

Phenylhydroxylamins bestreiten zu wollen, möchte ich hier nur noch auf eine Beobachtung von P. Griess<sup>1)</sup> hinweisen: Diazobenzolimid liefert beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure unter Stickstoffentwicklung *p*-Amidophenol, während man eigentlich die Entstehung von Phenylhydroxylamin erwarten sollte. Es scheint mir von Interesse zu untersuchen, in welcher Weise sich parasubstituirte Diazobenzolimide bei dieser Reaction verhalten.

### 38. Otto Fischer und Ernst Franck: Ammoniumverbindungen von Azinen.

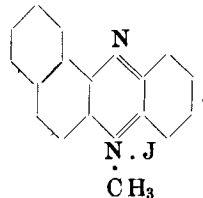
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]  
(Eingegangen am 23. Januar.)

Die Ammoniumverbindungen der Chinolinderivate, der Akridine, der Azine haben in neuerer Zeit mehrfache eingehende Untersuchungen erfahren, — sind doch diese Substanzen sowohl für die Kenntniss mancher Alkaloide, wie auch gewisser Farbstoffklassen z. B. der Safranine von Bedeutung. Alle neueren Untersuchungen stimmen nun darin überein, dass derartige Ammoniumverbindungen theoretisch anders constituirt sein müssen, als die gewöhnlichen quaternären Körper. Es kann daher nur erwünscht sein, neues Material zu schaffen.

Für die Bildung von Ammoniumkörpern der Azine hat man bereits einfache Methoden entdeckt, die theils auf Oxydationsprocesse der secundären Azine, wie bei der Safraninbildung oder bei der Entstehung der Azoniumbasen aus Ketonalkoholen und secundären *o*-Diaminen<sup>2)</sup>, theils auf directe Condensationsvorgänge von Diketonen resp. *o*-Chinonen<sup>3)</sup> mit secundären *o*-Diaminen zurückzuführen sind.

Eine andere einfache Methode wurde kürzlich in einer kurzen Notiz (d. Ber. 24, 2679) angedeutet. Dieselbe beruht auf der Aditionsfähigkeit von Halogenalkylen auf Azine.

#### 1. Methylnaphtophenazoniumjodid,



Lässt man gleiche Theile  $\alpha$ - $\beta$ -Naphtophenazin und Jodmethyl bei Gegenwart von etwas Methylalkohol etwa 10 Stunden lang im Ein-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 19, 313.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 1870.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 20, 1183; 21, 1600; 24, 1289.

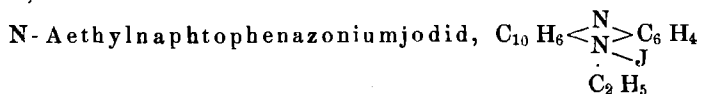
schlussrohr bei 130° auf einander einwirken, so erhält man das Jodmethylat des Azins in schönen braunrothen Nadeln, welche mit etwas Alkohol und dann mit Aether gewaschen vollkommen rein sind, während die Mutterlaugen noch etwas unverändertes Naphtophenazin enthalten. Bemerkenswerth ist, dass die Darstellung des krystallisirten Jodmethylats nicht immer gelingt, besonders wenn der Methylalkohol wasserhaltig ist, auch vermag zuweilen eine Temperatursteigerung von etwa 10° bei der Darstellung das ganze Reactionproduct in eine schwarze, harzige Masse zu verwandeln. Besser ist es daher, als Verdünnungsmittel sich statt des Holzgeistes des wasserfreien Aethers zu bedienen. Es werden dann gute Ausbeuten erhalten.

Das Jodid ist in kaltem Aether, Benzol, Ligroin und Chloroform unlöslich, in Wasser und Alkohol schwer löslich. Diese gelben Lösungen fluoresciren grüngelb. Dampft man diese Lösungen wiederholt ab, so tritt Zersetzung ein und bildet sich Naphtophenazin zurück.

