

Der Hauptunterschied zwischen Phenanthridin und Acridin liegt aber im Verhalten beider Basen gegen Reductionsmittel. Während bekanntlich Acridin dabei in einen Körper übergeführt wird, welcher keinen basischen Charakter mehr besitzt, liefert das Phenanthridin, bei der Behandlung mit Zinn und Salzsäure, ein basisches Hydroderivat.

Dieser näher zu untersuchende Körper krystallisirt aus Alkohol in kleinen, weissen Nadeln, die gegen  $100^{\circ}$  schmelzen. Seine salzsaure Lösung ist farblos und besitzt keine Fluorescenz. Natriumnitrit fällt daraus ein krystallisiertes Nitrosamin, welches die Liebermann'sche Reaction in glatter Weise zeigt. Durch Wasserstoffaddition wird also das tertiäre Phenanthridin in eine secundäre Base und nicht wie das Acridin in ein neutrales Reductionsproduct verwandelt.

Der Grund des verschiedenen chemischen Charakters der beiden isomeren Hydroderivate muss wohl in der verschiedenen Bindung der Imidogruppe gesucht werden. Während diese Gruppe beim Hydroacridin, wie bei dem ebenfalls indifferenten Carbazol, in Verbindung mit zwei Phenylgruppen steht, befindet sie sich im Hydrophenanthridin zwischen einer Phenyl- und einer Methylengruppe.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Genf. Universitätslaboratorium.

**597. Paul Matthes: Ueber das Verhalten von  $\alpha$ - $\beta$ -Dinaphtylamin bei der Combination mit Diazobenzol.**

(Eingegangen am 21. Dezember.)

Zur Aufklärung der Constitution der durch Oxydation der Azoverbindungen entstehenden Azammoniumbasen wurde das Verhalten von drei Paar Isomeren dieser Körperklasse im Universitätslaboratorium zu Marburg unter Leitung des Prof. Zincke von mir untersucht<sup>1)</sup>.

Die Darstellung des Ausgangsmaterials, der Azokörper bot im Allgemeinen keine Schwierigkeiten dar; die Ausbeuten bei sämtlichen waren höchst befriedigend. Es kamen zur Verwendung:

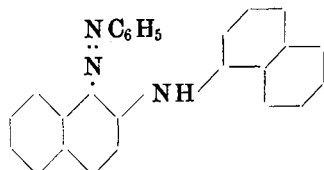
- 1) Benzolazo- $\beta$ -naphtyltolylamin und Toluolazo- $\beta$ -naphtylphenylamin;
- 2) Benzolazo- $\beta$ - $\beta$ -dinaphtylamin und  $\beta$ -Naphtalinazo- $\beta$ -naphtylphenylamin;
- 3)  $\alpha$ -Naphtalinazo- $\beta$ -naphtylphenylamin und Benzolazo- $\alpha$ - $\beta$ -dinaphtylamin.

<sup>1)</sup> Inaug.-Diss. Marburg 1888.

Während aber alle anderen Azokörper sich bei der Combination mit rother Farbe schön krystallinisch ausschieden, auch wenn der Ueberschuss an Mineralsäure durch Natriumacetat nicht beseitigt war, zeigte der zuletzt erwähnte Körper von diesem Verhalten wesentliche Unterschiede; er fiel als violettes Salz aus und nahm die rothe Farbe erst durch Behandeln mit Ammoniak an. Ebenso standen die geringen Ausbeuten, die die Oxydation dieses Körpers ergab, nicht in Uebereinstimmung mit den vorher untersuchten.

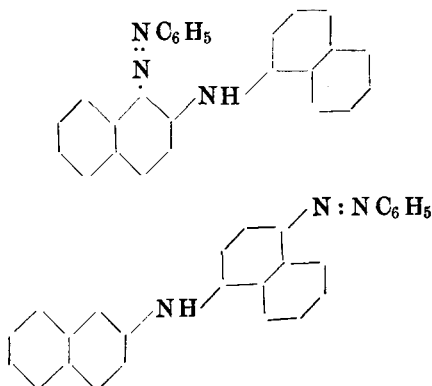
Auf Veranlassung von Dr. O. N. Witt, der diese Abweichungen auf die Anwesenheit des  $\alpha$ -Kerns im Dinaphtylamin zurückführte, habe ich nachstehende Untersuchungen ausgeführt.

