

197. Otto N. Witt: Ueber die Eurhodine.

[Dritte Mittheilung.]

(Eingegangen am 14. April.)

Bei der weiteren Verfolgung der von mir in Heft 4 dieser Berichte beschriebenen Reactionen habe ich einige Beobachtungen gemacht, welche ich im Nachfolgenden kurz beschreiben will. Ich sehe mich indessen veranlasst, einige Worte in Erwiderung der Reclamation des Hrn. Hinsberg in Heft 5, S. 488 vorzuschicken.

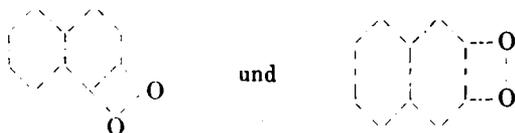
Hr. Hinsberg bemerkt nämlich »mit Bezug auf O. N. Witt's Abhandlung«, dass er sich das »ungestörte Weiterarbeiten« auf dem Gebiete der Chinoxaline noch für einige Zeit sichern möchte. Ich muss daraus schliessen, dass er meine Arbeit als Störung betrachtet. Ich bedaure, mich dieser Ansicht nicht anschliessen zu können. Ich bin selbstständig und ebenso unerwartet, wie unabsichtlich mit meinen Versuchen zu Chinoxalinabkömmlingen gelangt. Ein solches unabsichtliches Zusammentreffen auf dem gleichen Arbeitsgebiete ist meines Wissens niemals als Eingriff aufgefasst worden.

Uebrigens dürfte es gerade in der Gruppe der Chinoxaline schwer sein, das Arbeitsfeld zu monopolisiren. Denn diese Körper entstehen so leicht und in so verschiedenen Reactionen, dass man ihnen immer und immer wieder begegnet. Schon lange ¹⁾ vor Hinsberg's Arbeiten hat A. de Aguiar durch Einwirkung von Oxalsäure auf das sicher der Orthoreihe angehörige β -Naphthylendiamin Körper erhalten und analysirt, welche wohl nur als Chinoxalinderivate aufzufassen sind und für welche schon ihr Entdecker eine ringförmige Structurformel aufstellt. Freilich legte man damals auf derartige Ringschliessungen noch nicht den Werth, wie dies heute geschieht. Ich werde vielleicht auf diese Aguiar'schen Körper bei einer späteren Gelegenheit zurückkommen. ²⁾

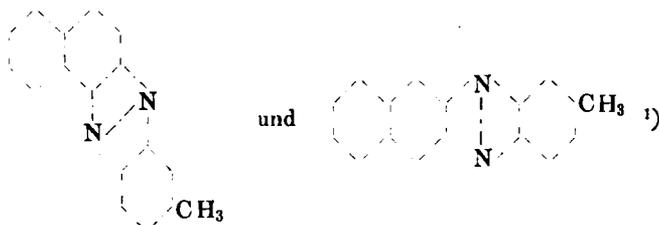
¹⁾ A. de Aguiar, diese Berichte VII, S. 312, wo diese Körper zum ersten Male in deutscher Sprache beschrieben sind. Die Entdeckung derselben aber ist älteren Datums; ein Bericht über dieselben findet sich im *Jornal de sciencias mathematicas, physicas e naturales de Lisboa* (Berichte der portugiesischen Akademie der Wissenschaften) II (1869), S. 313.

²⁾ Als die vorliegende Arbeit bereits abgesandt war, kam mir in Heft 6 die Arbeit von V. Merz »über das Methylphenazin« zu Gesicht. Ich glaube nicht zu irren, wenn ich auch die in dieser Abhandlung beschriebene Base als ein Chinoxalin auffasse und in derselben einen weitem Beleg für die oben ausgesprochene Ansicht erblicke.

Vom Naphtalin lassen sich theoretisch zwei isomere Orthochinone ableiten,



von welchen bis jetzt nur das erste tatsächlich dargestellt ist. Diesen beiden Naphtochinonen entsprechen zwei Reihen isomerer Chinoxalinderivate. Es sind also z. B. zwei Naphtylentoluchinoxaline



denkbar, von welchen bisher ebenfalls nur das erste dargestellt worden ist. Beim Studium der Constitution des Eurhodins aber durfte die Möglichkeit nicht ausser Acht gelassen werden, dass dasselbe ein Derivat des zweiten, noch unbekanntes Chinoxalins wäre. Die nachfolgenden Versuche wurden in der Hoffnung unternommen, diese Frage zu entscheiden.