Gef. Proc.: J 34.08; Ber. für  $C_{16}H_{10}N_2CH_3J$  Proc.: J 34.1.

N-Methylnaphtophenazoniumhydroxyd. Die dem Jodid entsprechende Base ist ziemlich unbeständig. Man erhält sie durch Zusatz von Natronlauge oder Kalilauge zu den alkoholischen Lösungen des Jodid's. Hierbei werden jedoch viel harzige Nebenproducte gebildet, so dass es vortheilhafter ist mit Silberoxyd zu arbeiten. Die feingepulverten Krystalle des Jodids wurden mit Silberoxyd und der zehnfachen Menge Alkohol auf dem Wasserbade einige Minuten erwärmt und das Filtrat mit heissem Wasser bis zur eben eintretenden Trübung versetzt. War die zugefügte Wassermenge zu gross, so erhält man eine aus amorphen Flocken bestehende rothe Fällung, andernfalls bilden sich feine braunrothe Nadeln, welche abgesaugt, mit Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet wurden. Löst man diese Masse in Benzol und vermischt noch heiss mit etwas Ligroin, so erhält man die Base in schönen metallglänzenden rothen Blättchen, welche bei 175° unter Zersetzung schmelzen. Sie löst sich leicht in Chloroform, Aether und Alkohol mit rothgelber Farbe und braungelber Fluorescenz. Salpetersäure und Salzsäure geben mit der in Alkohol gelösten Base gelbe, nicht mehr fluorescirende Lösungen, aus denen sich bei genügender Concentration dunkelgelbe Nadeln abscheiden. Platin- und Goldsalze sind rothgelbe Niederschläge.

Gef. Proc.: C 77.2, H 5.9, N 10.6; Ber. für  $C_{17}H_{14}N_2O$  Proc.: C 77.8, H 5.3, N 10.7.



Dasselbe entsteht, wenn man  $\alpha\beta$ -Naphtophenazin mit etwas mehr als der berechneten Menge Jodäthyl und der doppelten Menge abs. Alkohols im Rohr 8—10 Stunden auf 145° erhitzt.

Das aus feinen dunkeln Nadeln bestehende Reactionsproduct wird auf dem Filter wiederholt mit heissem Alkohol ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Die beinahe schwarzen Nadeln zeigen schwach blauvioletten Schimmer und lösen sich sehr schwer in Wasser, leichter in Alkohol mit gelber Farbe und grünlicher Fluorescenz. Diese Lösungen sind beständiger als die der analogen Verbindung des Naphtophenazins mit Jodmethyl und erleiden erst nach langem Kochen Zersetzung. Beim Erhitzen schmilzt der Körper unter Zersetzung bei ungefähr  $150^{\circ}$ .

Gef. Proc.: J 32.9; ber. für  $C_{16}H_{10}N_2C_2H_5J$  Proc.: J 32.9.

N-Aethylnaphtophenazoniumhydroxyd. Aus den heiss mit Kalilauge versetzten alkoholischen Lösungen des Jodids wurden dunkelrothe amorphe Niederschläge erhalten, die einen zu hohen Stickstoffgehalt ergaben. Schön hellroth gefärbte Fällungen geben die kalten Lösungen bei Zusatz von Aetzkalkalien und nachherigem Verdünnen mit Wasser. Sehr leicht erhält man die Base bei Umsetzung des Jodids mit feuchtem Silberoxyd in verdünnter alkoholischer Lösung und kurzdauerndem Erwärmen. Die conc. Lösung in Alkohol ist tiefroth und zeigt schwach braungelbe Fluorescenz. Aus den stark verdünnten nur wenig Alkohol enthaltenden Lösungen scheiden sich bei vorsichtigem Eindampfen zinnoberrothe, grünschimmernde Blättchen aus. Dieselben erhält man auch leicht, wenn man die heisse Benzollösung der Base mit etwas Ligoïn versetzt.

