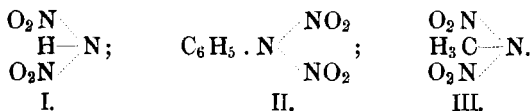


sind, so wird man, wie dieses neuerdings so oft der Fall ist, zu einer geometrischen Auffassung der Sachlage gedrängt.

Man wird annehmen dürfen, dass Wasserstoff und die fetten Alkylreste vermöge ihrer positiven Natur die negativen Nitrobenzylgruppen anziehen, während bei den fast stets negativ wirkenden Phenyl- und Tolygruppen eine abstossende Wirkung vorauszusetzen ist. Demnach könnte sich in den beschriebenen Dinitrobasen, wenn wir die Benzylreste der Deutlichkeit wegen durch die punktierten Linien uns vorstellen, die Configuration ungefähr folgendermaassen gestalten:



In der Configuration II lässt sich vermöge der (durch die abstossende Wirkung der Phenylgruppe bewirkten) grösseren Annäherung der Nitrobenzylreste an einander, und da sonst kein Hinderniss vorhanden ist, die intramoleculare Bildung der Azogruppe leicht verstehen. In I sind diese Reste vielleicht weiter entfernt, ausserdem stellt sich der intramolecularen Verknüpfung der Stickstoffatome der Wasserstoff mechanisch hindernd in den Weg, und so erfolgt die Vereinigung mit den Stickstoffatomen eines zweiten Moleküls. In III endlich ist das grosse Volumen der Methyl- (Aethyl- u. s. w.) Gruppe ein mechanisches Hinderniss nicht nur für die intramoleculare Bildung der Azogruppe, sondern auch für die genügend grosse Annäherung der Stickstoffatome von zwei verschiedenen Molekülen aneinander, und so bleibt die Bildung der Azogruppen überhaupt aus; da den Stickstoffatomen hier die Möglichkeit zur Vereinigung nicht gegeben ist, so nehmen sie, auch in der alkalischen Flüssigkeit, leicht Wasserstoff auf und bilden Amidogruppen.

494. M. Schöpff: Ueber Phenonaphtacridon.

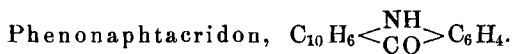
[Mittheilung aus dem technologischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 26. October.)

Wie ich in einer früheren Mittheilung¹⁾ erwähnt habe, gelingt die Darstellung von Phenonaphtacridon nicht durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf $\beta_1\beta_2$ -Anilidonaphtoesäure, da infolge der leichten Sulfurirbarkeit des Naphtalinkernes eine Sulfurirung des Condensationsproductes erfolgt. Dieses habe ich daher mit Hülfe anderer

¹⁾ Diese Berichte 25, 2744.

Condensationsmittel zu gewinnen versucht, welche auch den gewünschten Erfolg hatten. Die Wahl des Condensationsmittels ist, entgegen einer weiter von mir gemachten Angabe¹⁾, ohne Einfluss auf das entstehende Product. Sowohl durch Erhitzen mit verdünnter Mineralsäure auf 180° als auch durch Erhitzen mit Chlorzink auf 200—220° erfolgt die Wasserabspaltung aus der $\beta_1\beta_2$ -Anilido-naphtoësäure unter Bildung von Phenonaphtacridon. Sie gelingt auch ohne Anwendung eines Condensationsmittels durch Erhitzen auf ca. 250°. Anstatt von der Anilidonaphtoësäure auszugehen, kann man auch ihre Componenten β -Oxynaphtoësäure und Anilin mit Chlorzink verschmelzen oder auch ohne Zusatz eines Condensationsmittels auf 250° erhitzen, wenn man für Entfernung des entstehenden Wassers sorgt. Schliesslich wurde auch in dem Oxynaphtoësäureanilid ein zur Darstellung des Phenonaphtacridons geeignetes Ausgangsmaterial gefunden.



