

selbe ist der Fall, wenn man die obige alkoholisch wässrige Lösung statt sie langsam erkalten zu lassen, durch Zusatz von viel Wasser zu fällen versucht; man erhält eine halb feste Masse, welche die Verunreinigungen so fest zurückhält, dass sich der Benzoylkörper nur mit grossen Verlusten isoliren lässt.

Zur vollständigen Reinigung wird das Ortho-γ-chlorpropylbenzanilid mehrere Male aus Alkohol umkrystallisirt. Es ist in reinem Zustande vollkommen weiss und schmilzt bei 108°. Es ist ziemlich leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, ausser in kaltem Alkohol.

0.1400 g Sbst.: 6.7 ccm N (12°, 738 mm). — 0.2448 g Sbst.: 0.1270 g AgCl.

$C_8H_5.CO.NH.C_6H_4.C_3H_6.Cl$. Ber. N 5.13, Cl 12.82.

Gef. » 5.40, » 12.70.

Erhitzt man den Körper über den Schmelzpunkt, so findet eine Zersetzung unter stürmischer Gasentwicklung statt; damit hängt es zusammen, dass es unmöglich war, bei der Elementaranalyse — auch bei Anwendung eines langen Verbrennungsrohres — ganz genau stimmende Werthe für Kohlenstoff und Wasserstoff zu erhalten; da beide Werthe stets etwas zu niedrig ausfielen, so hat es beinahe den Anschein, als würde Chloralkyl (vielleicht Chlormethan?) beim Erhitzen abgespalten. Mit der näheren Untersuchung dieser Zersetzung und auch der dem Benzoylkörper zu Grunde liegenden gechlorten, primären Base bin ich zur Zeit beschäftigt.

Der chemischen Fabrik E. Merck in Darmstadt, welche mich bei der Ausführung der beschriebenen Versuche in liberaler Weise mit Material unterstützt hat, möchte ich auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aussprechen.

439. Fritz Ullmann und Antonio La Torre: Ueber eine neue Bildungsweise von Naphtacridinen.

[12. Mittheilung.]

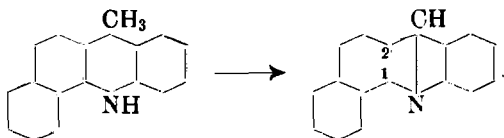
(Eingegangen am 15. Juli 1904.)

Von den drei möglichen Naphtacridinen sind bis jetzt zwei beschrieben. Schöppf¹⁾ erhielt das 2.3-Naphtacridin durch Destillation des 2.3-Naphtacridons über Zinkstaub. F. Ullmann stellte in Gemeinschaft mit M. Nalband²⁾ das 1.2-Naphtacridin aus Formaldehyd, β-Naphtol und Anilin dar. Eine einfachere Bildungsweise der gleichen

¹⁾ Diese Berichte 26, 2589 [1893]. ²⁾ Diese Berichte 33, 910 [1900].

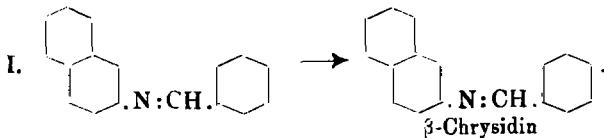
Substanz fanden F. Ullmann und C. Baezner¹⁾ in der zwischen *o*-Aminobenzylalkohol und β -Naphthol sich abspielenden Reaction.

Wie wir fanden, lässt sich dieses 1.2-Naphtacridin, sowie das noch unbekannte 2.1-Naphtacridin leicht darstellen, wenn man die aus salzsaurem *o*-Toluidin und α - oder β -Naphthol erhältlichen *o*-Tolynaphtylamine mit Schwefel, oder besser mit Bleioxyd, erhitzt. *o*-Tolyl- α -naphtylamin liefert z. B. das 2.1-Naphtacridin.

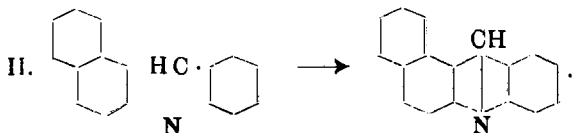


Diese beiden Naphtacridine erwiesen sich identisch mit dem von A. Pictet und S. Erlich²⁾ dargestellten α - und β -Chrysidin, wie dies zuerst Hr. Prof. C. Graebe gelegentlich seiner Untersuchung »Ueber Derivate des Chrysens« angeführt hat.

