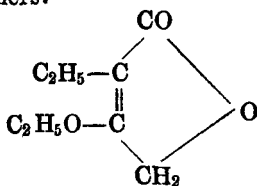


I. Menge des angewendeten Eisessigs 18.4400 g; Substanzmenge 0.1735 g; Procentgehalt 0.94. Die beobachtete Gefrierpunktserniedrigung betrug 0.24°.

II. Es wurden zu der Versuchsflüssigkeit von I. weitere 0.3155 g Pentinsäureäther zugegeben, woraus der Procentgehalt sich zu 1.71 berechnet. Beobachtete (Gesamt-)gefrierpunktserniedrigung 0.43°.

III. Es wurden weitere 0.1920 g Substanz zugefügt. Procentgehalt 2.75. Beobachtete Gefrierpunktserniedrigung 0.68°.

Hieraus berechnet sich unter Zugrundelegung der Constante  $T = 39$  das Moleculargewicht zu 153, resp. 155 und 158, während der Formel des Pentinsäureäthyläthers:



das Moleculargewicht 156 entspricht. Es findet also auch durch diese Versuche die aufgestellte Formel ihre Bestätigung.

### 53. Gerdeissen: Untersuchung des Metaamidochinaldins.

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

(Eingegangen am 28. Januar.)

Döbner und v. Miller haben <sup>1)</sup> durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Chinaldin zwei isomere Mononitrochinaldine erhalten, die im hiesigen Laboratorium als Ortho- und Metaverbindungen erkannt wurden, sofern aus Ortho- und Metanitranilin mit Paraldehyd die gleichen Verbindungen entstanden. Seit dieser Zeit wurden indessen ausser Metachinolinen auch Anachinolininderivate festgestellt und es war bei dem oben angeführten Metanitrochinaldin noch eine offene Frage, ob die Nitrogruppe in der Meta- oder Anstellung war, denn beide Verbindungen können der Theorie nach aus Metanitranilin entstehen. Die nachstehenden Versuche entsprangen folgender Erwägung <sup>2)</sup>: Ist die Nitroverbindung eine Anaverbindung, so kann die daraus durch Reduction entstehende Amidoverbindung bei der Chinaldinisirung nur ein Chinolinderivat geben.

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

<sup>2)</sup> Skraup, Wiener Monatsh. V, 531.

Liegt dagegen eine wahre Metaverbindung vor, so können zwei Chinolinderivate entstehen, ein phenantren- und ein anthracenartiges.

Es ist nun zwar zur Zeit der Ausführung dieser Arbeit nicht gelungen, mit dem Amidochinaldin die Chinaldinsynthese auszuführen, wohl aber gelang die Skraup'sche Synthese und sie gab mir ja auf die von mir gestellte Frage ebenso deutlich Antwort wie die Chinaldinsynthese. Es zeigte sich, dass das Metaamidochinaldin von Döbner und v. Miller wirklich eine Meta- und keine Anaverbindung sei.

Nebenbei möchte ich bemerken, dass mir inzwischen auch die Chinaldinsynthesen mit den Amidochinaldinen gelungen sind, worüber ich indess ein andermal berichten werde.

#### Darstellung des *o*- und *m*-Amidochinaldins.

Die von Döbner und v. Miller angegebene Methode der Nitrirung des Chinaldins habe ich wesentlich verbessern können; statt eine salpetersaure Lösung von Chinaldin in Salpeterschwefelsäure einzutragen, habe ich trockenes Chinaldinnitrat in Schwefelsäure eingetragen und so bessere Ausbeuten als obige Forscher ohne erhebliche Mengen von Verunreinigungen erhalten. Nach der früheren Methode entsteht als Nebenproduct ein Oel, welches die Ausbeute sehr herabdrückt, neben vielen harzigen Producten. Völligen Misserfolg hat man, wenn man von ungereinigtem Chinaldin ausgeht. Die Ueberführung des Chinaldins in das salpetersaure Salz ist allerdings sehr zeitraubend, da man nur über Schwefelsäure im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur die wässerige Lösung eintrocknen lassen darf.

