

umgelagert wurde; dasselbe zeigte den constanten Schmelzpunkt von 130° (corr.) und erwies sich mit einem Vergleichspräparat identisch.

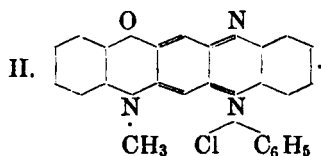
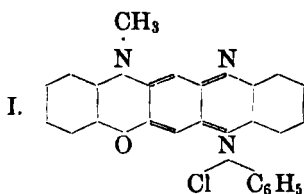
Der vom Benzaldoxim befreite Extract S ergab, mit Schwefelsäure übersäuert und ausgeäthert, 2.8 g Benzoësäure.

Zürich. Analyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

346. Emil Diepolder: Ueber die Base aus *N*-Methyltriphenoxazinphenylazoniumsalzen (*N*-Methyltriphenazinoxazin-carbazol).

(Eingegangen am 4. Juli 1901.)

Vor einiger Zeit¹⁾ wurde gezeigt, dass aus *N*-Methylphenoxazin-*o*-chinon und *o*-Aminodiphenylaminchlorhydrat ein Azoniumsalz entsteht, welchem eine der beiden folgenden Formeln zu geben war:



Es wurde gefunden, dass man mit besserer Ausbeute das Nitrat gewinnt; die Arbeitsweise war folgende: 5 g *N*-Methylphenoxazin-*o*-chinon und 5 g *o*-Aminodiphenylaminchlorhydrat wurden mit 50 ccm Eisessig übergossen und auf dem Wasserbade erhitzt; nach kurzer Zeit war Alles gelöst, und das Gemisch hatte eine tief violettblaue Farbe angenommen. Die Flüssigkeit wurde nach zweistündigem Erhitzen noch warm mit 100 ccm Wasser, in welchem 5 g Natriumnitrat gelöst waren und welches mit verdünnter Salpetersäure angesäuert war, versetzt. Das Nitrat begann sofort, in goldglänzenden Nadeln auszukristallisiren, und nach kurzer Zeit war das Gemisch zu einem Krystallbrei erstarrt. Die Krystalle wurden abgesaugt²⁾, mit durch Salpetersäure angesäuertem³⁾ und schliesslich mit reinem Wasser gewaschen. Diese Krystallisation wurde wieder in $\frac{1}{2}$ L Wasser heiss gelöst und das Filtrat mit einigen Tropfen Salpetersäure angesäuert. Ausbeute 6.5 g.

¹⁾ Diese Berichte 32, 3526 [1899].

²⁾ In der Mutterlauge befindet sich das Salz einer anderen Base; loc. cit.

³⁾ Das Salz ist in angesäuertem Wasser viel schwerer löslich.

Zur Analyse diente ein aus 80 Theilen Wasser umkrystallisirtes Präparat. Es enthielt an der Luft getrocknet 2 Moleküle Krystallwasser, welche bei 100—112° entweichen.

1.0803 g verloren 0.0849 g an Gewicht.

$C_{25}H_{18}O_4N_4 \cdot 2H_2O$. Ber. H_2O 7.59. Gef. H_2O 7.85.

0.1051 g Subst. (getrocknet): 0.2634 g CO_2 , 0.0426 g H_2O . — 0.1574 g Subst.: 18.3 ccm N (21°, 724 mm).

$C_{25}H_{18}O_4N_4$. Ber. C 68.44, H 4.14, N 12.81.

Gef. » 68.34, » 4.54, » 12.65.

Die Lösung dieses Salzes in Wasser bleibt nach dem Zusatz von überschüssigem Natriumcarbonat in der Kälte blau.

Verhalten des Chlorids gegen Reductionsmittel.

Durch salzsaure Zinnchlorürlösung wird das Salz in der Kälte gefällt; verwendet man aber eine heisse Lösung und kocht das Gemisch, so erhält man einen grünlichen, amorphen Niederschlag einer sich beim Auswaschen wieder zum Farbstoff küpenden Leukoverbindung. Die wieder oxydirte Lösung wird durch Natriumcarbonat in der Kälte nicht entfärbt. Aehnlich, aber leichter, verläuft die Reduction mit Zinkstaub und Eisessig, jedoch bleibt die Leukoverbindung gelöst.

Darstellung der Base.

6.5 g Nitrat wurden in $\frac{1}{2}$ L heissen Wassers gelöst und heiss mit 1 g Natronhydrat in wenig Wasser versetzt, wodurch violette, metallisch-grün glänzende Flocken gefällt wurden. Der Niederschlag wurde abgesaugt. Das alkalische Filtrat war schön roth gefärbt, es enthielt wichtige Spaltungsproducte, von welchen unten die Rede sein wird. Der Niederschlag wurde mit Wasser ausgewaschen; das zuletzt Ablaufende war violett gefärbt, es ging also wieder Azoniumsalz in Lösung; zur Entfernung desselben löst man am besten die Rohbase in Eisessig und giesst diese Lösung in siedendes Wasser. Aus 6.5 g Nitrat wurden so nur 1.9 g ausgewaschene und getrocknete Base erhalten, das essigsaurer Filtrat gab mit Natronlauge wieder ein Basengemisch, welches auf dieselbe Art behandelt wurde. Diese Vorreinigung fand bei den Analysenpräparaten III—VII Anwendung. Die weitere Reinigung geschah wie im Folgenden angegeben ist.