Trocknen bei  $100^{\circ}$  verwandelt die rothen Krystallblättchen in eine braune amorphe Masse; rasch erhitzt schmelzen sie gegen  $185^{\circ}$ .

Das aus der conc. alkoholischen Lösung auf Zusatz von alkoholischer Salzsäure auskrystallisirende Chlorid bildet orangegelbe Nadeln. Phosphorsäure giebt schon in verdünnteren Lösungen orangerothe Fällungen. Der in der salzsauren alkoholischen Lösung mit Platinchlorid sich bildende amorphe Niederschlag geht nach einiger Zeit in braungelbe blauschillernde kurze Prismen über.

Die aus Benzol krystallisirte Base gab nach dem Trocknen über Paraffin folgende Zahlen:

Gef. Proc.: C 78.27 H 5.72 N 10.08; ber. für  $C_{18}H_{16}N_2O$  Proc.: C 78.26 H 5.79 N 10.14.

Einwirkung von Jodmethyl und Jodäthyl auf Phenazin.

Gleiche Theile Phenazin (Schmp.  $171^{\circ}$ ) und Jodmethyl wurden mit der dreifachen Menge Holzgeist etwa 6 Stunden unter Druck bei  $100^{\circ}$  digerirt. Aus der dunkelgrünen Lösung waren nun schöne grüne Krystallfitter abgeschieden, welche von etwa noch beigemengtem Phenazin mittelst heissem Aether getrennt wurden. Die Ausbeute ist nicht besonders befriedigend, wird auch durch längeres Digeriren oder durch Verringerung des Holzgeistzusatzes nicht gesteigert. Im

Gegentheil bewirkte die grössere Concentration und längere Digestionsdauer, dass sich schwarze, harzige Massen bildeten.

In Alkohol lösen sich die grünen Krystalle mit schwachgelblicher Fluorescenz ziemlich leicht auf, Wasser oder Aether fällen daraus graugrüne Flocken. Beim Kochen tritt allmählich Entfärbung ein, und nach langem Kochen werden die Lösungen fast farblos und enthalten nun Phenazin, welches sich in feinen, oft zolllangen Nadeln aus der Lösung abscheidet.

Die grünen Krystalle des Jodids wurden über conc. Schwefelsäure getrocknet.

Gef. Proc.: J 56.48; ber. für  $C_{12}H_8N_2 \cdot CH_3J_2$  Proc.: 56.57.

Die Substanz enthält also 2 Atome Jod, wovon Eines lockerer gebunden ist als das Andere, und gehört daher zu den sogenannten Perjodiden. Dass Eines der Jodatome sich leicht ablöst, ergiebt sich daraus, dass die Substanz schon beim gelinden Erwärmen Joddämpfe entwickelt, sowie dass sie mit Alkohol und Natriumcarbonat behandelt die Jodoformreaction zeigt.

Das dem Jodid entsprechende Ammoniumhydroxyd konnten wir nicht im reinen Zustande gewinnen. Versetzt man die alkoholische Lösung des Jodids mit Natronlauge, so erhält man zwar eine blutrothe Lösung, aus der sich jedoch nach kurzer Zeit die farblosen Nadeln des Phenazins abscheiden. Ebenso wirkt Barythydrat und Silberoxyd.

N-Aethylphenazoniumjodid. Dasselbe wird aus gleichen Theilen Phenazin und Jodäthyl mit der doppelten Menge abs. Alkohols durch 3—4stündiges Erhitzen unter Druck bei  $100^{\circ}$  als dunkles schwach grünliches krystallinisches Pulver erhalten. Die wässrigen sowie verdünnten alkoholischen Lösungen sind gelbgrün und zeigen schwache gelbbraune Fluorescenz. Beim Kochen mit Alkohol, Wasser oder auch Benzol erfolgt allmähliche Zersetzung.

