

Nitro- und Aminoderivate des α -Naphtochinolins und ihre Oxydation zur 7,8-Chinolindicarbonsäure

von

Rudolf Haid.

Aus dem chemischen Institut der k. k. Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. April 1906.)

Der Zweck der vorliegenden Untersuchung war, die von Claus und Imhoff¹ beschriebenen beiden Mononitroderivate des α -Naphtochinolins vom F. P. 151 und 138° genauer zu definieren, vor allem die Stellung der Nitrogruppe auf dem Wege der Oxydation der Nitrokörper selbst oder ihrer Aminoderivate zu bestimmen.

Es war zu erwarten, daß die von Skraup und Cobenzl² bei der Oxydation des α -Naphtochinolins erhaltene α -Phenylpyridindicarbonsäure entsteht, wenn, wie Fig. 1 zeigt, die

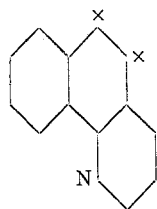


Fig. 1.

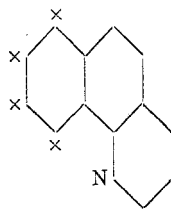


Fig. 2.

Nitrierung an dem inneren Benzolkern erfolgt, dagegen sich die 7,8-Chinolindicarbonsäure bilden würde, wenn die Nitrierung an einem Kohlenstoffatom des äußeren Benzolrings, wie Fig. 2

¹ Journal für prakt. Chemie, 57, 83.

² Monatshefte für Chemie 4, 436.

zeigt, erfolgt wäre. Der Verlauf der Oxydation sollte also zeigen, ob Claus'¹ Vermutung, daß die Substitution am inneren Benzolkern erfolgt, zutrifft oder ob die Nitrierung am äußeren Benzolkern stattfindet.

Bei Beschaffung des Ausgangsmaterials tauchten bald Zweifel an der Einheitlichkeit der von Claus und Imhoff¹ beschriebenen isomeren Mononitrokörper auf. Denn es zeigte sich, daß der Schmelzpunkt des höher schmelzenden Nitro-naphtochinolins fast 80° höher liegt, als bisher angegeben wird. Schließlich stellte es sich heraus, daß sämtliche bisherigen Angaben über die Produkte der Nitrierung des α -Naphtochinolins berichtigt werden müssen.

Trotzdem die Nitrierung genau unter den bei Claus und Imhoff¹ erwähnten Bedingungen durchgeführt wurde, wurden statt der von ihnen beschriebenen zwei Verbindungen vier isomere Mononitroderivate isoliert, von denen aber kein einziges mit den von Claus und Imhoff beschriebenen identisch ist.

Schon bei den ersten Versuchen zeigte sich, daß ein Teil der Nitroverbindungen in Alkohol sehr schwer löslich ist und auch höher schmilzt, als Claus und Imhoff für den höher schmelzenden ihrer Nitrokörper angegeben haben. Ferner zeigte sich, daß die aus Alkohol kristallisierenden Substanzen vom ungefähren Schmelzpunkt 151°, wie ihn Claus und Imhoff angeben, unter dem Mikroskop niemals einheitlich erscheinen und noch deutlicher als Gemische sich erweisen, wenn sie aus Salzsäure umkristallisiert werden. Dann kristallisieren nämlich sowohl in der Farbe wie in der Kristallform so auffallend verschiedene Chlorhydrate aus, daß von einer Einheitlichkeit keine Rede mehr sein kann. Der Schmelzpunkt des Rohproduktes ist auch nicht 135 bis 148°, sondern liegt viel höher, etwa von 140 bis 180°, was allein schon darauf hindeutet, daß ein weit höher als 151° schmelzendes Isomere entstanden sein muß, wie es denn tatsächlich in dem bei 230° schmelzenden Nitrokörper gefunden wurde.

Solange aus Alkohol allein umkristallisiert wurde, erhielt ich in der Hauptmenge auch Fraktionen vom F. P. 155 bis 157°,

¹ Journal für prakt. Chemie, 57, 83.

respektive 158 bis 160°. Offenbar hatten meine Vorgänger ein ähnlich zusammengesetztes Gemisch erhalten, weil sie angeben, daß das Nitrat des Nitrokörpers vom F. P. 151° bei 178° schmilzt, während ich aus obigen Gemischen Nitrate erhielt, welche zwar bei 178 bis 180° schmelzen, aber schon bei 165° zu schäumen beginnen. Diese und ähnliche Gemische hielten aber sämtlich einer Prüfung auf ihre Einheitlichkeit nicht stand, denn sie ließen sich durch Umkristallisieren aus Salzsäure in zwei unzweifelhaft einheitliche Nitrokörper zerlegen, von denen der hochschmelzende schon erwähnt wurde. Der zweite, welcher die Hauptmenge dieser Gemische ausmacht, ist ein Nitronaphthochinolin vom F. P. 175°.

Nachdem sich also gezeigt hatte, daß der Alkohol allein als Trennungsmittel der Isomeren vollkommen unzureichend ist, wurde Benzol verwendet. Mit diesem Lösungsmittel ließ sich die Hauptmenge des hochschmelzenden Nitrokörpers bequem trennen, indem der benzolschwerlösliche Teil des Rohproduktes nur einige Male aus Benzol umkristallisiert zu werden brauchte, um vollkommen einheitlich zu sein. Aus den Mutterlaugen dieses Körpers wurden, ganz ähnlich wie bei der Fraktionierung mit Alkohol, Gemische vom F. P. 155 bis 160° erhalten, welche dann, wie erwähnt, mit Salzsäure zerlegt wurden. Die Mutterlaugen dieser Fraktionen lieferten zunächst wieder Gemische, aber von etwas höherem Schmelzpunkt als die ersten, zirka 160 bis 168°, welche ebenfalls in die beiden genannten Isomeren zerlegt wurden. Was dagegen in den letzten Benzollaugen zurückbleibt, enthält zwei weitere Mononitronaphthochinoline, welche zunächst als niedrigschmelzende Gemische, etwa vom F. P. 110 bis 130°, auftreten. Aus diesen wurde nach einer unten beschriebenen Methode ein Nitrokörper vom F. P. 166° und ein zweiter vom F. P. 155° gewonnen.

Aus solchen Gemischen haben meine Vorgänger durch Umkristallisieren mit Alkohol offenbar ihren Nitrokörper vom F. P. 138° erhalten, von dem sie sagen, daß er aus den verschiedenen alkoholischen Mutterlaugen zu erhalten war. Dieses Isomere existiert demnach ebensowenig wie das bei 151° schmelzende, denn es wurde alles erschöpfend untersucht, aber

kein Körper gefunden, der auch nur einen ähnlichen Schmelzpunkt gezeigt hätte.

Die beiden letzterwähnten Nitroderivate kommen für die Frage, an welchem Benzolkern die Nitrierung erfolgt, nicht in Betracht, da sie nur als Nebenprodukte entstehen. Sie wurden deshalb vorläufig nicht weiter untersucht.