Diese Chrysidine wurden durch pyrogene Zersetzung der beiden Benzylidennaphtylamine gewonnen, unter der Voraussetzung, dass die Reaction wie beim Benzylidenanilin verläuft, das bekanntlich Phenanthridin liefert.



Aus dem Benzyliden- β -Naphthylamin kann aber ebenso leicht 1.2-Naphtacridin sich bilden, wie folgende Formelbilder zeigen:



In der That verläuft die Reaction unter Verwendung der beiden Benzylidennaphtylamine ausschliesslich nach Formel II. Wie wir uns an den von Hrn. Prof. Amé Pictet freundlichst zur Verfügung gestellten Proben von α - und β -Chrysidin überzeugen konnten, besitzen diese beiden Substanzen genau die gleichen Eigenschaften und zeigen dasselbe Verhalten wie die von uns synthetisch dargestellten Naphtacridine.

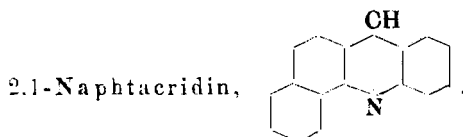
Die von A. Pictet und S. Erlich dargestellten Salze und Derivate haben wir mit Hülfe unserer Naphtacridine gleichfalls darge-

¹⁾ Diese Berichte 35, 2670 [1902].

²⁾ Ann. d. Chem. 266, 155 [1891].

stellt und in allen Fällen bedeutend höhere Schmelzpunkte beobachten können.

Die als Ausgangsmaterial dienenden *o*-Tolyl-naphtylamine wurden bereits von E. Friedländer¹⁾ durch Erhitzen von α - resp. β -Naphtol mit *o*-Toluidin und Calciumchlorid unter Druck erhalten. Einfacher ist es jedoch, salzsaures *o*-Toluidin mit den beiden Naphtolen in offenen Gefässen zu condensiren.



Für die Herstellung des *o*-Tolyl- α -naphtylamins wurden in 25 g geschmolzenes α -Naphtol, 22 g salzsaures *o*-Toluidin eingetragen und die Masse während 4—5 Stunden auf 240° erhitzt. Es entwich Wasserdampf, und nachdem die Salzsäureentwicklung aufgehört hatte, wurde die erkaltete, braune Schmelze mit Natronlauge versetzt, das unverbrauchte *o*-Toluidin mit Dampf abgeblasen und das als braun gefärbtes Oel zurückbleibende Tolylnaphtylamin mit Aether extrahirt. Der nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibende Rückstand wurde destillirt und der zwischen 395° und 405° übergehende Antheil (26 g) besonders aufgefangen. Das in Form eines gelben, dickflüssigen Oeles erhaltene *o*-Tolyl- α -naphtylamin wurde direct weiter verwendet.

0.1356 g Sbst.: 7.5 ccm N (19°, 724 mm).

$C_{17}H_{15}N$. Ber. N 6.00. Gef. N 6.03.

Für die Darstellung des 2.1-Naphtacridins wurde ein Gemenge von 30 g Bleioxyd und 3 g *o*-Tolyl- α -naphtylamin in einem kleinen Destillirballon im Metallbade während einer Stunde erhitzt und schliesslich überdestillirt. Das ölige, mit Wassertropfen gemischte Destillat wurde in Alkohol gelöst und das Naphtacridin-Pikrat durch Zusatz einer alkoholischen Pikrinsäurelösung als gelbes Krystallpulver ausgefällt (2.4 g). Dasselbe wurde zu seiner Reinigung aus siedendem Nitrobenzol umkrystallisirt und in Gestalt kleiner, gelber Krystalle erhalten, die unscharf bei 226—229° unter Zersetzung schmolzen.

0.1256 g Sbst.: 14 ccm N (18°, 739 mm).

$C_{17}H_{11}N + C_6H_3N_3O_7$. Ber. N 12.43. Gef. N 12.52.

Das 2.1-Naphtacridin-Pikrat ist unlöslich in Wasser und Alkohol und wird von Nitrobenzol in der Siedehitze gelöst.