Ich habe zunächst die Einwirkung der Alkylnitrite auf das Eurhodin einer genaueren Prüfung unterworfen. Schon früher habe ich darauf aufmerksam gemacht, dass der mittelst Amylnitrit erhaltene Körper zwar den unverkennbaren Charakter eines Chinoxalins trägt, aber in seinen Eigenschaften von dem durch Hinsberg entdeckten Körper abweicht. Ich habe diese Reaction etwas näher untersucht. Um das lästige Arbeiten mit Amylnitrit zu vermeiden, verwandte ich reines Aethylnitrit²⁾, welches ich in alkoholischer Lösung auf salz-

¹⁾ Die obige Schreibweise der Structurformel der Chinoxaline, welche der jetzt üblichen Auffassung des Acridins sich anschliesst und von der von Hinsberg vorgeschlagenen verschieden ist, scheint mir einige Vortheile vor dieser letzteren zu bieten. Ganz besonders erklärt sie auch die auffallende Aehnlichkeit mancher Chinoxaline und Chinoxalinabkömmlinge mit gewissen Acridin- und Anthracenderivaten.

²⁾ Zur Darstellung von Aethyl-, Isobutyl- und Amylnitrit bediene ich mich einer sehr einfachen Methode, welche meines Wissens noch nicht beschrieben worden ist und deshalb hier erwähnt werden mag. Man mischt eine verdünnte, wässrige Lösung von Natriumnitrit mit etwas mehr als der theo-

saures oder schwefelsaures Eurhodin bei Wasserbadtemperatur am Rückflussskühler einwirken liess. Dabei entsteht stets ein rother, in Alkohol unlöslicher, gut krystallisirender Farbstoff von sehr schwach basischer Natur, welcher sehr wahrscheinlich das Amidoazoderivat des Eurhodins darstellt. Der gesuchte Körper findet sich in der gelben alkoholischen Flüssigkeit und kann aus dieser durch Abtreiben des Lösungsmittels, Aufnehmen mit verdünnter Salzsäure, Ausfällen mit Natronlauge und Krystallisation aus Eisessig und Alkohol gewonnen werden.

Er bildet dann lange, glänzende, blass citronengelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 175° , welche sich in concentrirter Schwefelsäure mit carminrother Farbe lösen. Beim Verdünnen wird die Lösung orange-gelb. Salzsäure löst mit tief orangerother Farbe, nach einiger Zeit scheidet sich das Chlorhydrat in rothbraunen, metallglänzenden Blättchen ab, welche durch viel Wasser zersetzt werden.

Diese Eigenschaften sind nicht die des Hinsberg'schen Naph-tylentoluchinoxalins. Ein zum Vergleich nach den Angaben des Entdeckers bereitetes Präparat zeigte einen trotz vielfacher Krystallisation constant bleibenden, unscharfen Schmelzpunkt von $139-142^{\circ}$. Es war auch viel löslicher und krystallisirte aus Alkohol erst beim Zusatz von Wasser in kleinen, kugeligen Krystallaggregaten von ganz blass-röthlich strohgelber Farbe. Seine Lösung in Schwefelsäure war bordeauxroth, die Lösung in Salzsäure rein goldgelb, das salzsaure Salz krystallisirte erst bei geringem Wasserzusatz in citronengelben Körnchen.

Schon die Thatsache, dass mittelst Amylnitrit ein Körper von anderem Schmelzpunkte (156°) entstanden war, als mit Aethylnitrit, liess vermuthen, dass der Alkylrest in das Molekül des neuen Körpers eintrete. Die Analyse bestätigte dies, der mittelst Aethylnitrit erhaltene Körper erwies sich als der Aethyläther eines Eurhodols, $C_{17}H_{11}N_2O \cdot C_2H_5$.

	Berechnet	Gefunden		
	für $C_{19}H_{16}N_2O$	I.	II.	
C	79.16	78.96	—	pCt.
H	5.56	5.92	—	»
N	9.72	—	10.23	»
O	5.56	—	—	»

In gleicher Weise, wie Anisol dem Benzol ähnelt, so erinnert der erhaltene Aether an die Muttersubstanz des Euhrodins. Es ist

retischen Menge des Alkohols und lässt in der Kälte verdünnte Salzsäure zufließen. Aethylnitrit entweicht dabei als Gas, welches gewaschen, getrocknet und durch Kälte verdichtet wird. Die höheren Homologen scheiden sich als ölige Schicht ab, welche abgehoben und rectificirt das betreffende Nitrit sofort rein mit fast quantitativer Ausbeute liefert.

sehr schwierig, diesen Aether zu verseifen. Mit alkoholischem Kali kann man ihn auf hohe Temperatur erhitzen, ohne ihn zu verändern. Auch durch concentrirte Säuren wird er nur schwierig gespalten.

Da das Eurhodin durch Wasserstoffentziehung aus einem Gemisch von Orthotoluyldiamin und α -Naphtylamin entsteht, so lag die Frage nahe, wie sich ein Gemisch von Orthotoluyldiamin und einem der beiden Naphtole verhalten würde. Ich unterwarf daher solche Gemische der gemeinsamen Oxydation, zunächst in alkalischer Lösung mit Ferricyankalium.

