgenommen.

Oxydation mit Chromsäure.

Bei der Oxydation von Br- β -Naphtochinolin mittels Chromsäure und Schwefelsäure war Claus¹ zu einer Br-Pyridin-carbonsäure gekommen.

Es war deshalb nicht ausgeschlossen, daß die Aufspaltung des Diamido- β -Naphtochinolins bei der Oxydation mit Chromsäure auch zu einem Pyridinderivat führt. Es wurde jedoch auch in diesem Falle die schon erwähnte Chinolindicarbon-säure erhalten.

Die Chromsäurelösung wurde in kleinen Anteilen zu dem in verdünnter Schwefelsäure suspendierten Diamin gefügt, wobei die Reaktion unter starker Selbsterwärmung erfolgte. Für 5 g

¹ Claus, J. pr., 57 (2) 60.

Diamino- β -Naphtochinolin wurde ein Gemisch von 12.5 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure und 25.0 cm^3 Wasser genommen, und 13.5 g Chromsäure in 27.0 cm^3 Wasser gelöst.

Nach Beendigung der Hauptreaktion wurde durch Erwärmen am Wasserbade alles in Lösung gebracht, die über-schüssige Chromsäure mit schwefeliger Säure reduziert.

Die Hauptmenge der freien Schwefelsäure wurde mit Kalilauge abgestumpft, alles Chrom mittels Kalikarbonat in der Kochhitze gefällt, das abgesaugte Chromoxydhydrat noch 2- bis 3mal mit Wasser ausgekocht und in derselben Weise verarbeitet wie bei der Oxydation mit Permanganat.

Die mehrfach umkristallisierte Säure bildet fast farblose Kristalle, die unter dem Mikroskop rhomboëdrisch aussehende Blättchen zeigen. Der Geschmack ist (infolge der schweren Löslichkeit in Wasser) nur ein sehr schwach saurer. Die Substanz beginnt im Kapillarröhrchen bei 233° zu sintern und ist bei 238 bis 241° C. völlig geschmolzen, wobei schwache Gasentwicklung und Sublimatbildung auftritt. Die Schmelze erstarrte nachträglich. Wird etwas mehr Substanz in einem einseitig geschlossenen Glasröhrchen vorsichtig erhitzt, so verflüchtigt sie sich völlig unter Entwicklung von nach Chinolin riechenden Dämpfen und Bildung eines weißen Sublimates. Der Geruch nach Chinolin tritt besonders stark auf, wenn die Säure mit Kalk gemischt erhitzt wird. Wird dieses Sublimat wieder erhitzt, so schmilzt es zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit, welche beim Erkalten in schönen großen Kristallnadeln erstarrt. Infolge Substanzmangels konnte derzeit eine weitere Untersuchung nicht durchgeführt werden. Vermutlich liegt eine Chinolinmonokarbonsäure vor. Die Säure ist nicht nur in Wasser, sondern auch in Alkohol und in Äther schwer löslich, leicht dagegen in verdünnten Alkalien und stärkeren Säuren. Die durch Neutralisation mit verdünnter Kalilauge erhaltene Lösung gibt beim Eindampfen schöne, palmwedelartig angeordnete Kristallnadeln, die in Wasser sowie in verdünntem Alkohol sehr leicht löslich sind. Die Lösung in verdünntem Ammoniak scheidet beim Eindampfen die Säure zum größten Teil ab. Gegen Oxydationsmittel, selbst konzentrierte Salpetersäure, ist diese Substanz sehr beständig.

Zur Analyse wurde bei 100° C. getrocknet:

0·1348 g gaben 7·2 cm³ N (über 50⁰/₀ Kalilauge) bei 20° C. und 740·5 mm B.
0·1580 g Substanz gaben 0·3237 g CO₂ und 0·0554 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C₉H₅N(CO₂H)₂+H₂O</u>	Gefunden
N	5·96	6·06
C	56·17	55·87
H	3·83	3·90

Für die Ermittlung des Kristallwassers wurden 0·2146 g bei 100° C. getrockneter Substanz durch Erhitzen bei 125° C. zur Gewichtskonstanz gebracht. Verlust = 0·0175 g.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C₉H₅N(CO₂H)₂+H₂O</u>	Gefunden
H ₂ O	7·66	8·15

Die Oxydation des β -Naphtochinolins zu einer Chinolindicarbonsäure ist nur in einer einzigen Art möglich, indem die Kohlenstoffatome »6« und »7« bei der Oxydation abgespalten und die beiden benachbarten Kohlenstoffatome »5« und »8« zu je einer CO₂H-Gruppe überführt werden.

