Acetyldihydrophenanthridin, $C_{13}H_{10}=N-CO-CH_3$.

Diese Verbindung wurde erhalten durch Erwärmen der Base mit Essigsäureanhydrid im Einschlussrohr auf 200° während einiger Stunden. Der Röhreninhalt wurde in Alkohol gelöst und die Acetylverbindung daraus durch Wasser in Form öligler Tropfen ausgefällt, welche nach einiger Zeit zu dicken, farblosen Prismen erstarrten. Schmelzpunkt 108° .

0,1150 g gaben 0,3390 CO_2 und 0,0611 H_2O .

	Berechnet für $C_{13}H_{10}NO$	Gefunden
C	80,72	80,40
H	5,83	5,90.

II. Ueber Methylphenanthridine und Chrysidine; von *Amé Pictet* und *S. Erlich*.

Der in der vorstehenden Mittheilung besprochene leichte Uebergang des Benzylidenanilins in Phenanthridin durch pyrogene Condensation liefs es wünschenswerth erscheinen, auch andere, dem Benzylidenanilin ähnlich constituirte Körper derselben Reaction zu unterwerfen, um so zu anderen, dem Phenanthridin verwandten Basen zu gelangen.

Wir haben uns bis jetzt mit den Benzylidenverbindungen des o- und p-Toluidins und der beiden Naphtylamine in dieser Beziehung beschäftigt, und in allen vier Fällen Basen daraus erhalten, welche mit dem Phenanthridin die grösste Analogie zeigen.

So lieferten Benzyliden-o- und p-toluidin zwei isomere Körper der Formel $C_{14}H_{11}N$, die als *Ortho-* und *Paramethylphenanthridin* aufgefasst werden müssen.

Der Versuch mit dem Benzyliden-o-toluidin bot in dieser Hinsicht ein besonderes Interesse dar, da dieser Körper

bereits vor mehreren Jahren der Gegenstand einer analogen Untersuchung von Etard*) gewesen ist. Beim Durchleiten seiner Dämpfe durch ein bis zur schwachen Rothgluth erhitztes Verbrennungsrohr erhielt Etard einen Körper der Formel $C_{14}H_{11}N$, den er für das o-Methylphenanthridin hielt. Der Eine von uns hat vor einigen Jahren**) bewiesen, daß diese Auffassung der Constitution des Körpers eine irrige war, und daß unter den angegebenen Temperaturverhältnissen die Condensation des Benzyliden-o-toluidins in der Weise stattfindet, daß die neue Kohlenstoffbindung nicht zwischen den beiden Phenylresten, sondern zwischen dem Methyl und der CH-Gruppe des Benzyliden-o-toluidins zu Stande kommt, also im Sinne der Gleichung II und nicht der Gleichung I :

Der Etard'sche Körper erwies sich nämlich als identisch mit dem durch Reduction des o-Nitrodesoxybenzöins erhaltenen *α-Phenylindol*.

Es war indessen die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß bei erhöhter Temperatur die Condensation des Benzyliden-o-toluidins auch im Sinne der Gleichung I geschehen würde, und in der That konnten wir bei Anwendung einer bis zur hellen Rothgluth erhitzten und mit Bimssteinstücken gefüllten Röhre, neben viel Phenylindol, eine beträchtliche Menge o-Methylphenanthridin bekommen.

Durch pyrogene Condensation der beiden Benzyliden-

*) Etard, Comptes rendus **95**, 730.

) Amé Pictet, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19, 1063.

naphthylamine haben wir zwei isomere Basen der Formel $C_{17}H_{11}N$ erhalten, deren Eigenschaften und Verhalten denen des Phenanthridins vollkommen entsprechen. Sie verdanken offenbar ihre Entstehung einer ähnlichen Reaction, welche folgendermaßen ausgedrückt werden muß :

Diese Basen verhalten sich also zum Chrysen wie das Phenanthridin zum Phenanthren und möchten wir sie deshalb mit dem gemeinsamen Namen *Chrysidine* bezeichnen.

