

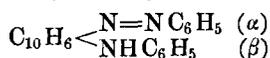
## Mittheilungen.

### 189. Th. Zincke: Untersuchungen über Azoderivate des Phenyl- $\beta$ -Naphtylamins II.

[Aus dem chem. Institut zu Marburg.]

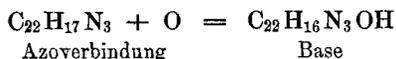
(Eingegangen am 26. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

#### Das Benzolazophenyl- $\beta$ -naphtylamin



giebt, wie ich in Gemeinschaft mit Lawson<sup>1)</sup> gefunden habe, bei der Oxydation mit Chromsäure in glatt verlaufender Reaction das chromsaure Salz einer gut charakterisirten Ammoniumbase, welcher die Formel:  $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{OH}$  zukommt.

Die Reaction, für welche zur Zeit wohl kaum ein Analogiefall angeführt werden kann, verläuft also nach der Gleichung:

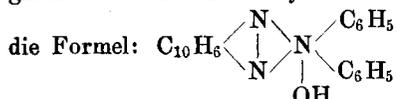


Was die Constitution dieser Ammoniumbase angeht, so haben Lawson und ich die Vermuthung ausgesprochen, dieselbe sei eine Azammoniumverbindung, gehöre also zu der Reihe von Ammoniumbasen, welche wir aus den Azimiden durch Einwirkung von Jodalkyl darstellen konnten.

Entsprechend den damaligen Kenntnissen über die Azimide,

in welchen mit Griess die Gruppe  $\begin{array}{c} \text{N} \\ | \\ \text{N} \end{array} \text{NR}$  angenommen wurde,

gaben wir der durch Oxydation der Azoverbindung erhaltenen Base



Nach den Untersuchungen von Campbell und mir<sup>2)</sup> muss aber

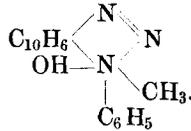
in den Azimiden die Gruppe  $\begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{array} \text{N}$  angenommen werden, wonach

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 1172.

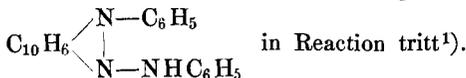
<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 255, 339. Vergl. auch Nölting und Abt, diese Berichte XX, 2999.

jene Base durch die Formel:  $C_{10}H_6 \begin{array}{l} \diagup N \\ \diagdown N \\ | OH \\ | C_6H_5 \\ | C_6H_5 \end{array}$  (1) auszudrücken sein

würde, sie kann verglichen werden mit der Verbindung:

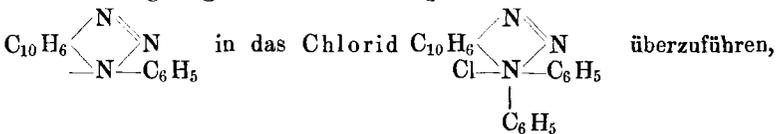


Auf den ersten Blick erscheint allerdings der Uebergang einer Azoverbindung:  $C_{10}H_6 < \begin{array}{l} NH-C_6H_5 \\ N=N-C_6H_5 \end{array}$  in eine Ammoniumbase von der gegebenen Formel wenig wahrscheinlich, da derselbe nur unter Wanderung einer Phenylgruppe zu Stande kommen kann, was auch der Fall ist, wenn die Azoverbindung als Hydrazimidoverbindung:



Ich würde auch wohl kaum auf den Gedanken gekommen sein, das Oxydationsproduct als eine Azammoniumverbindung anzusprechen, wenn ich mich nicht gleichzeitig mit diesen letzteren beschäftigt hätte und eine gewisse Aehnlichkeit derselben mit den ersteren nicht unverkennbar gewesen wäre; dieselbe prägt sich namentlich in dem intensiv bitteren Geschmack der Salze und der leichten Zersetzlichkeit der freien Base aus.

Eine directe Verknüpfung der Base mit einem Azimid ist aber noch nicht gelungen, ich habe vergebens versucht, das Azimid



um dasselbe mit dem Chlorid der durch Oxydation erhaltenen Base vergleichen zu können und ebensowenig ist es mir gelungen, aus dem letzteren  $C_6H_5Cl$  abzuspalten und so das Azimid  $C_{10}H_6 \begin{array}{l} \diagup N \\ \diagdown N \\ \diagdown N-C_6H_5 \end{array}$  zu erhalten.