Dagegen wurden die beiden Hauptprodukte der Nitrierung, die Nitrokörper vom F. P. 230 und 175°, welche zusammen 90% der gesamten rein dargestellten Nitroderivate ausmachen, zunächst in die entsprechenden Amine verwandelt und dann mit Kaliumpermanganat oxydiert.

Es war anzunehmen, daß die Oxydation bei Aminen leichter eintritt als bei den Nitroderivaten und bei ihnen dort eingreift, wo die Amidogruppe sitzt. Wenn die Annahme von Claus und Imhoff über die Stellung der Nitro-, respektive Amidogruppe richtig ist, so war bei der Oxydation die von Skraup und Cobenzl¹ aus dem α -Naphtochinolin erhaltene α -Phenylpyridindicarbonsäure zu erwarten, wenn aber die Nitrogruppe in den äußersten Benzolring getreten war, die Entstehung einer Chinolindicarbonsäure, welcher dann die Stellung 7, 8 zukommt.

Aus beiden Aminonaphtochinolinen ist nun tatsächlich eine und dieselbe Chinolindicarbonsäure entstanden, welche bisher nicht bekannt war. Es ist nun deshalb sichergestellt, daß die Voraussetzung von Claus und Imhoff nicht richtig ist und daß beide Nitroverbindungen die Substituenten im äußersten Benzolring haben. Ihre Stellung genauer zu bestimmen, ging über den Rahmen der Untersuchung hinaus.

Experimentelles.

Bei Darstellung des α -Naphtochinolins wurde anfangs versucht, statt des von Skraup verwendeten Nitrobenzols als Oxydationsmittel die von Knüppel² vorgeschlagene Arsensäure zu verwenden. Knüppel gibt an, daß letztere bei der

¹ Monatshefte für Chemie, 4, 436.

² Berl. Ber., 29, 708.

Darstellung von β -Naphthochinolin weit bessere Ausbeuten liefert; ob sie auch bei der Synthese der isomeren α -Base dieselben guten Dienste leistet, hat er nicht erwähnt.

Bei diesen Versuchen mit Arsensäure bemühte ich mich, die von Claus und Imhoff¹ gemachten Angaben möglichst einzuhalten, kann jedoch die Ansicht dieser Verfasser, daß das neue Oxydationsmittel »einen nicht zu unterschätzenden Vorteil bietet«, nicht bestätigen. Denn es entsteht im Gegenteil eine geringere Menge des α -Naphthochinolins, als Skraup gefunden hat, wenn man die von Claus und Imhoff benutzten Mengenverhältnisse von Naphtylamin, Arsensäure, Glycerin und Schwefelsäure anwendet, was sich schon durch die weit bedeutendere Abscheidung von Harzen beim Eingießen der Reaktionsmasse in Wasser zeigt. Ich möchte daher entschieden die ursprüngliche Synthese nach Skraup (mit Nitrobenzol) bevorzugen.

Im besonderen wurden die Angaben von Bamberger und Stettenheimer² für die Darstellung größerer Mengen des α -Naphthochinolins verwendet. Die in genannter Abhandlung enthaltene Anmerkung, man könnte sogar ohne Gefahr 300 g Naphtylamin auf einmal der Synthese unterwerfen, kann ich bestätigen, möchte aber hinzusetzen, daß im allgemeinen die Ausbeuten schlechter werden, je mehr Naphtylamin angewendet wird. Denn in dem speziellen Falle ist die Ausbeute schon die doppelte, wenn man statt einer Operation mit 300 g drei solche mit nur je 100 g ausführt.

Was die Verbesserung der Ausbeute durch längeres Erhitzen betrifft, so kann ich die Zweckmäßigkeit dieser Abänderung bestätigen. Erhitzt man nämlich 100 g Naphtylamin mit den angegebenen Mengen von Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure nach Beendigung der oft ungeheuer stürmisch verlaufenden Hauptreaktion, welche nur durch rechtzeitiges Wegnehmen der Flamme und Herausheben des Kolbens aus dem Sandbade zu mäßigen ist, nicht 5, sondern 6 bis 7 Stunden, während welcher Zeit schwaches Kochen erfolgt, so erhält

¹ Journal für prakt. Chemie, 57, 68.

² Berl. Ber., 24, 2474.

man durchschnittlich mindestens 30 g reine Base aus 100 g Naphtylamin, während Bamberger und Stettenheimer nur 25 g erhielten. Skraup¹ erhielt übrigens ganz dieselbe Ausbeute, nach seiner Angabe nämlich 25% der theoretischen Menge.

Zur Isolierung des α -Naphtochinolins wurde anfangs die von Skraup ursprünglich benützte Methode, welche Bamberger und Stettenheimer übernommen haben, angewendet, nämlich die Oxydation des Ätherauszuges mit Kaliumbichromat in schwefelsaurer Lösung, wobei das anfänglich dem Naphtochinolin beigemengte Naphtylamin zerstört wird. Zu reinem Naphtochinolin gelangt man aber auch auf einfachere Weise, wenn man sich der von Skraup¹ für die Isolierung der β -Base angewendeten Methode bedient, nämlich die nach dem Abdestillieren des Äthers aus dem getrockneten Ätherauszug hinterbleibenden Basen direkt fraktioniert; dabei geht bis 270° ein rötliches Öl, hauptsächlich Nitrobenzol und Chinolin neben Naphtylamin über. Dann tritt plötzlich eine Unterbrechung ein, die rötlichen Dämpfe verschwinden und bei fortgesetztem Erhitzen über 300° gehen fast farblose Dämpfe von Naphtochinolin über, welche sich in der Vorlage als gelbes Öl ansammeln; dieses ist aber noch durch Naphtylamin verunreinigt und erstarrt deshalb selbst bei längerem Stehen nicht.

Zur weiteren Reinigung wird diese Rohfraktion in der sechs- bis achtfachen Menge Alkohol gelöst und mit der für das Bisulfat berechneten Menge konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Schon nach wenigen Minuten beginnen aus der rotbraunen Lösung dicke, breiige Kristallmassen des sauren, schwefelsauren Salzes des α -Naphtochinolins in schönen, gelben Prismen auszufallen, während das alkoholleichtlösliche Naphtylaminsulfat gleichzeitig gelöst bleibt. Gewöhnlich braucht das Sulfat nicht mehr umkristallisiert zu werden, sondern wird nach dem Absaugen und Waschen mit Alkohol sofort in Wasser gelöst und mit Ammoniak zersetzt. Die ausfallende Chinolinbase ist anfangs ölig, erstarrt aber bald zu einer grauen, kristallinischen Masse. Diese wird wieder mit Äther auf-

¹ Monatshefte für Chemie, 4, 436.

genommen, die ätherische Lösung von der Emulsion abfiltriert, mit Ätzkali einige Stunden getrocknet, abermals filtriert, destilliert und der Rückstand über freier Flamme fraktioniert, Man erhält jetzt so gut wie gar keinen Vorlauf, was schon beweist, daß kein Naphtylamin mehr vorhanden ist, sondern es destilliert sofort ein reingelbes Öl über, welches in der Vorlage zu zentimeterlangen Säulen erstarrt, während nur ein unbedeutender kohligter Rückstand im Fraktionierkolben bleibt. Aus den Mutterlaugen des Sulfates läßt sich Naphtylamin regenerieren, nebenbei auch ziemliche Mengen von Chinolin, während nur unbedeutende Mengen von Naphtochinolin zu erhalten sind.

