

109. O. Haase: Ueber *ms*-Phenylhydro- β -naphhtacridin
und Nitroderivate desselben.

[Mittheilung aus dem Laboratorium für Farbenchemie und Färbereitechnik
der Technischen Hochschule Dresden.]

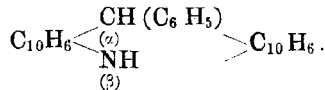
(Eingegangen am 9. Februar 1903.)

Gelegentlich seiner Versuche über die Condensation von Aldehyden mit Phenolen und aromatischen Aminen machte Claisen¹⁾ die Beobachtung, dass sich durch Erhitzen von Benzaldehyd mit β -Naphthylamin in Gegenwart eines Condensationsmittels ein Körper mit den Eigenschaften eines Hydroacridins gewinnen lasse, welcher durch Oxydation in Phenyl- β -naphhtacridin übergehe. Schon Claisen erkannte, dass die Bildung dieses von ihm nicht näher beschriebenen Phenylhydronaphhtacridins in mehreren Phasen verlaufe, und dass als erstes Product Benzyliden- β -naphhtylamin entstehe. Als zweites Product ist offenbar das nicht isolirbare Diamidodinaphhtylphenylmethan anzusehen, welches durch Verlust von Ammoniak in Phenylhydronaphhtacridin übergeht.

Im Folgenden sind Methoden beschrieben, nach welchen sich dieser Körper leicht und in guter Ausbeute erhalten lässt.

Die Einwirkung der drei isomeren Nitrobenzaldehyde auf β -Naphthylamin ergab drei gut charakterisirte Nitrobenzylidennaphhtylamine, von welchen die Para- und Meta-Verbindung in die entsprechenden Nitrophenylhydro- β -naphhtacridine überführbar waren, während sich die Ortho-Verbindung dieser Umwandlung unfähig erwies.

ms-Phenylhydro- β -naphhtacridin,



Die Darstellung dieser Verbindung gelingt nach zwei Methoden.

Nach der einen werden molekulare Mengen von salzsaurem β -Naphhtylamin (18 g) und Benzyliden- β -naphhtylamin (23 g) in wenig Alkohol gelöst, worauf das Lösungsgemisch während 15 Stunden am Rückflusskühler im Sieden erhalten wird. Es bräunt sich allmählich und lässt schliesslich den Geruch nach Benzaldehyd, der sich anfangs bemerklich macht, nicht mehr wahrnehmen. Die eingeeengte Lösung lässt beim Abkühlen farblose Nadelchen auskrystallisiren, welche nach einmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bei 230° schmelzen. Die Ausbeute beträgt ungefähr 80 pCt. der theoretischen.

¹⁾ Ann. d. Chem. 237, 273 [1887].

Nach der zweiten Methode werden im molekularen Verhältniss 14.3 g β -Naphtylamin und 18 g salzsaures β -Naphtylamin in wenig Alkohol gelöst und mit 10.6 g Benzaldehyd vereinigt. Das Gemisch wird sodann im Autoclaven während 10 Stunden bei einem Ueberdruck von 10 Atmosphären erhitzt. Beim Oeffnen des erkalteten Apparates zeigt sich ein schwach braun gefärbter Krystallkuchen, welcher in Alkohol gelöst wird. Beim Erkalten krystallisiren farblose Nadeln vom gleichen Schmp. 230°. Die Ausbeute ist nach diesem Verfahren noch besser und erreicht nahezu die theoretische.

0.2007 g Sbst.: 0.6669 g CO₂, 0.09859 g H₂O. — 0.2061 g Sbst.: 7.4 ccm N (18°, 759 mm).

C₂₇H₁₉N. Ber. C 90.76, H 5.32, N 3.92.

Gef. » 90.62, » 5.53, » 4.02.

Das Phenylhydronaphtacridin ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Essigester, schwerer löslich in Aceton. Aus Pyridin, in welchem es ziemlich löslich ist, krystallisirt es mit Krystallpyridin in hellgelben, bei 200° schmelzenden Blättchen.

