

Da die Analysen sämmtlich im offenen Rohr mit Sauerstoff ausgeführt wurden, so ist hier der höhere Wasserstoffgehalt nicht wegzuleugnen und es bleibt kaum etwas andres übrig als eine Hydrürung am Benzolkern anzunehmen, wie sie beim Carbazolin, beim Hydrocarbazol sowie beim Hydronaphtylamin angenommen werden muss.

Auffallend ist die grosse Beständigkeit, welche diese Base gegen Oxydationsmittel zeigt. Löst man sie in verdünnter Schwefelsäure, so scheidet Kaliumbichromat aus dieser Lösung ein schwerlösliches Chromat in gelben Flocken aus. Beim Kochen mit einem Chromsäureüberschuss geht dieses in Lösung und scheidet sich beim Erkalten wieder ab, ohne dass eine Bildung von Chromoxyd wahrgenommen werden konnte. Aus dem so behandelten Chromat schieden Alkalien wieder die unveränderte Base ab.

Jodmethyl führt den Körper  $C_{18}H_{18}N_2O$  in ein wasserlösliches Jodid über, aus welchem Alkalien eine neue Base abschieden. Letztere Eigenschaft lässt kaum auf die Bildung einer Ammoniumbase schliessen, auch fehlte hier der für jene Körper charakteristische bittere Geschmack. Eine nochmalige Behandlung mit Jodmethyl liess die Substanz anscheinend unverändert.

Das Ausgehen des Materials hat weiteren Versuchen mit diesem interessanten Körper ein Ziel gesetzt, wir hoffen jedoch später noch einmal darauf zurück zu kommen.

### 285. R. Nietzki und R. Otto: Einwirkung von Chinondichlorimid auf $\beta$ -Naphtylamin.

(Eingegangen am 4. Mai.)

Vor kurzem hat O. N. Witt<sup>1)</sup> die Resultate einer Untersuchung mitgetheilt, welche die von ihm schon vor längerer Zeit dargestellten Einwirkungsproducte von Nitrosodimethylanilin auf  $\beta$ -Naphtylamin und seine Phenyl- und Tolylderivate zum Gegenstand hat.

Ganz unabhängig von Witt und im Einverständniss mit diesem, haben wir die analoge Reaction mit Chinondichlorimid ausgeführt.

Während beim Nitrosodimethylanilin Eurhodine, beziehungsweise safraninartige Körper entstehen, welche eine dimethylirte Amidogruppe enthalten, erhält man bei Anwendung des sonst ganz ähnlich wirkenden

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 719.

Dichlorimids die Amidogruppe frei, und es liegt daher die Möglichkeit einer Entfernung derselben vor.

Löst man  $\beta$ -Naphthylamin in der 5—6fachen Weingeistmenge, fügt die moleculare Quantität Chinondichlorimid hinzu und erwärmt auf dem Wasserbade, so nimmt die Flüssigkeit bald eine intensiv rothe Färbung an. Versetzt man die rothe Lösung mit Wasser, so schlägt die Farbe derselben in gelb um und es scheidet sich beim Stehen ein gelbbrauner flockiger Niederschlag ab. Der entstandene Körper wurde getrocknet und wiederholt mit Benzol umkrystallisirt.

Man erhält dunkelgelbe Krystallnadeln, welche sich nicht in Wasser, ziemlich schwierig in Alkohol und Benzol, leicht in Anilin lösen.

Salzsäure löst die Substanz mit intensiv fuchsinrother Farbe, Wasser zersetzt jedoch die so gebildeten Salze, und die gelbe Base wird unverändert abgeschieden.

Concentrirte Schwefelsäure löst den Körper mit röthlich brauner Farbe. Beim Verdünnen mit Wasser geht dieselbe durch Grün in Roth über.

Die alkoholische Lösung der Base zeigt starke Fluorescenz, während diese der Lösung der Salze abgeht.

Die Analyse führt zu der Formel  $C_{16}H_{11}N_3$ .

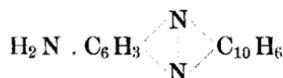
	Berechnet	Gefunden			pCt.
		I.	II.	III	
C	78.36	77.98	78.23	—	
H	4.49	5.13	4.56	—	»
N	17.14	—	—	17.12	»

Die Reaction war somit nach der Gleichung:



verlaufen.