Kocht man das Pikrat mit verdünnter Lauge auf, so wird es zersetzt, und das 2.1-Naphtacridin scheidet sich in Form von Oel-

¹⁾ Diese Berichte 16, 2082 [1883].

tropfen ab, die bald krystallinische Structur annehmen. Durch Krystallisation aus Benzol-Ligroin erhält man lange, glänzende Nadeln, die bei 108° schmelzen. Sie sind leicht löslich in Alkohol mit schön blauer Fluorescenz. Die Lösung in Eisessig ist gelb und fluorescirt sehr stark grün. Verdünnt man die Lösung mit Wasser, so trübt sie sich, und nach einiger Zeit scheidet sich die Base wieder in gelblichen Nadeln aus. Aether und Benzol lösen die Substanz leicht in der Kälte auf, die Lösungen sind nicht gefärbt und besitzen sehr schwach blaue Fluorescenz. Die intensiv gelb gefärbte Lösung in englischer Schwefelsäure fluorescirt grün.

0.1350 g Sbst.: 0.4416 g CO_2 , 0.0614 g H_2O . — 0.0976 g Sbst.: 5.5 ccm N (18° , 721 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{N}$. Ber. C 89.08, H 4.80, N 6.12.

Gef. » 89.22, » 5.09, » 6.17.

Das Chlorhydrat scheidet sich auf Zusatz von Salzsäure zur gelben, essigsäuren Lösung der Base in schönen gelben, sternförmig verzweigten Nadeln aus, die bei 241° sintern und gegen 244° unter Zersetzung schmelzen. Sie sind unlöslich in kaltem Wasser und werden beim Kochen damit unter Abscheidung der Base theilweise zersetzt. Alkohol löst dieselben gut mit gelber Farbe und schöner blaugrüner Fluorescenz auf.

Das Nitrat wurde durch Lösen der Base in warmer, sehr stark verdünnter Salpetersäure gewonnen und schied sich aus der gelben Lösung in Gestalt gelber Krystallblättchen aus. Dieselben schmelzen bei $188\text{--}189^{\circ}$ unter Zersetzung. Sie sind in Alkohol etwas schwieriger löslich als das entsprechende salzsaure Salz.

0.1099 g Sbst.: 9.4 ccm N (17° , 735 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$. Ber. N 9.58. Gef. N 9.68.

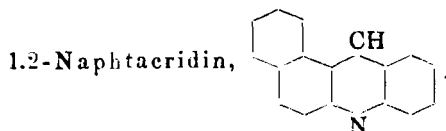
Das Jodmethylat wurde am besten auf folgende Weise erhalten:

1 Theil Base und 2 Theile Dimethylsulfat wurden während einiger Zeit im siedenden Wasserbade erwärmt, hierauf die orangegelbe Schmelze mit Wasser verdünnt und das unverbrauchte Dimethylsulfat mit Aether extrahirt. Die gelbe, wässrige Lösung wurde aufgeköcht, um Spuren von Aether zu verjagen, und nach dem Erkalten geringe Mengen von Naphhtacridin durch Zusatz von Bicarbonatlösung ausgefällt. Die filtrirte Lösung wurde mit Jodkalium versetzt, wobei das Jodmethylat des Naphhtacridins sich in gelben, verfilzten Krystallnadeln ausschied. Dieselben wurden nach dem Trocknen nochmals aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält sie dann in Form von schönen, orangegelben Nadeln, die bei $262\text{--}263^{\circ}$ schmelzen. Sie lösen sich gut in siedendem Wasser mit gelber Farbe auf, die Lösung schmeckt intensiv bitter, Bicarbonatlösung verändert dieselbe nicht, verdünntes Ammoniak oder Natronlauge scheiden daraus nach kurzer Zeit die Carbinolbase in Gestalt schwach gelber Kryställchen aus.

Kalter Alkohol löst das Jodmethylat schwer auf, siedender dagegen sehr leicht. Die Lösung ist gelb und fluorescirt blaugrün. Siedender Eisessig nimmt das Salz schwer auf mit gelber Farbe.

0.1460 g Sbst.: 0.0916 g AgJ.

$C_{13}H_{14}NJ$. Ber. J 34.21. Gef. J 33.94.