Das trockene Nitrat wurde in Portionen zu 100 g allmählich in die zehnfache Menge englischer Schwefelsäure eingetragen, nach halbstündigem Stehen mit 3 L Wasser verdünnt und mit fester Soda nahezu neutralisirt. Das beim Neutralisiren in sehr geringer Mengen auftretende, braune Harz, das immer obenauf schwimmt, kann leicht durch Eintauchen von Filtrirpapier entfernt werden. Wie schon Döbner und v. Miller beobachteten, ist das *o*-Nitrochinaldin in sehr verdünnter Schwefelsäure unlöslich, das *m*-Nitrochinaldin dagegen löslich. Darauf beruht die Trennung der beiden Körper. Ich versetzte die saure Lösung mit einer geringen Menge Natronlauge, so dass die Reaction sauer blieb; hierbei fiel nur *o*-Nitrochinaldin aus, denn es zeigten sich feine Nadelchen, während die Metaverbindung sich in Oeltröpfchen ausscheidet, die erst sehr allmählich erstarren. Ich filtrirte vom *o*-Nitrochinaldin ab, übersättigte das Filtrat mit Natronlauge und stellte es zur Krystallisation an einen kühlen Ort. Aus 100 g salpetersaurem Chinaldin wurden so 37 g *o*- und 56 g *m*-Nitrochinaldin erhalten; beide Producte waren rein und zeigten die von Döbner und v. Miller angegebenen Eigenschaften und Schmelzpunkte.

Reducirt man das *o*-Nitrochinaldin in der von Döbner und v. Miller angegebenen Weise durch Eintragen in Zinn und concentrirte Salzsäure, so erfüllt sich die Flüssigkeit beim Versuch der Herstellung grösserer Mengen, deren genannte Forscher ja nicht bedurften, rasch mit den Nadelchen eines Zinndoppelsalzes des Amidokörpers, erstarrt bald breiartig und macht so das Eintragen weiterer Substanz unmöglich. Ich machte es daher so, dass ich je 30 g *o*-Nitrochinaldin in die für 40 g berechnete Menge Zinnchlorür eintrug. Unter Aufkochen bildet sich bei den ersten Eintragungen eine gelbe, harzartige Masse, die zu Boden fällt; dieselbe repräsentirt wahrscheinlich das Zinnchlorür-Doppelsalz des Nitrokörpers; diese Masse wurde ordentlich zertheilt, löste sich bald auf und trat späterhin überhaupt nicht mehr auf; nur ganz allmählich scheidet sich das Zinndoppelsalz des Amidokörpers in feinen Nadelchen aus, jedoch nie in solcher Menge, dass dadurch die ganze Flüssigkeit zu einem Brei erstarrte. Das ganze Reductionsgemisch wurde in heisse sehr concentrirte Natronlauge eingetragen und das sich ausscheidende rothe Oel mit Aether extrahirt. Nach dem Abdestilliren desselben erstarrt der Rückstand zu einem braunen Krystallkuchen. Die Ausbeute ist theoretisch. Die vollständige Reinigung erfolgte nach den von Döbner und v. Miller gemachten Vorschriften.

Die Reduction des *m*-Nitrochinaldins verläuft genau ebenso. Das Amidoprodukt kann nach den Angaben von Döbner und v. Miller durch Auskochen mit Wasser gereinigt werden und entsprechen seine Eigenschaften (Schmelzpunkt etc.) den Angaben jener Forscher.