Auch ein anderer sehr nahe liegender Versuch hat nicht zum Ziel geführt, nämlich das Azammoniumchlorid  $C_{10}H_6 \begin{array}{l} \diagup N \\ \diagdown N \\ | Cl \\ | CH_3 \end{array}$  <sup>2)</sup>

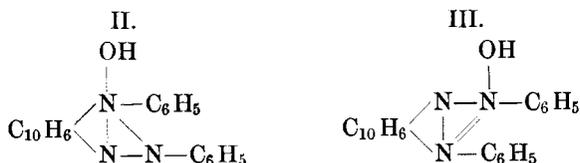
<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 3132; XIX, 1425; XX, 1169.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 255, 345.

durch Oxydation der Azoverbindung  $C_{10}H_6 \begin{matrix} \text{NHCH}_3 \\ \text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$  darzustellen. Ebensov wenig Erfolg hatte der Versuch, als an Stelle der Methylverbindung die Aethylverbindung angewendet wurde; die Darstellung der Azoderivate aus dem Methyl- resp. Aethylnaphtylamin gelingt leicht, aber die Oxydation derselben mit Chromsäure hat bis jetzt keine Ammoniumbase ergeben.

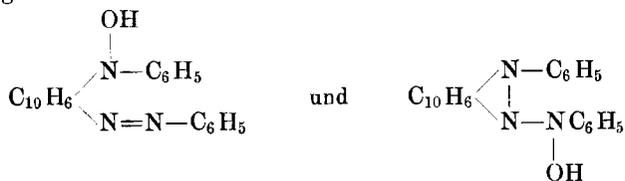
Unter diesen Umständen darf man die oben gegebene Formel nicht ohne Weiteres für die Ammoniumverbindung aus dem Azoderivat annehmen, es müssen noch andere Formeln mit in Betracht gezogen und auf ihre Zulässigkeit experimentell geprüft werden.

In erster Linie dürften wohl die beiden folgenden in Erwägung zu ziehen sein.



Derartig zusammengesetzte Körper lassen sich in einfacher Weise aus der Azoverbindung herleiten; der erstere würde entstehen, wenn dieselbe der Formel:  $C_{10}H_6 \begin{matrix} \text{NH C}_6\text{H}_5 \\ \text{N}=\text{N C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$  entspricht, der zweite, wenn sie als Hydrazimidoverbindung  $C_{10}H_6 \begin{matrix} \text{N}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{N}-\text{NH C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$  in Reaction tritt<sup>1)</sup>.

Durch die Einwirkung der Chromsäure würde zunächst NH in N.OH übergeführt werden und dann eine Umlagerung der Verbindungen



eintreten.

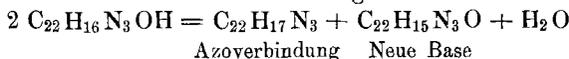
Dass das Oxydationsproduct durch eine von diesen Formeln auszudrücken sei, ist kaum denkbar; so construirte Verbindungen, wenn sie beständig sein sollten, können nicht das Verhalten von Ammoniumbasen zeigen. Ein solches Verhalten ist aber, worauf schon hingewiesen wurde, in ausgesprochener Weise vorhanden. Allerdings weichen auch die der Formel II und III entsprechenden Verbindungen in ihrer Structur erheblich von den gewöhnlichen

<sup>1)</sup> Der Vollständigkeit wegen discutire ich auch diese Formel.

Ammoniumverbindungen ab, bedeutend mehr wie die durch I ausgedrückten, aber sie enthalten doch fünfwerthigen Stickstoff, und in der Formel II ist derselbe mit zwei Kohlenwasserstoffresten verbunden.

Die nahen Beziehungen, welche die zuletzt gegebenen Formeln (II und III) zwischen der Azoverbindung und dem Oxydationsproduct erkennen lassen, sind nun thatsächlich noch vorhanden: die Base kann ohne Schwierigkeit in das Azoderivat zurückverwandelt werden, entweder durch Erhitzen der wässerigen Lösung der freien Base oder durch Einwirkung von Reductionsmitteln auf die Salze derselben.

