

2. Die wasserfreien Salze sind in der Färbung verschieden von den Hydraten.

3. Die Lösungen zeigen die Färbung der Hydrate; sie enthalten die Salze also wahrscheinlich im hydratischen Zustande.

4. Die Anhydride beider Salze setzen sich mit ihrer Lösung sehr langsam ins Gleichgewicht, zumal bei niedriger Temperatur.

5. Die einander entsprechenden Modificationen beider Salze haben annähernd parallele Löslichkeitscurven.

6. Die Curven der Hydrate schneiden sich gegenseitig nicht, werden aber von der Curve des Anhydrids geschnitten.

Charlottenburg, den 26. Juni 1901.

### 377. A. Wohl und W. Aue: Ueber die Einwirkung von Nitrobenzol auf Anilin bei Gegenwart von Alkali.

[Mittheilung aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 26. Juni 1901.)

Die vorliegende Arbeit knüpft an die früher mitgetheilte eigenartige Beobachtung<sup>1)</sup> an, dass Nitrobenzol durch Alkali in *o*-Nitrophenol übergeführt wird. Bei den Versuchen zur näheren Aufklärung des Verlaufes der Reaction wurde u. a. auch Anilin zugegeben, um etwa entstehende Chinonderivate in fassbare Producte zu verwandeln.

Die Einwirkung von Anilin auf Nitrobenzol bei Gegenwart von Alkali ist schon vor 30 Jahren von Merz und Còray<sup>2)</sup> studirt worden; dieselben fanden, dass sowohl Kalihydrat als auch das milder wirkende Natronhydrat beim Erwärmen eine stürmische, unter Umständen explosionsartige Umsetzung hervorrufen, bei der neben schwarzen, undefinirten Zersetzungsproducten in erheblicher Menge Azobenzol entsteht.

Sandmeyer<sup>3)</sup> hat später diese Reaction zur technischen Darstellung des *o*-Methylazobenzols benutzt, indem er Nitrobenzol bei 180–200° allmählich zu einer Mischung von gleichen Teilen *o*-Toluidin und festem Natronhydrat zufließen liess.

Wird ein Gemenge von etwa gleichen Volumen Anilin und Nitrobenzol mit gepulvertem Kali oder Natronhydrat erhitzt und die

<sup>1)</sup> A. Wohl, diese Berichte 32, 3486 [1899]. Die Allgemeinheit dieser technisch nicht unwichtigen Reaction ist im Laboratorium der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron an einer ganzen Reihe von Fällen nachgewiesen worden; vgl. D. R.-P. 116790 vom 8. Juli 1899.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 4, 982 [1871].

<sup>3)</sup> D. R.-P. 52839; vgl. Jacobson, diese Berichte 28, 2543 [1895].

schwarze Schmelze durch Auswaschen mit Wasser von den alkalilöslichen Umsetzungsproducten befreit, so entzieht verdünnte Salzsäure dem Rückstande bis zu 30 pCt. des angewandten Anilins an einer schwachen Base, die beim Verdünnen der salzsauren Lösung mit viel Wasser ausfällt und sich nach der Reinigung durch wiederholtes Umkrystallisiren oder Sublimation als Phenazin,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$ , erwies.

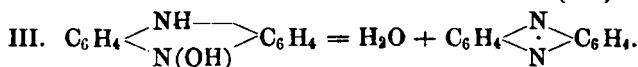
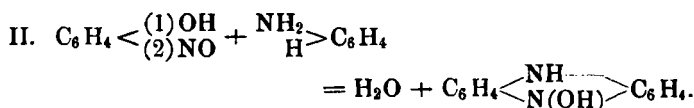
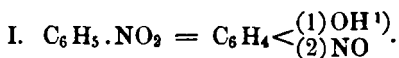
Es lag nahe, anzunehmen, dass das Anilin durch Nitrobenzol in alkalischer Lösung zu Phenazin oxydirt wird, da ja geringe Mengen Phenazin auch durch Destilliren von Anilin über Bleioxyd bei dunkler Rothglut erhalten worden sind. Diese Vermuthung trifft jedoch nicht zu; denn, als  $\beta$ -Naphthylamin mit Nitrobenzol und Alkali behandelt wurde, entstand unter gleichen Bedingungen keine Spur Naphtazin, sondern nur  $\alpha$ - $\beta$ -Naphtophenazin. Mit *m*-Nitrotoluol lieferte  $\beta$ -Naphthylamin ein bisher nicht beschriebenes Tolunaphtazin.