Wird $\beta_1\beta_2$ -Anilido-naphtoësäure (5 g) mit ganz verdünnter Salzsäure (50 ccm, $d = 1.03-1.04$) im Einschlussrohr während 3—4 Stunden auf 180° erhitzt, so entsteht eine compacte, im Innern häufig aus kantharidenglänzenden Krystallen bestehende grüne Masse von Phenonaphtacridon. Ein geringer Theil der Anilidonaphtoësäure wird bei dieser Reaction in β -Oxynaphtoësäure verwandelt. Auch das Anilidonaphtoësäureanilid kann in gleicher Weise zur Darstellung von Phenonaphtacridon verwendet werden. Das Anilid erleidet dabei zunächst eine Spaltung in Anilin und Anilidonaphtoësäure, die dann in das Acridon verwandelt wird. Um dies in reinem Zustand zu gewinnen, wird die feste Masse zerkleinert, mit Salzsäure und dann mit Alkali ausgekocht. Der hierbei verbleibende Rückstand, der zuvor mit Wasser gewaschen worden ist, wird in Alkohol gelöst, wozu in Folge der Schwerlöslichkeit des Phenonaphtacridons erhebliche Mengen des Lösungsmittels erforderlich sind. Trotzdem scheiden sich beim Erkalten der Lösung, die mit Thierkohle entfärbt und dann filtrirt worden ist, keine Krystalle aus und das Filtrat muss eingedampft werden, ehe das Phenonaphtacridon in goldglänzenden, bei 304—305°²⁾ schmelzenden Blättchen ausfällt. Elementaranalyse siehe weiter unten.

Diese Darstellungsweise von Phenonaphtacridon ist indessen nicht sehr geeignet, wenn es sich um die Gewinnung grösserer Mengen dieses Körpers handelt; in diesem Falle wird Anilidonaphtoësäure (250 g) oder deren Componenten, β -Oxynaphtoësäure und Anilin mit Chlorzink

¹⁾ Diese Berichte 26, 1122.

²⁾ Dieser, wie auch die andern über 280° liegenden Schmelzpunkte wurden durch ein mit Stickstofffüllung versehenes Quecksilberthermometer bestimmt.

(100 g) verschmolzen und die Schmelze 5–6 Stunden im Oelbade auf 200–220° erhitzt. Die noch flüssige Schmelze wird auf ein Eisenblech ausgegossen, auf dem sie alsbald zu einer glänzenden, harten Masse erstarrt; diese wird möglichst zerkleinert und mit verdünnter Salzsäure längere Zeit ausgekocht. Die Schmelze ballt sich hierbei zu einer zähen Masse zusammen und muss nach dem Erkalten stets von Neuem zerkleinert werden, ehe man sie wiederholt mit verdünnter Salzsäure und dann mehrfach mit Alkali auskocht. Nachdem auf diese Weise die Verunreinigungen entfernt worden sind, erhält man einen orange gefärbten Rückstand, der sich in Alkohol mit gelber Farbe und intensiver grüner Fluorescenz löst. Die Lösung scheidet keine Krystalle beim Verdunsten ab. Zwar wurde durch wiederholtes Auflösen in Alkohol und Ausfällen mit Wasser, wobei die zuerst ausfallenden, schmierigen Massen durch Filtriren entfernt wurden, bei verschiedenen Versuchen ein bei 240–242° schmelzendes Product erhalten, das die gleiche Zusammensetzung wie das vorher beschriebene Phenonaphtacridon besass und infolgedessen als ein diesem isomeres Product angesprochen wurde¹⁾; eine genauere Untersuchung hat aber ergeben, dass in diesem Product noch ein Gemenge zweier Körper vorliegt, deren Trennung durch ihre ungleiche Löslichkeit in kaltem Chloroform gelingt. Dieses entfernt nämlich geringe Mengen eines Körpers, der, wie ich nachher zeigen werde, weiter nichts ist als Phenyl- β -naphtylamin. Die mit Säuren und Alkalien ausgekochte Schmelze wird daher, um dieses Nebenproduct zu entfernen, getrocknet, dann möglichst fein zerkleinert und mit viel kaltem Chloroform ausgezogen. Durch Umkrystallisiren des Rückstandes aus viel Alkohol (für 20 g etwa 2–2½ L) erhält man das Phenonaphtacridon in reinem Zustande mit den gleichen Eigenschaften wie vorher.