Nitrierung.

Das so erhaltene Naphtochinolin wurde dann nach einer bei Claus und Imhoff angegebenen Methode nitriert, und zwar folgendermaßen. Die Base wird in der $2\frac{1}{2}$ fachen Menge konzentrierter Schwefelsäure unter gelindem Erwärmen gelöst, dann in einer Kältemischung von Schnee und Kochsalz, welche eine Temperatur von -15 bis -20° hat, abgekühlt, wobei die Lösung zu einem dicken Brei erstarrt. Dann wird ein Nitrierungsgemisch, bestehend aus einem geringen Überschuß über die für ein Molekül HNO_3 berechnete Menge rauchender Salpetersäure von spezifischem Gewichte 1.52 und ihrer dreifachen Menge konzentrierter Schwefelsäure, zugesetzt. Zur Nitrierung von 20g Base z. B. wurde diese in 50g konzentrierter Schwefelsäure gelöst und mit 8g rauchender Salpetersäure (statt der berechneten 7.8g), gelöst in 24g konzentrierter Schwefelsäure, in kleinen Dosen versetzt. Bei Beginn der Operation muß das Salpeter-Schwefelsäuregemisch, welches vorher in der Kältemischung abgekühlt wird, durch Umrühren mit einem Glasstabe in dem Brei möglichst rasch verteilt werden, um zu starke lokale Erwärmung und damit die zerstörende Wirkung der Säuren zu verhindern. Nach Zugabe einer zweiten Dosis des Nitrierungsgemisches ist der Brei schon so weit verflüssigt, daß er sich durch bloßes Schütteln genügend mischen läßt, so daß die Nitrierung schließlich keine Schwierigkeit mehr bietet. Bei Zugabe des Gemisches steigt, trotz kräftigen Schüttelns,

jedesmal die Temperatur im Innern des Reaktionsgemisches von -5° auf 0° , manchmal sogar auf $+10^{\circ}$, was aber besser vermieden wird einfach dadurch, daß man möglichst geringe Mengen des Gemisches zufügt, und zwar erst dann, wenn die Temperatur wieder auf mindestens -5° gesunken ist, was nach einigen Minuten eintritt.

Nach Verlauf von 20 Minuten ist gewöhnlich die Reaktion beendet und eine klare, dunkel rotbraune Flüssigkeit entstanden. Diese wird in 2l Wasser unter Umrühren in dünnem Strahl eingegossen, wobei die entstandenen Nitrokörper als freie Basen in Form gelber, seltener grünlichgrauer Flocken rasch ausfallen, die unter dem Mikroskop zum Teil Nadeln zeigen, zum größten Teil aber amorph erscheinen.

Isolierung der Nitronaphtochinoline.

Das mit Wasser ausgefällte Rohprodukt wird nach einigen Stunden abgesaugt, mit Wasser bis zum völligen Verschwinden der sauren Reaktion gewaschen, dann am Dampfbad in Schalen staubtrocken gemacht und längere Zeit mit Benzol am Rückflußkühler gekocht. Die Hauptmenge hat sich dann mit rotbrauner Farbe gelöst. Der schwerlösliche Rückstand wird filtriert. Er zeigt, für sich noch zwei- bis dreimal aus Benzol unter jedesmaliger Anwendung von Tierkohle, welche überhaupt zur Reinigung aller meiner Nitrokörper geradezu unentbehrlich ist, umkristallisiert, den konstanten Schmelzpunkt 230° und kristallisiert in gelben, glänzenden Nadeln, wenn er rasch ausfällt, aus verdünnten Lösungen und bei langsamer Kristallisation jedoch in langen, zu Fächern und Wedeln gruppierten Platten, welche starken Glanz zeigen und durchsichtig sind. Diese Platten stellen eine labile Form dar, denn sie gehen nach einigen Tagen bei ruhigem Stehen allmählich vollständig in die gelben Nadeln über, welche also die stabile Form sind. Die Platten zeigen auch den F. P. 230° .

Der benzolschwerlösliche Teil des Rohproduktes liefert an reinem Nitrokörper zirka 12% des angewendeten Naphtochinolins. Der Rest von zirka 6% findet sich in den Gemischen, welche aus den Mutterlaugen erhalten werden. In Alkohol ist dieser Körper auch bei längerem Kochen nur äußerst schwer

und unter heftigem Stoßen löslich. Er kristallisiert mit Alkohol in feinen, cremegelben Nadeln von demselben F. P. wie aus Benzol. Bei gewöhnlicher Temperatur löst sich ein Teil in zirka 900 Teilen Benzol und in zirka 20.000 Teilen Alkohol. In Äther ist er ebenfalls schwer löslich, in Wasser unlöslich.

- I. 0·2034 g der bei 100° getrockneten Substanz lieferten 22·8 cm^3 Stickstoff bei 16·5°C. und 727 mm Luftdruck.
 II. 0·1425 g Substanz lieferten 16·5 cm^3 Stickstoff bei 17° C. und 723 mm Luftdruck.
 III. 0·1678 g Substanz lieferten 19·1 cm^3 Stickstoff von 18·5° C. und 738 mm Luftdruck.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{13}H_8N \cdot NO_2$	Gefunden		
		I	II	III
N	12·50	12·64	12·97	12·70

0·1308 g Substanz lieferten 0·3366 g CO_2 und 0·0458 g H_2O .

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{13}H_8N \cdot NO_2$	Gefunden
H	3·57	3·90

Salze.

Es wurde das Chlorhydrat, das Nitrat und das Sulfat dargestellt.

In Salzsäure, auch in konzentrierter, ist der Nitrokörper vom F. P. 230° äußerst schwer, nämlich erst nach langem Kochen mit verhältnismäßig großen Mengen des Lösungsmittels zur Lösung zu bringen. In kochender verdünnter Salzsäure z. B. beträgt die Löslichkeit 1:240. Aus diesen Lösungen kristallisiert ein Chlorhydrat in weißen, dicht aneinander gelagerten Nadeln von seidigem Glanze, welche bei 245 bis 250° schmelzen und sich dann unter schwacher Dunklerfärbung und Gasentwicklung rasch zersetzen.

Bei langsamer Kristallisation erhält man zentimeterlange, zu prächtigen Strahlenkugeln angeordnete Nadeln. Diese dissoziieren mit Wasser leicht und vollständig unter Bildung des freien Nitrokörpers.

Das Nitrat erhält man durch Auflösen des Nitrokörpers in verdünnter Salpetersäure, worin letzterer beim Kochen bedeutend leichter löslich ist als in verdünnter Salzsäure. Es löst sich nämlich 1 Teil in 80 Teilen verdünnter Salpetersäure. Das Nitrat kristallisiert in schwachgelben, stark lichtbrechenden Nadeln vom F. P. 220°. Bei diesem Punkte tritt starke Gasentwicklung ein und es bleibt eine hellbraune Schmelze zurück, welche kristallinisch erstarrt. Auch aus konzentrierter Salpetersäure läßt sich das Nitrat erhalten, aber in derben kurzen Prismen. Es wird von Wasser nicht dissoziiert.

