

Aus unseren Versuchen geht somit mit grösster Wahrscheinlichkeit hervor, dass im Lepiden das Tetraphenylfurfuran vorliegt, und wir glauben ferner, dass das Thionessal oder Thiolepiden ($C_{28}H_{20}S$) als Tetraphenylthiophen aufzufassen sei. Diesbezügliche Versuche sind bereits im Gange.

Padua, den 22. März 1889.

Laboratorium des Prof. G. Ciamician.

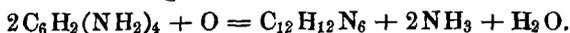
174. E. Müller: Ueber ein Oxydationsproduct
des Triamidobenzols.

(Eingegangen am 9. März; mitgetheilt in der Sitzung vom 11. März von Hrn.
A. Pinner.)

Vor kurzer Zeit ¹⁾ wurden die Resultate einer Arbeit veröffentlicht, die ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. R. Nietzki mit dessen gütiger Unterstützung im chemischen Laboratorium der Universität Basel ausführte und die bezweckte, die noch mangelhafte Kenntniss des vor längerer Zeit ²⁾ von Nietzki und Hagenbach beschriebenen symmetrischen Tetramidobenzols zu erweitern.

In dieser Abhandlung ist nun ein in die Klasse der Eurhodinfarbstoffe gehörender Körper beschrieben, welcher aus dem Tetramidobenzol durch Einwirkung des Luftsauerstoffs in essigsaurer Lösung entsteht.

Es treten dabei zwei Moleküle Tetramidobenzol zusammen unter Austritt von zwei Molekülen Ammoniak und gleichzeitiger Oxydation nach folgender Gleichung:



Der Körper hat ausgeprägten Farbstoffcharakter, besitzt schwach basische Eigenschaften und bildet mehrere Reihen unbeständiger Salze.

Im Folgenden soll nun ein Körper beschrieben werden, welcher in ganz analoger Weise aus dem unsymmetrischen Triamidobenzol (1,2,4) entsteht und der vollkommen ähnliche Eigenschaften besitzt. Derselbe ist wohl identisch mit dem schon vor längerer Zeit von Witt ³⁾ erwähnten, gefärbten Oxydationsproduct des Triamidobenzols.

¹⁾ Diese Berichte XXII, 440.

²⁾ Diese Berichte XX, 328.

³⁾ Diese Berichte X, 658.

Das zu den Versuchen verwendete Triamidobenzol wurde aus *p*-Phenylendiamin durch Nitriren und Reduciren des gebildeten Nitroproductes erhalten.

Zur Darstellung des neuen Körpers wurde genau wie beim Tetramidobenzol verfahren.

10 g salzsaures Triamidobenzol wurden mit ca. 18 g essigsaurem Natron in 200 ccm Wasser gelöst, die Lösung schwach erwärmt und 2—3 Stunden ein langsamer Sauerstoffstrom hindurchgeleitet.

Es schieden sich lange, grüne Nadeln in ziemlicher Menge aus, die das Acetat der neuen Verbindung darstellen. Durch Versetzen ihrer wässrigen Lösung mit verdünnter Alkalilauge erhält man die freie Base in Form eines hellbraunen krystallinischen Niederschlages.

Dieselbe ist zum Unterschiede von der Base aus Tetramidobenzol in heissem Alkohol und Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt daraus in Form langer, brauner Nadeln; zur Analyse wurde sie mehrmals aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt und ergab dieselbe Zahlen, die für die Base zu der Formel $C_{12}H_{11}N_5$ führen.

Ber. für $C_{12}H_{11}N_5$		Gefunden		
		I.	II.	
C	64.00	63.72	—	pCt.
H	4.93	5.22	—	„
N	31.11	—	30.92	„

Die wässrige wie die alkoholische Lösung der Base zeigen eine schön gelbe Fluorescenz, welche auch den Lösungen der Salze zukommt. In Eisessig löst sie sich mit intensiv rother Farbe, die sich beim Erhitzen nicht verändert. Concentrirte Schwefelsäure löst die Verbindung mit gelber Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser durch Violett in Roth und zuletzt in Gelb übergeht.

Gleich der Base aus Tetramidobenzol erleidet auch dieser Körper beim Erhitzen über 100° unter Schwarzfärbung Zersetzung, indem er Stickstoff verliert.

Auch diese Substanz bildet mit Säuren mehrere Reihen von Salzen; dieselben sind aber wegen der schwachen Basicität der Verbindung ziemlich unbeständig, indem sie schon durch viel Wasser zersetzt werden. Wegen der Vielsäurigkeit der Base konnten auch sie mit Ausnahme des Nitrates nicht von constanter Zusammensetzung erhalten werden, weshalb die Analysen nur bei letzterem übereinstimmende Zahlen ergaben.

Dasselbe wurde nach Zusatz verdünnter Salpetersäure zu einer warmen Lösung des Acetates beim Erkalten derselben in Form langer, prächtig grün glänzender Nadeln erhalten.

Wegen seiner leichten Zersetzlichkeit bei höheren Temperaturen musste es über Schwefelsäure und Aetzkalk getrocknet werden und

ergab die Analyse Zahlen, die auf ein zweisäuriges Salz mit zwei Molekülen Wasser schliessen liessen.