Trägt man eine Lösung von Diazobenzol in eine solche von  $\alpha$ - $\beta$ -Dinaphtylamin in Aceton bei Gegenwart von Natriumacetat in der Kälte ein, so resultirt allein der zu erwartende Azokörper

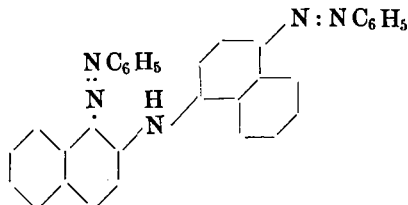


Der Diazoest tritt in die freie Orthostellung des in der  $\beta$ -Stellung gebundenen Naphtalinkerns.

Führt man dieselbe Combination, wie es bei der oben erwähnten Arbeit geschehen ist, bei Gegenwart von Salzsäure und einer Temperatur von 40—50° C. aus, so tritt der Diazoest nicht nur in den in der  $\beta$ -Stellung gebundenen, sondern auch theilweise in den in der  $\alpha$ -Stellung gebundenen Kern ein, so dass ein Gemisch folgender zwei Azokörper entsteht:



Ausserdem aber bildet sich durch weiteren Eintritt von Diazobenzol in diese beiden Körper eine gewisse Menge des Disazokörpers:



Da der Disazokörper in Alkohol viel weniger löslich ist, als beide Azoverbindungen, bereitet seine Abscheidung keine Schwierigkeiten; man kocht wiederholt mit Alkohol aus, der den grössten Theil der Monoazoverbindungen aufnimmt, während der Disazokörper ungelöst zurückbleibt.

Die Trennung der beiden Monoazokörper ist schwieriger, da ihre Lösungsverhältnisse in allen Medien sich sehr wenig unterscheiden. Nur in Benzol ist der  $\alpha$ -Körper etwas mehr löslich als der  $\beta$ -Körper; es gelingt, letzteren durch mehrfaches Umkrystallisiren aus diesem Lösungsmittel vollkommen rein zu erhalten, was daran erkannt wird, dass er beim Behandeln mit Mineralsäuren glatt in Azin übergeht. Er krystallisirt in langen, wolligen, intensiv roth gefärbten Nadeln, die den Schmelzpunkt  $167^{\circ}$  C. haben. Die Analyse ergab die erwarteten Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
C	83.65	83.50 pCt.
H	5.09	5.38 »
N	11.26	11.33 »

Aus dem aus den Mutterlaugen gewonnenen Gemisch ist durch Krystallisation der  $\alpha$ -Körper nicht rein zu erhalten. Man muss dies auf Umwegen erreichen. Die erwähnten Rückstände werden in essigsaurer Lösung mit Mineralsäuren behandelt, wodurch der  $\beta$ -Körper in Azin, der  $\alpha$ -Körper in das betreffende Salz übergeht. Beide werden durch Wasser ausgefällt. Das Azin ist aber in Alkohol so gut wie unlöslich, während das Salz von diesem Medium in grossen Mengen aufgenommen wird. Durch Ammoniak wird der Azokörper ausgeschieden. Nach Umkrystallisiren aus heissem Alkohol bis zur vollkommenen Reinheit zeigten die kurzen, derben, gelblich-rothen Prismen, in denen er krystallisirt, den Schmelzpunkt  $137^{\circ}$  C. Auch die Analyse dieses Körpers ergab die erwarteten Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
C	83.65	83.42 pCt.
H	5.09	5.35 »
N	11.26	11.42 »

Der oben erwähnte, beim Auskochen mit Alkohol als Rückstand gebliebene Disazokörper krystallisirt aus Benzol in langen, wolligen, violetten Nadeln vom Schmelzpunkt 238° C. Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	80.50	80.40 pCt.
H	4.82	5.16 »
N	14.68	14.99 »

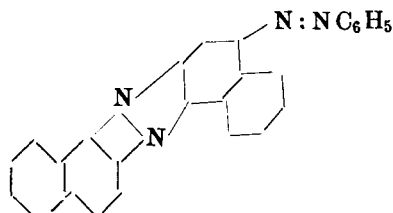
Es lag nahe, zu untersuchen, ob dieser Körper aus den beiden erwähnten Monoazoverbindungen durch Behandeln mit Diazobenzol erhalten werden könne; und in der That gelingt es bei beiden ohne Schwierigkeiten, wenn das genügende Quantum Lösungsmittel verwandt wird, um den schwer löslichen Azokörper auch in der Kälte gelöst zu erhalten. Daher erklärt sich auch das Ausbleiben dieses Körpers bei der Combination von  $\alpha$ - $\beta$ -Dinaphtylamin mit Diazobenzolchlorid in der Kälte und sein Auftreten bei der Combination bei erhöhter Temperatur.