#### Condensation von *m*-Amidochinaldin mit Glycerin und Schwefelsäure.

100 g dieses Körpers wurden in einem langhalsigen Rundkolben mit 320 g Glycerin und 75 g *o*-Nitrophenol gemischt. Dazu wurden allmählich 270 g englische Schwefelsäure gesetzt. Die Reaction verlief wie gewöhnlich unter anfänglich starker Erwärmung; es wurde über freier Flamme das Gemisch zwei Stunden im Sieden erhalten. Dann wurde mit zwei Liter Wasser verdünnt, von wenig braunem Harz filtrirt und eingedampft, bis das in geringer Menge noch vorhandene *o*-Nitrophenol mit den Wasserdämpfen vollständig entwichen war. Ein Theil des letzteren war in Amidophenol und weiterhin, wie schon Skraup angegeben hat, in Oxychinolin übergegangen, das nach dem Versetzen der Masse mit Soda mit Wasserdampf abgetrieben wurde. Beim weiteren Uebersättigen mit Natronlauge schied sich ein Harz ab, das mit Wasser gewaschen und auf Filtrirpapier getrocknet wurde. Das alkalische Filtrat mit Benzol extrahirt gab noch etwas Base. Diese sowohl, wie die aus dem Harze durch Auskochen mit Benzol

gewonnene Base bildete ein dunkles, zähes Oel, das nur schwer in den festen Zustand übergang. Am besten wird es mit Salzsäure versetzt und der hierdurch erhaltene Krystallkuchen mit kaltem Alkohol gedeckt. Das Salz wird dann in Wasser gelöst, mit Ammoniak versetzt und mit Benzol extrahirt, die Benzollösung mit Aetzkali getrocknet und das nach dem Entfernen des Benzols bleibende Oel destillirt. Das Destillat erstarrt schön krystallinisch. Diese Krystallmasse besteht aus zwei Basen, deren Trennung durch kalten Aether gelingt. Der bei weitem grösste Theil löst sich hierbei auf, während ein geringer weisser, krystallinischer Rückstand bleibt.

Die in Aether lösliche Base wird durch wiederholtes Umkrystallisiren ihres salzsauren Salzes aus heissem Alkohol und nachheriges Zersetzen mit Ammoniak als Oel gewonnen, das beim Umrühren zu weissen Krystallnadelchen erstarrt, die wasserhaltig sind und bei 49—50° schmelzen. Ueber Schwefelsäure entweicht das Wasser und der Schmelzpunkt liegt nun bei 64—65°. Die Base ist löslich in kochendem Wasser, beträchtlich löslich sogar in ammoniakhaltigem kaltem Wasser; in wässrigem und absolutem Alkohol löst sie sich schon in der Kälte, ebenso in Aether. Petroleumäther löst in der Kälte schwer, in der Hitze vollständig und es scheidet sich die Base dann erst nach vollständigem Verdunsten des Petroleumäthers wieder aus. Benzol löst sie leicht in der Kälte. Die Base ist kaum flüchtig mit Wasserdämpfen, lässt sich unzersetzt destilliren (der Siedepunkt liegt über 360°) und besitzt in der Wärme einen süsslichen, glycolartigen Geruch.

Die Analyse ergab:

Ber. für $C_{13}H_{10}N_2 + 3H_2O$		Gefunden		
$H_2O$	21.77	21.52	21.57 pCt.	
Ber. für $C_{13}H_{10}N_2$		Gefunden		
C	80.41	80.39	79.90	— pCt.
H	5.15	5.60	5.45	— »
N	14.43	13.84	13.58	14.76 »

Salze der ätherlöslichen Base. Salzsaures Salz: Schneeweisse, aus lauter kleinen Nadelchen bestehende Krystallmasse. Aus verdünnten Lösungen langsam krystallisirend, entstehen oft centimeterlange, schmale Nadeln, die starken Glanz besitzen, aber nur kurze Zeit an der Luft liegend rasch verwittern. In kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich, löslich in heissem, wässrigen, schwerer in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether.

## Analyse des rasch abgepressten Salzes:

Ber. für $C_{13}H_{10}N_2 \cdot HCl + H_2O$		Gefunden	
Cl	14.29	15.14	14.01 pCt.
H <sub>2</sub> O	7.24	6.13 <sup>1)</sup>	— »

Schwefelsaures Salz: Die Base, mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, löst sich, erstarrt aber beim Umrühren zu einem Brei weisser Nadelchen. Aus heissem Alkohol umkrystallisirt erhält man schneeweisse, feine, seidenglänzende Nadelchen, die an der Luft etwas verwittern.

