

petersäure, welche wieder auf die alte Concentration gebracht war, behandelt. Wenige Operationen genügten, 1 kg Metaxylole in eine fast ganz erstarrende Masse zu verwandeln. Soda entzieht derselben eine grosse Menge Säure; das restirende Oel giebt an saures schwefligsaures Natron einen Aldehyd ab. Reducirt giebt es sehr wenig Xylidin neben nicht weiter untersuchtem Oel, das ich für Tolyllalkohol halte. Die von Nitroprodukten befreite, ins Kalksalz übergeführte Säure schied sich daraus körnig aus, zeigte den Schmelzpunkt  $108^{\circ}$ . Da mir Vergleichsobjekte fehlten, war Hr. Prof. Jacobsen so gütig, eine ihm zugesandte Probe der bei  $108^{\circ}$  schmelzenden Rohsäuren zu untersuchen. Es ist eine durch einmaliges Ueberführen ins Kalksalz auf den Schmelzpunkt  $110.5^{\circ}$  zu bringende Metatoluylsäure. Isophtalsäure, wie sie von Brückner bei Anwendung von Druck beobachtet, tritt unter den von mir innegehaltenen Bedingungen nicht auf. Hieraus folgt, dass durch sehr verdünnte Salpetersäure die Isomeren aus Metaxylole nicht vollständig entfernt werden, concentrirtere Salpetersäure aber Metaxylole, wenn auch langsamer als die beiden anderen Xylole, angreift. Aehnlich verhält sich in Bezug auf Trennung der Xylole concentrirte Schwefelsäure. Paraxylole wird schon von gewöhnlicher Schwefelsäure, wenn auch bedeutend schwerer als seine Isomeren, angegriffen. Ein Gehalt der Rohxylole an Xyloleparaffin erhöht die Widerstandsfähigkeit auch der Isomeren ganz erheblich, trotzdem habe ich Paraxylole kilowise mit Anwendung gewöhnlicher Schwefelsäure erhalten. Freilich lassen sich die letzten Mengen Paraxylole, immer noch begleitet von geringen Mengen der Isomeren, dem Xyloleparaffin nur mit einem grossen Ueberschuss rauchender Schwefelsäure vollständig entziehen.

#### 470. Ch. Ris: Ueber das Phenyl- $\beta$ -naphthacridin.

(Eingegangen am 15. August.)

Wie aus einer vor etlichen Monaten erschienenen kurzen Mittheilung<sup>1)</sup> des Hrn. Dr. Weber und von mir sich ergibt, waren wir mit dem Studium von Derivaten des  $\beta$ -Dinaphthylamins beschäftigt. Durch veränderte Lebensstellung ist Hr. Dr. Weber veranlasst worden, von der Untersuchung zurückzutreten; ich habe dieselbe fortgesetzt.

Die Abhandlung der HHrn. Claus und Richter<sup>2)</sup> u. a. über das Phenyl-di- $\beta$ -naphthacridin, welche diesen Körper sowohl aus dem Ben-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 197.

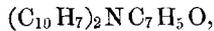
<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 1595.

zoyldi- $\beta$ -naphtylamin als auch aus Benzoësäure und  $\beta$ -Dinaphtylamin durch Erhitzen mit wasserentziehenden Substanzen dargestellt haben, veranlasst mich, meine Erfahrungen über genanntes Acridin jetzt schon mitzuthemen.

Wird  $\beta$ -Dinaphtylamin mit Benzoylchlorid (im Ueberschuss genommen) erwärmt, so erfolgt bald eine lebhaftere Reaktion und ist das Erwärmen ein paar Stunden fortgesetzt worden, bis gar kein Chlorwasserstoff mehr entwich. Die noch geschmolzene, dunkle Reaktionsmasse habe ich in heisses Wasser gegossen, mit Soda ausgekocht, wobei ein schwach gelb gefärbtes Pulver zurückblieb, welches ausgewaschen, getrocknet und schliesslich ein paar Mal aus siedendem Benzol umkrystallisirt wurde.

Ich erhielt in dieser Weise gut ausgebildete, nahezu weisse, harte Nadeln.

Ihre Analyse bestätigte, dass das Benzoyldi- $\beta$ -naphtylamin,



erhalten worden war.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	86.86	86.90 pCt.
Wasserstoff	5.09	5.10 »

Das Benzoyldi- $\beta$ -naphtylamin löst sich auch in warmem Alkohol und Aether sehr wenig auf, in siedendem Eisessig reichlich; von Benzol wird es in der Kälte spärlich, aber beim Kochen leicht gelöst. Schmelzpunkt gefunden  $172^{\circ}$ , während Richter  $173^{\circ}$  angiebt.

Der Uebergang der obigen Benzoylverbindung in das Phenyl- $\beta$ -naphtacridin findet unschwer und schon beim Kochen mit überschüssigem Benzoylchlorid statt.

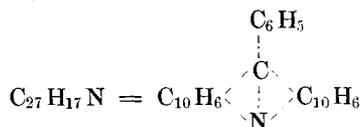
Ich wandte übrigens nicht besonders dargestellte Benzoylverbindung an, sondern erhitzte ohne Weiteres ein Gemenge von  $\beta$ -Dinaphtylamin mit dem dreifachen Gewicht Benzoylchlorid im Oelbad und unter Rückfluss ca. 8 Stunden zum vollen Sieden.