Im ersteren Falle entsteht neben der Azoverbindung eine basische Verbindung, welche der Formel  $C_{22}H_{15}N_3O$  entspricht, so dass die eintretende Reaction durch die Gleichung:

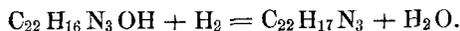


ausgedrückt werden kann.

Die neue Base ist jedenfalls keine Ammoniumbase; bei der Oxydation mit Chromsäure liefert sie ein chromsaures Salz, welches mit Alkohol und Salzsäure reducirt ein Chlorid von intensiv bitterem Geschmack giebt. Dasselbe gleicht dem salzsauren Salz der ursprünglichen Ammoniumbase, dürfte aber doch wohl sicher verschieden sein.

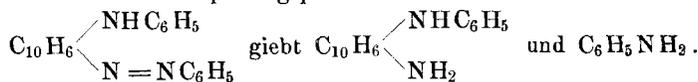
Bei der obigen Reaction findet wahrscheinlich einerseits Abspaltung von Sauerstoff statt, wodurch die Base direct in die Azoverbindung zurückverwandelt werden kann, andererseits tritt Oxydation derselben durch den frei werdenden Sauerstoff ein.

Sehr leicht ist die Reduction der Base durchführbar; es genügt ein Erwärmen des salzsauren Salzes in wässriger Lösung mit etwas Zinkstaub oder ein Stehenlassen mit Natriumamalgam, um die Azoverbindung abzuscheiden



Es findet also hier das Eigenthümliche statt, dass eine stark gefärbte Verbindung durch Oxydation in eine farblose übergeht und diese farblose durch Reduction wieder in die gefärbte <sup>1)</sup>).

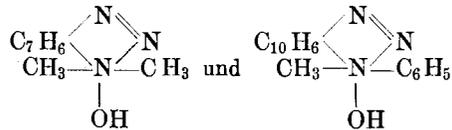
Bei energischer Reduction und wenn das Azoderivat in Lösung bleibt, wie bei Anwendung von Eisessig, geht die Reaction weiter, man erhält dann die Spaltungsproducte desselben:



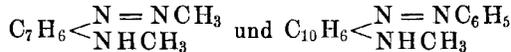
<sup>1)</sup> Durch übermangansaures Kali lässt sich die Base weiter oxydiren; Stickstoff tritt hierbei nicht aus, man erhält zunächst eine Verbindung von sauren Eigenschaften, welche aber schon in alkalischer Lösung sich ändert und in einen indifferenten Körper übergeht. Die Natur dieses letzteren habe ich noch nicht feststellen können.

Es kann nicht geleugnet werden, dass diese Beobachtungen sehr zu Gunsten der Formeln II und III sprechen, die eine Rückverwandlung in den Azokörper leichter verstehen lassen, als die Formel I, welche eine Verschiebung der Phenylgruppe fordert. Warum aber die in II und III angenommene Bindung der Stickstoffatome nicht bestehen bleibt, wenn an Stelle von Hydroxyl Wasserstoff tritt, ist nicht recht einzusehen.

Jene Beobachtungen zeigen nun auch, in welcher Weise sich die Frage wird lösen lassen, ob das Oxydationsproduct und die Azammoniumbasen derselben Reihe von Verbindungen angehören. In diesem Fall werden sich die letzteren in ähnlicher Weise zersetzen oder reduciren lassen: aus den Azammoniumverbindungen:



wird man zu den Azoverbindungen:

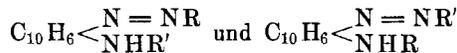


gelangen müssen.

Einige Versuche sind in dieser Richtung bereits angestellt worden, haben aber noch kein sicheres Resultat ergeben; in rein wässriger Lösung zeigt Zinkstaub keine Wirkung, bei Zusatz von etwas Säure tritt dagegen Rothfärbung ein. Gelingt es auf diese Weise zu Azoverbindungen oder zu deren Spaltungsproducten zu gelangen, so ist jedenfalls der Zusammenhang des Oxydationsproductes mit den Azammoniumverbindungen nachgewiesen, dieselben müssen gleichartig construirt sein, aber wie, das ist dann von Neuem unsicher geworden.