Daraus folgt unzweifelhaft, dass die Phenazinbildung weder auf eine Oxydation der Amido-, noch auf eine Reduction der Nitro-Verbindung für sich zurückgeführt werden kann, sondern dass beide Componenten zusammentreten müssen. Dieses Zusammentreten kann nun nicht so erfolgen, dass sich zunächst eine Azo- bzw. Azoxy-Verbindung bildet; denn weder Azo- noch Azoxy-Benzol liefern mit Alkali für sich oder in Gegenwart von Anilin oder Nitrobenzol beim Erhitzen Phenazin, wie durch besondere Versuche nachgewiesen wurde. Auch Nitrosobenzol und Phenylhydroxylamin sind als Zwischenproducte ausgeschlossen, denn die Umsetzung dieser Verbindungen mit Anilin und ihre Zersetzung durch Alkali sind von Bamberger und seinen Schülern eingehend studirt worden, ohne dass dabei Phenazin oder *o*-Nitrophenol aufgefunden wäre.

Wie oben erwähnt, geht das Nitrobenzol unter ähnlichen Versuchsbedingungen mit Alkali allein in *o*-Nitrophenol über; aber auch dieses kann nicht als Component bei der Bildung des Phenazins in Frage kommen, denn es entsteht keine Spur Phenazin, wenn man Orthonitrophenolkalium mit überschüssigem Alkali und Anilin verschmilzt.

Eine directe Condensation von Anilin und Nitrobenzol erscheint nach allem, was wir über die Indifferenz der Nitrogruppe gegen andere als reducirende Mittel wissen, ungemein unwahrscheinlich, zumal, da es nicht gelingt, eine solche Condensation durch irgend welche anderen wasserabspaltenden Mittel herbeizuführen. Es bleibt demnach nur noch die Annahme übrig, dass sich das Anilin mit einem bisher unbekannten Umwandlungsproduct des Nitrobenzols condensiren muss.

Unter Berücksichtigung dieses Umstandes, wie der Entstehung von *o*-Nitrophenol bei Abwesenheit von Anilin, lässt sich der Vorgang der Phenazinbildung am einfachsten durch folgende Reaktionsgleichungen darstellen:



Es erscheint einleuchtend, dass das bisher unbekannte *o*-Nitroso-phenol, das als erstes Product angenommen wird, unter Aufnahme von Sauerstoff aus dem Nitrobenzol<sup>2)</sup> in *o*-Nitrophenol übergehen kann, dass aber dieser Oxydationsvorgang zurücktritt, wenn durch die Gegenwart des Anilins eine leichte Condensation ermöglicht wird.

Da sich bei der Unbeständigkeit von Nitrosoverbindungen und Chinonen in alkalischer Lösung wenig Aussicht bot, eine der Gleichung I entsprechende Verbindung zu fassen, so haben wir uns bemüht, wenigstens das durch Gleichung II angenommene Zwischenproduct in der Reaktionsmasse nachzuweisen. Zwar ist es bisher nicht gelungen, die Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{N}(\text{OH}) \end{smallmatrix} > \text{C}_6\text{H}_4$  selbst zu isoliren, wohl aber wurden in zwei Fällen Substanzen erhalten, deren Structur sich feststellen liess, und für die mit grosser Wahrscheinlichkeit anzunehmen ist, dass sie durch Aboxydation zweier Wasserstoffatome aus dem gesuchten Verbindungstypus entstanden sind.