Dem α -*Chrysidin*, welches aus dem Benzyliden- α -naphthylamin entstammt, kommt offenbar folgende Constitution zu :

Für das aus dem Benzyliden- β -naphthylamin entstehende β -*Chrysidin* hätte man die Wahl zwischen den zwei folgenden Strukturformeln :

I.

II.

Nach den Erfahrungen, die man im Gebiete der Naphtochinoline gemacht hat, ist es aber höchst wahrscheinlich, daß die Schließung des Pyridinringes hier auch zwischen dem β - und dem α -Kohlenstoff des Naphtalins und nicht zwischen den

beiden β -Kohlenstoffatomen erfolgt, daß also die Formel II der Constitution das β -Chrysidins entspricht.

Freilich könnte auch ein Gemisch beider Verbindungen zusammen entstehen; es ist uns aber nie gelungen aus dem Condensationsproduct zwei verschiedene Basen zu isoliren; der erhaltene Körper erwies sich immer als ganz einheitlich.

Wie aus den Formeln ersichtlich, stammen die beiden Chrysidine, durch Ersatz einer Methingruppe durch Stickstoff, nicht von demselben Kohlenwasserstoffe ab; es liegen ihnen zwei isomere Chrysene zu Grunde. Welches von diesen beiden Isomeren das Steinkohlentheechrysen repräsentirt, muß weiteren Untersuchungen über die Constitution dieses Kohlenwasserstoffes überlassen werden, denn weder durch die Synthesen von Graebe und Bungener*) und von Kraemer und Spieker**), noch durch die neueren Arbeiten von Bamberger und Burgdorf***), ist noch ein Aufschluß über die Frage zu ziehen, ob das Chrysen eine dem α - oder dem β -Chrysidin entsprechende Structur besitzt.

Die Gewinnung und Reindarstellung der Methylphenanthridine und der Chrysidine geschah wesentlich nach demselben Verfahren, welches für das Phenanthridin angewandt wurde. Die Benzylidenverbindungen wurden durch ein eisernes, mit Bimssteinstücken gefülltes und bis zur hellen Rothgluth erhitztes Rohr destillirt, das Product von den leichter flüchtigen Körpern (Benzol, Toluol, Benzonitril, Naphtalin) durch Destillation befreit und der Rückstand mit concentrirter Salzsäure in der Wärme behandelt. Nach Verdünnen mit Wasser wurde mit Quecksilberchloridlösung gefällt, der Niederschlag aus verdünnter Salzsäure bis zu constantem Schmelzpunkt umkrystallisirt und

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, 1078.

) Daselbst **23, 84.

***) Daselbst **23**, 2433.

daraus durch Schwefelwasserstoff und Natronlauge die Base abgeschieden.

Die Verwandtschaft aller vier Basen mit einander und mit dem Phenanthridin zeigt sich in allen ihren Reactionen und Eigenschaften. Sie sind schwache Basen, deren Salze durch Wasser leicht dissociirt werden. Dieselben sind alle gelb gefärbt; ihre concentrirten Lösungen zeigen eine grüne Fluorescenz, die beim Verdünnen allmählich in's Blaue übergeht.

Als tertiäre Basen vereinigen sie sich leicht mit einem Molekül Jodmethyl zu Körpern, die in Wasser ziemlich leicht, in Alkohol weniger, in Aether nicht löslich sind. Diese Ammoniumjodide werden durch Natronhydrat in der Kälte in krystallisirte Hydroxyde verwandelt, welche in Wasser unlöslich sind, in Alkohol und Aether aber sich leicht mit einer intensiven blauen resp. violetten Fluorescenz lösen. Diese Ammoniumhydroxyde liefern mit Säuren gelbe Salze, deren wässrige Lösungen eine viel stärkere grüne Fluorescenz zeigen als die der ursprünglichen tertiären Basen.

Durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure lassen sich die vier Basen leicht zu farblosen, nicht mehr fluorescirenden Hydroderivaten reduciren, welche wir vorläufig nicht näher untersucht haben, von denen wir nur constatirt haben, dafs sie, wie das Dihydrophenanthridin, secundäre Basen sind und Nitrosamine liefern, welche die Liebermann'sche Reaction zeigen.

Paramethylphenanthridin,

Die aus dem Benzyliden-p-toluidin auf der oben angegebenen Weise gewonnene und mittelst ihres Quecksilber-

salzes gereinigte Base krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen, dünnen, weissen Nadeln, vom Schmelzpunkt 131°. Sie ist in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Ligroin leicht löslich, in Wasser sehr wenig. Die alkoholischen und wässrigen Lösungen fluoresciren schwach blau, die ätherische nicht. Mit Wasserdämpfen wird sie schwer übergetrieben. Geruch und Geschmack wie beim Phenanthridin.

0,1537 g gaben 0,4885 CO₂ und 0,0792 H₂O.

0,1462 g „ 9,6 cbcm Stickgas bei 10° und 733 mm Barometerstand.

	Berechnet für C ₁₄ H ₁₁ N	Gefunden
C	87,05	86,68
H	5,70	5,73
N	7,25	7,58.

Das *Chlorhydrat* ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt beim Erkalten der stark eingeeengten Lösung in flachen, hellgelben Nadeln. Beim langsamen Verdunsten über Schwefelsäure wurde es auch in länglichen, sechsseitigen Blättchen erhalten.

Das *Sulfat* und *Nitrat* sind ebenfalls in Wasser leicht löslich.

Das *Platindoppelsalz*, (C₁₄H₁₁N.HCl)₂PtCl₄ + 2H₂O, ist in verdünnter Salzsäure und in Alkohol auch in der Wärme sehr schwer löslich. Durch heisses Wasser wird es zersetzt und kann daraus nicht umkrystallisirt werden. Durch vorsichtigen Zusatz von Platinchlorid zu einer warmen Lösung des Chlorhydrats kann man es beim Erkalten in Form gelber verzweigter Nadeln bekommen, die bei 280° noch nicht schmelzen. Das Salz enthält zwei Moleküle Krystallwasser, die bei 110° entweichen.

0,4575 g lufttrockene Substanz verloren bei 110° 0,0203 H₂O

	Berechnet für (C ₁₄ H ₁₁ N.HCl) ₂ PtCl ₄ + 2H ₂ O	Gefunden
H ₂ O	4,33	4,43.

0,4372 g wasserfreie Substanz gaben 0,1052 Pt.

	Berechnet für	Gefunden
	$(C_{14}H_{11}N.HCl)_2PtCl_4$	
Pt	24,46	24,06.

Das *Quecksilberdoppelsalz* wird aus verdünnter Salzsäure in langen, flachen, goldgelben Nadeln erhalten, die sich oft sternförmig gruppieren. In kaltem Wasser ist es wenig mit grüner Fluorescenz löslich und schmilzt bei 215°.

Das *Golddoppelsalz* ist in Wasser fast unlöslich; es löst sich leicht in heisser verdünnter Salzsäure und scheidet sich daraus beim Erkalten in langen, feinen, hellgelben Nadeln ab. Es schmilzt, nach vorheriger theilweiser Zersetzung, bei 210°.

Das *Zinkdoppelsalz* bildet, aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt, gelbe, büschelförmig gruppirte Nadeln.

Das *Pikrat* wird durch Versetzen der salzsauren Lösung der Base mit einer wässerigen Lösung von Pikrinsäure und Umkrystallisiren des Niederschlags aus Alkohol in Form stern- oder büschelförmig gruppirter, gelber Nadeln erhalten. Es erleidet schon bei 185° eine theilweise Zersetzung und schmilzt vollständig bei 202°.

Das *Bichromat* krystallisirt aus seiner heissen, wässerigen Lösung in rothgelben, mikroskopischen Nadeln.