Die erhaltene Chinolindicarbonsäure muß demnach die beiden Carboxylgruppen in den Stellungen »5« und »6« der Chinolinformel enthalten.

Was die Ausbeute an dieser neuen Säure betrifft, so wurden bisher nach beiden Arten der Oxydation aus 5 g Diamin ungefähr 1 g reine Säure erhalten das sind zirka 18⁰/₀ der Theorie.

Salze der 5, 6-Chinolindicarbonsäure.

0·2 g der Säure wurden mit verdünntem Ammoniak genau neutralisiert und die erhaltene Lösung mit Wasser auf 50 cm³ aufgefüllt.

Beim Eindampfen der Lösung tritt saure Reaktion auf. Wird zur Trockne gedampft, so fällt nach dem Aufnehmen mit wenig Wasser der Hauptanteil der Säure wieder aus.

Je 5 cm^3 der Ammonsalzlösung ($0\cdot02\text{ g}$ Säure enthaltend) geben mit:

Baryumchlorid: Erst nach mehrtägigem Stehen farblose Kristallnadeln.
Calciumsulfat: Ebenso.

Eisenvitriol: Eine schmutzigrüne Trübung;

Eisenchlorid: Braunen, flockigen Niederschlag, im Überschusse des Reagens beim Erwärmen löslich.

Kupferazetat: Einen lichtgrünen, flockigen, voluminösen Niederschlag, der nach längerem Stehen in gelinder Wärme sich in sternförmige, mikroskopisch-kleine hexagonale Blättchen umwandelte.

Bleiazetat: Einen weißen, anfangs gallertartigen, nach längerem Stehen kristallinisch werdenden Niederschlag. Die Kristalle zeigten unter dem Mikroskop ein regelmäßig, elliptisches Aussehen. Beim Ausfällen aus warmer Ammonsalzlösung entstanden mikroskopische Prismen.

Silbernitrat: Einen weißen, flockigen Niederschlag; nach längerem Stehen mikroskopische rhombische Kristalle.

Kobaltnitrat: Erst nach mehrtägigem Stehen rosa gefärbte Kristallnadeln.

Bleisalz $\text{C}_9\text{H}_5\text{N}(\text{CO}_2)_2\text{Pb} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Es wurde aus der warmen Ammonsalzlösung der Säure mittels Bleiazetat erhalten. Der gelblichweiße Niederschlag bildete mikroskopische, prismatische Kristalle, welche anfangs bei 80° , dann mehrfach einstündig bei 100° C . getrocknet, erst bei 105° gewichtskonstant erhalten wurden.

$0\cdot3549\text{ g}$ bei 105° C . getrocknet gaben nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure $0\cdot2485\text{ g}$ PbSO_4 .

In 100 Teilen:

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_9\text{H}_5\text{N}(\text{CO}_2)_2\text{Pb} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	
Pb	48·03	47·83

Basisches Kupfersalz $\text{C}_9\text{H}_5\text{N}(\text{CO}_2)_2\text{Cu} + \text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$.
Es wird beim Trocknen erst bei 150° gewichtskonstant.

$0\cdot2421\text{ g}$ gaben $0\cdot0971\text{ g}$ CuO .

In 100 Teilen:

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_9\text{H}_5\text{N}(\text{CO}_2)_2\text{Cu} + \text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$	
Cu	32·23	32·05

Im Kapillarröhrchen erhitzt, blieb die lichtgrüne Farbe der Substanz bis 240° C. ziemlich unverändert, bei weiterem Erhitzen auf 260° C. trat Verfärbung in Schwarzbraun ein.

Die 5, 6-Chinolindicarbonsäure gibt mit konzentrierten starken Säuren schön kristallisierende Verbindungen, die jedoch durch Wasser leicht zerlegt werden.

Das Chlorhydrat $C_9H_5N(CO_2H)_2 \cdot HCl$. Diese Verbindung konnte nur aus stark salzsaurer Lösung einheitlich, und zwar in schönen, stark lichtbrechenden, farblosen Prismen, respektive prismatischen Platten erhalten werden. Aus verdünnter Salzsäure kristallisierte stets ein Gemisch des Chlorhydrates und freier Säure.