Das bei 100 bis 110° getrocknete Salz wird analysiert.

0·2590 g Substanz lieferten 35·0 cm^3 Stickstoff, bei 17° C. und 733 mm Luftdruck über Wasser gemessen.

0·1648 g Substanz lieferten 0·3312 g CO_2 und 0·0490 g H_2O .

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{13}H_3N \cdot NO_2 \cdot HNO_3$	Gefunden
N	14·64	15·06
C	54·35	54·79
H	3·13	3·28

Die etwas zu hohen Werte für Kohlenstoff und Stickstoff sind zu erklären durch eine geringe Zersetzung, welche das Nitrat bei längerem Erhitzen über 100° erfährt. Dieses Verhalten wurde besonders untersucht.

0·4230 g lufttrockenes Nitrat zeigte nach dem Erhitzen auf 105° in der Dauer von 20 Minuten eine Abnahme von 0·0014 g, nach weiterem einstündigem Erhitzen eine solche von 0·004 g, nach weiterem halbstündigen Erhitzen eine Abnahme von 0·0026 g, ohne daß endlich eine Konstanz des Gewichtes eingetreten wäre, welche auf Kristallwassergehalt schließen ließe. Insgesamt betragen diese Verluste übrigens

nur zirka 2%, während sich für ein Molekül Kristallwasser 6% berechnet. Es kann also nur eine sehr allmähliche Zersetzung des Nitrates die Ursache dieser Gewichtsabnahme sein, welche ja für ein Nitrat nichts Auffallendes hat.

Schließlich wurde noch das Sulfat des Nitrokörpers vom F. P. 230° dargestellt. Dieses Salz kristallisiert aus verdünnter Schwefelsäure in prachtvoll glänzenden Nadeln, welche intensiv gelb gefärbt sind und bei 243° schmelzen, aber schon etwas unter 200° sich zu bräunen beginnen. Dieses Salz dissoziiert augenblicklich mit Wasser, und zwar schon in der Kälte vollständig.

Ein zweiter Nitrokörper, welcher in überwiegender Menge als Hauptprodukt der Nitrierung sich bildet, wurde aus den Benzollaugen erhalten. Aus diesen gewinnt man nämlich Fraktionen vom ungefähren Schmelzpunkt 150 bis 160°, welche, wie schon in der Einleitung beschrieben, durch Umkristallisieren mit Salzsäure sich in den zuerst beschriebenen Körper vom F. P. 230° und in den bei 175° schmelzenden zerlegen lassen. Dieser zweite Nitrokörper macht etwa 90% aller dieser Fraktionen aus, welche durch Einengen der Benzollauge zu erhalten sind. Aus den Lösungen dieser Gemische in verdünnter Salzsäure kristallisieren zwei schon in der Farbe deutlich verschiedene Chlorhydrate aus, von denen das gelbe, derbe Prismen bildende Salz, welches in der Hauptmenge entsteht, dem Nitrokörper vom F. P. 175° angehört, während die beigemengten weißen Kristalle dem hochschmelzenden Nitrokörper angehören. Um diese Chlorhydrate zu trennen, wurde das verschiedene spezifische Gewicht der Kristalle benutzt, weil das Umkristallisieren der Gemische sehr zeitraubend wäre. Schüttelt man nämlich letztere gut durch, so bleiben die weißen Kristalle, weil sie feine Flocken bilden, in der Lösung schweben, während die gelben, derben Kristalle rasch zu Boden fallen. Gießt man daher nach dem Aufwirbeln sofort die Mutterlauge mit den in ihr schwebenden Flocken ab, so gelingt es ziemlich gut, eine mechanische Trennung der beiden Chlorhydrate zu bewerkstelligen.

Diese in der Hauptsache nun getrennten Salze brauchen nur noch einige Male für sich umkristallisiert zu werden, um einheitlich zu sein. Aus den ursprünglichen weißen Flocken, welche mit freiem Auge nicht als Kristalle zu erkennen sind, werden schließlich die schon beschriebenen seidenglänzenden Nadeln des Chlorhydrates des Nitrokörpers vom F. P. 230°, während sich aus den gelben, prächtig schillernden Prismen, sobald sie durch Umkristallisieren vollkommen einheitlich wurden, mit Ammoniak oder durch bloßes Dissoziieren mit Wasser der Nitrokörper vom F. P. 175° abscheiden läßt.

Letzterer ist in Alkohol ziemlich schwer, aber dennoch bedeutend leichter löslich als der Nitrokörper vom F. P. 230°. Er kristallisiert aus heißen alkoholischen Lösungen in langen haardünnen Fäden von schwach cremegelber Farbe und seidenartigem Glanze, welche sich bei langsamer Kristallisation in regelmäßigen Strahlenkugeln gruppieren, die einen Durchmesser von 2 bis 3 *cm* haben können und schließlich die ganze Lösung gleichmäßig dicht erfüllen. In Benzol ist dieser Nitrokörper beim Erwärmen sehr reichlich löslich und kristallisiert beim Erkalten fast augenblicklich, und zwar in mikroskopisch feinen, aber sehr langen Fäden, die ein für das Auge unentwirrbares Geflecht bilden. Der Schmelzpunkt ist ebenfalls 175°.

0·2000 *g* der bei 100° getrockneten Substanz lieferten 22·6 *cm*³

Stickstoff, bei 17° C. und 736 *mm* Luftdruck gemessen.

0·1612 *g* Substanz lieferten 0·4122 *g* CO₂ und 0·0566 *g* H₂O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C₁₃H₈N·NO₂</u>	<u>Gefunden</u>
N.....	12·50	12·75
C.....	69·65	69·73
H.....	3·57	3·90

Das Chlorhydrat dieses Nitrokörpers ist bereits wiederholt erwähnt worden. Es schmilzt bei 220 bis 221° und entwickelt gleichzeitig Gasblasen. Es löst sich in kochender verdünnter Salzsäure viel leichter als der Nitrokörper vom F. P. 230°, nämlich etwa im Verhältnis 1:30. Manchmal kristallisiert eine

Lösung des Nitrokörpers in verdünnter Salzsäure tagelang nicht, dann aber bei Berührung durch den geringsten Anstoß in kaum einer Minute durch die ganze Masse. In diesem Falle bilden sich keine gelben Prismen, sondern reinweiße feine Nadeln, welche im Schmelzpunktsröhrchen dasselbe Verhalten wie jene zeigen, aber nicht in sie übergehen, auch nicht bei monatelangem Stehen. Es liegt also nur eine Unterkaltungserscheinung vor.

Das Nitrat kristallisiert aus verdünnter Salpetersäure in schwachgelben, in allen Farben spielenden langen Nadeln und schmilzt bei 193° unter Zersetzungserscheinungen. In kochender verdünnter Säure beträgt das Löslichkeitsverhältnis etwa 1:16. Es dissoziiert nur schwierig mit Wasser. Beim Erhitzen auf 100° zersetzt es sich spurenweise und enthält kein Kristallwasser.