## Analyse des wasserhaltigen Salzes:

Ber. für $C_{13}H_{10}N_2 \cdot H_2SO_4 + H_2O$		Gefunden	
H <sub>2</sub> O	5.77	5.69	pCt.
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	31.93	32.02	»

Analyse des wasserfreien, über Schwefelsäure getrockneten Salzes:

Ber. für $C_{13}H_{10}N_2 \cdot H_2SO_4$		Gefunden	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	33.59	33.75	pCt.

• Pikrinsaures Salz: Aus alkoholischer Lösung erhalten: feine, schwefelgelbe Nadelchen; schwer löslich selbst in sehr viel kochendem Alkohol, krystallisirt daraus in langen, schön glänzenden, hellgelben Nadeln. Es schmilzt unter gleichzeitiger Zersetzung bei 216—217°.

## Analyse:

Ber. für $C_{13}H_{10}N_2 \cdot C_6H_2(OH)(NO_2)_3$		Gefunden	
N	16.16	16.45	pCt.

Chromsaures Salz: Rothgelber, krystallinischer Niederschlag, löslich in kochendem Wasser, daraus in rothen, derben, stark glänzenden Prismen krystallisirend.

## Analyse:

Ber. für $(C_{13}H_{10}N_2)_2 \cdot H_2Cr_2O_7$		Gefunden	
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25.20	25.33	pCt.

Platindoppelsalz: Aus wässriger Lösung fleischrother, krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in heissem Wasser, schwer löslich in heisser verdünnter Salzsäure und in Alkohol, leichter löslich in kochender concentrirter Salzsäure, krystallisirt daraus in Form eines rothen Krystallpulvers.

## Analyse des wasserhaltigen Platinats:

Berechnet		Gefunden	
für $C_{13}H_{10}N_2 \cdot PtCl_6H_2 + H_2O$		I.	II.
H <sub>2</sub> O	2.89	2.58	2.57 pCt.
Pt	31.25	31.16	31.01 »

<sup>1)</sup> Der Punkt der Entwässerung lässt sich nicht genau treffen, da schon bei 100° etwas Salzsäure entweicht und über Schwefelsäure nicht alles Wasser weggeht.

Analyse des wasserfreien Platinats:

	Berechnet	Gefunden
für $C_{13}H_{10}N_2 \cdot PtCl_6H_2$		
Pt	32.21	32.15 pCt.

Jodäthylat: Erhalten durch Erhitzen der Componenten im Rohr auf 100—110°; hellbraune, glänzende Kryställchen, durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Wasser gereinigt.

Analyse:

	Berechnet	Gefunden
für $C_{13}H_{10}N_2 \cdot C_2H_5J + 2H_2O$		
J	32.90	32.70 pCt.

Platindoppelsalz des Chloräthylats: Erhalten aus der wässrigen Lösung des mit Silbernitrat behandelten Jodäthylats durch Versetzen mit Salzsäure und Eindampfen, nachdem das Chlorsilber abfiltrirt worden war. Wasserfreie, schöne, orangerothe Krystalle.

Analyse:

	Berechnet	Gefunden
für $C_{13}H_{10}N_2 \cdot C_2H_5Cl \cdot PtCl_6H_2$		
Pt	30.78	30.82 pCt.

Es tritt demnach trotz der zwei Stickstoffradicale nur ein Alkylhalogenür ein.