Nach dieser Zusammensetzung des Körpers, sowie nach seinen oben angeführten Eigenschaften unterlag es wohl keinem Zweifel, dass hier eines der Witt'schen Eurhodine vorlag, welchem die Constitutionsformel:



zuertheilt werden muss.

Zur weiteren Bestätigung dieser Annahme versuchten wir durch Entfernung der Amidogruppe zu dem entsprechenden Naphthophenazin zu gelangen.

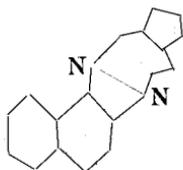
Zu einer Lösung des Körpers in 60 Theilen Weingeist wurde soviel Schwefelsäure gesetzt, dass die Flüssigkeit eine rothe Farbe annahm und ein Theil des Eurhodins in Form des schwerlöslichen Sulfats gefällt wurde.

Es wurde alsdann etwas mehr als die berechnete Natriumnitritmenge in Form einer concentrirten wässrigen Lösung hinzugefügt und gekocht. Die rothe Farbe der Lösung geht dabei in eine gelbe über, häufig kommt jedoch bei längerem Kochen das Roth wieder zum Vorschein, und in diesem Falle ist ein weiterer Zusatz von etwas Nitritlösung nothwendig <sup>1)</sup>.

Nach theilweisem Abdampfen des Alkohols scheidet Wasser aus der Lösung gelbbraune Flocken ab. Der gebildete Körper liess sich fast unverändert destilliren, und konnte durch diese Procedur gereinigt werden. Für fernere Reinigung wurde es aus Benzol krystallisirt und bildete hübsche, gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 142°.

Der Körper sublimirt in gelben Nadeln. Schwefelsäure löst ihn mit braunrother Farbe, Wasser scheidet ihn bei starker Verdünnung unverändert ab.

Wir waren durch die Güte des Hrn. O. N. Witt in Besitz eines Präparats des von ihm ans den Phenyl- $\beta$ -Naphthylamin-Azofarbstoffen dargestellten Naphthophenazins:



gelangt.

Eine Vergleichung desselben mit vorliegender Substanz hat die völlige Identität beider ergeben. Die Präparate schmolzen genau bei derselben Temperatur, und auch in der Schwefelsäurereaction konnte kein Unterschied wahrgenommen werden.

Es ist hiermit der directe Beweis geliefert, dass der aus Chinondichlorimid und  $\beta$ -Naphthylamin entstehende Farbstoff ein amidirtes Naphthophenazin ist.

#### Einwirkung von Chinondichlorimid auf Phenyl- $\beta$ -naphthylamin.

Es war vorauszusehen, dass bei Einwirkung von Chinondichlorimid auf phenylirtes  $\beta$ -Naphthylamin ein Phenylderivat des Eurhodins, mithin ein Körper entstehen musste, der sich von den Farbstoffen der Safraninreihe durch den Mindergehalt einer Amidogruppe unter-

<sup>1)</sup> Bei Einhalten dieses Verfahrens, dessen ich mich wiederholt zum Entfernen der Amidogruppe bedient habe, wurde das Auftreten von Oxäthylderivaten niemals beobachtet. Es scheint fast, als ob diese sich vorzugsweise bei Anwendung von absolutem Alkohol, sowie bei Abwesenheit von überschüssiger Säure bildeten.

scheidet. Witt hat unlängst einen derartigen Körper durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf *p*-Toluy- $\beta$ -naphtylamin dargestellt.

Erwärmt man eine alkoholische Lösung molecularer Mengen von Chinondichlorimid und Phenyl- $\beta$ -naphtylamin, so färbt sich die Flüssigkeit bald intensiv fuchsinroth. Versetzt wird die Lösung mit Chlorzink, so erstarrt sie nach dem Erkalten zu einem Brei von kleinen Krystallen.

Diese wurden in siedendem Wasser gelöst und durch Filtration von einem verbleibenden theerartigen Rückstand getrennt.

Zur weiteren Reinigung wird der Farbstoff zweckmässig in das schwerlösliche Nitrat übergeführt.

Aus der wässrigen Lösung des Zinkchloriddoppelsalzes wurde dieses durch Zusatz von Salpetersäure in Form feiner Nadeln abgetrennt. Das Salz ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich, ein Ueberschuss von Salpetersäure scheidet es jedoch aus dieser Lösung fast quantitativ ab.