0·1420 g bei 100° getrockneter Substanz lieferten $18\cdot5\text{ cm}^3$

Stickstoff von 19° C. und 723 mm Druck.

0·2794 g lieferten $0\cdot5558\text{ g CO}_2$ und $0\cdot0922\text{ g H}_2\text{O}$.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{N}\cdot\text{NO}_3\cdot\text{HNO}_3$	Gefunden
N	14·64	14·73
C	54·35	54·25
H	3·13	3·63

Dampft man die Mutterlaugen der Gemische vom F. P. 150 bis 160° , deren Zerlegung soeben beschrieben wurde, bis auf etwa 50 cm^3 ab, so erhält man Kristallisationen vom ungefähren Schmelzpunkt 160 bis 168° . Diese enthalten hauptsächlich wieder den Nitrokörper vom F. P. 175° und nur in sehr unbedeutender Beimengung den hochschmelzenden Körper. Diese Fraktionen enthalten bedeutend weniger Substanz als die früher erwähnten. Sie wurden ebenso, wie für letztere beschrieben, zerlegt.

Was dagegen in den Mutterlaugen dieser Fraktionen zurückbleibt, also der benzolleichtestlösliche Teil der Nitrokörper,

enthält von den bisher beschriebenen Isomeren so gut wie gar nichts, wohl aber zwei weitere neue Nitrokörper, welche nur in unbedeutender Menge entstehen und nur als Nebenprodukte der Nitrierung aufzufassen sind.

Um diese voneinander zu trennen, wurde zunächst das Benzol vollständig abdestilliert. Man erhält dann ein braunes Öl, welches in kurzem vollständig zu sternförmig geordneten Prismen erstarrt. Diese Fraktionen schmelzen etwa bei 90 bis 120°. Um sie in einheitliche Körper zu zerlegen, löst man sie unter Anwendung von ziemlich viel Tierkohle in kochender verdünnter Salzsäure. Die ausfallenden Kristallmassen sind Gemische von zwei Chlorhydraten, von denen das eine beim Erhitzen über 100° die ganze Salzsäure verliert und dabei in den freien, benzolleichtlöslichen Nitrokörper übergeht, während das zweite in der Hitze beständig ist und sich in Benzol nicht löst. Behandelt man also das über 100° erhitzte Gemisch der Salzsäureverbindungen mit Benzol am Rückflußkühler, so löst sich der Nitrokörper, während das Chlorhydrat ungelöst bleibt. Auf diese Weise gelingt die Trennung so gut wie vollständig.

Mittels der eben beschriebenen Methode erhält man aus den niedrigschmelzenden Fraktionen einen dritten Nitrokörper, der den F. P. 166° besitzt, und einen vierten vom F. P. 155°. Ersterer ist in Benzol auch in der Kälte leicht löslich. Er löst sich auch in Alkohol viel leichter als die beiden zuerst beschriebenen Isomeren und ist merkwürdigerweise rein weiß gefärbt. Er kristallisiert aus Alkohol gewöhnlich in Nadeln, zuweilen aber auch in Blättchen aus, welche mit jenen gemischt sein können, ähnlich wie es bei dem Nitrokörper vom F. P. 230° beobachtet wurde.

0·3216 g Substanz, bei 100° getrocknet, lieferten 37·1 cm^3 Stickstoff bei 19° C. und 732 mm Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{13}H_8N \cdot NO_2$	Gefunden
N.....	12·50	12·53

Aus Salzsäure kristallisiert ein Chlorhydrat in langen, äußerst feinen, weißen Nadeln bei langsamer, in kurzen Nadeln bei rascher Kristallisation. Dieses Salz verliert, wie schon erwähnt, beim Erhitzen über 100° die gebundene Salzsäure, weshalb sich auch beim Schmelzpunkt, der 166° beträgt, keine Zersetzungserscheinungen zeigen wie bei den bisher beschriebenen Chlorhydraten. In konzentrierter Salzsäure ist der Körper schon in der Kälte ziemlich leicht löslich, in verdünnter dagegen auch in der Siedehitze nur schwierig. Das Chlorhydrat dissoziiert augenblicklich mit Wasser, aber auch schon mit Alkohol.

Aus verdünnter Salpetersäure erhält man ein in gelblichen Nadeln kristallisierendes Nitrat, welches sich bei 125° zu zersetzen beginnt und bei 150° geschmolzen ist.

Das vierte Isomere, der Nitrokörper vom F. P. 155° , ist in Alkohol und Benzol schwerer löslich als das vorige, in verdünnter Salzsäure dagegen leichter. Dennoch war keines dieser Lösungsmittel zu einer glatten Trennung zu benutzen, auch das kombinierte Umkristallisieren der niedrigschmelzenden Gemische aus Salzsäure und Alkohol führte nur insoweit zum Ziele, als sich aus den salzsauren Mutterlaugen durch Einengen einheitliche Kristallisationen des Chlorhydrates des Nitrokörpers vom F. P. 155° erhalten ließen. In der Hauptmenge wurden jedoch immer wieder Gemische von nahezu demselben Schmelzpunkt, etwa 125 bis 130° , erhalten. Diese zu trennen gelang erst nach der oben beschriebenen Methode.

Der Nitrokörper vom F. P. 155° kristallisiert aus Alkohol in intensiv gelben, langen Nadeln von starkem Glanze. Die Löslichkeit in Benzol beträgt in der Kälte 1:35.

0.0840 g der bei 100° getrockneten Substanz lieferten 9.0 cm^3 Stickstoff bei 18° C. und 734 mm Luftdruck.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{N} \cdot \text{NO}_2$	Gefunden
N.....	12.5	11.9

N. B. Die Substanz war nicht tadellos rein, weil sie schon 4° unter dem Schmelzpunkt zu sintern begann.

Das Chlorhydrat kristallisiert aus verdünnter Salzsäure in gelben, stark lichtbrechenden Nadeln, bei langsamer Kristallisation in langen Spießeln und zersetzt sich glatt bei 210 bis 211° unter Schmelzen. Die Löslichkeit ist 1:66.

Es ist beim Erhitzen über 100° beständig, dissoziiert aber ebenso leicht mit Wasser und Alkohol wie das Chlorhydrat vom F. P. 166°.

Aus verdünnter Salpetersäure erhält man ein Nitrat in gelben, stark lichtbrechenden Nadeln vom F. P. 178°. Es ist beim Kochen sehr leicht löslich und dissoziiert leicht

0·1922 g lufttrockenes Nitrat lieferten 0·3842 g CO₂ und 0·0574 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für C ₁₃ H ₈ N·NO ₂ ·HNO ₃	Gefunden
C	54·35	54·47
H	3·13	3·33

Bei der Trennung der vier beschriebenen Isomeren ließen sich folgende Minimalwerte für die Ausbeuten, bezogen auf die theoretischen Mengen, feststellen:

Nitrokörper vom F. P. 175°	zirka 33%
» » » » 230°	» 14%
» » » » 155°	» 5%
» » » » 166°	» 2·5%
	Summe zirka 54·5%

Es wird also ein großer Prozentsatz des Naphtochinolins, sicher ein Drittel, bei der Nitrierung zerstört.