Nachdem nämlich beobachtet worden war, dass sich die Reaction zwischen Nitro- und Amido-Verbindungen bei um so niedriger Temperatur durchführen liess, je trockner und feiner das Aetznatron zur Anwendung kam, wurden die Schmelzen im Oelbade bei 120–125°

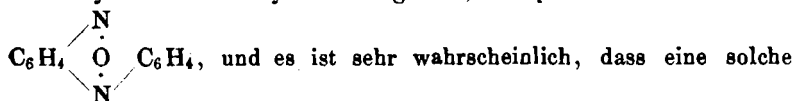
<sup>1)</sup> Man kann die Reaktionsgleichungen natürlich mit demselben Ergebniss formuliren, wenn man von der tautomeren Form des *o*-Nitroso-phenols, dem *o*-Chinonoxims,  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{N} \end{smallmatrix} \text{OH}$ , ausgeht.

<sup>2)</sup> Bei Ausführung der Reaction im grossen Maassstabe, wobei sich ganz trocknes Alkalihydrat anwenden lässt, entstehen glatt aus 5 Mol. Nitrobenzol 3 Mol. *o*-Nitrophenol und 1 Mol. Azoxybenzol. Ich verdanke diese Angabe einer gütigen Privatmittheilung des Hrn. Prof. Dr. Lepsius, Griesheim. Bei meinen eigenen Laboratoriumsversuchen hatte ich Azoxybenzol nicht nachweisen können; vermuthlich entstehen dabei, durch die Gegenwart von etwas Wasser, die Zersetzungsproducte des Nitrosobenzols oder Phenylhydroxylamins in alkalischer Lösung.

vorgenommen. Dabei entstehen aus Anilin und Nitrobenzol und aus  $\beta$ -Naphthylamin mit Nitrobenzol, neben wenig Phenazin bzw. Naphtho-phenazin, neue Substanzen, die sich durch Mehrgehalt von einem Atom Sauerstoff von den entsprechenden Phenazinen unterscheiden. Dass der Wasserstoffgehalt derselbe ist, also nicht die gesuchten Zwischenproducte selbst vorliegen, ergibt sich aus den Analysen und mit aller Schärfe ausserdem aus den Ergebnissen der quantitativen Reduction.

Die Verbindungen geben keine Acetyl-derivate, enthalten also keine Hydroxyl- oder Imido-Gruppe. Der Sauerstoff wird durch Destillation über Eisenfeile oder Erwärmen mit Traubenzucker in alkalischer Lösung herausgenommen unter Bildung des entsprechenden Phenazins; mit schwachen Reduktionsmitteln liefern die Oxyd-körper dieselben Reduktionsproducte wie die Phenazine; dabei wird, wie die quantitativen Reduktionsversuche mit Zinnchlorür zeigen, genau die einem Sauerstoffatom äquivalente Menge Reduktionsmittel mehr verbraucht als bei den Phenazinen selbst. Aus allem dem folgt, dass das Sauerstoffatom nur an Stickstoff gebunden sein kann und die Substanzen zu den Phenazinen in derselben Beziehung stehen wie Azoxybenzol zum Azobenzol; dieselben sind dementsprechend als Phenazin-*N*-oxyd<sup>1)</sup> bezeichnet.

Das Phenazin-*N*-oxyd stellt den bisher nicht bekannten Typus einer cyclischen Azoxyverbindung dar, entsprechend der Formel



Substanz, bei Gegenwart eines oxydirenden Gemisches entstehend, aus der Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}(\text{OH}) \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$ <sup>2)</sup> hervorgeht, in der nach aller Analogie sowohl der Wasserstoff der Imido-Gruppe als der Hydroxylwasserstoff des secundären Hydroxylamins gerade in

<sup>1)</sup> D. h. an Stickstoff oxydirtes Phenazin; der einfache Name Phenazin-oxyd ist bereits für ein Phenazinderivat in Anspruch genommen, das ein Sauerstoffatom im Kern in äthylenoxydartiger Bindung enthält; diese Berichte 26, 617; Ann. d. Chem. 286, 61.