Das *Jodmethylat*, $C_{14}H_{11}N.CH_3J$, wurde durch Krystallisation aus warmem Alkohol, worin es in der Kälte ziemlich schwer löslich ist, in Form kleiner, brauner Nadeln erhalten. Es schmilzt unter Zersetzung bei 180°. Seine gelbe, grün fluorescirende wässerige Lösung wird durch Zusatz einiger Tropfen Kalilauge entfärbt, unter Abscheidung eines voluminösen Niederschlags des *Methylhydroxyds*, $C_{14}H_{11}N.CH_3.OH$. Dasselbe stellt, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, lange, weisse Nadeln dar, deren Schmelzpunkt bei 136° liegt. Es ist in Alkohol und Aether leicht löslich, in Wasser fast gar nicht. Die alkoholische Lösung zeigt intensiv blaue, die ätherische violette Fluorescenz.

Das Methylhydroxyd löst sich in Salzsäure mit grüner Fluorescenz; nach Concentration der Lösung krystallisirt das *Chlormethylat* in hellgelben Nadeln, die in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich sind. Seine Lösung liefert mit Platin- und Quecksilberchlorid Niederschläge der betreffenden Doppelsalze, welche aus kleinen gelben Nadeln bestehen.

Orthomethylphenanthridin,

Die Wirkung der Glühhitze auf die Dämpfe des Benzylden-o-toluidins liefert hauptsächlich α -Phenylindol, auch wenn man die Operation bei einer der Weißgluth nahe liegenden Temperatur ausführt. Neben diesem Körper konnten wir aber doch eine gewisse Menge o-Methylphenanthridin isoliren.

Die Trennung beider Verbindungen geschah durch Lösen der höchstsiedenden Fraction des Destillationsproducts in heißer concentrirter Salzsäure und Eingießen in kaltes Wasser. Seinen sehr schwachen basischen Eigenschaften entsprechend wird dabei das Phenylindol vollständig niedergeschlagen, während das o-Methylphenanthridin, mit wenig Tolidin gemengt, in Lösung bleibt. Die Reinigung wurde, wie bei den übrigen Basen, mit Hülfe des Quecksilbersalzes vorgenommen, wurde aber dadurch erschwert, dafs das o-Methylphenanthridin ein sehr geringes Krystallisationsvermögen besitzt. Aus sauren Lösungen wird es durch Natron in Form eines Oeles abgeschieden, welches in Berührung mit Wasser nicht zum Erstarren zu bringen ist. Es wurde deshalb in Aether aufgenommen, die Lösung über festem Kali scharf getrocknet und

eingedampft. Der so erhaltene, ölige Rückstand erstarrte dann allmählich in einer Kältemischung zu einer halbfesten, krystallinischen Masse, welche durch Auflegen auf eine Thonplatte von den anhängenden, flüssigen Beimischungen so gut wie möglich befreit wurde. Alle unsere Versuche, die so erhaltene Base durch Umkrystallisiren reiner zu bekommen, scheiterten, da dieselbe sich aus allen angewandten Lösungsmitteln wieder ölig abschied. Auch war die zur Verfügung stehende Menge Substanz zu klein, um an eine weitere Reinigung durch Destillation oder durch nochmaliges Ueberführen in ein gut krystallisirendes Salz zu denken. Wir mußten uns also begnügen, sie in diesem Zustande der Analyse zu unterwerfen :

0,1914 g gaben 0,6068 CO_2 und 0,0981 H_2O .

0,2295 g „ 16,2 cbcm Stickgas bei 17° und 720 mm Barometerstand.

	Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}$	Gefunden
C	87,05	86,47
H	5,70	5,69
N	7,25	7,74.

Der Schmelzpunkt der so erhaltenen Base wurde bei etwa 70° beobachtet.

Das o-Methylphenanthridin ist in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Ligroin sehr leicht löslich. In Berührung mit Wasser verflüssigt es sich sofort, löst sich aber nicht darin. Es besitzt einen schwachen, dem Phenanthridin ähnlichen Geruch; seine Dämpfe sind stechend und reizen zum Niesen.