Das als Ausgangsmaterial nöthige *o*-Tolyl- β -naphtylamin wurde durch Erhitzen von 13 g salzsaurem *o*-Toluidin und 14 g β -Naphtol nach der bei dem Isomeren angegebenen Methode erhalten (15.7 g). Es ging zwischen 400° und 405° völlig über.

0.1302 g Sbst.: 7 ccm N (15°, 736 mm).

$C_{17}H_{15}N$. Ber. N 6.00. Gef. N 6.03.

a) Einwirkung von Schwefel auf *o*-Tolyl- β -naphtylamin.

4 g *o*-Tolyl- β -naphtylamin wurden mit 1.14 g Schwefel in einem Reagensglase im Schwefelsäurebade auf 220° erhitzt. Die Schmelze färbt sich stark dunkel, es entwickelt sich lebhaft Schwefelwasserstoff, und nach Ablauf von 4 Stunden ist die Reaction beendigt. Der fast schwarzen, harzigen Schmelze wird das gebildete Naphtacridin durch wiederholtes Auskochen mit einem Gemisch von stark verdünnter Essig- und Salz-Säure entzogen und aus den vereinigten, gelb gefärbten Auszügen die Base mit Lauge als schwach gelbe, allmählich krystallinisch erstarrende Masse ausgefällt. Das so gewonnene rohe Naphtacridin wird mittels des sehr gut krystallisirenden Chlorhydrates gereinigt und daraus wieder die Base gewonnen. Dieselbe schmilzt nach dem Krystallisiren aus Benzol-Ligroin bei 131° und besitzt genau dieselben Eigenschaften wie das sogenannte β -Chrysidin¹⁾, sowie das aus *o*-Aminobenzylalkohol dargestellte 1.2-Naphtacridin.

0.1205 g Sbst.: 0.3930 g CO₂, 0.0550 g H₂O. — 0.1300 g Sbst.: 7.4 ccm N (16°, 716 mm).

$C_{17}H_{11}N$. Ber. C 89.08, H 4.80, N 6.12.

Gef. » 88.95, » 5.08, » 6.25.

Die Ausbeute an ganz reiner Base betrug 1.02 g = 25 pCt. der Theorie. Als Nebenproduct ist allem Anschein nach Thiotolyl-naphtylamin entstanden.

¹⁾ Ann. d. Chem. 266. 155 [1891]. ²⁾ Diese Berichte 35, 2671 [1902].

b). Einwirkung von Bleioxyd auf *o*-Tolyl- β -naphtylamin.

Die Ausbeuten an Naphtacridin sind hierbei bedeutend besser und betragen ungefähr 45 pCt. der theoretisch möglichen Menge.

Aus 4 g *o*-Tolyl- β -naphtylamin und 40 g Bleioxyd wurden nach der bei der isomeren α -Verbindung angegebenen Methode 2.6 g aus Nitrobenzol krystallisirtes Naphtacridin-Pikrat erhalten.

Dasselbe krystallisirte in schönen Nadeln, die bei 255° zu sintern beginnen und bei 260° unter starker Zersetzung schmelzen. Sie sind unlöslich in Alkohol und Benzol, leicht löslich in siedendem Anilin und Nitrobenzol.

0.1026 g Sbst.: 11.5 ccm N (16°, 724 mm).

$C_{17}H_{11}N.C_6H_5N_3O_7$. Ber. N 12.24. Gef. N 12.43.

Das aus dem Pikrat durch Behandeln mit verdünnter Natronlauge gewonnene 1.2-Naphtacridin schmilzt bei 131° und ist mit der nach anderen Methoden dargestellten Base völlig identisch.

0.1234 g Sbst.: 7.1 ccm N (18°, 724 mm).

$C_{17}H_{11}N$. Ber. N 6.12. Gef. N 6.33.

Das Nitrat bildet gelbe Nadelchen, die in siedendem Wasser mit gelber Farbe und schwach grüner Fluorescenz fast völlig klar löslich sind und sich daraus beim Erkalten in hübschen, sternförmig gruppirten Krystallen wieder abscheiden. Die Lösung in Alkohol ist intensiv gelb und fluorescirt grün. Das Salz schmilzt bei 217° unter starker Zersetzung.

0.1300 g Sbst.: 11.3 ccm N (16°, 726 mm).