Infolge dieses Befundes musste, wie ich im Anschluss hieran gleich erwähnen will, die von mir a. a. O. gemachte Angabe, dass bei der Zinkstaubdestillation jenes bei 240–242° schmelzenden Productes ein Dihydrophenonaphtacridin entsteht, auf einem Versehen beruhen. Bei näherer Nachforschung hat sich nun ergeben, dass eine Verwechslung des zu verarbeitenden Productes stattgefunden hat, die aber nicht sofort bemerkt werden konnte, weil das zum Versuche verwendete Product eine mit einem Dihydrophenonaphtacridin fast übereinstimmende Zusammensetzung besass. Es war nämlich β -Dinaphtylamin, wie auch aus der Schmelzpunktsangabe 167–168° (statt 170.5°) hervorgeht.

Was die Gewinnung der in Chloroform gelösten Substanz betrifft, so wurde die nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibende graue Masse der Destillation unterworfen. Das Product siedet bei

¹⁾ Diese Berichte 26, 1122.

380 — 385° unter gewöhnlichem Luftdruck und erstarrt im Kühlrohr zu einer strahlig-krystallinischen Masse, aus der durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol schneeweisse, bei 108—109° schmelzende Nadeln erhalten werden. Diese Eigenschaften entsprechen denen des Phenyl- β -naphtylamins, dessen Vorliegen auch die Analyse bestätigte.

Ber. für $C_{10}H_{13}N$.

Procenle: N 6.39.
Gef. » » 6.84.

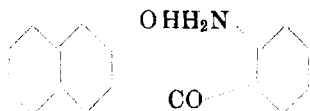
Infolge der Bildung nicht unerheblicher Mengen dieses Körpers ist die Ausbeute an Phenonaphtacridon nicht beträchtlich. Im günstigsten Falle erhält man etwa 25 pCt. der Theorie; noch geringer ist die Ausbeute, wenn man ein Gemenge von Oxynaphtoessäure und Anilin mit Chlorzink verschmilzt.

Wie schon vorher erwähnt worden ist, lässt sich auch das Oxynaphtoessäureanilid zur Darstellung von Phenonaphtacridon verwenden. Wird das Anilid mit $\frac{1}{3}$ seines Gewichtes Chlorzink im Oelbad auf 250° erhitzt, so färbt sich die Schmelze nach kurzer Zeit dunkelroth und eine mit dem Glasstab herausgenommene Probe löst sich in Alkohol mit gelber Farbe und intensiv grüner Fluorescenz. Sobald die Masse zusammengeschmolzen ist, lässt man die Temperatur auf 200 bis 210° sinken und hält sie 5—6 Stunden auf dieser Höhe. Namentlich zu Anfang macht sich eine lebhafte Gasentwicklung bemerkbar. Durch Einleiten in Barytwasser konnte das entweichende Gas als Kohlensäure erkannt werden. Gleichzeitig trat auch der Geruch nach β -Naphtol auf, das sich in geringer Menge im Kolbenhals in Krystallen absetzte. Es trat also zum Theil ein Zerfall des Oxynaphtoessäureanilids ein. Anilin entstand nicht in bemerkbarer Menge, da es unter den obwaltenden Umständen sofort auf das gleichzeitig entstehende Naphtol einwirken und die Bildung von Phenylnaphtylamin veranlassen konnte. Dieser Körper fand sich auch in solcher Menge in der Schmelze, dass die Ausbeute an Phenonaphtacridon nicht erheblich war. Sie beträgt etwa 30 g Rohproduct aus 250 g Oxynaphtoessäureanilid. Um das Phenonaphtacridon in reinem Zustand aus der Schmelze zu gewinnen, verfährt man wie bei der aus Anilidonaphtoessäure erhaltenen Schmelze. Elementaranalyse siehe weiter unten.