Das *Chlorhydrat* krystallisirt aus concentrirter, wässriger Lösung in feinen, gelben, pinselförmig angeordneten Nadeln. Dieses Salz, sowie das *Nitrat*, sind in kaltem Wasser leicht löslich und zeigen in verdünnter Lösung eine blaue Fluorescenz.

Das *Platindoppelsalz* scheidet sich aus warmer, verdünnter

Salzsäure, in Form hellgelber, dünner Nadeln aus, die bei 275° noch nicht schmelzen. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $(C_{14}H_{11}N.HCl)_2PtCl_4 + 2 H_2O$.

0,1503 g lufttrockenes Salz verloren bei 110° 0,0065 H_2O .

	Berechnet für $(C_{14}H_{11}N.HCl)_2PtCl_4 + 2 H_2O$	Gefunden
H_2O	4,33	4,32.

0,1438 g getrocknetes Salz gaben 0,0353 Pt.

	Berechnet für $(C_{14}H_{11}N.HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt	24,46	24,54.

Das *Quecksilberdoppelsalz* bildet, aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt, lange, hellgelbe, glänzende Nadeln vom Schmp. 196°.

Das *Golddoppelsalz* schmilzt bei 196 bis 200° und wird durch Krystallisation aus verdünnter Salzsäure in feinen, hellgelben, gebogenen Nadeln erhalten.

Das *Zinkdoppelsalz* stellt lange, in Büscheln gruppirte, gelbe Nadeln dar.

Das *Pikrat* löst sich leicht in warmem Alkohol und schieft daraus beim Erkalten in langen, gelben Nadeln an, die bei 220° unter Zersetzung schmelzen.

Das *Bichromat* krystallisirt aus heifsem Wasser in kleinen, orangerothern, federartig gruppirten Nadeln.

Das *Jodmethylat*, $C_{14}H_{11}N.CH_3J$, bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, kleine, braungelbe Nadeln, die bei 187° unter Zersetzung schmelzen. Es ist in Alkohol und Wasser leicht, in Aether sehr wenig löslich. In verdünnten Lösungen zeigt es eine grüne Fluorescenz.

Durch Zusatz von Natronlauge zu der wässerigen Lösung des Jodmethylats wird das entsprechende Ammoniumhydroxyd ölig gefällt. Es ist uns nicht gelungen, es im krystallisirten Zustande zu erhalten. Es ist in Alkohol und Aether mit einer prachtvoll blauen Fluorescenz löslich, in Wasser sehr wenig.

In verdünnten Säuren löst es sich mit grüner Fluorescenz. Die salzsaure Lösung liefert durch Quecksilberchlorid einen aus kleinen, büschelförmig gruppirten Nadeln bestehenden Niederschlag.

α-Chrysidin,

Die Darstellung des *α*-Chrysidins aus dem Benzyliden-*α*-naphthylamin geschah wesentlich auf dieselbe Weise wie die der anderen Basen; nur ist hier die Ausbeute beträchtlich besser und wird auch die Reingewinnung der Base durch den Umstand sehr erleichtert, dafs ihr salzsaures Salz in Wasser sehr wenig löslich ist. Die Reinigung durch das Quecksilbersalz kann hier deshalb vermieden werden und es genügt, die über 300° siedenden Antheile des Condensationsproductes mit concentrirter Salzsäure zu digeriren und die Lösung in kaltes Wasser zu giefsen, wobei das Chlorhydrat des *α*-Chrysidins als voluminöser, flockiger, gelber Niederschlag ausfällt. Derselbe wird aus heifser verdünnter Salzsäure umkrystallisirt und mit Natron zersetzt. Die aus Alkohol umkrystallisirte Base lieferte bei der Analyse, nach dem Trocknen über Schwefelsäure, folgende auf die Formel $C_{17}H_{11}N$ passende Werthe:

0,1644 g gaben 0,5349 CO_2 und 0,0747 H_2O .