I. Die getrocknete Rohbase wurde mit Benzol ausgekocht, das nach dem Einengen erhaltene grünlänzende Pulver in gleicher Weise aus Benzol, umkrystallisirt und bei 120—130° getrocknet. — II. Die getrocknete Rohbase wurde dreimal aus Chloroform krystallisirt, mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat gekocht, in Wasser gegossen, der unlösliche Theil wieder aus Chloroform krystallisirt und bei 115—120° getrocknet. — III. und IV. Aus Chloroform krystallisirt, sublimirt, aus Nitrobenzol, schliesslich aus Chloroform krystallisirt und bei 135—140° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet. — V. und VI. Aus Chloroform und dreimal aus siedendem Benzoëssäure-

äthylester krystallisiert, bei 140° getrocknet. — VII. Aus Chloroform krystallisiert, sublimiert und dreimal aus siedendem Benzoësäureäthylester krystallisiert, bei 135–140° getrocknet.

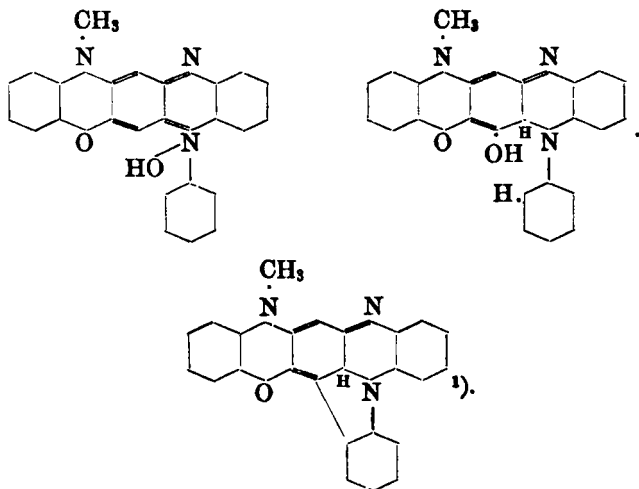
0.123 g Sbst.: 0.363 g CO₂, 0.054 g H₂O. — 0.1096 g Sbst.: 0.3238 g CO₂, 0.045 g H₂O. — 0.1273 g Sbst.: 0.3751 g CO₂, 0.0522 g H₂O. — 0.1078 g Sbst.: 0.3165 g CO₂, 0.0435 g H₂O. — 0.1437 g Sbst.: 0.4197 g CO₂, 0.0632 g H₂O. — 0.1269 g Sbst.: 0.3704 g CO₂, 0.0558 g H₂O. — 0.1544 g Sbst.: 0.4547 g CO₂, 0.0686 g H₂O. — 0.1349 g Sbst.: 14.1 ccm N (22°, 736 mm).

C₂₅H₁₇ON₃. Ber. C 79.94, H 4.56, N 11.12.

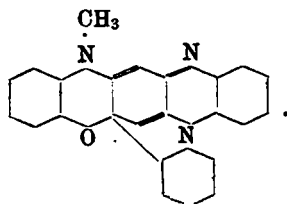
Gef. C 80.48, 80.57, 80.36, 80.07, 79.65, 79.60, 80.31.

» H 4.92, 4.59, 4.58, 4.51, 4.91, 4.91, 4.97. N 11.44.

Diese Zahlen passen nur zu der angenommenen Formel; man muss daher annehmen, dass in der zunächst entstehenden Azoniumbase das Hydroxyl an den mittleren Kern wandert und dann intramolekulare Wasserabspaltung eintritt, was am wahrscheinlichsten im Sinne folgender Formeln erfolgt:



¹⁾ Vergl. O. Fischer und E. Hepp, diese Berichte 25, 2734 [1892]. Auch die folgende Formel wäre denkbar, nach welcher ein neuer 6-gliedriger Ring entstanden wäre:



N-Methyltriphenazininoxazincarbazol.

Dieses System enthält sieben Ringe. Mit dieser Auffassung steht auch das Verhalten der Substanz im Einklang. Die Wasserabspaltung ist nicht erst durch die bei den Reinigungsoperationen angewendeten hohen Temperaturen veranlasst worden (Analyse I). Durch Essigsäureanhydrid und Natriumacetat wurde die Substanz auch beim Erhitzen nicht verändert (Analyse II). Der Stoff ist sehr beständig, er konnte mit verdünnter Schwefelsäure drei Stunden im Rohr auf 200° erhitzt werden und war dann noch unverändert nachweisbar; schmelzendes Kali zerstörte ihn. Bei 330° war die Base noch nicht geschmolzen.