Reduktion der Nitrokörper zu Aminonaphtochinolin.

Als Reduktionsmittel diente Zinnchlorür und Salzsäure. Es wurden nur die Hauptprodukte der Nitrierung, der Nitrokörper vom F. P. 230° und jener vom F. P. 175°, in die Amine

verwandelt, und zwar beide in ganz derselben Weise. Es wird der Nitrokörper fein gerieben, in konzentrierter Salzsäure aufgeschlämmt und dann auf einmal eine Lösung von Zinnchlorür in Salzsäure zugefügt. Was die Menge des Reduktionsmittels betrifft, so erwies sich die für drei Moleküle, wie die Theorie verlangt, berechnete Menge als unzureichend, da dann ein Teil des Nitrokörpers unverändert bleibt. Nimmt man dagegen die für fünf Moleküle berechnete Menge des Zinnsalzes, erwärmt 2 Stunden am Dampfbad und fügt dann ein sechstes Molekül des Reduktionsmittels hinzu, so ist nach weiterem Erwärmen in der Dauer von 1 bis 2 Stunden die Reduktion vollständig verlaufen und die Ausbeute an Amin beträgt 90 bis 95% der theoretischen Menge.

Beim Übergießen des Nitrokörpers mit dem Reduktionsgemisch ist keine Erwärmung wahrzunehmen, dagegen eine deutliche Gelbfärbung, welche wohl einem Zwischenprodukt zuzuschreiben ist. Stellt man dann das Gemisch auf das Dampfbad, so tritt bald starke Gasentwicklung ein. Dabei färbt sich die Mischung vorübergehend rötlich. Hat man nicht genügend Salzsäure angewendet, so bildet sich ein dicker Brei, der sich durch Schütteln nicht bewegen läßt. Es muß dann nachträglich so viel Salzsäure zugesetzt werden, daß man das Gemisch leicht umschwenken kann.

Nach beendigter Reaktion wird das Gemisch mit so viel Wasser übergossen und erwärmt, daß sich eben alles löst. Die entstandene reingelbe Lösung kristallisiert beim Erkalten in schönen ziegelroten Nadeln aus, welche das Zinndoppelsalz des entstandenen Amins sind. Dieses sieht bei beiden Aminen zum Verwechseln ähnlich aus. Diese Kristallisation enthält den allergrößten Teil des entstandenen Reduktionsproduktes. Um daraus das freie Amin zu erhalten, wurde in beiden Fällen in gleicher Weise vorgegangen. Es wurde nämlich das abgesaugte Zinndoppelsalz in Wasser gelöst, wobei eine tief dunkelrote Flüssigkeit erhalten wurde, und diese mit viel überschüssiger Natronlauge versetzt. Dabei fiel die freie Aminbase in gelben Flocken nieder, während das Zinn als Stannat gelöst blieb. Diese Fällung kann dann in zweierlei Weise gereinigt werden. Entweder schüttelt man sie mit Äther, wovon das Amin leicht

aufgenommen wird, und kristallisiert den Ätherrückstand aus Salzsäure einmal um oder man saugt die Fällung ab und kristallisiert diese aus Salzsäure um. In letzterem Falle braucht nur das Filtrat der alkalischen Fällung mit Äther ausgeschüttelt zu werden. Mir scheint die letztere Methode einfacher zu sein.

So ließ sich aus dem Nitrokörper vom F. P. 230° ein bei 151° schmelzendes Amin erhalten. Diese primäre Base kristallisiert aus verdünntem Alkohol, worin sie beim Erwärmen leicht löslich ist, in farblosen, äußerst dünnen, durchsichtigen, zerbrechlichen Blättchen von starkem Silberglanz. Zuweilen erhält man makroskopische, wohlausgebildete, rhombische Tafeln. In Äther und absolutem Alkohol ist die Base sehr leicht löslich, und zwar mit gelber Farbe. Sie reagiert weder in wässriger noch in alkalischer Lösung auf Lackmus. Die Carbylaminreaktion gelingt gleichfalls nicht.

Das Chlorhydrat ist in Wasser sehr leicht, und zwar mit blutroter Farbe löslich; schwerer löst es sich in Salzsäure, aber immerhin noch sehr leicht. Es wird durch Einengen der salzsauren Lösungen desamins in weißen Prismen erhalten, welche bei langsamer Kristallisation sehr groß werden können. Das Salz reagiert in wässriger Lösung sauer und beginnt beim Erhitzen in der Kapillare bei 215° sich langsam zu zersetzen. Diese Zersetzung ist bei 260° erst teilweise beendet.

Das bei 70° bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Amin wird untersucht.

0·1624 g Substanz lieferten $21\cdot2\text{ cm}^3$ Stickstoff bei 18° C. und 723 mm Luftdruck.

0·2015 g Substanz lieferten $0\cdot5914\text{ g CO}_2$ und $0\cdot0913\text{ g H}_2\text{O}$.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}\cdot\text{NH}_2$	Gefunden
C	80·41	80·04
H	5·15	5·03
N	14·43	14·37

Aus dem Nitrokörper vom F. P. 175° wurde eine Aminbase von demselben Schmelzpunkte 175° erhalten. Sie unterscheidet sich von der vorigen durch die gelbe Farbe und die

eigentümliche Kristallform aus verdünntem Alkohol. Aus diesem Lösungsmittel erhält man nämlich fiederblattartige Gebilde, die manchmal sehr an Farnblätter erinnern, weil die Fiedern sich wieder verzweigen. Die im Exsikkator getrocknete Substanz wurde verbrannt.

0·1238 g lieferten $16\cdot8\text{ cm}^3$ Stickstoff bei 18° C. und 717 mm Luftdruck.

0·2476 g lieferten $0\cdot7270\text{ g CO}_2$ und $0\cdot1182\text{ g H}_2\text{O.}$

In 100 Teilen:

	Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{N}\cdot\text{NH}_2$	Gefunden
C.....	80·41	80·09
H.....	5·15	5·30
N.....	14·43	14·80

Das Chlorhydrat dieses Amins löst sich in Wasser ebenfalls mit blutroter Farbe leicht auf, ist aber in verdünnter Salzsäure schwerer löslich als das erste. Es kristallisiert in langen weißen Nadeln von seidenartigem Glanz, die sich in der Kapillare bei 230° zu verfärben beginnen, aber bei 270° erst zum geringen Teile zersetzt sind.

Oxydation des Aminonaphthochinolins vom F. P. 151° .

Als Oxydationsmittel diente eine vierprozentige Chamäleonlösung, das Amin reagiert damit nur bei sehr feiner Verteilung. Um diese zu erreichen, wurden 5 g derselben in 1 bis $1\frac{1}{2}\text{ l}$ Wasser aufgeschlämmt, mit der für das Sulfat erforderlichen Menge verdünnter Schwefelsäure zur Lösung gebracht, mit Natronlauge wieder in Freiheit gesetzt und der Überschuss des Alkalis mit Schwefelsäure abgestumpft. Das Amin fällt in dichten Flocken aus und wird in diesem Zustand so rasch von Kaliumpermanganat angegriffen, daß man mit Eis kühlen und das Oxydationsmittel tropfenweise zufließen lassen muß, und zwar unter Anwendung eines kräftigen Rührwerkes, weil sonst der entstandene Braunstein das Amin zu Boden reißt und der Oxydation dadurch entzieht.