Die in Aether schwer lösliche Base bildet nach der Trennung eine schwach grau gefärbte, flockig aussehende, jedoch vollständig krystallinische Masse. Sie wird mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und bildet concentrisch gruppirte, rein weisse, seiden-glänzende, wasserhaltige Nadelchen, die an der Luft nicht verwittern und bei 81—82° schmelzen. Ueber Schwefelsäure geht das Krystallwasser weg; die wasserfreie Base erscheint als matt weisses, sehr leichtes Pulver vom Schmelzpunkte 108—109°; leicht löslich in warmem Benzol und heissem verdünntem Alkohol, schwerlöslich in kaltem verdünntem Alkohol, unlöslich in kaltem Aether und Petroleumäther, merklich löslich in heissem Aether, vollständig in heissem Petroleumäther. Aus sehr verdünntem, heissem Alkohol wird sie oft in zwei Centimeter langen, starkglänzenden farblosen Nadeln erhalten. Sie lässt sich unzersetzt destilliren.

Wasserbestimmung:

	Berechnet	Gefunden
für $C_{13}H_{10}N_2 + 4H_2O$		
$H_2O$	27.06	26.94 pCt.

Analyse der wasserfreien Base:

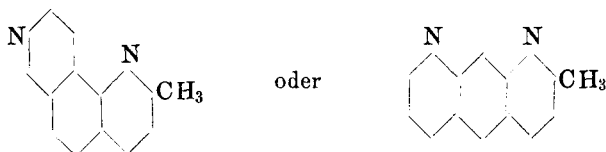
	Berechnet für $C_{13}H_{10}N_2$	Gefunden
C	80.41	79.99 pCt.
H	5.15	5.46 »
N	14.43	14.54 »

Die in Aether unlösliche Base wurde in zu geringer Menge erhalten, um Salze derselben darstellen zu können. Doch zeigen die im Nachfolgenden zusammengestellten Eigenschaften der zwei Basen zur Genüge, dass wirklich zwei verschiedene Körper aus dem Metaamidochinaldin gewonnen worden sind.

Aetherlösliche Base:	Aetherunlösliche Base:
Hydrat schmilzt bei 49—50°. Wasserfreie Base schmilzt bei 64—65°.	Hydrat schmilzt bei 81—82°. Wasserfreie Base schmilzt bei 108—109°.
Löst sich leicht in jedem Gemisch von Alkohol und Wasser, schon in der Kälte.	Löst sich nur in heissem verdünntem Alkohol und krystallisirt beim Erkalten gleich aus.
Löslich in kaltem Aether.	Unlöslich in kaltem Aether.
Krystallisirt mit 3 Mol. Wasser.	Krystallisirt mit 4 Mol. Wasser.

Dem verwendeten sogenannten *m*-Amidochinaldin kann also nur die Constitution eines wahren Metasubstitutionsproductes zu kommen:

Welche der beiden möglichen Formeln aber



(die phenantren- oder die anthracenartige) der einen und welche der anderen Base, die durch die Skraup'sche Reaction aus der Meta-Verbindung erhalten wurden, zukommt, liess sich zunächst nicht sagen und konnte nur durch die Oxydation festgestellt werden. Es genügte, die in grösserer Menge erhaltene in Aether leicht lösliche Base zu oxydiren, da sich dann die Constitution der zweiten Base von selbst ergab. Oxydirt man das Methyl derselben zu Carboxyl und spaltet aus der gebildeten Carbonsäure Kohlensäure ab, so muss ich entweder das Skraup'sche Phenantrolin (dargestellt aus *m*-Phenyldiamin mit Glycerin und Schwefelsäure) erhalten, wenn der verarbeiteten Base die erstere von obigen Formeln zukommt, oder es entsteht ein davon verschiedener Körper: dann muss der oxydirten Base die zweite Formel entsprechen.

