

welches in seinem Verhalten dem bei 60° schmelzenden  $\beta$ -Derivat entspricht: auch dies wurde in Krystallen von seltener Schönheit erhalten.

Bereits vor mir ist ein Naphtochinolinderivat der Einwirkung des Natriums in siedend amyalkoholischer Lösung unterworfen worden, das von Döbner und Kuntze<sup>1)</sup> entdeckte  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha$ -naphtochinolin; die genannten Forscher konnten aber zu keiner höheren Hydrirungsstufe gelangen, als zu der, welche man auch mit Hülfe von Zinn und Salzsäure erreicht: sie erhielten lediglich den im Pyridinkern reducirten Tetraabkömmling der Ausgangsbasis. Dies Resultat ist ohne Zweifel auf die Anwesenheit der negativen Phenylgruppe zurückzuführen; denn ich habe bei der Reduction von Naphtalinbasen des Oefteren die Erfahrung gemacht, dass negative Atomcomplexe dem Eintritt der additionell zugeführten Wasserstoffatome hindernd im Wege stehen.

Ueber die Details der hier skizzirten Versuche gedenke ich später in Gemeinschaft mit den HHr. Dr. Rud. Müller und J. Stettenheimer ausführlichere Mittheilungen zu machen.

Auch die Reduction der Naphtochinaldine und Naphtindole ist in Angriff genommen.

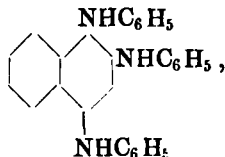
München, Februar 1889.

### 73. Otto Fischer und Eduard Hepp: Oxydation des Orthophenylendiamins.

(Eingegangen am 14. Februar.)

Gelegentlich unserer Versuche über die Chinonanilide und Induline beobachteten wir die überaus leichte Ueberführung von substituirten Orthodiaminen in Phenazinderivate.

So gelang es uns, wie wir demnächst ausführlich mittheilen werden, das Trianilidonaphtalin,



glatt in Rosindulin durch Oxydation zu verwandeln.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 249. 127.

Dies war hauptsächlich für uns die Veranlassung, das Studium der Oxydation der Orthodiamine aufzunehmen.

Peter Griess (diese Berichte V, 202) hat schon lange die Entdeckung gemacht, dass salzsaures Orthophenyldiamin mit Eisenchlorid prächtige rubinrothe Nadeln bildet, welche er als das salzsaure Salz einer Base  $C_{12}H_{10}N_4$  betrachtete, ohne jedoch Analysen mitzuthellen. Salkowski (Ann. Chem. Pharm. 173, 58) analysirte die mit Ammoniak gefällte Base und fand die Griess'sche Formel bestätigt.

Es war nun sehr auffallend, dass Chr. Rudolph (diese Berichte XII, 2211), sowie Wiesinger (Ann. Chem. Pharm. 224, 353) zu einer anderen Zusammensetzung dieser Substanz gelangten. Das salzsaure Salz sollte  $C_{24}H_{18}N_6O$ ,  $2 HCl + 5 H_2O$  zusammengesetzt sein, während die Base nach Wiesinger, welcher sie aus dem salzsauren Salz durch Fällen mit Soda erhielt, ein ockergelber, beim Umkrystallisiren sich zersetzender Niederschlag sei, welchem die Zusammensetzung  $C_{24}H_{16}N_6O$  zukomme. Wiesinger nimmt an, die Verbindung sei vermuthlich ein complicirtes Azoxyderivat.

Unsere Versuche sind nun keineswegs mit diesen Annahmen von Rudolph und Wiesinger in Einklang zu bringen, vielmehr hat Griess mit seiner Formel  $C_{12}H_{10}N_4$  unzweifelhaft Recht. Die Base ist sauerstofffrei, ist ein prachtvoll krystallisirender Körper und keineswegs so zersetzlich, wie Wiesinger annimmt. Die Base ist aller Wahrscheinlichkeit gemäss als Diamidophenazin zu betrachten.