	Berechnet für $C_{12}H_{11}N_5(HNO_3)_2 + 2H_2O$	Gefunden	
		I.	II.
C	37.21	37.29	— pCt.
H	4.39	4.68	— »
N	25.32	—	25.69 »

Die Salze zeigen in ihrem Verhalten eine grosse Uebereinstimmung mit denjenigen der Base aus Tetramidobenzol, unterscheiden sich von denselben jedoch durch ihre viel grössere Löslichkeit.

Sie lösen sich in Wasser und Alkohol mit schön fuchsinrother Farbe und gelber Fluorescenz; beim starken Verdünnen schlägt die Farbe plötzlich in gelb um.

Die verdünnten Lösungen färben ebenfalls Wolle oder Seide schön rosaroth; die Färbung ist ziemlich unbeständig, indem sie durch Spuren von Säuren violett bis blau, durch Alkalien dagegen gelb wird.

Erhitzt man die Base mit Essigsäureanhydrid, so entsteht eine gelbe Lösung, aus welcher durch Verdünnen mit Wasser das Acetylderivat als gelber Niederschlag ausgeschieden wird. Der Körper lässt sich aus Alkohol umkrystallisiren und ergab die Analyse Zahlen, die mit einem Triacetylderivat übereinstimmen.

	Berechnet für $C_{12}H_8N_5(C_2H_3O)_3$	Gefunden	
		I.	II.
C	61.54	61.78	— pCt.
H	4.85	5.46	— »
N	19.94	—	19.66 »

Was die Constitution dieser Base aus Triamidobenzol anbelangt, so liegt es auf der Hand, dass dieselbe mit Rücksicht auf die grosse Uebereinstimmung in der Entstehungsweise und den Eigenschaften sowohl der Base selbst als auch der Salze eine ganz analoge sein muss, als diejenige der Verbindung aus Tetramidobenzol.

Wie in der angeführten Abhandlung dargethan, sprechen eine ganze Anzahl Gründe dafür, dass der Körper aus Tetraamidobenzol als ein Azin resp. Eurhodin, nämlich als Tetraamidophenazin zu bezeichnen ist.

Mit Bezug darauf liegt es nun nahe, die Base aus Triamidobenzol als Triamidophenazin zu bezeichnen.

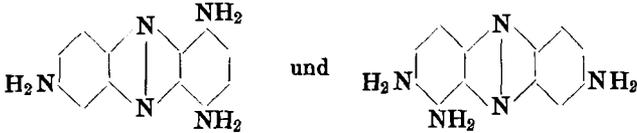
Seine Bildung aus Triamidobenzol muss dann unter Zusammentritt zweier Moleküle unter Austritt von einem Stickstoff- und 7 Wasserstoffatomen nach folgender Gleichung erfolgt sein:



Es ist auffallend, dass hier nur ein Stickstoffatom austritt, während bei der Entstehung der anderen Base 2 Atome als Ammoniak aus-

geschieden werden. Für die Annahme, dass der Körper ein Triamido-phenazin sei, spricht die Bildung eines Triacetylderivates.

Mit Bezug darauf können für denselben zwei Constitutionsformeln angenommen werden:



Für die erstere Formel spricht der Umstand, dass der Körper sich gegen *o*-Diketone vollständig indifferent verhält, während nach der zweiten Formel die Bildung azinartiger Verbindungen zu erwarten wäre, wie solche aus der Base aus Tetramidobenzol mit Leichtigkeit erhalten werden können. Allerdings sind die verhältnissmässig nur schwach basischen Eigenschaften der Verbindung bei dem Vorhandensein dreier Amidogruppen nur schwer verständlich.

Das Ausgehen des Materials hat den Versuchen zur Aufklärung der Constitution dieses Körpers vorläufig ein Ziel gesetzt; doch ist wenigstens die Zugehörigkeit desselben zur Klasse der Eurhodinfarbstoffe mit Rücksicht auf die Eigenschaften wohl kaum zu bezweifeln.

Basel, Universitätslaboratorium.

175. F. Anselm: Ueber Hydronaphtalsäure.

(Eingegangen am 20. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Anschluss an Untersuchungen von Graebe und Veillon über Acenaphten habe ich es unternommen, die Naphtalsäure eingehender zu studiren. Zur Gewinnung dieser Säure habe ich das Acenaphten nach den Angaben dieser beiden Chemiker mit chromsaurem Kali und Eisessig oxydirt. Es wurden auf diese Weise 70 pCt. einer Säure von dem Gewichte des angewandten Kohlenwasserstoffes erhalten¹⁾.

Durch Behandeln mittelst Natriumamalgam wird die Naphtalsäure sowohl in der Kälte wie in der Wärme reducirt. Am zweckmässigsten ist es aber, in der Siedehitze die Darstellung vorzunehmen. Das erhaltene Product bestand der Hauptmenge nach aus einer Bihydro-

¹⁾ Die Resultate über Oxydation des Acenaphtens, sowie über Darstellung der Naphtalsäure werde ich in Kürze zusammenstellen.