Unter den beschriebenen Versuchsbedingungen werden vier Atome Sauerstoff bequem in drei Stunden verbraucht, während zwei bis höchstens drei weitere Atome bedeutend langsamer absorbiert werden, durchschnittlich in sechs Stunden. Dann hört bei weiterem Zusatze des Oxydationsmittels jede Einwirkung auf, selbst bei schwachem Erwärmen bleibt die Rotfärbung längere Zeit bestehen.

Nach beendigter Oxydation wird erwärmt, damit der Braunstein feinpulverig wird, letzterer abgesaugt und mit warmem Wasser gewaschen, dann das alkalische Filtrat, welches Ammoniak enthält, stark eingeeengt, mit Schwefelsäure neutralisiert, wobei Kohlensäure entweicht, und mit etwas mehr als dem gleichen Volumen Alkohol versetzt. Es fällt dadurch die Hauptmenge des Sulfates aus. Das alkoholische Filtrat wird nach dem Vertreiben des Alkohols mit überschüssiger Salzsäure vollständig zur Trockene verdampft. Der Rückstand enthält außer bedeutenden Mengen von braunen Harzen und anorganischen Salzen die Salzsäureverbindung der entstandenen Chinolindicarbonsäure. Um diese Säure zu isolieren, wird der Rückstand mit etwa 50 cm^3 Wasser versetzt, wobei die Salzsäureverbindung dissoziiert und die freie, in kaltem Wasser schwerlösliche Säure, mit Harzen stark verunreinigt, ausfällt. Durch längeres Kochen mit Tierkohle und drei- bis viermaliges Umkristallisieren aus Wasser läßt sie sich aber leicht rein weiß und frei von Harzen erhalten. Sie bildet makroskopische, sternförmig geordnete Prismen oder feine Nadeln, je nachdem sie langsam oder rasch auskristallisiert. In der Kapillare erhitzt, zeigt sich bei 206 bis 207° Zersetzung unter Gasentwicklung und Bildung einer gelblichen Schmelze. In der Eprouvette erhitzt, sublimiert sie fast vollständig unter starker Entwicklung von weißen Nebeln, welche deutlich nach Chinolin riechen und sich an den kalten Stellen in schönen Kristallen niederschlagen. In Alkohol ist die Säure, auch beim Kochen, schwer löslich. Mit Wasserdämpfen ist sie nicht unzerstetzt flüchtig; es läßt sich nämlich Chinolingeruch wahrnehmen, wenn man eine wässrige Lösung der Säure eindampft. Deshalb werden die Mutterlauge mit Salzsäure zur Trockene verdampft, um die letzten Reste des Oxydations-

produktes zu gewinnen. Auf diese Weise erhält man aus 5 g Aminonaphtochinolin 2 g reine Säure, was einer Ausbeute von 33% der theoretischen Menge entspricht. Aus dem Braunstein läßt sich kein Amin mehr regenerieren. Da trotzdem nicht die theoretisch erforderliche Menge von neun Atomen Sauerstoff bei der Oxydation verbraucht wird, sondern nur sechs bis sieben Atome, so muß ein Teil der Amidoverbindung nicht bis zur Chinolindicarbonsäure oxydiert worden sein. Von derartigen Oxydationsprodukten war jedoch nichts zu isolieren.

0·1854 g im Exsikkator getrocknete Säure verloren bei 110° 0·0144 g an Gewicht. Bei dieser Temperatur zeigt sich schon schwacher Chinolingeruch.

0·1603 g dieser entwässerten Substanz lieferten 0·3580 g CO₂ und 0·0446 g H₂O.

0·4760 g lufttrockene Substanz verloren bei 110° bereits nach halbstündigem Erhitzen das ganze Kristallwasser, nämlich 0·0352 g. Mit dieser entwässerten Partie wurde dann eine Stickstoffbestimmung und eine Elementaranalyse gemacht.

0·1464 g Substanz lieferten 8·4 cm³ Stickstoff, bei 14° C. und 747 mm Luftdruck über Wasser gemessen.

0·1934 g Substanz lieferte 0·4298 g CO₂ und 0·0580 g H₂O

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C₁₁H₇NO₄+H₂O</u>	Gefunden	
		I	II
H ₂ O.....	7·66	7·77	7·40
N.....	6·45	—	6·60
C.....	60·83	60·92	60·60
H.....	3·23	3·09	3·33

Oxydation des Aminonaphtochinolins vom F. P. 175°.

Es wurden dieselben Versuchsbedingungen eingehalten, wie bei der vorigen Oxydation, Es entsteht aus diesem Amin dieselbe bereits beschriebene Chinolindicarbonsäure, nur mit dem Unterschiede, daß die Oxydation bedeutend länger dauert, weil entweder das Amin an und für sich schwerer angegriffen

wird oder in einer Form vorliegt, in welcher es vom Braunsteinschlamm leicht eingeschlossen wird und deshalb der Einwirkung der Chamäleonlösung Widerstand entgegengesetzt. Denn solange sich erst wenig Braunstein gebildet hat, wird die Aminbase leicht angegriffen; es werden nämlich ein bis zwei Atome rasch verbraucht. Bricht man nach dem Verbrauch des dritten Atoms, welches schon bedeutend langsamer absorbiert wird, die Oxydation ab, so läßt sich leicht ein Drittel des Amins aus dem Braunstein unverändert regenerieren, indem man letzteren mit Alkohol auskocht. Setzt man jedoch die Oxydation drei Tage hindurch fort mit Unterbrechungen während der Nachtzeit, so werden schließlich sechs Atome Sauerstoff verbraucht und es läßt sich kein Amin aus dem Braunstein zurückgewinnen. Zieht man das im ersten Falle regenerierte Amin in Rechnung, so sind schätzungsweise die Verhältnisse der Ausbeute zu dem tatsächlich angegriffenen Amin dieselben wie im zweiten Falle, wo die ganze Base oxydiert wird.