#### Oxydation der ätherlöslichen Base.

Durch Chromsäure und Schwefelsäure hoffte ich im Hinblick auf analoge Versuche das Chinaldinmethyl in Carboxyl überführen zu können. Bei einem Ansatz von 5 g Base mit 14 g Chromsäure und 20 g concentrirte Schwefelsäure erhielt ich etwa  $\frac{1}{10}$  g einer Säure, die aus salzsäurehaltigem Wasser unter Zusatz von Thierkohle in weissen Nadelchen erhalten wurde, welche bei 208—209° schmolzen. Die

Menge der Säure war zu gering, um sie genauer zu untersuchen. Dieselbe Säure wurde aber in grösserer Menge mit übermangansaurem Kali gewonnen und erwies sich als die gesuchte Phenantrolincarbonsäure. Die Oxydation mit übermangansaurem Kali nahm ich folgendermassen vor: 10 g Base wurden in  $\frac{1}{2}$  L suspendirt, mit 9 g concentrirter Schwefelsäure versetzt, mit 1 L Wasser verdünnt und mit einer Lösung von 24 g Permanganat in  $\frac{1}{2}$  L Wasser allmählich versetzt. Es findet immer sehr rasch Entfärbung statt; starker Geruch nach Essigsäure macht sich bemerkbar. Nach Beendigung der Reaction wird filtrirt, der Braunstein mit verdünnter Natronlauge ausgekocht, die gelbe alkalische Lösung mit Salpetersäure angesäuert und mit Silbernitrat das amorphe, voluminöse, bald dunkelwerdende Silbersalz gefällt, rasch abgesaugt, in Wasser suspendirt und unter Erhitzen mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Aus dem Filtrate vom Schwefelsilber scheidet sich die Säure beim Erkalten sofort in hellbraunen Krystallwäzchen aus. Auch hier wurden aus 10 g Base nie mehr wie 0.5—0.6 g Säure erhalten. Die Säure ist in kaltem Wasser unlöslich; leichter in schwach salzsäurehaltigem Wasser. Kocht man diese Lösung mit Thierkohle und wiederholt die Reinigung drei- bis viermal, so erhält man sie in ganz schwach gelblich gefärbten Nadelchen, die wasserhaltig sind und lufttrocken bei 208—209° schmelzen, bei 210° sich aber stürmisch unter Kohlensäureentwicklung zersetzen.

Analyse der wasserhaltigen Säure:

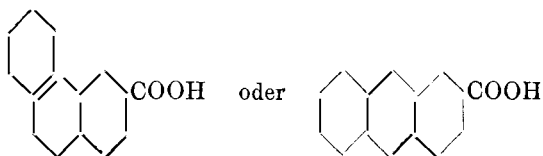
Berechnet	Gefunden
für $C_{13}H_8N_2O_2 + H_2O$	
$H_2O$ 7.43	8.00 pCt.

Analyse der wasserfreien Säure:

Berechnet für $C_{13}H_8N_2O_2$	Gefunden
C 69.64	69.37 pCt.
H 3.57	3.64 »
N 12.57	12.84 »

Neben dieser Säure, die ihrer Schwerlöslichkeit in Wasser wegen beim Braunstein zu suchen ist, wurden aus dem Filtrate desselben neben unveränderter Base noch zwei Säuren isolirt, die aber in sehr geringer Menge auftraten und deshalb nicht weiter untersucht wurden.

Destillation der Carbonsäure. Die Constitution der bei 209° schmelzenden Säure dürfte wohl auf die zwei Fälle beschränkt sein:





Spaltet man Kohlensäure ab, so resultirt entweder das Skraup'sche Phenantrolin oder ein bis jetzt noch nicht dargestellter Körper.

2 g Säure wurden in einem Kölbchen im Schwefelsäurebade erhitzt. Nachdem alle Kohlensäure entwichen war, wurde der braune Inhalt in verdünnter Salzsäure gelöst, von etwas kohligen Rückstand filtrirt, mit Kaliumbichromat versetzt und dann die Flüssigkeit nach dem vorsichtigen Concentriren am Wasserbade ins Vacuum über concentrirte Schwefelsäure und Aetzkalk gestellt. Bald schieden sich prächtige, rothe, in einander verwachsene Krystalle ab, die aus heissem Wasser in centimeterlangen, goldgelben, glänzenden Nadeln krystallisirten. Eine Vergleichung mit dem Phenantrolinchromat von Skraup ergab eine vollständige Uebereinstimmung.