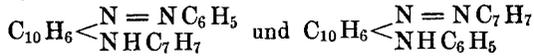
Die bei den Azimiden gemachten Erfahrungen nöthigen vorläufig zur Annahme der oben gegebenen Formel (I), die Beobachtungen bei dem Oxydationsproduct sprechen mehr für die Formel II (weniger wahrscheinlich für III). Weitere Versuche werden also anzustellen sein, um das Problem zu lösen.

Einige Anhaltspunkte habe ich in dieser Beziehung schon dadurch gewonnen, dass ich verschiedene Azoderivate des Phenyl- $\beta$ -Naphthylamins habe oxydiren lassen und die aus isomeren Azoverbindungen:

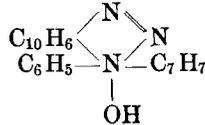


erhaltenen Oxydationsproducte genau verglichen habe.

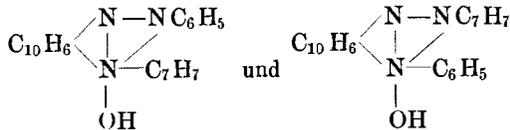
Die Wichtigkeit dieser Versuche für die angeregte Frage liegt auf der Hand; entsprechen die entstehenden Basen der Formel I, so müssen beispielsweise die beiden folgenden Azoverbindungen:



ein und dasselbe Product, die Base

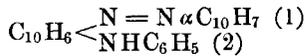
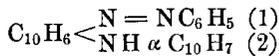
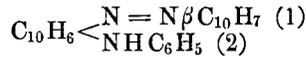
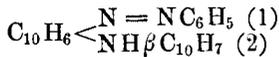
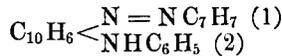
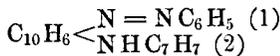


liefern; kommt ihnen dagegen die Formel II (der Einfachheit wegen lasse ich Formel III weg) zu, so müssen verschiedene Producte:



entstehen.

Die betreffenden Versuche sind von Hrn. P. Matthes ausgeführt worden und ausführlich in der nächsten Abhandlung mitgetheilt; dargestellt und untersucht sind die folgenden Azoderivate des Phenyl- $\beta$ -Naphthylamins<sup>1)</sup>:



Es hat sich nun herausgestellt, dass aus den isomeren Azoverbindungen bei der Oxydation verschiedene Basen entstehen, was mit Hülfe der salpetersauren und pikrinsauren Salze constatirt werden konnte.

Die sichersten Resultate haben die Tolylderivate ergeben, weniger gute die Naphtylverbindungen; das Benzolazoderivat des  $\beta$ -Dinaphtylamins gab überhaupt keine Base, sondern sofort das Azin (vergl. die folgende Abhandlung).

Das Resultat spricht also dagegen, dass hier Verbindungen von der Formel I vorliegen und dafür, dass Formel II (oder auch III) in Betracht gezogen werden darf, es steht im Einklang mit dem Ergebniss, welches bei der Reduction der Base aus dem Benzolazoderivat erhalten worden ist. Auch bei den jetzt dargestellten Basen wären Reductions-

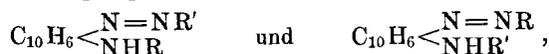
<sup>1)</sup> Die Ziffern bezeichnen in bekannter Weise die Stellung der Substituenten, die Buchstaben charakterisiren die Naphtylgruppe.

versuche, um zu sehen, ob die ursprünglichen Verbindungen zurückgebildet werden, am Platz gewesen, leider war aber die Ausbeute an reiner Verbindung eine recht schlechte und die Reinigung eine schwierige; so leicht sich das Oxydationsproduct aus der Benzolazoverbindung in reinem Zustande darstellen lässt, so schwierig ist es bei den oben angeführten Azoverbindungen.

Ein Abschluss ist durch die obigen Versuche noch nicht erreicht; die Reduction der Azammoniumverbindungen ist jetzt um so wichtiger geworden; werden auch hier Azoverbindungen erhalten, was mir nicht unwahrscheinlich erscheint, so wird man die Formel, welche ich für dieselben vor Kurzem entwickelt und begründet habe, schwerlich beibehalten können, man wird dann kaum umhin können, die Azammoniumverbindungen durch die Formel II (oder III) zu interpretiren, so schwierig auch manche Beobachtungen bei den Azimiden mit dieser Formel in Einklang zu bringen sind.