<sup>2)</sup> Hier ist natürlich auch wieder eine tautomere Formulierung möglich im Sinne der Schreibweise  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$ ; dann würde das Oxydations-

product die Formel  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$  haben. Die Frage fällt zusammen mit

der Frage nach der symmetrischen oder unsymmetrischen Formel des Azoxy-

alkalischer Lösung ungemein leicht oxydabel sein wird. Bei hoher Temperatur und raschem Verlauf der Reaction dagegen überwiegt die früher formulierte Wasserabspaltung zum Phenazin. Diese Art der Entstehung ist um so wahrscheinlicher, als sich durch besondere Versuche zeigen liess, dass weder Phenazin-*N*-oxyd mit Anilin und Alkali-Phenazin noch letzteres mit Nitrobenzol und Alkali den Oxydkörper liefert, also bei der Reaction nicht einer aus dem andern entstanden sein kann.

### Phenazin.

Ein Gewichtstheil Nitrobenzol und 1 Gewichtstheil Anilin werden mit 4 Gewichtstheilen grob gepulvertem Natronhydrat gemischt und im Oelbade auf ca. 140° erwärmt. Die Masse verflüssigt sich zunächst, wobei die Temperatur um 10—20° steigt, und wird dann im Verlauf von 1—2 Stdn. wieder fest. Zuletzt wird die Temperatur bis zum Abfliessen des gebildeten wässrigen Natronhydrats (ca. 160°) erhöht, der schwarz gefärbte Rückstand davon getrennt, mit Wasser ausgewaschen und mit ca. 20-procentiger Salzsäure ausgezogen. Die salzsaure Lösung wird zur Zerstörung von Nebenproducten mit verdünnter Salpetersäure erwärmt und dann durch viel Wasser oder Ammoniak die Base gefällt. Bei Anwendung von Kalihydrat geht die Reaction schon beim Stehen bei gewöhnlicher Temperatur vor sich und ist in etwa zwei Tagen beendet. Das Gewicht des erhaltenen Rohproducts beträgt etwa 30 pCt. des angewandten Anilins; durch Sublimation über Eisenfeile erhält man das Phenazin in den charakteristischen gelben Nadeln vom Schmp. 171°.

$C_{12}H_8N_2$ . Ber. N 15.55. Gef. N 15.75.

Daneben entstehen ca. 60 pCt. des angewendeten Anilins an Azobenzol.

### Phenazin-*N*-oxyd.

10 g Anilin und 10 g Nitrobenzol werden mit 40 g fein gepulvertem, ganz trockenem Aetznatron gemischt und in einem weiten Reagensglase im Oelbade auf 110—120° erwärmt, bis das Gemenge beginnt, sich unter Dunkelfärbung zu verflüssigen. Die Temperatur des Oelbades wird dann zwischen 120—125° gehalten, bis die Schmelze wieder dickflüssig geworden ist, nach dem Erkalten in ca.  $\frac{1}{2}$  l Wasser gelöst und vom Rückstand abgesaugt. Der etwas ausgewaschene Rückstand, der neben der Base und schwarzen Zersetzungsproducten hauptsächlich Azobenzol enthält, wird mit ca. 20-procentiger Salz-

benzols. Im Text ist die symmetrische Formel bevorzugt, weil es nicht gelingt, Phenazin durch Oxydation (z. B. mit Nitrobenzol und Alkali oder mit Chromsäure oder Wasserstoffsuperoxyd in Eisessig) in Phenazin-*N*-oxyd überzuführen.

saure wiederholt ausgezogen, bis diese nichts mehr aufnimmt. Dann wird die salzsaure Lösung verdünnt, mit Ammoniak neutralisirt und die Base abgesaugt; es wurden erhalten 2.7 g Rohproduct. Die Substanz schmilzt nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 226.5° (corr.); feine gelbe bis rothe Nadeln, die sich im Vacuum bei einer Badtemperatur von 240—250° ziemlich unzersetzt sublimiren lassen. Wird bei dieser Temperatur der Substanz Eisenfeile zugesetzt oder ohne diesen Zusatz die Temperatur auf ca. 260—280° erhöht, so sublimirt statt des Oxykörpers Phenazin vom Schmp. 171°. Kurze Zeit mit Essigsäureanhydrid gekocht, bleibt die Substanz unverändert; als aber 0.1 g in 8 ccm Essigsäureanhydrid 1 Stdn. zum Sieden erhitzt wurden, waren dieselben zu Phenazin zersetzt.