Genau bestimmt wurde die Ausbeute an Säure nur im zweiten Falle, also bei der vollständig verlaufenden Oxydation. Sie beträgt nur 20% der theoretisch möglichen Menge. Dieser Unterschied in der Ausbeute gegen die andere Aminbase hängt mit der stärkeren Harzbildung zusammen. Diese amorphen Produkte der Oxydation zeigen in einer Beziehung eine auffallende Übereinstimmung mit der α -Phenylpyridindicarbonsäure, nämlich in den Farbenercheinungen beim Erhitzen. Schon beim Eindampfen der von den anorganischen Salzen befreiten Oxydationsflüssigkeit mit überschüssiger Salzsäure treten blaue bis violette Färbungen auf. Diese Erscheinung zeigt sich besonders deutlich, wenn man die rohe Säure am Platinblech erhitzt. Dann entsteht eine deutliche Violett-färbung und schließlich werden violette Dämpfe sichtbar. Letztere zeigen sich noch schöner beim Erhitzen der rohen Säure in der Eprouvette. Kristallisiert man diese aber unter Anwendung von Tierkohle mehrmals um, so findet sich keine Spur einer Violett-färbung mehr, sondern man erhält die reinweiße Säure vom F. P. 206°, welche mit jener aus dem Amin vom F. P. 151° erhaltenen in allen Eigenschaften übereinstimmt. Die

erwähnte Ähnlichkeit in dem Verhalten beim Erhitzen mit dem von Skraup bei der α -Phenylpyridincarbonsäure beobachteten läßt vermuten, daß die Oxydation zum Teil einen anderen Verlauf nimmt, nämlich an dem inneren Benzolkern angreift wie beim α -Naphtochinolin und daß sich eine Amidophenylpyridindicarbonsäure bildet.

Die isolierte Chinolindicarbonsäure löst sich ebenso wie die aus dem anderen Amin erhaltene schwer in kaltem, leichter in kochendem Wasser und kristallisiert genau so in sternförmig gruppierten Prismen oder Nadeln. Mischt man beide Säuren, so erhält man denselben Schmelzpunkt 206° . Auch kristallisiert eine Lösung durch Impfen mit Kristallen der Säure, welche aus dem anderen Amin erhalten wurde, in wenigen Minuten fast vollständig aus, während sie sonst ziemlich träge, oft erst nach Stunden, auszufallen beginnt.

0·1850 g der kristallwasserfreien Säure lieferten 0·3690 g CO_2
und 0·0452 g H_2O .

0·1660 g lufttrockene Substanz verloren beim Erhitzen auf 105°
0·0144 g.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{NO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Gefunden
H_2O	7·66	7·79
C	60·83	60·63
H	3·23	3·02

Salze.

Von der neuen Chinolindicarbonsäure wurde die Salzsäureverbindung, das saure Natriumsalz, ein saures und ein neutrales Kupfersalz und ein Nickelsalz dargestellt.

Die Salzsäureverbindung erhält man durch Lösen der Säure in möglichst wenig konzentrierter Salzsäure unter Erwärmen. Beim Erkalten fallen große, langgestreckte Prismen der Doppelverbindung aus, welche bei 212° unter Zersetzung schmelzen.

Das Salz löst sich leicht in kaltem Wasser, dissoziiert aber nach kurzem, indem die freie Säure ausfällt.

Das saure Natriumsalz bildet prächtige rhombische Tafeln, welche äußerst dünn und durchsichtig sind. Es ist in kaltem Wasser verhältnismäßig schwer, aber doch viel leichter löslich als die Säure, in warmem Wasser dagegen ist es sehr leicht löslich. Es beginnt erst bei 260° sich schwach zu zersetzen, schmilzt aber auch bei 300° noch nicht.

0·1130 g lufttrockenes Salz verloren bei 110° 0·0202 g.

0·0910 g des kristallwasserfreien Salzes lieferten 0·0265 g Natriumsulfat.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{11}H_6NaNO_4 \cdot 3H_2O$	Gefunden
3 H ₂ O.....	18·4	17·9
Na.....	9·62	9·44

0·1612 g kristallwasserhaltiges Salz lieferten 7·4 cm³ Stickstoff bei 19° C. und 726 mm Luftdruck.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{11}H_6NaNO_4 \cdot 3H_2O$	Gefunden
N.....	4·78	5·05

Ein saures Kupfersalz wurde erhalten durch Zusatz von Kupferacetat zu einer heißen, wässrigen Lösung der Säure. Es fällt sofort in blaugrünen, undeutlich ausgebildeten Prismen aus, welche in Wasser und Alkohol unlöslich sind. Bis 110° fand keine Gewichtsabnahme statt.

0·2856 g der erhitzten Substanz lieferten 0·0436 g CuO.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $(C_{11}H_6NO_4)_2 Cu$	Gefunden
Cu.....	12·72	12·17

Ein auf gleiche Weise aus freier Säure entstandenes Kupfersalz zeigte unter dem Mikroskop zwar ähnliche, in Sternen geordnete Prismen, aber bei der Analyse Werte für den Gehalt an Kupfer, welche auf ein Gemisch von saurem und neutralem Salz schließen lassen. Es scheint also von der Menge des Kupferacetats abzuhängen, welches Salz sich bildet. Beim Erhitzen auf 130° nahm das Gewicht ab, wurde dann konstant, nahm aber bei 150° noch weiter ab, ohne Zersetzung zu zeigen. Bei längerem Erhitzen trat eine solche jedoch ein, so daß nur eine Kupferbestimmung gemacht werden konnte.

0·2386 g der bei 70° getrockneten Substanz lieferten 0·0516 g CuO.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{11}H_5CuNO_4 \cdot H_2O$	Gefunden
Cu	21·3	17·18

Ein neutrales Kupfersalz von konstanter Zusammensetzung wurde aber erhalten durch Zusatz von überschüssigem Kupferacetat zu einer verdünnten wässerigen Lösung des Ammoniumsalzes der Säure. Es fällt anfangs amorph aus, geht aber nach einigem Stehen in einheitliche feine Prismen über, welche zu Sternen gruppiert sind. Die Farbe ist ein Hellblau, welches bereits in Lichtgrün übergeht, wenn man das Salz unter 100° trocknet. Es ist in Wasser unlöslich und verliert bei 115 bis 120° ein halbes Molekül Kristallwasser, wobei es stärker grün wird.

0·1094 g trockenes Salz verloren 0·0036 g.

0·1612 g trockenes Salz lieferten 0·0432 g CuO.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{11}H_5CuNO_4 + \frac{1}{2}H_2O$	Gefunden
$\frac{1}{2}H_2O$	3·03	3·29
Cu	21·95	21·37

Aus der Säure, welche von dem Amin vom F. P. 175° stammte, wurde dasselbe Kupfersalz erhalten.

0·1848 g bei 70° getrocknetes Salz verloren bei 110 bis 120°
0·0054 g und lieferten 0·0496 g CuO.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{11}H_5CuNO_4 + \frac{1}{2}H_2O$	Gefunden
$\frac{1}{2}H_2O$	3·03	2·92
Cu	21·95	21·37

Das Ammoniak Salz der Säure gibt mit Kobaltlösungen keinen Niederschlag, wohl aber mit Nickelsalzen. Man erhält hellgrüne monokline Prismen und rhombische Blättchen. Mit Bleizuckerlösung gibt das Ammoniumsalz einen gallertigen Niederschlag, der beim Erhitzen kristallinisch wird. Mit Silbernitrat entsteht ein wasserunlöslicher amorpher Niederschlag von käsigem Aussehen.

Mit Ferrosulfatlösung entsteht der von Skraup¹ als charakteristisch für Chinolinbenzcarbonsäuren mit einer Carboxylgruppe in α -Stellung bezeichnete blutrote Niederschlag von kristallinischem Aussehen.

¹ Monatshefte für Chemie.