Das noch warme, flüssige Reaktionsprodukt habe ich in warme Sodalösung eingetragen und mit dieser gekocht, wobei es allmählich in eine feste, poröse, gelbe Masse überging, welche ausgewaschen, getrocknet, dann aus vielem kochenden Benzol krystallisirt und umkrystallisirt wurde. Die Krystalle waren feine, nahezu farblose Nadeln; sie schmolzen bei  $297^{\circ}$  und sublimirten wieder zu Nadeln.

Genau dieselbe Substanz erhielt ich bei der Einwirkung von überschüssig genommenem Chlorzink sowohl auf das Benzoyldi- $\beta$ -naphtylamin als auch auf ein Gemenge von  $\beta$ -Dinaphtylamin und Benzoësäure. Im ersten Fall wurde auf  $240^{\circ}$ , im zweiten bis  $280^{\circ}$  erhitzt, und zwar in jedem Fall mehrstündig, so lange, bis kein Wasser mehr entstand. Die Schmelzen erstarrten beim Erkalten übereinstimmend zu einem

festen, harten, spröden Körper, welcher mit salzsäurehaltigem Wasser, dann mit Weingeist ausgezogen und schliesslich aus Benzol umkrystallisirt wurde. Beiderorts gleiche Krystalle und wie oben Schmelzpunkt immer wieder  $297^{\circ}$ .

Das Analysenergebniss stimmte auf die Formel:



für ein Phenyl-naphtacridin.

	Berechnet	Gefunden	
Kohlenstoff	91.27	90.93	91.39 pCt.
Wasserstoff	4.79	4.92	4.93 »
Stickstoff	3.94	—	3.90 »
	100.00		

Das Phenyl- $\beta$ -naphtacridin ist in warmem Benzol und Eisessig reichlich, in kaltem Benzol, auch in kochendem Weingeist und Aether nur sehr wenig löslich.

100 Theile absoluter Weingeist lösen bei  $18^{\circ}$  0.04, 100 Theile Benzol dagegen 0.29 Theile des Naphtacridins auf.

Der Schmelzpunkt dieses Acridins wird von Claus zu  $294^{\circ}$ , also um  $3^{\circ}$  niedriger angegeben, als ich ihn gefunden habe.

Zuletzt erwähne ich noch einige Salze des Phenyl- $\beta$ -naphtacridins.

#### Salzsaures Salz, $\text{C}_{27}\text{H}_{17}\text{N} \cdot \text{HCl}$ .

Die Lösung des Acridins in Benzol scheidet beim Einleiten von Chlorwasserstoff ein gelbliches, krystallinisches Pulver aus. Dasselbe ist mit chlorwasserstoffhaltigem Benzol gewaschen, bei  $100^{\circ}$  getrocknet und auf seinen Chlorgehalt untersucht worden.

	Berechnet	Gefunden
Chlor	9.07	9.13 pCt.

Durch Wasser wird die salzsaure Verbindung leicht zersetzt.

#### Platindoppelsalz, $(\text{C}_{27}\text{H}_{17}\text{N} \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$ .

Dieses Doppelsalz krystallisirt aus einer warmen und Chlorwasserstoff enthaltenden Lösung des Acridins in Eisessig auf Zusatz von Platinchlorid heraus in gelben, glänzenden Blättchen.

Platingehalt der mit Alkohol gewaschenen und bei  $100^{\circ}$  getrockneten Verbindung.

	Berechnet	Gefunden
Platin	17.37	17.73 pCt.

Schwefelsaures Salz,  $C_{27}H_{17}N \cdot (H_2SO_4)_2$ .

Vermischt man das Phenyl- $\beta$ -naphtracridin in warmer Eisessiglösung mit etwas concentrirter Schwefelsäure, so entstehen beim Erkalten lange, zu Büscheln vereinigte, gelbe Krystallnadeln, welche mit etwas Eisessig, dann Alkohol abgewaschen oder auch ohne Weiteres durch wiederholtes Abpressen gereinigt wurden. Sie stellen ein übersaures Sulfat vor, doch wurden stets 2—3 pCt. Schwefelsäure zu wenig gefunden.

Versuche über Oxydationsverhältnisse und Nitroderivate des Phenyl- $\beta$ -naphtracridins sind noch nicht zum Abschluss gelangt und verzichte ich auf deren Fortsetzung, da das Studium des Naphtracridins von Claus in Aussicht genommen worden ist, hoffe dagegen, dass mir die Untersuchung des  $\beta$ -Dinaphtylamins in anderen Richtungen überlassen bleiben wird.

Universität Zürich, Laboratorium des Hrn. Prof. V. Merz.

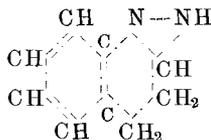
## 471. Ludwig Knorr: Ueber die Constitution der Chinizinderivate.

(III. Mittheilung.)

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 15. August.)

Chinizinderivate nenne ich eine neue Klasse von Verbindungen, welche sich von dem Chinizin, einer hypothetischen Base von der Formel



ableiten. Vor Kurzem<sup>1)</sup> habe ich den ersten Repräsentanten dieser

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 546. Durch einen Druckfehler heisst der Titel dieser Abhandlung: »Einwirkung von Acetessigester auf Hydrazinchinizinderivate«. Er muss heissen: »Einwirkung von Acetessigester auf Hydrazine. — Chinizinderivate.«