0.1056 g Sbst.: 13 ccm N (16°, 766 mm).

$C_{12}H_8ON_2$ . Ber. N 14.28. Gef. N 14.46.

0.1055 g Sbst.: 0.2798 g  $CO_2$ , 0.0363 g  $H_2O$ . — 0.1275 g Sbst.: 0.3413 g  $CO_2$ , 0.0544 g  $H_2O$ . — 0.0991 g Sbst.: 0.2642 g  $CO_2$ , 0.0412 g  $H_2O$ .

$C_{12}H_{10}ON_2$ . Ber. C 72.72, H 5.05.

$C_{12}H_8ON_2$ . Ber. C 73.47, H 4.08.

Gef. » 72.35, » 3.85.

» » 73.02, » 4.77.

» » 72.72, » 4.65.

Moleculargewichtsbest.: 0.1564 g Sbst.; 14.43 g Benzol. Gefrierpunktsniedrigung 0.282°. Mol.-Gew. ber. f.  $C_{12}H_8ON_2 = 196$ , gef. 194.7.

Reduction mit überschüssigem Natriumamalgam in Alkohol oder mit Zinkstaub und Salzsäure führt zum Dihydrophenazin, charakterisirt durch die schnelle Grünfärbung der salzsauren Lösung; durch Kochen der grünen Doppelverbindung mit Wasser<sup>1)</sup> wurde Phenazin erhalten.

Zur quantitativen Reduction dienten eine Zinnchlorürlösung von der 1 ccm — 13.5 ccm Jodlösung  $\frac{1}{100}$ -n. war. Von der Jodlösung entsprach 1 ccm — 0.90 ccm einer  $\frac{1}{100}$  normalen Natriumthiosulfatlösung.

Zur Reduction wurden 0.1000 g Phenazin-N-oxyd in 20 ccm concentrirter Salzsäure unter Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst und in einem Stehkolben mit Rückflusskühler, aus dem die Luft durch einen Kohlensäurestrom verdrängt war, auf 50—60° erhitzt. In die Lösung wurden aus einem auf dem Kühler befindlichen Tropftrichter 20 ccm der Zinnchlorürlösung zutropfen gelassen.

Das Phenazin-N-oxyd wurde sofort reducirt und zwar, wie das Phenazin selbst, zu der grünen Doppelverbindung von Phenazin und Dihydrophenazin, die dem Chinhydrin entspricht. Das Gemenge wurde  $\frac{1}{2}$  Stunde digerirt und dann im Kohlensäurestrom erkalten lassen. Der Inhalt des Kolbens wurde dann in einen Messcylinder

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 292, 263.

gefüllt, auf 100 ccm mit Wasser verdünnt, rasch abfiltrirt und die klare, grüne Flüssigkeit mit der Jodlösung titirt.

10 ccm der Lösung verbrauchten 11.7 ccm der Jodlösung

10 » » » » 11.8 » » »

Es wurden also verbraucht 3.24 Atome Wasserstoff.

Bei dem Parallel-Versuch mit Phenazin wurden angewandt 0.1000 g. Zu der wie oben hergestellten salzsauren Lösung wurden 20 ccm Zinnchlorürlösung zugesetzt, hernach auf 100 ccm verdünnt.

Es verbrauchten:

10 ccm . . . 21.2 ccm Jodlösung

Also wurde hierbei ein Verbrauch von 1.16 Atomen Wasserstoff nachgewiesen; dem Uebergang des Phenazins in die grüne Doppelverbindung entspricht der Verbrauch von einem Atom Wasserstoff.