Dabei entsteht aus α -Naphtol ein schön blauer, aber sehr zersetzlicher Farbstoff, welcher allen seinen Reactionen nach zur Gruppe der Indophenole gehört und daher zunächst nicht weiter verfolgt wurde.

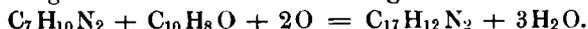
Ganz anders verhält sich β -Naphtol. Der Zusatz des Oxydationsmittels zu einer verdünnten, wässrigen, schwach alkalischen Lösung molekularer Mengen von Orthotoluyldiamin und β -Naphtol bewirkt die Entstehung eines dunklen, etwas theerigen Niederschlages, welcher gesammelt und mit mässig verdünnter Salzsäure wiederholt ausgekocht wurde. Dabei blieb ein unlöslicher rother Körper zurück, während die Lösung tiefgelb gefärbt wurde. Beim Erkalten krystallisirt das salzsaure Salz einer Base, welches gesammelt, mit Ammoniak zersetzt und aus Eisessig unter Zusatz von Alkohol wiederholt umkrystallisirt wurde. Auch Toluol ist als Krystallisationsmittel sehr geeignet.

Man erhält so blass-strohgelbe, verfilzte (Eisessig) oder wohlausgebildete (Toluol) Nadeln vom constanten, scharfen Schmelzpunkt 179.8° , welche alle Eigenschaften eines Chinoxalins zeigen. Die Analyse zeigte, dass hier in der That ein Naphtylentoluchinoxalin vorliegt.

	Berechnet	Gefunden	
	für $C_{17}H_{12}N_2$	I.	II.
C	83.61	83.50	— pCt.
H	4.91	5.34	— »
N	11.48	—	11.15 »

Der Körper destillirt ganz unzersetzt bei hoher Temperatur. Er löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit violettrother Farbe, beim Verdünnen wird die Lösung schön citronengelb. Salzsäure löst mit rein goldgelber Farbe, wenig Wasser bewirkt die Ausscheidung des gelben Chlorhydrats. Mit gewöhnlicher Schwefelsäure auf dem Wasserbade bleibt der Körper unverändert, rauchende Schwefelsäure erzeugt eine gut krystallisirende Sulfosäure. Mit rauchender Salpetersäure entsteht ein wohlcharakterisirter Nitrokörper.

Dieses Chinoxalin entsteht aus Orthotoluyldiamin und β -Naphtol auch mit anderen Oxydationsmitteln, wie z. B. Wasserstoffsperoxyd, Chlorkalk, frisch gefälltem Mangan- oder Bleisuperoxyd. Seine Entstehung erfolgt offenbar nach der Gleichung:



Es liegt hier also ein zweites, isomeres Naphtylentoluchinoxalin vor, welches von dem durch Hinberg entdeckten ganz verschieden ist. Da wir nun die Constitution des letzteren sicher kennen, ausserdem aber nur noch ein zweites möglich ist, so kommt meinem Körper die zweite von der Theorie vorgesehene Constitutionsformel zu:



bei welcher beide Stickstoffatome in die β -Stellungen des Naphtylkernes eingreifen. Der neue Körper kann daher als $\beta\beta$ -Naphtylentoluchinoxalin bezeichnet werden. Die weitere Untersuchung desselben behalte ich mir vor.

Berlin, im April 1886. Organisches Laboratorium der techn. Hochschule.

198. Otto N. Witt: Ueber eine Filtrirvorrichtung.

(Eingegangen am 14. April.)

Casamajor hat vorgeschlagen, den Bunsen'schen Platinconus durch kleine Platin- oder Bimsteinsiebe zu ersetzen und dadurch eine raschere Filtration zu erzielen. Ich habe nun versucht, durch Verwendung grösserer Siebe von passendem Material in Verbindung mit der Wasserluftpumpe eine Einrichtung herzustellen, welche sich in ihrer Wirkungsweise der Filterpresse nähert und zum präparativen Arbeiten geeignet ist. Da sich diese Einrichtung nach vierjährigem Gebrauche bei mir und mehreren meiner Freunde durchaus bewährt hat, so sei mir gestattet, dieselbe in Kürze zu beschreiben.

Als Siebe benutzte ich runde durchlöchernte Platten von 40 mm Durchmesser und 4—5 mm Dicke, welche an ihrem Rande so abgeschrägt sind, dass sie sich einem 60grädigen Trichter genau anlegen. Das beste Material zur Anfertigung solcher Platten wäre natürlich Platin, dasselbe ist aber zu kostspielig. Dagegen hat sich chemisch reines Nickel vorzüglich bewährt. Leider ist dasselbe kaum zu beschaffen; das käufliche Nickel aber enthält Cobalt und Kupfer und wird rasch angegriffen. Siebplatten aus Spiegelglas sind sehr reinlich und widerstandsfähig. Die ersten derartigen Platten, welche ich her-