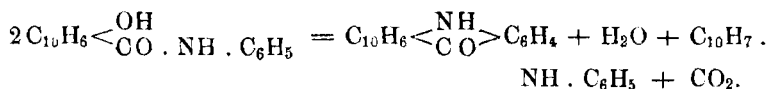
Will man sich eine Vorstellung von der Bildung des Phenonaphtacridons aus Oxynaphtoessäureanilid machen, so kann man hier eine ähnliche moleculare Verschiebung der Säuregruppe annehmen, wie sie bei der Bildung von Flavanilin¹⁾ aus Acetanilid beobachtet

¹⁾ E. Besthorn und O. Fischer, diese Berichte 16, 68; O. Fischer, diese Berichte 19, 1037.

worden ist. Wie aus diesem zunächst *o*-Amidoacetophenon entsteht, so könnte hier ein Keton der folgenden Constitution:



als Zwischenproduct angenommen werden, das dann unter Austritt von Wasser Phenonaphtacridon gebildet hätte. Indessen erscheint auch die Bildung von Anilidonaphtoësäure als Zwischenproduct nicht ausgeschlossen. Dass die Umlagerung nicht glatt erfolgt, zeigt die Entwicklung von Kohlensäure und das Auftreten von Phenyl- β -naphthylamin. Man hat demnach folgende Bildungsgleichung anzunehmen:



Da das Auftreten eines Zwischenproductes nicht beobachtet worden ist, wird es schwer sein, eine Entscheidung zu Gunsten der einen oder der anderen Auffassung herbeizuführen, ebenso wenig wie man bisher einen Anhalt für den Uebergang der Salole in die Xanthone hat, der der in Rede stehenden Reaction an die Seite gestellt werden kann. Der Unterschied bei beiden Reactionen besteht ja nur darin, dass in dem einen Falle eine Imidogruppe, im anderen an deren Stelle ein Sauerstoffatom vorhanden ist.

Eine analoge Umlagerung ist übrigens, wie ich einem Referat der Chemikerzeitung¹⁾ entnehme, bereits von A. Pictet und A. Hubert beim Salicylanilid beobachtet worden, das beim Erhitzen für sich mit sehr geringer Ausbeute in Acridon übergeführt werden konnte, während Chlorzink oder concentrirte Schwefelsäure ohne Einfluss blieben.

Eigenschaften des Phenonaphtacridons: Es ist in den meisten Lösungsmitteln schwierig löslich oder unlöslich; die Lösungen sind gelb gefärbt und zeigen prächtig grüne Fluorescenz; nur in Phenol löst es sich leichter, aber ohne Fluorescenz. Es hat weder saure, noch basische Eigenschaften. In concentrirter Salzsäure löst es sich nur spurenweise mit rother Farbe, etwas leichter unter Zusatz von Alkohol, wird aber durch Wasser wieder unverändert ausgefällt. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit intensiver dunkelrother Farbe aufgenommen; aus der Lösung scheiden sich bei längerem Stehen mikroskopische rothe Nadeln aus, die aber bei Berührung mit Wasser sofort orange gefärbte Flocken von Phenonaphtacridon bilden. In wässrigen Alkalien ganz unlöslich, löst es sich in alkoholischen mit schöner rother Farbe, fällt aber beim Verdünnen mit Wasser wieder aus. Es krystallisirt aus Alkohol oder Eisessig in goldglänzen-

¹⁾ 1893 No. 15, 244.

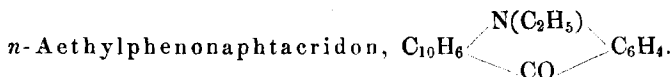
den Blättchen. Die bei den verschiedenen Darstellungsmethoden gewonnenen Präparate schmolzen übereinstimmend bei 304 — 305^o und gaben bei der Analyse folgende Zahlen:

Ber. für C₁₇H₁₁NO.

Procente: C 83.27, H 4.49, N 5.78.
Gef. » » 82.82, 82.88, 83.21, » 4.68, 4.87, 4.87, » 6.02, 6.01, 5.69.

Eine durch Schmelzpunktserniedrigung des Phenols ausgeführte Moleculargewichtsbestimmung ergab 245, während 236 berechnet war. Der Verbindung kommt also die einfache Formel zu.

Das Phenonaphtacridon ist ein wenig reactionsfähiger Körper und verhält sich ganz analog dem von Graebe und Lagodzinski ¹⁾ vor einiger Zeit beschriebenen Acridon. Durch Einwirkung von Halogenalkyl und Kaliumalkoholat gelang es zwar, Alkylderivate zu erhalten, dagegen war es nicht möglich, eine Acetylverbindung herzustellen. Selbst beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf 250^o blieb das Phenonaphtacridon unverändert, ebenso wenig wirkte Acetylchlorid ein. Wird es mit diesem Agens unter Zusatz von Eisessig kurze Zeit erhitzt, so krytallisiren zwar beim Erkalten kleine rothbraune Nadeln aus, die aber nur eine andere Modification des Phenonaphtacridons darstellen, da sie beim Umkrystallisiren die goldglänzenden Blättchen geben. Auch eine Nitroverbindung konnte nicht erhalten werden. Mit Phosphorpentachlorid entsteht *ms*-Chlorphenonaphtacridin, während durch Destillation über Zinkstaub Phenonaphtacridin gebildet wird.