Analyse:

Berechnet		Gefunden
für $(C_{12}H_8N_2)_2H_2Cr_2O_7$		
$Cr_2O_3$	26.29	26.35 pCt.

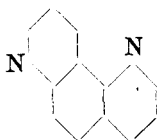
Die aus dem Chromat freigemachte Base war zunächst wasserhaltig, zeigte den Schmelzpunkt  $65^\circ$ . Ueber Schwefelsäure getrocknet, schmolz sie bei  $78^\circ$ . Diese Thatsachen, wie noch verschiedene Eigenschaften der Base stimmten scharf überein mit den entsprechenden Angaben Skraup's über das Phenantrolin. Auch ein in geeigneter Weise dargestelltes Pikrat, besass denselben Schmelzpunkt ( $238^\circ$ ) und dieselben Eigenschaften wie das Phenantrolinpikrat.

Analyse des Pikrats:

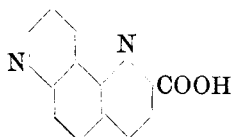
Berechnet		Gefunden
für $C_{12}H_8N_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$		
N	17.11	16.70 pCt.

Das Pikrat verbrennt sehr schwer.

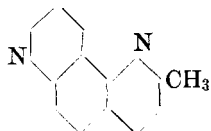
Die mir vorliegende Base ist wohl zweifelsohne identisch mit dem Phenantrolin. Skraup hat dessen Constitution wie nachfolgend festgestellt:



Somit kann meiner der Destillation unterworfenen Säure, übereinstimmend mit den analytischen Zahlen bloß die Zusammensetzung zukommen:

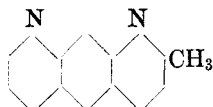


woraus folgt, dass die ursprüngliche, in Aether lösliche Base die Formel besitzt:



Sie repräsentirt ein Methylphenantrolin; die beschriebene Carbonsäure ist eine Phenantrolincarbonsäure.

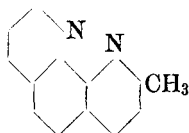
Für die in Aether unlösliche Base bleibt demnach keine andere Constitution, als folgende:



Sie ist zu einer bis jetzt unbekannten Körperklasse zugehörig.

Anhang. Condensation von *o*-Amidochinaldin mit Glycerin und Schwefelsäure (unter Zusatz von *o*-Nitrophenol).

Da ich eben grössere Mengen von *o*-Amidochinaldin zur Hand hatte, das ich durch Reduction des bei der Nitrirung von Chinaldin erhaltenen *o*-Nitroproductes mir leicht beschaffen konnte und dessen Constitution von Döbner und v. Miller<sup>1)</sup> durch seine Darstellung aus *o*-Nitränilin bewiesen wurde, so wollte ich es mir nicht entgehen lassen, mittelst der Skraup'schen Reaction mir das Methylphenantrolin von der Formel



zu verschaffen; das demselben zu Grunde liegende Phenantrolin liesse sich aus *o*-Phenylendiamin mittelst der Skraup'schen Synthese erhalten, ist bisher aber nicht dargestellt worden.

Die Reaction verläuft wie beim *m*-Amidochinaldin, nur etwas heftiger. Das Reactionsproduct ist ein schmieriges Harz, in der alkalischen Lösung ist viel Base noch gelöst, die durch Benzol entzogen wird. Die Krystallisation geschieht am besten aus heissem Benzol unter Zusatz von etwas Thierkohle. Es wird so ein zartes weisses Krystallpulver erhalten. Es löst sich beträchtlich in alkalischem, fast nicht in reinem Wasser, ziemlich leicht in kaltem Benzol und Eisessig, leicht in Chloroform, sehr leicht in heissem Benzol, ziemlich schwer in Aether, noch schwerer in Ligroin und Petroleumäther. Die

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

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

Analyse der wasserhaltigen Base:

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

Analyse der wasserfreien Base:

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

Ueber ihre Constitution kann ein Zweifel nicht bestehen.

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

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

(Eingegangen am 28. Januar.)

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

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

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

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