

Da das Hydroconchinin dem Conchinin in manchen Krystallisationen hartnäckig folgt, wie wir soeben gesehen haben, so war es von Interesse, ältere Präparate, welche früher für rein angesprochen wurden, auf fragliche Hydrobase zu prüfen. Von solchen stand mir 1) eine Probe von dem »Quinidine« zu Gebote, über welches 1853 Pasteur berichtete und 2) ein später von Delondre dargestelltes »Quinidine«. Beide Proben in geeigneter Weise mit Kaliumpermanganat geprüft ergaben Hydroconchinin und zwar erstere rund 3 pCt., letztere 10 pCt.

Weiter habe ich mich bemüht, das Hydroconchinin in den Remijiarinden aufzusuchen, aus welchen neuerdings das Chinin und sein steter Begleiter in denselben, das Conchinin, hauptsächlich dargestellt wird. Bei Vermeidung von allem, was möglicherweise die Umwandlung des Conchinins in sein Hydrür verursachen möchte, gelang es mir, allerdings nicht ohne Anwendung von Kaliumpermanganat, aus den genannten Rinden wirklich Hydroconchinin zu gewinnen; allein die Menge desselben war relativ so gering, dass ich im Hinblick auf den Hydroconchingehalt des fertigen Sulfats glaube zu der Annahme berechtigt zu sein, dass ein grosser Theil, wenn nicht die ganze Menge des Hydroconchinins erst bei der Gewinnung des Conchinins aus den betreffenden Rinden resp. während seiner Fabrikation entsteht. Das Gleiche scheint bei den andern Hydrobasen, dem Hydrochinin, Hydrocinchonidin und Hydrocinchonin stattzufinden.

544. August Bernthsen: Ueber die aus dem Benzenylisodiphenylamidin durch Ammoniakabspaltung entstehende Base $C_{19}H_{13}N$ und deren Gewinnung aus Benzoyldiphenylamin.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium von A. Bernthsen, Heidelberg.]

(Eingegangen am 16. December.)

Wenn man Benzonitril mit salzsaurem Diphenylamin längere Zeit auf 180—190° erhitzt, so resultirt bekanntlich¹⁾ das salzsaure Salz

des Benzenylisodiphenylamidins, $C_6H_5 \cdots C \begin{matrix} \nearrow NH \\ \searrow N(C_6H_5)_2 \end{matrix}$

(Benzimidiphenylamid), welches mit dem schon von Hofmann²⁾

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 192, 1 ff.

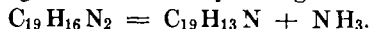
²⁾ Zeitschr. f. Chemie 1866, 161.

beschriebenen Benzenyldiphenylamidin, $\cdot C_6H_5 \cdots C \begin{matrix} \nearrow N C_6H_5 \\ \searrow N H C_6H_5 \end{matrix}$

(Benzophenylimidphenylamid) isomer ist.¹⁾

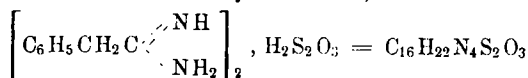
Hält man indess beim Erhitzen des obigen Gemisches eine höhere Temperatur ein (230—250°), so resultirt eine von obigem Amidin völlig verschiedene Base, welcher die Formel $C_{19}H_{13}N$ als wahrscheinlichste zuerkannt wurde. Dieselbe schmilzt bei 182—183°, ist in Benzol leicht, in Alkohol weniger löslich; aus Benzol krystallisirt sie entweder in (ein Molekül) Krystallbenzol enthaltenden centimeterlangen, dicken, schwachgelblichen Prismen, welche sehr schnell verwittern oder in mehr tafelförmigen kein Benzol enthaltenden luftbeständigen Formen. Ihr schwer lösliches salzsaures Salz bildet rothgelbe, nadelförmige, lange Prismen; es zeigt in wässriger Lösung, auch in sehr verdünnter, starke grüne Fluorescenz und wird wie das Nitrat durch reines Wasser dissociirt.