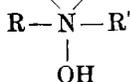
Ein Gesichtspunkt, welcher die erhaltenen Resultate in einem anderen Lichte zeigt, kann allerdings noch geltend gemacht werden; bei der jetzigen Richtung der chemischen Forschung liegt derselbe sehr nahe und darf nicht unbeachtet bleiben.

Wenn oben gesagt wurde, dass Azoverbindungen,



identische Oxydationsproducte liefern müssten, sobald letztere der

Formel  $C_{10}H_6 \begin{array}{l} \text{N} \\ \text{<N} \\ \text{R-N-R}' \\ \text{|} \\ \text{OH} \end{array}$  entsprechen, so gilt dieses nur, wenn bei der-



artigen Verbindungen keine geometrischen Isomerien vorkommen.

Sobald die Möglichkeit der letzteren zugegeben wird, kann man die erhaltenen Resultate anders erklären und hat sich dann nur noch mit der leichten Rückbildung der Azoverbindungen auseinanderzusetzen.

Die Azammoniumformel lässt nun thatsächlich geometrische Isomerie zu, und wenn es gelänge, die Richtigkeit dieser Formel für die Oxydationsproducte nachzuweisen, so hätte man damit auch das Vorhandensein von geometrischer Isomerie bei allerdings complicirten Verbindungen mit einem fünfwerthigen Stickstoffatom bewiesen. Dieser Beweis steht aber noch aus und wird sich wahrscheinlich nicht so leicht führen lassen.

Eine genaue Untersuchung der physikalischen Eigenschaften der isomeren Verbindungen wird ebenfalls am Platze sein und soll demnächst ausgeführt werden. Auch die physiologischen Eigenschaften

scheinen Interesse zu verdienen und sind bei der Base aus Benzolazophenyl- $\beta$ -naphthylamin bereits untersucht worden. Es bedarf aber jetzt eines Vergleiches mit den Azammoniumverbindungen.

### Experimenteller Theil.

#### I. Zersetzung der Base aus dem Benzolazo- $\beta$ -naphthylphenylamin<sup>1)</sup>.

Wird eine wässrige Lösung der Base, wie man sie durch Digeriren der Lösung des Chlorids  $C_{10}H_6N_3(C_6H_5)_2Cl$  mit Silberoxyd erhält, auf dem Wasserbade erwärmt so trübt sich die Flüssigkeit röthlich und setzt allmählich ein harziges rothes Product ab, während gleichzeitig der bittere Geschmack der Lösung abnimmt. Zieht man das ausgeschiedene Harz mit Alkohol aus, so geht eine Base in Lösung, während Benzolazo- $\beta$ -naphthylphenylamin zurückbleibt und leicht weiter gereinigt werden kann.

Dieselben Erscheinungen treten ein, wenn man das Chlorid der Base mit Kalilauge erwärmt und wurde diese Methode der Einfachheit wegen gewählt. 5 g des Chlorids  $C_{10}H_6N_3(C_6H_5)_2Cl$  wurden in 20 g Wasser gelöst, 5 g festes Kalihydrat hinzugefügt und nun auf dem Wasserbade erwärmt. Die Zersetzung tritt bald ein, doch ist es zweckmässig, einige Zeit zu erwärmen, um sicher zu sein, dass dieselbe vollständig ist. Man lässt dann erkalten, giesst von dem erstarrten rothen Harz ab und zieht dieses nach dem Waschen und Zerkleinern mit Alkohol aus. Beim Verdünnen der alkoholischen Lösung mit Wasser findet Ausscheidung der basischen Verbindung statt, welche abfiltrirt und aus Benzol umkrystallisirt wird.

Man erhält gelbliche bei 215—217° schmelzende Nadeln, deren Analyse die folgenden Resultate ergab:

- I. 0.1151 g lieferten 0.3265 g Kohlensäure und 0.0483 g Wasser.
- II. 0.1700 g lieferten 0.4845 g Kohlensäure und 0.0700 g Wasser.
- III. 0.1520 g lieferten 16.5 cem Stickstoff bei 18° und 755 mm Druck.

	I.	II.	III.	
C	77.36	77.72	—	pCt.
H	4.66	4.58	—	»
N	—	—	12.45	»

Diese Zahlen stimmen leidlich<sup>2)</sup> für die Formel:  $C_{22}H_{15}N_3O$ , welche verlangt:

$$C = 78.33, H = 4.45, N = 12.46.$$

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 1172.