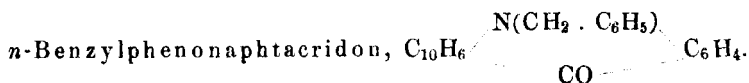


Die absolut alkoholische Lösung des Phenonaphtacridons wurde mit der berechneten Menge Kaliumalkoholat und Jodäthyl mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht und das Erhitzen nach Zusatz einer weiteren Menge Kaliumalkoholat und Jodäthyl noch längere Zeit fortgesetzt. Aus der erkalteten Lösung schieden sich nach einiger Zeit compacte Krystalle aus, die aber nur zum Theil aus der Aethylverbindung bestanden. Um diese von noch unverändertem Phenonaphtacridon zu trennen, wurden die Krystalle mit kaltem Chloroform behandelt, das fast nur die Aethylverbindung löste. Der nach dem Verdunsten hinterbleibende Rückstand bildete nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol gelbe Nadeln, die bei 174—175^o schmolzen.

Analyse: Ber. für C₁₉H₁₅NO.

Procente: N 5.13.
Gef. » » 5.04.

¹⁾ Ann. d. Chem. 276, 45.



Da die Einwirkung von Jodäthyl am Rückflusskühler nur langsam vor sich ging, wurde die Benzylirung im Einschlussrohr bei 150° vorgenommen. Auch in diesem Falle war die Umsetzung keine vollkommene und die Benzylverbindung musste dem mit Wasser gefällten, orange gefärbten Reactionsproduct mit Chloroform entzogen werden. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man gelbe Nadeln, die bei 188—189° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{17}NO$.

Procente: N 4.18.

Gef. » » 4.34.

Die Constitution der Alkylverbindung des Phenonaphtacridons ist gemäss der von Graebe und Lagodzinski¹⁾ beim Acridon und von Pictet und Patry²⁾ beim Phenanthridon gemachten Erfahrungen angenommen worden. Die Richtigkeit der Formeln durch Oxydation der Ammoniumalkylhydroxyde des Phenonaphtacridins zu beweisen, habe ich bisher unterlassen müssen, da ich noch nicht genügende Mengen von Phenonaphtacridin zur Verfügung hatte.

Wie ich vorher schon erwähnte, gelang die Darstellung einer Acetylverbindung des Phenonaphtacridons weder durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid noch Acetylchlorid. Ich habe daher versucht, die gewünschte Verbindung aus einer Acetanilidonaphtoësäure durch Wasserabspaltung zu erhalten, jedoch ohne Erfolg.

Die Acetanilidonaphtoësäure wird durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Anilidonaphtoësäure erhalten. Sobald beim Erwärmen dieser beiden Substanzen Lösung eingetreten ist, erstarrt die Flüssigkeit schnell zu einem Krystallbrei weisser Nadeln, die nach Zusatz von Eisessig abgesaugt und mit Wasser gewaschen werden. Die Verbindung kann aus Eisessig, Alkohol oder Chloroform umkrystallisirt werden; namentlich aus letzterem Lösungsmittel scheidet sie sich in schönen prismatischen Krystallen aus, die bei 225—227° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_6 \begin{array}{l} \nearrow N(C_2H_5O)C_6H_5 \\ \searrow COOH \end{array}$.

Procente: N 4.59.

Gef. » » 4.85.

Als Säure ist die Verbindung in Alkalien löslich und fällt auf Zusatz von Mineralsäure in weissen Flocken aus. Ueber ihren Schmelzpunkt erhitzt, erleidet die Verbindung Zersetzung und geht bei längerem Erhitzen für sich oder mit Chlorzink unter Abspaltung von Essigsäure in Phenonaphtacridon über.