#### $\alpha, \beta$ -Naphtophenazin-*N*-oxyd.

10 g  $\beta$ -Naphtylamin wurden mit 8.3 g Nitrobenzol und 50 g trockenem Natronhydrat gemischt. Die Schmelze wird je nach der Trockenheit und Feinheit des angewandten Aetznatrons zwischen 115° und 140° fest. Bisweilen trat, wenn das Aetznatron etwas feucht war, stürmische Reaction ein. Die Masse erhärtet ziemlich schnell, nachdem sie vorher dünnflüssig gewesen ist. Wird dann die Schmelze ausgelaut und mit Salzsäure ausgezogen, so fällt, je nachdem die Reaction mehr oder minder vollendet gewesen ist, ein grüner oder ziemlich schwarzer basischer Niederschlag beim Neutralisiren aus. Die so gefällte Base besteht aber nur zum Theil aus Naphtophenazin-*N*-oxyd. Je nach den Versuchsbedingungen bildet sich mehr oder weniger  $\alpha, \beta$ -Naphtophenazin (Schmp. 143—144°). Ist das Alkali feucht oder nicht fein genug gewesen, so besteht die gefällte Base aus fast reinem Naphtophenazin. Im anderen Falle ist ein Product gebildet, das nach einmaligem Umkrystallisiren bei ca. 160° schmilzt. Um daraus das Naphtophenazin-*N*-oxyd rein zu erhalten, bedarf es mehrfacher Krystallisationen, sodass schliesslich auch aus der sonst nicht geringen Menge der sich bildenden Base nur wenig reines Naphtophenazin-*N*-oxyd gewonnen wird.

Es schmilzt bei 182° corr. und löst sich ziemlich leicht in allen bekannten Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Wasser.

Die Farbe der Krystalle ist grün, zerrieben und getrocknet dagegen hellgelb.

0.112 g Sbst.: 11 ccm N (21°, 752 mm).

$C_{16}H_{10}N_2$ . Ber. N 12.17. Gef. N 11.06.

$C_{16}H_{12}ON_2$ . Ber. N 11.29.

$C_{16}H_{10}ON_2$ . Ber. N 11.39.

0.1203 g Sbst.: 0.3406 g CO<sub>2</sub>, 0.0435 g H<sub>2</sub>O. — 0.121 g Sbst.: 0.3444 g CO<sub>2</sub>, 0.044 g H<sub>2</sub>O. — 0.1171 g Sbst.: 0.3341 g CO<sub>2</sub>, 0.0462 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 83.48, H 4.34.

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. C 77.42, H 4.84.

C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. C 78.04, H 4.065.

Gef. C 77.23, H 4.04.

Gef. C 77.64, H 4.07.

Gef. C 77.83, H 4.41.

0.0716 g des Körpers wurde in 20 ccm concentrirter Salzsäure gelöst; die Lösung liess man in die 20 ccm Zinnchlorür-Lösung eintropfen, nachdem die Luft im Apparate durch Kohlensäure verdrängt war. Es fiel ein violetter Niederschlag des salzsauren Dihydrophenazins. Nachdem die Flüssigkeit erkaltet war, wurde auf 100 ccm verdünnt und filtrirt.

Es verbrauchten:

10 ccm der verdünnten Lösung 16.1 ccm Jodlösung.

10 „ „ „ „ 16.2 „ „

Hiernach berechnet braucht Naphtophenazin-*N*-oxyd 4.14 Atome Wasserstoff zur Reduction.

Sodaun wurde dieselbe Operation mit 0.1057 g Naphtophenazin vom Schmp. 144° vorgenommen; in 20 ccm concentrirter Salzsäure gelöst, ebenfalls 20 ccm Zinnchlorür-Lösung (1 ccm = 13.3 ccm J) zutropfen gelassen. Hiernach auf 100 ccm verdünnt und je 10 ccm titirt.