0·2216 g im Vakuum über Kalk getrocknet lieferten 0·1241 g AgCl.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
Cl.....	14·00	13·85

Das Nitrat: $C_9H_5N(CO_2H)_2 \cdot HNO_3 + H_2O$. Dieses wurde durch Lösen der Dikarbonsäure in nicht zu verdünnter überschüssiger Salpetersäure, aus der stark eingeeengten Lösung in schönen, nadelförmigen, farblosen Prismen erhalten und letztere zunächst auf Ton an der Luft getrocknet.

Eine Probe im Röhrchen erhitzt zeigte bei 208 bis 210° C. plötzliche Zersetzung unter starker Gasentwicklung.

Die lufttrockene Substanz verliert bei mehrtägigem Stehenlassen über Kalk im Vakuum an Gewicht. Erst durch weiteres Trocknen bei 100° C. konnte die Substanz gewichtskonstant erhalten werden.

0·1928 g der lufttrockenen Substanz verloren beim Trocknen bis 100° C. 0·0122 g;

0·1408 g bei 100° C. getrocknet gaben 12·7 cm³ Stickstoff (über 33⁰/₁₀ Kalilauge) bei 25·0° C. und 734 mm.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	6·04	6·32
	Berechnet für wasserfreies Nitrat	Gefunden
N	10·00	9·77

Platindoppelsalz: $[\text{C}_9\text{H}_5\text{N}(\text{CO}_2\text{H})_2]_2 \cdot \text{PtCl}_6\text{H}_2$. Wird die 5,6-Chinolindicarbonsäure in konzentrierter Salzsäure gelöst, mit Platinchlorid versetzt und eingeengt, so kristallisieren nach kurzer Zeit bräunlichgelbe prismatische Kristallnadeln. Die über Kalk im Vakuum getrocknete Substanz verliert bei 105° nicht mehr an Gewicht.

Beim Erhitzen im Kapillarröhrchen verfärbt sich die Substanz bei 240° in Schmutzigweiß und bei weiterer Temperatursteigerung findet allmähliche Zersetzung ohne Schmelzen statt.

0·3071 g hinterließen 0·0703 g Platin.

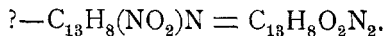
In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
Pt	23·96	22·89

Übersicht

über die vorliegend beschriebenen Körper.

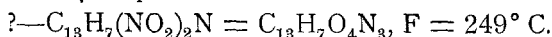
1. Ein Mononitro- β -Naphtochinolin



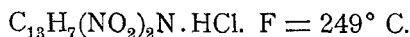
Die Darstellung wurde nach Claus und Bessler durchgeführt. Es zeigte dieser Körper einen Schmelzpunkt von 173° C. gegenüber den früheren Angaben mit 165° C.

Neu dargestellt wurden:

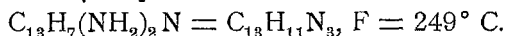
2. Ein Dinitro- β -Naphtochinolin



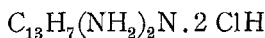
3. Das Chlorhydrat



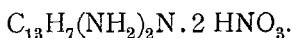
4. Das Diamido-
- β
- Naphtochinolin



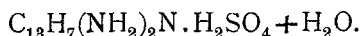
5. Das Chlorhydrat



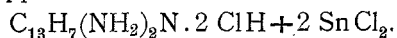
6. Das Nitrat



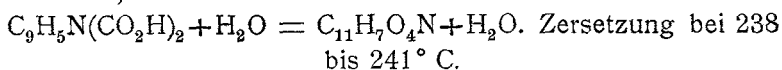
7. Das Sulfat



8. Das Zinndoppelsalz

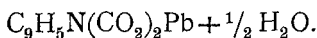


9. Die 5, 6-Chinolindikarbonsäure

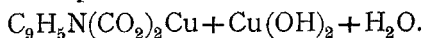


Von dieser Säure:

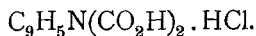
10. Das Bleisalz



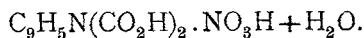
11. Das basische Kupfersalz



12. Das Chlorhydrat



13. Das Nitrat



14. Das Platindoppelsalz