¹⁾ Ann. d. Chem. 276, 47.

²⁾ Diese Berichte 26, 1966.

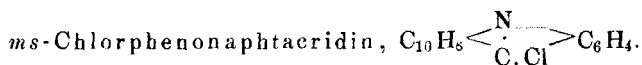
Um den Nachweis zu führen, dass in dem Phenonaphtacridon eine Imidgruppe enthalten ist, habe ich noch versucht, eine Nitrosoverbindung darzustellen, aber ebenfalls ohne Erfolg.

Es wurde die berechnete Menge Natriumnitrit in die abgekühlte Lösung von 5 g Phenonaphtacridon in 300 ccm Eisessig eingetragen. Die Lösung färbt sich hierbei roth und nach mehrstündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur scheidet sich eine scharlachrothe, in Nadeln krystallisirende Verbindung aus, die in den meisten Lösungsmitteln schwierig löslich ist und bei 304° schmilzt. Wie die Analyse ergibt, hat sich indessen keine Nitroso-, sondern eine Nitroverbindung gebildet.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{10}N_2O_3$.

Procente: N 9.66.

Gef. » » 9.51.



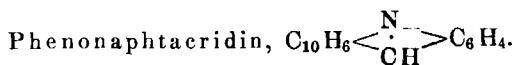
Fein gepulvertes Phenonaphtacridon wird mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid unter Zusatz von Phosphoroxychlorid in einem Kolben allmählich auf 100—120° erwärmt und zwar so lange, bis das Phosphoroxychlorid überdestillirt ist. Das Reactionsproduct wird mit concentrirter Salzsäure versetzt, wodurch eine intensiv bläulich-roth gefärbte Lösung entsteht. Es bleibt hierbei gewöhnlich ein Rückstand, aus dem sich durch wiederholtes Ausziehen mit conc. Salzsäure weitere Mengen des Chlorproductes gewinnen lassen. Die salzsaure Lösung wird mit Wasser verdünnt und dann langsam mit Ammoniak neutralisirt, wodurch ein orange gefärbter Niederschlag entsteht, der sich in feuchtem Zustand gut in Alkohol löst. Längeres Erwärmen ist dabei durchaus zu vermeiden, da hierdurch die Chlorverbindung wieder in Phenonaphtacridon verwandelt wird. Der Beginn der Umsetzung macht sich durch das Auftreten der charakteristischen grünen Fluorescenz bemerkbar. Die filtrirte Lösung wird durch Einstellen in eine Kältemischung möglichst schnell abgekühlt, das *ms*-Chlorphenonaphtacridin scheidet sich dann in röthlich-orange gefärbten Nadeln aus, die bei 165° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{10}NCl$.

Procente: N 5.31, Cl 13.47.

Gef. » » 5.64, » 13.05.

Versetzt man die alkoholische Lösung dieses Körpers, die übrigens nicht fluorescirt, mit alkoholischer Pikrinsäurelösung, so fällt eine krystallinische, aus grünlichen Nadeln bestehende Pikrinsäureverbindung aus. Auf Zusatz von Platin- und Goldchlorid zur Lösung des salzsauren Salzes entstehen violette, flockige Niederschläge der betreffenden Doppelsalze.



Durch Destillation des Phenonaphtaacidons über Zinkstaub erhält man leicht Phenonaphtaacidin. Es ist sehr schwer flüchtig und setzt sich im vorderen Theil der zur Destillation verwendeten Röhre in bräunlichen Krystallen ab, die am besten aus Chloroform umkrystallisirt werden. Die Verbindung wird so in weissen verfilzten Nadeln erhalten, die bei 289° schmelzen.

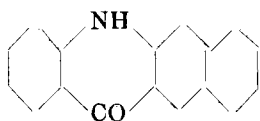
Analyse: Ber. für $C_{17}H_{11}N$.

Procente: N 6.11.

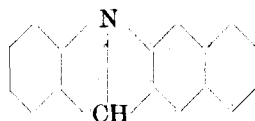
Gef. » » 6.51, 6.12.