10 ccm verbrauchen 16.9 ccm Jodlösung.

10 „ „ 16.85 „ „

Also braucht ein Molekül Naphtophenazin 2.25 Atome Wasserstoff zur Ueberführung in das violette Salz, also das Oxyd wiederum 2 Atome Wasserstoff mehr.

Die Sublimation des Naphtophenazin-*N*-oxyds im Vacuum erfolgt ebenfalls bei einer Badtemperatur von circa 250° aber unter starker Zersetzung; mit Eisenfeile sublimirt, liefert es nicht ganz reines α-β-Naphtophenazin, das bei 139° schmolz statt 143—144°.

#### Tolunaphtazin.

10 g β-Naphtylamin wurden mit 10 g *m*-Nitrotoluol und 50 g trockenem Natronhydrat erhitzt. Das erste Mal bei 175°, später bei Anwendung feineren und trockneren Aetznatrons erfolgte schon bei 135—140° stürmische Reaction. Die Masse erhärtet rasch. Nach dem Auslaugen mit Wasser bleibt eine compactere Masse zurück, ohne viel verharzte Schmierer. Der Salzsäureauszug, mit Ammoniak gefällt, giebt circa 3.5 g unreine, grün bis braun gefärbte Base. Dieselbe ist in Alkohol nicht sehr gut löslich; aus diesem Grunde wurde zum Umkrystallisiren Toluol und später Benzol angewendet. Auch



in Salzsäure ist sie schwieriger löslich, als die früher besprochenen Basen. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren wurde gelbe Nadeln erhalten, die sich gut sublimiren lassen.

Die Substanz ist sauerstofffrei, ein Tolunaphtazin-*N*-oxyd konnte nicht erhalten werden.

0.1222 g Sbst.: 0.3727 g CO<sub>2</sub>, 0.0563 g H<sub>2</sub>O. — 0.133 g Sbst.: 0.4055 g CO<sub>2</sub>, 0.0588 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 83.60, H 4.91, N 11.49.

C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub>. » » 78.46, » 4.6, » 11.77.

C<sub>17</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>2</sub>. » » 79.07, » 3.87, » 10.84.

Gef. C 83.20, H 5.15.

» » 83.17, » 4.84.

0.1371 g Sbst. lieferten bei 20° und 768 mm, 12.8 ccm N.

0.124 g Sbst. lieferten bei 20° und 767 mm, 11.3 ccm N

Gef. N 10.79, 10.52.

Im Vacuum bei 13 mm Druck und ca. 240° sublimirt, geht die Substanz fast ganz ohne Zersetzung über. Schmp. der sublimirten Base, aus Benzol umkrystallisirt, 208.5° (corr.).

0.1224 g Sbst.: 0.3722 g CO<sub>2</sub>, 0.0535 g H<sub>2</sub>O.

Gef. C 82.95, H 4.89.

0.139 g Sbst.: 31.1 ccm N (21° und 767 mm).

Gef. N 10.83.

Die Untersuchung wird fortgesetzt; wir sind zur Zeit mit dem Studium der alkalilöslichen Producte der Reaction beschäftigt.

### 378. A. Eibner: Berichtigung bezüglich *o*-Toluchinaldin.

(Eingegangen am 8. Juli 1901.)

In der gemeinschaftlich mit Fr. Peltzer in diesen Berichten 33, 3460 [1900] veröffentlichten Arbeit: »Ueber neue stereomere sog. Schiff'sche Basen« sind in Folge eines Versehens Schmelzpunkt (166°) und Analyse des Pikrates des *o*-Toluchinaldins unrichtig angegeben (S. 3467—3468). Dieses Pikrat krystallisirt aus Chloroform-Alkohol in goldgelben, bei 180° schmelzenden Nadeln bezw. Prismen.

0.1731 g Sbst.: 23.8 ccm N (20.5°, 719 mm). — 0.1520 g Sbst.: 20.5 ccm N (18°, 720 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>. Ber. N 14.50. Gef. N 14.80, 14.72.