Kocht man den eben beschriebenen, violetten Disazokörper mit Eisessig längere Zeit (am besten ist die Anwendung eines Extractionsapparats), so entsteht ein in wolligen Nadeln krystallisirender bräunlich gelber Körper, der in allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich, nach wiederholtem Auskochen mit Benzol den constanten Schmelzpunkt 287° C. zeigt. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

C	81.51 pCt.
H	4.63 »
N	14.81 »

Diese Resultate wurden erst verständlich, als ich den Körper der Reduction durch Zinkstaub und Salzsäure unterwarf. Dabei entstand ein Farbstoff, der durch seine Eigenschaften (rothe Lösung der Salze, prachtvoll grüne Fluorescenz der gelben Lösung der freien Base in Alkohol) zweifellos als ein Eurhodin sich zu erkennen gab, obgleich die vorliegende Menge zur Analyse nicht ausreichte.

Dieses Verhalten bei der Reduction im Verein mit den analytischen Ergebnissen erweisen den braungelben Körper als ein Naphtazin, in welchem ein Wasserstoffatom durch die Benzolazogruppe vertreten ist. Da die Azinbildung nur durch Abspalten des Benzolkerns des Diazoestes im  $\beta$ -Kern eingetreten sein kann, so ist es unzweifelhaft, dass ein Azoazin von der Constitution:



vorliegt.

Aus Vorstehendem ist ersichtlich, dass bei Darstellung von Azokörpern aus Dinaphtylamin die Anwesenheit eines  $\alpha$ -Kerns in letzterem unter Umständen den Eintritt der Azogruppe in den  $\alpha$ -Kern gestattet.

Nicht uninteressant erscheint auch die Bildung des Disazokörpers aus beiden Monoazoverbindungen, sowie die Ueberführung desselben in Azoazin und Eurhodin.

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule zu Charlottenburg.

---

**598. Wilhelm Wislicenus und Karl Spiro: Ueber die  
Einwirkung von Anilin auf Oxalessigester  
und Methyloxalessigester.**

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 31. December.)

Nach den bekannten Reactionen von L. Knorr<sup>1)</sup> und von Conrad und Limpach<sup>2)</sup> lassen sich aus Acetessigester und Anilin leicht Derivate des  $\alpha$ - resp.  $\gamma$ -Oxychinolins gewinnen. Dieselben Synthesen lassen sich auch bei andern  $\beta$ -Ketonsäureestern, wie z. B. beim Benzoylessigester<sup>3)</sup>, durchführen; dagegen liefert nach unsern Versuchen der Oxalessigester mit dem Anilin ein Product, welches der Chinolinreihe nicht angehört.

Wenn man die beiden Verbindungen mit einander mischt, bemerkt man eine starke Erwärmung und Trübung der Flüssigkeit durch ausgeschiedenes Wasser. Nach dem Verdunsten des letzteren hinterbleibt ein gelbes, dickflüssiges Oel, welches nach einiger Zeit wenige gelbe Krystalle absetzt, deren Menge um so grösser ist, je höher die Temperatur bei der Reaction gestiegen war. Diese Krystalle sind identisch mit einem unten zu beschreibenden Product.

Um das Oel in möglichst reinem Zustande zu erhalten, verfahren wir folgendermaassen: Reiner Oxalessigester wurde zu 2 Theilen in einer in Eis stehenden Schale mit 1 Theil frisch destillirtem Anilin langsam versetzt, so dass jede Erwärmung unterdrückt wurde. Das ausgeschiedene Wasser wurde im Vacuum über Schwefelsäure entfernt, das Oel in Aether gelöst und mit sehr verdünnter Schwefelsäure und

---

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 236, 69 ff.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 944.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XXI, 521.