0,1634 g „ 9 cbcm Stickgas bei 15° und 736 mm Barometerstand.

	Berechnet für $C_{17}H_{11}N$	Gefunden
C	89,08	88,74
H	4,80	5,04
N	6,12	6,24.

Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, bildet das

α -Chrysidin lange, haarfeine, weisse Nadeln, die bei 108° schmelzen. In absolutem Alkohol ist es leicht löslich und wird bei freiwilligem Verdunsten des Lösungsmittels in langen, flachen Nadeln erhalten. In Benzol, Aether, Chloroform und Ligroin löst es sich ebenfalls leicht, in Wasser gar nicht. Die alkoholische Lösung fluorescirt blau.

Das α -Chrysidin ist eine sehr schwache Base, deren Salze durch Wasser schon in der Kälte zersetzt werden und nur bei Gegenwart freier Säure beständig sind. Ihre Lösungen sind gelb und zeigen eine schöne, blaugrüne Fluorescenz.

Das *Chlorhydrat* krystallisirt aus heifser, verdünnter Salzsäure in gelben Nadeln, die sich stern- oder büschelförmig gruppiren; es schmilzt bei etwa 210°.

Das *Nitrat* ist in kaltem Wasser noch schwerer löslich als das salzsaure Salz und wird aus der Lösung desselben durch Zusatz von Salpetersäure als flockiger Niederschlag gefällt. Durch Umkrystallisiren aus warmem, salpetersäurehaltigem Wasser wird es in Form gelber, büschelförmig vereinigter Prismen erhalten, deren Schmelzpunkt bei 155° liegt.

Das *Platindoppelsalz*, $(C_{17}H_{11}N.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, krystallisirt aus verdünnter Salzsäure in langen, gelben, verästelten Nadeln, die sich bei 255° zersetzen.

0,1609 g lufttrockenes Salz verloren bei 110° 0,0060 H_2O .

	Berechnet für $(C_{17}H_{11}N.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$	Gefunden
H_2O	3,99	3,73.

0,2956 g wasserfreies Salz gaben 0,0660 Pt.

	Berechnet für $(C_{17}H_{11}N.HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt	22,42	22,33.

Das *Quecksilberdoppelsalz* wird durch Versetzen der salzsauren Lösung der Base mit Sublimatlösung und Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure in langen, gelben, gebogenen Nadeln erhalten, die bei 240 bis 245° schmelzen.

Das *Golddoppelsalz* bildet hellgelbe, büschelförmig gruppirte Nadeln vom Schmelzpunkt 228° , das *Zinkdoppelsalz* lange, gelbe Nadeln, die gegen 250° schmelzen, das *Bichromat* kleine, sternförmig gruppirte Nadeln.

Das *Pikrat* entsteht durch Vermischen von Lösungen der Base und Pikrinsäure in Benzol. Aus Alkohol krystallisirt es in langen, gelben Nadeln und schmilzt bei 240° .

Das *Jodmethylat*, $C_{17}H_{11}N.CH_3J$, wird erhalten durch zweistündiges Erhitzen der Base mit Jodmethyl im Einschlussrohr auf 100° und Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle in Form hellgelber, sternförmig gruppirter Nadeln, die bei 108° schmelzen. Es ist in kaltem Alkohol wenig löslich, in heissem leichter. In Aether ist es unlöslich.

Durch Natronlauge wird die wässrige Lösung des Jodmethylats gefällt; der entstehende weisse Niederschlag wurde in Alkohol aufgelöst und zu der Lösung langsam Wasser zugegeben. Es erfolgte augenblicklich eine reichliche Ausscheidung des *Methylhydroxyds* ($C_{17}H_{11}N.CH_3.OH$) in Form schöner, glänzender, weisser Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 110° liegt. Dieser Körper ist in kaltem Alkohol wenig, in Aether leicht löslich. Von Wasser wird er, auch in der Wärme, nur spurenweise gelöst. Die Lösungen in Alkohol und Aether zeigen eine intensive blaue resp. violette Fluorescenz.