<sup>2)</sup> Der Kohlenstoffgehalt ist zu niedrig gefunden, was wohl in der schweren Verbrennbarkeit der Substanz liegt.

Die Verbindung ist in Alkohol, Eisessig und heissem Benzol leicht löslich, in verdünntem Zustand zeigen ihre Lösungen, besonders die alkoholische und die Benzollösung sehr starke grünliche Fluorescenz; mit Mineralsäuren bildet sie Salze.

Das salzsaure Salz,  $C_{22}H_{15}N_3O$ , HCl bildet feine gelbliche Nadeln; man erhält es durch Zusatz von Salzsäure zu der alkoholischen Lösung.

0.2533 g bei  $110^{\circ}$  getrocknet lieferten 0.0957 g Chlorsilber.

Ber. für $C_{22}H_{15}N_3O \cdot HCl$	Gefunden
HCl 9.77	9.61 pCt.

Mit Platinchlorid und Goldchlorid giebt das salzsaure Salz keinen Niederschlag.

Chromsäure oxydirt die Base in essigsaurer Lösung sehr leicht, man erhält ein chromsaures Salz, welches durch Erhitzen mit Alkohol und Salzsäure in das salzsaure Salz übergeführt werden kann. Dasselbe sieht dem ursprünglichen Salz:  $C_{22}H_{15}N_3Cl$  sehr ähnlich, schmeckt wie dieses intensiv bitter und giebt ein in Wasser und Alkohol schwer lösliches Platindoppelsalz; dasselbe bildet ein hellgelbes krystallinisches Pulver.

0.1337 g Platindoppelsalz lieferten 0.0236 g Platin = 17.13 pCt. Platin.

Demnach könnte bei der Oxydation eine Base:  $C_{22}H_{14}N_3O \cdot HO$  entstanden sein; das Platindoppelsalz derselben:  $(C_{22}H_{14}N_3O \cdot Cl)_2PtCl_4$  enthält 17.43 pCt. Platin.

Dieses Oxydationsproduct sowie die Verbindung  $C_{22}H_{15}N_3O$  sollen noch eingehender untersucht werden.

Was das neben der Base  $C_{22}H_{15}N_3O$  entstehende, in Alkohol schwerlösliche Product angeht, so giebt sich dasselbe leicht als Benzolazo- $\beta$ -naphtylphenylamin,  $C_{10}H_8 \begin{matrix} N=C_6H_5 \\ \diagdown \\ NHC_6H_5 \end{matrix}$  zu erkennen; durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt, schmilzt es bei  $140-141^{\circ}$  und zeigt die vollkommenste Uebereinstimmung mit der genannten Verbindung.

## II. Reduction der Base aus Benzolazo- $\beta$ -naphtylphenylamin.

Die Reduction der Base zu der ursprünglichen Azoverbindung vollzieht sich mit überraschender Leichtigkeit; bringt man in die wässrige Lösung des salzsauren Salzes etwas Zinkstaub oder Natriumamalgam, so beginnt sofort Ausscheidung der Azoverbindung, welche unter den gegebenen Verhältnissen nicht weiter verändert wird. Um die Reduction zu Ende zu führen, genügt bei Anwendung von Natriumamalgam ein längeres Stehenlassen in der Kälte, bei Anwendung von Zinkstaub ist es nöthig, einige Zeit gelinde zu erwärmen.

Die abgeschiedene rothe Verbindung wird durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt, sie zeigt alle Eigenschaften der ursprünglichen Azoverbindung.

Lässt man die Reduction des salzsauren Salzes in essigsaurer Lösung mit überschüssigem Zinkstaub vor sich gehen, so findet zunächst Bildung der Azoverbindung statt, die Flüssigkeit färbt sich intensiv rothbraun; bei weiterer Einwirkung tritt Entfärbung ein, die Flüssigkeit enthält zuletzt neben Anilin die Amidoverbindung des Phenyl- $\beta$ -naphtylamins,  $C_{10}H_6 \begin{matrix} \text{NHC}_6H_5 \\ \text{N}H_2 \end{matrix}$

Verdünnt man mit Wasser und setzt concentrirte Salzsäure hinzu, so scheidet sich das salzsaure Salz derselben in langen farblosen Nadeln ab; die freie Base gewinnt man aus letzteren durch Zersetzen mit Ammoniak. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, bildet sie breite Nadeln und Blättchen, welche bei  $139 - 140^\circ$  schmelzen, also vollständig mit der durch Reduction aus dem Benzolazo- $\beta$ -naphtylphenylamin erhaltenen Verbindung identisch sind <sup>1)</sup>.