Beim Sublimiren erhält man die Base in bronzeglänzenden Nadeln, ebenso bei der Krystallisation aus Benzoësäureäthylester, während man bei der Krystallisation aus Nitrobenzol oder Benzol grünglänzende Nadeln erhält. Die folgenden Löslichkeitsangaben gelten für den Siedepunkt des Lösungsmittels und sind nur annähernd richtig. 1 Theil löst sich in 25 Theilen Nitrobenzol, in 30 Theilen Benzoësäureäthylester, in 200 Theilen Chloroform und in 600 Theilen Benzol. Die Lösungen zeigen eine violettstichig rothe Farbe; die mit Ligroïn versetzte Benzollösung zeigt schöne, ziegelrothe Fluorescenz. Eisessig löst leicht mit violettblauer Farbe und rother Fluorescenz. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist blau ohne Fluorescenz, sie wird beim Verdünnen mit Wasser violettblau mit rother Fluorescenz. Diese violettblaue Farbe mit rother Fluorescenz zeigen auch die anderen mineralsauren Salze, die Fluorescenz wird durch Alkoholzusatz deutlicher. Die Lösungsfarbe der Salze ist sehr ähnlich der Lösungsfarbe der ursprünglichen Azoniumsalze, doch unterscheiden sich die Salze von diesen dadurch, dass sie schon theilweise durch Wasser, sofort und vollständig aber durch Natriumcarbonat zersetzt werden.

Analysirt wurde das Chlorhydrat, welches in Eisessiglösung mit verdünnter Salzsäure dargestellt wurde. Grünglänzende Nadeln mit 2 Molekülen Krystallwasser, welche im Vacuumexsiccator fortgingen.

0.148 g Sbst. (lufttrocken): 0.0124 g H₂O.

C₂₅H₁₈ON₃Cl.2H₂O. Ber. H₂O 8.04. Gef. H₂O 8.37.

0.1356 g Sbst. (getrocknet): 0.047 g AgCl.

C₂₅H₁₈ON₃Cl. Ber. Cl 8.61. Gef. Cl 8.57.

Das Platindoppelsalz wurde auf ähnliche Weise dargestellt, es bildete blaue, in Wasser unlösliche Flocken.

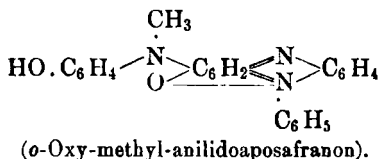
0.1264 g Sbst. (bei 110—115° getrocknet): 0.0208 g Pt.

(C₂₅H₁₈ON₃Cl)₂PtCl₄. Ber. Pt 16.79. Gef. Pt 16.45.

Spaltungsproducte.

Das bei der Zersetzung der Azoniumsalze erhaltene, rothe, alkalische Filtrat gab in sehr kleinen Mengen Methyl-*o*-aminophenol, Oxyaposafranon¹⁾ und braune, grünlich schimmernde Nadeln (aus Benzol-Alkohol), welche bei 240° schmolzen. Diese Substanz löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe, welche beim Verdünnen mit Wasser roth wird. (Analogie mit Anilidoaposafranon²⁾.) Diese rothe Lösung geht aber sehr bald in eine violettblaue über, welche jetzt wieder das Verhalten des ursprünglichen Azoniumsalzes zeigt; sie bleibt, mit Natriumcarbonat übersättigt, blau und giebt mit Natronlauge *N*-Methyltriphenazinnoxazincarbazol. Diese Umwandlung kann auch mit anderen Säuren, sogar mit Essigsäure, bewirkt werden.

Diese Substanz ist vermutlich:



Durch weitere Untersuchung dieses Stoffes kann vielleicht die Formel I bewiesen werden.

Hrn. Prof. Dr. Otto Fischer in Erlangen spreche ich für seinen gütigst gewährten Rath meinen besten Dank aus.

Regensburg, den 25. Juni 1901. Privatlaboratorium.

347. L. Tschugaeff: Ueberführung von Thujylamin in Thujen.

(Eingegangen am 5. Juli 1901.)

Vor Kurzem habe ich über einen neuen Kohlenwasserstoff der Terpenreihe, das bicyclische Thujen berichtet, welcher offenbar dem Thujon entspricht und aus demselben mit Hülfe meiner Xanthogensäuremethode dargestellt worden ist³⁾.

Mit der weiteren Untersuchung dieses interessanten Körpers beschäftigt, habe ich mich vor Allem bemüht, denselben auf einem anderen Wege aus Thujon darzustellen. Einerseits war mir dieses von Interesse, indem ich in solcher Weise die genetischen Verhältnisse in der Thujonreihe näher festzustellen hoffte; andererseits wäre dadurch eine zweckmässige Bildungsweise der Terpene, sowie auch anderer ungesättigter Kohlenwasserstoffe gegeben.

¹⁾ O. Fischer und E. Hepp, Ann. d. Chem. 262, 252 [1891].

²⁾ O. Fischer und E. Hepp, diese Berichte 28, 2287 [1895].

³⁾ Diese Berichte 33, 3118 [1900].