Das durch wiederholtes Auflösen und Fällen mit Salpetersäure gereinigte Product bildete einen aus feinen Nadeln bestehenden voluminösen Niederschlag, welches sich jedoch beim Trocknen in dickere, stark kupferglänzende Krystalle verwandelte.

Die Analyse des Salzes führte zu der Formel  $C_{22}H_{15}N_3 \cdot HNO_3$ :

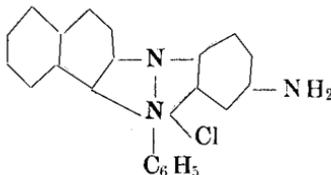
	Berechnet	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	68.75	68.67	—	
H	4.17	4.48	—	
N	14.58	—	14.37	»

Die alkoholische Lösung des Körpers besitzt keine Fluorescenz, er zeigt in dieser Hinsicht ein dem aus Phenosafranin durch Entfernung einer Amidogruppe entstehenden Körper analoges Verhalten.

Die Salze sind ziemlich beständig und werden nur durch kaustische Alkalien aber nicht durch Carbonate zerlegt.

Die entsprechende Base fällt durch Erstere in Form eines blauvioletten Niederschlags aus. Sie ist in Alkohol und Aether mit violetter Farbe löslich. Diese Lösungen zeigen keine Fluorescenz. Concentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit schwärzlich violetter Farbe, diese wird durch Wasser zunächst in ein schmutziges Grün, alsdann in Orange und schliesslich in Carmoisinroth verwandelt.

Mit Zugrundelegung der von Witt vorgeschlagenen Safraninformel muss dem Körper die nachstehende Constitution zukommen:



Der Farbstoff zeigt übrigens eine auffallende Aehnlichkeit mit dem aus Safranin durch Entfernen der einen Amidogruppe entstehenden Körper.

Wie dieser wird er nur in stark saurer Lösung von salpetriger Säure angegriffen und es entsteht alsdann eine braungelb gefärbte Diazoverbindung.

Die schwierige Bildung und grosse Zersetzlichkeit des Letzteren hat einer Entfernung der Amidogruppe aus dem Körper bisher zu erhebliche Schwierigkeiten in den Weg gesetzt.

Eine wichtige Stütze für die Annahme der bis jetzt ohne Analogie dastehenden Phenylazoniumgruppe bietet die Thatsache, dass hier durch Eintritt eines Phenylrestes in das an sich nur schwach basische Eurhodin eine ziemlich starke Base entstanden ist, deren Salze durch Alkalicarbonate nicht zersetzt werden, während eine Zerlegung der Eurhodinsalze schon durch Wasser bewirkt wird.

Basel. Universitätslaboratorium.

---

### 286. Letts und N. Collie: Zur Kenntniss der Tetrabenzylphoniumverbindungen.

(Eingegangen am 29. Februar.)

Unter diesem Titel beschreibt Hr. Bernhard Ledermann im zweiten Hefte dieser Berichte, Seite 405, die Resultate einer Untersuchung, welche er auf Veranlassung von Hrn. A. W. Hofmann vorgenommen hat. In seinen einleitenden Bemerkungen findet sich der Satz »dass die tertiären und quartären Phosphorbasen in der Benzylreihe bis jetzt noch immer fehlten«. Dies ist indessen nicht richtig, da wir über diese Verbindungen in den Transactions of the Royal Society of Edinburgh 30, 181—215 und auch in dem Journal of the Chemical Society 1882 bereits ausführlich berichtet haben. Wir beschrieben dort eine Methode, welche erlaubt die fraglichen Körper in beliebiger Menge innerhalb weniger Stunden zu erhalten und zwar bezieht sich unsere Abhandlung einestheils fast auf alle Verbindungen, welche Hr. Ledermann erhalten hat, andererseits noch auf manche andere. In derselben lieferten wir auch ein beträchtliches Detailmaterial bezüglich ihrer Eigenschaften. Hr. Ledermann war nicht im Stande das Hydrat des Tetrabenzylphosphoniums aus dem Jodid zu erhalten, eine bemerkenswerthe Thatsache, da wir es ohne Schwierigkeit dar-