### III. Wirkung der Base auf den thierischen Organismus.

Auf meine Bitte hat Hr. Professor Binz in Bonn durch eine Reihe von Versuchen mit dem salzsauren Salz die Wirkung der Base auf verschiedene Thiere festzustellen versucht; es hat sich dabei ergeben, dass die Verbindung ziemlich giftige Eigenschaften besitzt.

Hr. Professor Binz hat über seine Versuche das Folgende mitgetheilt:

1. Eine mittelgrosse Temporaria bekam 0.0015 g in wässriger Lösung unter der Haut. Bald nachher zeigte sie nichts Krankhaftes, wurde aber am folgenden Tage todt gefunden.

2. Mittelgrosse Temporaria bekam 0.003 g unter die Haut. Ist nach 6 Min. reactionslos und verträgt die Rückenlage, aus der sie sich jedoch später von selbst wieder aufrichtet. Nach 6 Stunden todt gefunden.

3. Mittelgrosse Temporaria bekam 0.01 g unter die Haut. Nach 5 Min. erträgt sie die Rückenlage, athmet noch. Reagirt auf Reize, kann sich aber nicht aufrichten. Das Herz schlägt unversehrt. Nach 15 Min. ganz erschlaft, aber noch reagirend auf sensible Reize. Verendet später.

4. Kaninchen von 850 g bekommt 0.1 g unter die Haut. Ist bald ganz betäubt und schlaff und in 10 Min. todt.

5. Kaninchen von 750 g bekommt 0.0065 g direct ins Blut. Ist nach 3 Min. stumpf, dann gelähmt, hat stark verminderte Reflexe, langsame aber ruhige Athmung. Eine Stunde nachher vollständige

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 1170.

Lähmung (Seitenlage), kurze Krämpfe und bald danach ruhiges Verenden. Die Section ergibt nichts. Das Herz unversehrt reizbar.

6. Bastardpinscher von 4700 g bekommt 0.045 g in dem nicht leeren Magen. Ist 15 Min. später träge in seinen Bewegungen, zeigt aber sonst nichts.

Alles in allem scheint man schliessen zu dürfen, dass die Base zuerst und hauptsächlich auf das Grosshirn wirkt und zwar rein lähmend.

### 190. Paul Matthes: Ueber Azoderivate secundärer $\beta$ -Naphtylamine und deren Oxydation.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

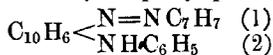
(Eingegangen am 26. April; mitgetheilt von H. Will.)

Die Gesichtspunkte, unter welchen die folgende Arbeit ausgeführt worden ist, sind bereits in der vorhergehenden Arbeit auseinandergesetzt worden, ich kann mich daher auf eine Darlegung der von mir erhaltenen Resultate beschränken.

Die Darstellung der betreffenden Azoverbindungen geschah im Wesentlichen nach dem von Zincke und Lawson<sup>1)</sup> angegebenen Verfahren, also in alkoholischer Lösung; nur neigen einige der Verbindungen sehr zur Spaltung in Azin und muss bei deren Bildung ein grösserer Ueberschuss von Säure sowie zu starkes Erhitzen vermieden werden.

Die Oxydation wurde theils mit Chromsäure, theils mit Kaliumbichromat vorgenommen und die entstehenden chromsauren Salze dann mit Hülfe von Alkohol und Salzsäure in die salzsauren Salze übergeführt.

*p*-Toluolazo- $\beta$ -naphtylphenylamin.



Aus  $\beta$ -Naphtylphenylamin und *p*-Toluoldiazochlorid dargestellt; man kann die Einwirkung bei 60—65° vor sich gehen lassen und reinigt die abgeschiedene Azoverbindung, welche, wenn nöthig, durch Uebergiessen mit etwas Aether in den krystallinischen Zustand übergeführt werden kann, durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol oder heisser Essigsäure.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 1168.