#### Diamidophenazin.

Die nach den Angaben von Griess erhaltenen rubinrothen Nadeln wurden in heissem Wasser gelöst und die stark verdünnte Lösung in heisse Ammoniakflüssigkeit eingegossen, es scheiden sich beim Erkalten kleine gelbe Nadeln aus, die fast chemisch reine Base sind. Wir haben uns überzeugt, dass bei dieser Operation keinerlei Zersetzung eintritt, da die gefällte Base, welche nach Wiesinger leicht zersetzlich sein sollte, mit Salzsäure wieder glatt das ursprüngliche Hydrochlorat regenerirte. Will man die Base in zolllangen Nadeln erhalten, so löst man die aus dem salzsauren Salz gefällte Base in heisser, sehr verdünnter Schwefelsäure, lässt das schwerlösliche Sulfat krystallisiren und trägt die kochende sehr verdünnte Lösung desselben in heisses Ammoniak ein. Die Base bildet so braungelbe lange Nadeln, welche bei vorsichtigem Erhitzen kleiner Quantitäten sogar sublimiren und ein lockeres Sublimat von feinen gelben Blättchen bilden

Die Base wurde bei  $110^{\circ}$  getrocknet.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{10}N_4$
C	68.7	68.6 pCt.
H	5.2	4.8 »
N	<u>26.4</u>	26.6 »

100.3.

Die Base löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit grasgrüner Farbe, welche durch Verdünnen mit Wasser orangeroth wird.

Die Lösungen der Base in Benzol oder Alkohol fluoresciren grün-gelb, während die alkoholische Lösung der Salze dunkelorange-roth fluorescirt.

Diacetylverbindung. Uebergiesst man die Base mit etwa 10 Theilen Essigsäureanhydrid und erwärmt, so tritt eine momentane Lösung der Base ein, sehr rasch scheiden sich dann gelbe Nadeln ab, die auch in siedendem Anhydrid sich nicht wieder auflösen. Wir krystallisirten die Acetylverbindung, welche in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich ist, aus etwa 20 procentigem Alkohol um. Auch von diesem Lösungsmittel braucht man grosse Mengen zum Umkrystallisiren. Die Acetylverbindung bildet in reinem Zustande hellgelbe, in der Flüssigkeit lebhaft flimmernde Nadeln, welche bei etwa  $200^{\circ}$  sich braun färben und gegen  $270^{\circ}$  nicht ganz scharf schmelzen.

	Gefunden (bei $110^{\circ}$ getrocknet)	Berechnet für $C_{16}H_{14}N_4O_2$
C	64.8	65.3 pCt.
H	4.9	4.7 »
N	19.1	19.0 »

Wie erklärt es sich nun, dass Wiesinger und Rudolph so abweichende Resultate erzielten?

Wahrscheinlich hat Wiesinger, der die vermeintliche Base analysirte, letztere gar nicht oder nur sehr unrein gehabt; er fällte die Base aus dem Salz mit kohlen-saurem Natron, hierbei bildet sich jedoch hauptsächlich das kohlen-saure Salz der Base.

#### Monamidophenazin, $C_{12}H_9N_3$ .

Die Base  $C_{12}H_{10}N_4$  wurde mit 4 Theilen Zinkstaub vermenget, dann in einen engen und hohen Porzellantiegel gebracht. Man bedeckte die Substanz mit einem runden, durchlöcherten Stück Papier und bedeckte ausserdem den Tiegel durch einen gut schliessenden Deckel. Erhitzt man nun sehr vorsichtig den Tiegel, so sublimiren prächtige rothe Nadeln heraus, dem sublimirten Alizarin ähnlich, welche sich über dem Papier ansammeln und so leicht frei von Zink zu erhalten sind.

Die Substanz wurde aus Weingeist in prächtigen rothen langen Nadeln von bronceartigem Schimmer erhalten. Sie schmilzt bei  $265^{\circ}$  und ist eine kräftige Base.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_9N$
C	73.8	73.84 pCt.
H	5.0	4.61 »
N	21.3	21.5 »
	<u>100.1.</u>	

Die verdünnten Lösungen der Base fluoresciren orangeroth. Die Salze sind verschieden bezüglich der Farbe. So löst sich die Base in concentrirter Schwefelsäure zu einem grünen, unbeständigen Salz, welches durch Verdünnen mit Wasser das beständige rothe Salz giebt. Die neutralen Salze geben prächtige saffraninrothe Lösungen.