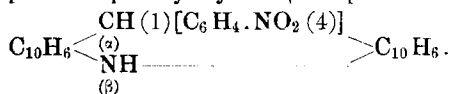
Gleich allen Hydroacridinen zeigt es keine basischen Eigenschaften. Gleichwohl färbt es sich mit concentrirter Schwefelsäure scharlachroth¹⁾ und lässt beim Einleiten von Chlorwasserstoffgas in seine benzolische Lösung gelbe Prismen entstehen, die jedoch nichts Anderes sind als das Chlorhydrat des *ms*-Phenylnaphtacridins. Dasselbe Phenylnaphtacridin scheidet sich bei der Oxydation in essigsaurer Lösung mit Chromsäureanhydrid als Chromat aus. Die aus den Salzen in Freiheit gesetzte Base bildete nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol hellgelbe Nadeln, deren Schmelzpunkt etwas höher als von Claus und Richter²⁾ angegeben (294°) und identisch mit dem von Ris³⁾ gefundenen, nämlich zu 297° bestimmt wurde.

0.1287 g Sbst.: 0.4292 g CO₂, 0.0395 g H₂O. — 0.3000 g Sbst.: 11.1 ccm N (22°, 754 mm).

C₂₇H₁₇N. Ber. C 91.27, H 4.79, N 3.94.

Gef. » 90.95, » 5.15, » 4.16.

ms-p-Nitrophenylhydro- β -naphtacridin,



Für die Darstellung dieses Körpers erwies es sich als unwesentlich, ob *p*-Nitrobenzaldehyd mit β -Naphtylamin und β -Naphtylamin-

¹⁾ Ob diese Erscheinung auf die Bildung von Phenylnaphtacridin (s. diese Berichte 35, 4164 [1902]) zurückzuführen ist, gelang nicht zu ermitteln.

²⁾ Diese Berichte 17, 1595 [1884]. ³⁾ Diese Berichte 17, 2030 [1884].

chlorhydrat oder ob das bei dieser Reaction intermediär gebildete und von Zenoni beschriebene *p*-Nitrobenzylidennaphtylamin mit β -Naphthylaminchlorhydrat in Wechselwirkung gebracht wurde.

Als 27.6 g (1 Mol.) *p*-Nitrobenzylidennaphtylamin mit 18 g (1 Mol.) salzsaurem β -Naphthylamin in alkoholischer Lösung im Autoclaven während 10 Stunden unter 10 Atmosphären Druck erhitzt worden waren, hatte sich ein dunkelrother Krystallbrei gebildet, welcher zur Entfernung nicht umgesetzter Substanz mehrfach mit Alkohol ausgekocht wurde. Der Rückstand wurde durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Eisessig in gelbrothe Nadeln vom Schmp. 291° verwandelt.

0.1656 g Sbst.: 0.4900 g CO₂, 0.0729 g H₂O. — 0.4049 g Sbst.: 24.6 ccm N (22°, 765 mm).

C₂₇H₁₈O₂N₂. Ber. C 80.59, H 4.47, N 6.96.

Gef. » 80.69, » 4.89, » 6.92.

Das *p*-Nitrophenylhydro- β -naphtacridin ist leicht löslich in Aceton, Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig, Essigester, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in verdünnten Säuren. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit dunkelroth-gelber Farbe ohne Fluorescenz. Seine Oxydation zum entsprechenden Acridin gelang auf keine Weise.

ms-m-Nitrophenylhydro- β -naphtacridin.

Das bei der Entstehung dieser Verbindung sich intermediär bildende *m*-Nitrobenzylidennaphtylamin stellt, aus Alkohol krystallisirt, lang gestreckte gelbe Tafeln dar vom Schmp. 90°. Es löst sich leicht in Aceton, Aether, Benzol, Chloroform, Essigester und Pyridin, schwer in Alkohol.

0.1546 g Sbst.: 0.4190 g CO₂, 0.0654 g H₂O. — 0.2742 g Sbst.: 25.9 ccm N (22°, 754 mm).