$C_{17}H_{11}N.HNO_3$. Ber. N 9.58. Gef. N 9.63.

Das Chlorhydrat bildet gelbe, lange Nadeln, die in Wasser und Alkohol leichter löslich sind als das entsprechende Nitrat. Die Lösungen sind gelb und fluoresciren grün, auf Zusatz von starker Salzsäure scheidet sich das Salz in gelben, verfilzten Nadelchen wieder aus.

0.1840 g Sbst.: 0.0986 g AgCl.

$C_{17}H_{11}N.HCl$. Ber. Cl 13.27. Gef. Cl 13.37.

Das Jodmethylat des 1.2-Naphtacridins wurde nach der bei dem Isomeren angegebenen Methode dargestellt. Es bildet orangegelbe, verfilzte Krystallnadeln, die beim Erhitzen orangeroth werden und bei 264° schmelzen. Sie sind fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in siedendem mit gelber Farbe und schwach grüner Fluorescenz und scheiden sich beim Erkalten der Lösung fast vollständig wieder daraus ab.

0.1725 g Sbst.: 0.1087 g AgJ.

$C_{18}H_{14}NJ$. Ber. J 34.21. Gef. J 34.04.

Fügt man zur wässrigen Lösung verdünntes Ammoniak hinzu, so bleibt die gelbe Flüssigkeit zuerst klar, und nach und nach scheidet sich das Carbinol in fast farblosen Blättchen ab, unter gleichzeiti-

ger Entfärbung der Flüssigkeit. Die abgeschiedene Base wird mit Benzol extrahirt und in Form von schwach rosa gefärbten, kleinen, glänzenden Kryställchen gewonnen. Dieselben färben sich bei ungefähr 160° schwach roth, bei 190° braun, beginnen bei 195° zu sintern und schmelzen bei 206—207° zu einer braunschwarzen Flüssigkeit zusammen.

0.1320 g Sbst.: 0.3994 g CO₂, 0.0694 g H₂O.

C₁₈H₁₅ON. Ber. C 82.76, H 5.74.

Gef. » 82.51, » 5.84.

Das 10-Methyl-1.2-naphtacridol ist in siedendem Alkohol und reinem Aether sehr schwer löslich, leicht in kochendem Toluol. Die Lösungen sind farblos und fluoresciren blau. Eisessig löst mit gelber Farbe und schön blaugrüner Fluorescenz.

Gent, Juli 1904. Universitätslaboratorium.

440. Fr. Kutscher und Martin Schenck:

Die Oxydation von Eiweissstoffen mit Calciumpermanganat. (Die Oxydation von Leim.)

[I. Mittheilung.]

[Aus dem physiologischen Institut der Universität Marburg].

(Eingegangen am 16. Juli 1904.)

Vor einiger Zeit sind von Kutscher und Zickgraf¹⁾ Versuche über die Oxydation von Eiweissstoffen angestellt worden. Sie gingen dabei von der Voraussetzung aus, dass, wenn in der That die bekannten hydrolytischen Spaltungsproducte der Eiweissstoffe sich im Molekül präformirt vorfinden, an ihrer Stelle bei der Oxydation die entsprechenden Oxydationsproducte auftreten müssen. Z. B. müssen an Stelle des Arginins bei der directen Oxydation der Eiweissstoffe Guanidin und Bernsteinsäure, an Stelle des Lysins Blausäure und Glutarsäure entstehen.

Bei ihren Versuchen oxydirten Kutscher und Zickgraf die Eiweissstoffe in siedendem Wasser nach dem Vorgange von Steudel²⁾ mit Calciumpermanganat. Die früheren Untersucher hatten sich damit begnügt, die Oxydation der Eiweissstoffe bei Zimmertemperatur auszuführen; sie hatten dabei grosse Mengen wenig veränderter Eiweisskörper und nur Spuren wohlcharakterisirter, krystallinischer Oxydationsproducte erhalten³⁾. Oxydirt man hingegen die Eiweissstoffe

¹⁾ Sitzungsab. d. Königl. preuss. Akad. d. Wissensch. 28. Mai 1903.

²⁾ Zeitschr. für phys. Chem. 82, 242.

³⁾ Siehe Lössen, Ann. d. Chem. 201, 369.