Mit Natriumcarbonat und Alkohol tritt beim gelinden Erwärmen Jodoformgeruch auf. Beim Erhitzen der trocknen Substanz erweicht sie gegen  $190^{\circ}$ , einige Grade höher schmilzt sie zu einer braunen Masse, wobei sie sich stark aufbläht und über  $200^{\circ}$  erhitzt Joddämpfe austösst.

Gef. Proc.: J 54.5; ber. für  $C_{14}H_{13}N_2J_2$  Proc.: J 54.8.

Auch in diesem Falle gelang es nicht, die reine Ammoniumbase aus dem Perjodid zu erhalten, vielmehr verhält sich dieses gegen Alkalien genau wie die Methylverbindungen.

Zu bemerken ist noch, dass bei etwas längerer Dauer des Erhitzens von Phenazin mit Jodäthyl in einem Falle ein Jodid erhalten wurde, dessen Jodgehalt bedeutend höher gefunden wurde und ziemlich genau für  $C_{14}H_{13}N_2J_3$  stimmte.

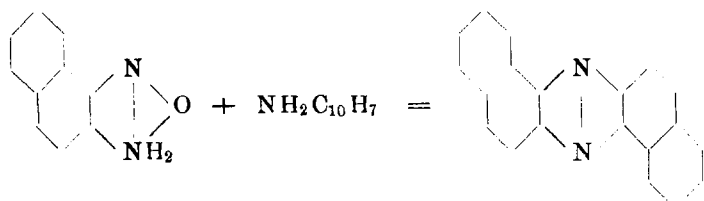
Wie man aus den geschilderten Thatsachen ersieht, sind die Ammoniumbasen dieser Azine sehr zersetzliche Substanzen und erinnern lebhaft an die Ammoniumbasen der Chinolinderivate. Ueber die Constitution derselben wollen wir uns vorläufig nicht äussern, bis die ausführlichen Untersuchungen von A. Claus, H. Decker, W. Roser etc. beendet sind.

### 39. Otto Fischer und Aloys Junk: Zur Kenntniss der Naphtazine.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 23. Januar.)

Vor Kurzem (Ann. d. Chem. 255, 147) theilten O. Fischer und E. Hepp mit, dass man aus  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphtylamin mit  $\alpha$ -Naphtylamin bei Gegenwart von salzsaurem  $\alpha$ -Naphtylamin durch Schmelzen bei 100—110° das bekannte bei 275° schmelzende  $\alpha$ - $\beta$ -Naphtazin erhalten könne:



as.  $\alpha$ - $\beta$ -Naphtazin (Schmp. 275°).

+ NH<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O.

Wir haben nun diesen Vorgang etwas näher studirt und gefunden, dass man zweckmässig in alkoholischer Lösung operirt. 5 g  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphtylamin wurden mit 5 g  $\alpha$ -Naphtylamin und 10 g salzsaurem  $\alpha$ -Naphtylamin fein gepulvert und mit 200 ccm absolutem Alkohol gemischt mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die Masse färbt sich tief dunkelroth und scheidet allmählich das salzsaure Naphtazin in dunkelrothen Nadeln ab. Dieselben wurden abgesaugt, dann zunächst mit Aether gewaschen und zuletzt mit heissem Wasser behandelt. Das aus dem gereinigten salzsauren Salz mit Natronlauge abgeschiedene  $\alpha$ - $\beta$ -Naphtazin muss wiederholt aus Benzol oder Benzoësäureäther umkrystallisirt werden, da demselben hartnäckig ein grünliches Nebenproduct anhaftet. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren zeigt die Substanz den auch von P. Mathes (diese Berichte 23, 1315) beobachteten Schmelzpunkt 283°, während O. N. Witt 275° gefunden hat (diese Ber. 19, 2793). Das asymmetrische  $\alpha$ - $\beta$ -Naphtazin bildet orangegelbe, feine Nadeln, die unter starker Verkohlungs sublimiren und in kaltem Alkohol, Aether und Benzol sehr schwer