Durch Salzsäure wird das Methylhydroxyd in das schwerlösliche *Chlormethylat* übergeführt, welches aus verdünnter Salzsäure in langen, feinen Nadeln auskrystallisirt. Die wässrige, stark grün fluorescirende Lösung des Salzes giebt mit Quecksilberchlorid ein bei 215° schmelzendes *Quecksilberdoppelsalz*, und mit Platinchlorid ein in kleinen gelben Nadeln krystallisirendes *Platindoppelsalz*. Dasselbe ist krystallwasserfrei und ergab bei der Analyse folgenden Platingehalt :

0,1208 g gaben 0,0262 Pt.

	Berechnet für	Gefunden
	$(C_{17}H_{11}N.CH_3Cl)_2PtCl_6$	
Pt	21,73	21,69.

β-Chrysidin,

Die aus Benzyliden- β -naphthylamin entstehende und durch das Quecksilberdoppelsalz gereinigte Base bildet, aus warmem, verdünntem Alkohol umkrystallisirt, silberglänzende, weißse Nadeln vom Schmelzpunkt 131° . Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{17}H_{11}N$.

0,1218 g gaben 0,3968 CO_2 und 0,0540 H_2O .

0,0799 g „ 4,5 cbcm Stickgas bei 14° und 721 mm Barometerstand.

	Berechnet für $C_{17}H_{11}N$	Gefunden
C	89,08	88,85
H	4,80	4,93
N	6,12	6,42.

Das β -Chrysidin ist in seinen Eigenschaften und Verhalten dem α -Isomeren sehr ähnlich. Löslichkeitsverhältnisse und Fluorescenzerscheinungen sind dieselben. Die Salze besitzen etwas höhere Schmelzpunkte und werden durch Wasser noch leichter dissociirt.

Das *Chlorhydrat* ist in Wasser leichter löslich als das entsprechende Salz des α -Chrysidins. Es krystallisirt aus seiner concentrirten wässerigen Lösung in kleinen, gelben, wohlausgebildeten Prismen, welche dem orthorhombischen System angehören und gegen 220° schmelzen.

Das *Nitrat* ist schwer löslich und wird aus der Lösung des Chlorhydrats durch Salpetersäure gefällt. Aus warmem, salpetersäurehaltigem Wasser scheidet es sich beim Erkalten

in kugeligen Aggregaten ab, die aus kleinen gelben Nadeln bestehen. Schmelzpunkt 187° .

Das *Platindoppelsalz*, $(C_{17}H_{11}N.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, bildet, aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt, hellgelbe mikroskopische Nadeln, die bei 245° unter Zersetzung schmelzen.

0,2136 g lufttrockenes Salz verloren bei 110° 0,0092 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$(C_{17}H_{11}N.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$	
H_2O	3,99	4,30.

0,2044 g wasserfreies Salz gaben 0,0451 Pt.

	Berechnet für	Gefunden
	$(C_{17}H_{11}N.HCl)_2PtCl_4$	
Pt	22,43	22,06.

Das *Bichromat*, $(C_{17}H_{11}N)_2H_2Cr_2O_7 + 2H_2O$, wurde aus heissem Wasser in orangegelben, büschelförmig gruppierten Nadeln erhalten. Dieses Salz ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich und zersetzt sich gegen 200° ohne zu schmelzen.

0,1063 g lufttrockenes Salz verloren bei 110° 0,0053 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$(C_{17}H_{11}N)_2H_2Cr_2O_7 + 2H_2O$	
H_2O	5,06	4,99.

0,1010 g wasserfreies Salz gaben 0,0225 Cr_2O_3 , entsprechend 0,0154 Cr.

	Berechnet für	Gefunden
	$(C_{17}H_{11}N)_2H_2Cr_2O_7$	
Cr	15,38	15,24.