Das Phenonaphtaacidin ist in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn schwer oder nicht löslich, verhältnissmässig leicht löslich in Chloroform. Die farblose Lösung zeigt violette Fluorescenz. Auch in Eisessig löst es sich gut, aber mit intensiver fuchsinrother Farbe. Die gleiche intensive Färbung zeigt auch die Lösung in concentrirter Salzsäure und in concentrirter Schwefelsäure. Die basischen Eigenschaften sind nur gering, Wasser scheidet daher die Base aus den sauren Lösungen wieder aus.

Die im Vorhergehenden beschriebenen Verbindungen, welche entweder für sich oder in Lösung eine auffallend starke Färbung zeigen, beanspruchen insofern einiges Interesse, weil es die ersten Verbindungen sind, bei denen der Naphtalinkern durch zwei benachbarte β -Kohlenstoffatome an der Bildung eines stickstoffhaltigen Ringes theilhaft ist, wie aus folgenden aufgelösten Formeln ersichtlich ist:



Phenonaphtaacidon



nobaphtaacidin

Bisher ist nur noch eine einzige ringförmige $\beta\beta$ -Naphtalinverbindung bekannt geworden, das γ -Dinaphtoxanthon von Kostanecki¹⁾, das bei der Destillation der $\beta\beta$ -Oxynaphtoësäure mit Essigsäureanhydrid entsteht.

Alle Versuche, derartige ringförmige $\beta\beta$ -Verbindungen des Naphtalins aus β -Naphtalinderivaten zu erzeugen, waren bisher erfolglos, da die Ringschliessung niemals nach dem benachbarten β -Kohlenstoffatom, sondern stets zum α -Kohlenstoffatom hin erfolgt. Die Neigung zur Bildung ringförmiger Naphtalinderivate letzterer Art ist sogar so gross, dass ein in der α -Stellung befindlicher Substituent eliminiert wird²⁾. Um ringförmige $\beta\beta$ -Verbindungen des Naphtalins darzu-

¹⁾ Diese Berichte 25, 1642.

²⁾ Lellmann und Schmidt, diese Berichte 20, 3154.

stellen, scheint es demnach durchaus erforderlich zu sein, dass man von einem $\beta\beta$ -Naphtalinderivat ausgeht. Versuche zur Herstellung anderer, ringförmiger $\beta\beta$ -Naphtalinverbindungen aus $\beta\beta$ -Oxynaphtoesäure und den vorher beschriebenen Verbindungen sind bereits in Angriff genommen.

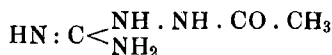
Bei der vorliegenden Untersuchung habe ich mich der Unterstützung des Hrn. Dr. C. Reese zu erfreuen gehabt, dem ich hierdurch meinen verbindlichsten Dank ausspreche.

**495. Johannes Thiele und Karl Heidenreich:
Triazolderivate aus Amidoguanidin.**

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Academie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 12. October.)

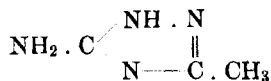
Gelegentlich der Beschreibung des Acetylamidoguanidinnitrats war die Frage offen gelassen¹⁾, ob die diesem Salze zu Grunde liegende Basis das echte Acetylamidoguanidin,



sei, oder ob eine intramoleculare Wasserabspaltung unter Ringschlussung stattgefunden habe. Neuerdings haben wir durch Behandeln des Acetylnitrats mit Soda eine solche Anhydrobase der Formel $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_4$ gewonnen.

Dieselbe zeigt sowohl die Eigenschaften einer Säure als die einer Base, und ist in ihren Salzen und ihrem chemischen Verhalten ganz verschieden von dem Acetylamidoguanidin, welches daher noch als echtes Acetylderivat von der obigen Formel aufzufassen ist.

Der durch Wasserabspaltung aus dem Acetylamidoguanidin, $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_4\text{O}$, entstandene Körper $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_4$ hat sich als ein Amidomethyltriazol erwiesen, dem wir die Formel



beilegen, ohne damit indess behaupten zu wollen, dass er sich nicht

auch von einem der anderen Methyltriazole, $\text{HC} \begin{array}{l} \text{N} \cdot \text{NH} \\ \text{N} = \text{C} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$ und

$\text{HC} \begin{array}{l} \text{N} \text{---} \text{N} \\ \text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$, ableiten könne. Imidomethyltriazolin, etwa

¹⁾ Ann. d. Chem. **270**, 5, 31.