Platinsalz. Dasselbe ist in kaltem Wasser sehr schwerlöslich, krystallisirt aus siedendem Wasser in braunrothen, federartig gruppirten Nadeln und enthält Krystallwasser. Die exsiccatorrockne Substanz verlor 6.3 pCt. Wasser bei  $110^{\circ}$ , was ungefähr  $2\frac{1}{2}$  Molekülen Wasser entspricht. (Berechnet 6.7 pCt.)

	Gefunden (bei $110^{\circ}$ getrocknet)	Berechnet für $(C_{12}H_9N_3HCl)_2PtCl_4$
Pt	23.9	24.3 pCt.

#### Phenazin. (Azophenylen).

Das Monamidophenazin lässt sich leicht und glatt mit salpetriger Säure in Phenazin überführen. Auch bei der Destillation des Diamidophenazins mit der 6–10fachen Menge Zinkstaub bildet sich neben dem Monamidophenazin stets etwas Phenazin, welches sich leicht durch Destillation mit Wasserdampf isoliren lässt, während Monamidophenazin mit Wasserdämpfen nicht flüchtig ist.

Zur Ueberführung des Monamids in Phenazin wurde in folgender Weise operirt: 1 g Base wurde in 50 Theilen absolutem Alkohol gelöst, dazu dann 5 g verdünnte Schwefelsäure (1:5) gefügt und nun etwas mehr als die berechnete Menge Natriumnitrit in concentrirter wässriger Lösung zugegeben und gekocht.

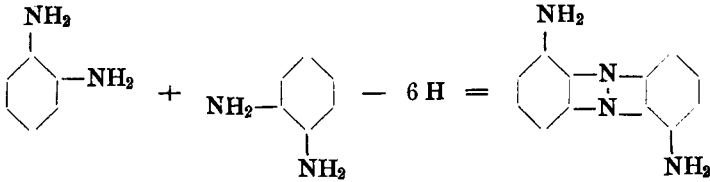
Die schön rothe Farbe der Lösung wird dabei orange gelb, dann wurde mit Wasser verdünnt, der Alkohol abdestillirt und die Base durch Natronlauge isolirt.

Zur Reinigung wurde das Phenazin mit Wasserdampf destillirt und so in langen hellgelblich weissen Nadeln vom Schmelzpunkt  $171^{\circ}$  gewonnen.

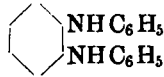
	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_9N_3$
N	15.6	15.5 pCt.

Auch in seinen charakteristischen Reactionen war dieses Phenazin leicht mit dem Azophenylen von Claus und Ris zu identificiren.

Nach diesen Thatsachen muss man wohl die Base aus Orthophenyldiamin und Eisenchlorid als Diamidophenazin betrachten. Der Process ist also in folgender Weise zu interpretiren:



Ausgeschlossen wäre allerdings auch nicht die Möglichkeit, dass sich beide Amidogruppen in einem Benzolkern befinden. Wir hoffen dies demnächst festzustellen und gedenken ferner andere Orthodiamine der Benzol- und Naphtalinreihe, sowie namentlich auch das Diphenylorthophenyldiamin



zu oxydiren. Aus Letzterem sollte man die Stammsubstanz der Safranine gewinnen können.

Hrn. Dr. F. Jödicke sind wir für seine werthvolle Hülfe bei dieser Arbeit zu grossem Danke verpflichtet.

Erlangen und Biebrich a./Rh.

#### 74. Emil Fischer und Francis Passmore: Bildung von Acrose aus Formaldehyd.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 13. Februar.)

Das zuckerähnliche Product, welches durch Condensation von Formaldehyd mit Kalkwasser entsteht und von O. Löw<sup>1)</sup> als Formose bezeichnet wurde, ist, wie der Eine von uns<sup>2)</sup> gezeigt hat, ein Gemenge verschiedener Aldehyd- resp. Ketonalkohole, welche durch ihre Osazone getrennt werden können. Eines der letzteren zeigte grosse Aehnlichkeit mit dem  $\alpha$ -Acrosazon, aber seine Reinigung bot so grosse

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. 33, 321.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXI, 989.