Es wurden ferner dargestellt :

Das *Quecksilberdoppelsalz*, hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 272° , in verdünnter Salzsäure sehr wenig löslich.

Das *Golddoppelsalz*, feine, schwach gelb gefärbte Nadeln, die bei 245° nach theilweiser Zersetzung schmelzen. Dieses Salz ist in Wasser viel leichter löslich als die Chloraurate der anderen Basen.

Das *Zinkdoppelsalz*, schöne, gelbe Nadeln. Schmelzpunkt 197° .

Das *Pikrat*, kleine, gelbe Körner (aus Alkohol), die aus mikroskopischen Nadeln gebildet sind. In heissem Wasser ist es fast unlöslich. Es wird bei 210° dunkel und zersetzt sich vollständig bei 245°.

Das *Jodmethylat*, $C_{17}H_{11}N.CH_3J$, wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle in Form brauner glänzender Nadeln erhalten, deren Schmelzpunkt bei 237° liegt. In kaltem Alkohol und Wasser ist es wenig, in den heissen Flüssigkeiten ziemlich leicht löslich. Aether löst es nicht auf.

In der wässerigen grünfluorescirenden Lösung des Jodmethylats erzeugt Natronlauge eine voluminöse Fällung des *Methylhydroxyds*. Dasselbe, in warmem Alkohol aufgelöst, scheidet sich beim Erkalten in flachen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 133° aus. Es ist in Alkohol und Aether leicht löslich, in Wasser fast gar nicht. Die alkoholische Lösung zeigt eine blaue, die ätherische eine intensiv violette Fluorescenz.

Durch Behandeln des Methylhydroxyds mit Salzsäure entsteht das schwerlösliche *Chlormethylat*, welches aus warmer verdünnter Salzsäure in langen, seideglänzenden Nadeln auskrystallisirt. Durch Zusatz von Platinchlorid zu seiner heissen Lösung wurde das entsprechende Chlorplatinat in Form mikroskopischer gelber Nadeln erhalten. Dieses Salz ist wasserfrei und zeigte folgenden Platingehalt :

0,0863 g gaben 0,0186 Pt.

	Berechnet für	Gefunden
	$(C_{17}H_{11}N.CH_3Cl)_4PtCl_4$	
Pt	21,73	21,55.

Zum Schlufs seien noch die Schmelzpunkte der fünf bis jetzt dargestellten Phenanthridinbasen und ihrer wichtigsten Salze zur besseren Uebersicht tabellarisch zusammengestellt :

	Phenan- thridin	o-Methyl- phenan- thridin	p-Methyl- phenan- thridin	α -Chrysi- din	β -Chrysi- din
Base	104	gegen 70	131	108	131
Quecksilberdoppel- salz	197	196	215	240—245	272
Golddoppelsalz . .	212	196—200	210	228	245
Pikrat	235	220	202	240	245
Jodmethylat . . .	202	187	180	108	237
Methylhydrat . .	109	—	136	110	133

Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der
Akademie der Wissenschaften zu München.

Ueber die Constitution des Benzols ;

von *Adolf Baeyer*.

(Eingelaufen den 4. August 1891.)

S e c h s t e A b h a n d l u n g *).

Ueber die Hydronaphtoësäuren.

Als die Untersuchung über die Reductionsproducte der Terephtalsäure nahezu beendet war, liefs ich die Reductionsproducte der α - und β -Naphtoësäure von den Herren Schoder und Besemfelder in Angriff nehmen, um zu sehen ob bei diesen Säuren sich ähnliche Gesetzmäfsigkeiten vorfinden. Diese Arbeiten wurden im Frühjahr 1890 der philosophischen Fakultät der hiesigen Universität als Inaugural-Dissertationen überreicht und erschienen als solche noch in

*) Die 5 ersten Abhandlungen befinden sich in diesen *Annalen* 245, 103; 251, 257; 256, 1; 258, 1; 258, 145.