C₁₇H₁₂O₂N₂. Ber. C 73.91, H 5.35, N 10.14.

Gef. » 73.92, » 5.70, » 10.41.

Zur Darstellung des Hydroacridins wurden äquimolekulare Mengen, und zwar 15.1 g *m*-Nitrobenzaldehyd, 14.3 g β -Naphthylamin und 18 g salzsaures β -Naphthylamin, in alkoholischer Lösung im Autoclaven 10 Stunden hindurch unter 10 Atmosphären Druck erhitzt. Die abgeschiedene röthliche Krystallmasse wurde mit verdünntem Alkohol ausgezogen und der Rückstand zwei Mal aus Eisessig umkrystallisirt.

Das *m*-Nitrophenylhydro- β -naphtacridin bildet blassrothe Prismen vom Schmp. 270°. In allen übrigen Eigenschaften ähnelt es der Paraverbindung.

0.1984 g Sbst.: 0.5863 g CO₂, 0.0890 g H₂O. — 0.2511 g Sbst.: 15.8 ccm N (18°, 741 mm).

C₂₇H₁₈O₂N₂. Ber. C 80.59, H 4.47, N 6.96.

Gef. » 80.59, » 4.93, » 7.09.

Das isomere *o*-Nitrophenylhydro- β -naphhtacridin war weder aus *o*-Nitrobenzaldehyd, β -Naphhtylamin und dessen Chlorhydrat, noch aus Letzterem und *o*-Nitrobenzylidennaphhtylamin zu gewinnen.

Letzteres krystallisirt aus Alkohol in gelben Blättchen vom Schmp. 91^o. Es ist in organischen Solventien leicht löslich.

0.2699 g Sbst.: 0.7291 g CO₂, 0.1163 g H₂O. — 0.2770 g Sbst.: 26.0 cem N (22^o, 754 mm).

C₁₇H₁₂O₂N₂. Ber. C 73.91, H 4.35, N 10.14.
Gef. » 73.66, » 4.78, » 10.54.

Wie gegen Oxydationsmittel, so erweisen sich die Nitrophenylhydronaphhtacridine auch gegen Reductionsmittel sehr beständig.

110. B. Rathke: Nochmals das Schwefel-Selen.

(Eingegangen am 9. Februar 1903.)

Eine im Band 32 der Zeitschr. für anorgan. Chem. von Hrn. Ringer veröffentlichte Untersuchung über »Mischkrystalle von Schwefel und Selen« veranlasst mich, auf diesen früher von mir mehrfach behandelten¹⁾ Gegenstand nochmals zurückzukommen, da ich die Deutung des Autors für ganz unrichtig halten muss. Ich beschränke mich dabei auf das Nothwendige, ohne auf Nebenfragen einzugehen. Es handelt sich um Krystalle, welche erhalten werden, indem man die beiden Elemente in angemessenem Verhältniss zusammenschmilzt, die erkaltete Schmelze (welche zunächst amorph und den Lösungsmitteln schwer zugänglich ist) durch längeres Erwärmen auf 100^o krystallinisch macht, nun in Schwefelkohlenstoff löst und zu fractionirter Krystallisation bringt. Oder es kann auch eine wässrige Lösung entweder von seleniger Säure durch Schwefelwasserstoff gefällt werden oder eine solche von schwefliger Säure durch Selenwasserstoff, worauf der Niederschlag in Schwefelkohlenstoff gelöst resp. damit erschöpft wird. In jedem Fall gewinnt man (mit Beiseitelassung der letzten Mutterlaugen, welche uns hier nicht interessiren) wesentlich dieselben Producte, nämlich monokline Krystalle von stetig abnehmendem Gehalt an Selen. Wie dieser sinkt, wächst die Löslichkeit. Darauf hin unternahm ich den Versuch, durch fractionirte Krystallisation zu Producten von constanter Zusammensetzung und einfachem Atomver-

¹⁾ Rathke, Ann. d. Chem. 152, 188; Poggend. Ann. 141, 590; diese Berichte 18, 1534 [1885].