Die zur Aufklärung der Entstehungsweise dieser Base angestellten Versuche ergaben, dass sie auch aus reinem salzsaurem Benzenylisodiphenylamidin durch Erhitzen auf 240—250° neben Salmiak entsteht (während der grössere Theil des Amidosalzes rückwärts in seine Componenten zerfällt), so dass man sie als durch Ammoniakabspaltung aus der Benzenylbase gebildet betrachten darf:

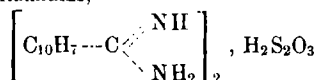


Die geringen Ausbeuten an dieser Base $C_{19}H_{13}N$ gestatteten damals keine ausführlichere Untersuchung.

¹⁾ Bei dieser Gelegenheit möge eine Beobachtung von Heinecke (Inaug.-Dissert., Berlin 1880) besprochen werden, welche sich auf Grund meiner früheren Untersuchungen über Amidine und Thiamide mit Leichtigkeit erklären lässt. Bekanntlich setzen sich Phenylacetothiamid, $C_6H_5CH_2CSNH_2$ und Schwefelammonium beim Stehen an der Luft in der Weise um, dass S gegen NH ausgetauscht und, unter gleichzeitiger Oxydation des so gebildeten H_2S , das thioschwefelsaure Salz des Phenylacetamidins,



gebildet wird. Hr. H. hat nun bei ganz analoger Behandlung des β -Cyan-naphthalins eine schön krystallisirende Substanz $C_{22}H_{22}N_4S_2O_3$ erhalten, welche mit Salzsäure Schwefel abscheidet und das HCl-Salz einer Base giebt, die beim Behandeln mit Alkali das Amid der Naphtoësäure liefert. Die beobachteten Erscheinungen sind die normalen nach allen Analogien zu erwartenden Amidinreaktionen, und es erscheint mir daher kaum zweifelhaft, dass Hr. H. das Thiosulfat des Naphtamidins,



unter Händen gehabt hat.

Eine derartige Ammoniakabspaltung aus $C_6H_5 \cdots C \begin{array}{l} \nearrow NH \\ \searrow N(C_6H_5)_2 \end{array}$

erscheint nun deswegen besonders interessant, weil zwei zur Ammoniakbildung erforderliche Wasserstoffatome den Benzolresten entnommen werden müssen und demgemäss eine complicirtere Bindung zwischen den entsprechenden Phenylresten, dem Stickstoff- und dem von der Benzoësäure herrührenden einzelnen Kohlenstoffatom eintreten muss.

Eine bessere Darstellungsmethode schien sich durch die Betrachtung darzubieten, dass, wenn $C_{19}H_{13}N$ aus $C_6H_5 \cdots C \begin{array}{l} \nearrow NH \\ \searrow N(C_6H_5)_2 \end{array}$ durch Abspaltung von NH und H_2 sich bildete, es vielleicht auch aus $C_6H_5 \cdots C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow N(C_6H_5)_2 \end{array}$ durch Eliminirung von O und H_2 würde entstehen können.

Demgemäss wurde Benzoyldiphenylamin,



mit dem gleichen Gewicht gepulverten Chlorzinks erst einige Stunden auf $210-230^\circ$, dann 10 Stunden lang auf $260-280^\circ$ erhitzt. Die grün gefärbte Schmelze enthielt alsdann in reichlicher Menge die gewünschte Base. Dieselbe lässt sich daraus relativ in reinem Zustand gewinnen und zeigt die grösste Uebereinstimmung mit dem aus Benzenylisodiphenylamidin früher erhaltenen Körper. Aus Benzol schiessen beim Verdunsten dicke verwitternde anscheinend rechtwinklige Prismen mit schiefer Endfläche, beim Erkalten concentrirterer Lösungen hingegen mehr tafelförmige monokline, gelbe Krystalle mit meist sechseckiger Basis an, welche kein Krystallbenzol enthalten — genau die Verhältnisse, welche die Base aus Benzenylisodiphenylamidin zeigt. Nur der Schmelzpunkt wurde vorläufig bei $179-180^\circ$ statt wie früher $182-183^\circ$ gefunden. Die Verbrennung bestätigte die Formel $C_{19}H_{13}N$:

	Gefunden	Berechnet
C	89.52	89.41 pCt.
H	5.28	5.10 »

Das salzsaure Salz krystallisirt aus salzsaurer Lösung in prachtvollen, goldgelben, dünnen Prismen, welche in der Kälte schwer löslich sind und mit reinem Wasser übergossen undurchsichtig werden, indem sich Salzsäure abspaltet. Die Analyse ergab die Formel $C_{19}H_{13}N, HCl$:

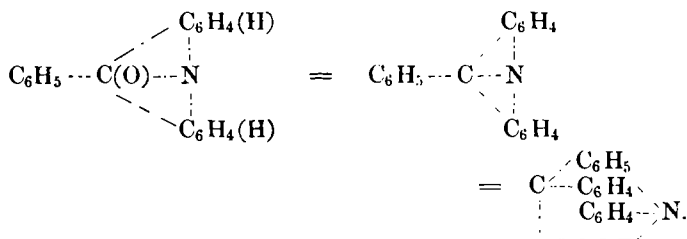
	Gefunden	Berechnet
HCl	12.42	12.52 pCt.

Das in Wasser kaum lösliche citronengelbe Platinsalz zeigt die normale Zusammensetzung.

	Gefunden	Berechnet
Pt	20.86	21.18 pCt. (Pt = 194.5).

Es sollen grössere Mengen dieser Base auf obigem Wege zum Zweck eingehender Untersuchung dargestellt werden. Auf ihre grosse Beständigkeit ist bereits hingewiesen worden. Indess tritt doch beim längeren Kochen mit Chromsäure und Eisessig Oxydation ein, welche zu einem gelben stickstoffhaltigen aus heissem Wasser, in welchem er schwer löslich ist, in breiten Nadeln oder Blättern krystallisirenden Körper führt. Durch Kochen der salzsauren Lösung mit Zinkstaub scheint eine Reduktion stattzufinden, da die gelbe stark fluorescirende Lösung dabei farblos wird. Mehrstündiges Erhitzen mit ziemlich concentrirter Schwefelsäure (3 Volumen Schwefelsäure, 1 Volumen Wasser) verändert das Sulfat der Base nicht.

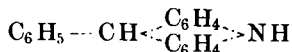
Zur Beurtheilung der Constitution der Base, $C_{19}H_{13}N$, (die natürlich, weil ihre Dampfdichte noch nicht bestimmt worden ist, auch z. B. die doppelte Molekularformel haben kann) liegen also noch keine genügenden Anhaltspunkte vor. Immerhin drängt sich schon jetzt die Vermuthung auf, dass dieselbe zu dem Triphenylmethan in näherer Beziehung steht. Es spricht dafür z. B. ihre Neigung, mit Benzol sich zu vereinigen, welche man bekanntlich auch beim Triphenylmethan und verschiedenen seiner Derivate beobachtet hat, ferner ihre Bildungsweise, welche man sich etwa nach folgendem Schema verlaufend denken könnte:



Hiernach würde die Substanz als ein Nitrilotriphenylmethan aufzufassen sein. Indessen darf die Möglichkeit anderen Verlaufs, z. B. die einer molekularen Umlagerung, wie sie bei den alkylirten Anilinen bekannt und auch bei der Bildung des neuerdings¹⁾ beschriebenen Flavanilins anzunehmen ist, nicht ausser Betracht gelassen werden. So könnten z. B. drei Phenylreste einerseits an N, andererseits an CH gebunden werden. Die experimentelle Untersuchung wird hoffentlich zur Beurtheilung der Frage das erforderliche Material liefern. Z. B.

¹⁾ Diese Berichte XV, 1500.

dürfte von einem Nitrilotriphenylmethan obiger Formel zu erwarten sein, dass es durch Reduktionsmittel in eine Leukobase



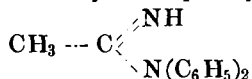
übergehen könne. Es ist bereits versucht worden, eine solche aus salzsaurem Benzaldehyd, salzsaurem Diphenylamin und Chlorzink bei 110 bis 120° zu erhalten, indess resultirte eine nicht basische, grün gefärbte, in Benzol leicht, in Alkohol wenig lösliche Verbindung, die noch nicht krystallisirt erhalten worden ist. Ihre Analysen deuten auf ein Condensationsprodukt aus 1 Mol. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} + 2$ Mol. $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH} - \text{H}_2\text{O} = \text{C}_{31}\text{H}_{26}\text{N}_2$

	Gefunden		Berechnet
C	87.78	87.50	87.5 pCt.
H	6.04	6.12	6.1 »

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} + (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH} - \text{H}_2\text{O} = \text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}$: C = 88.8, H = 5.8 pCt.). Man darf auch hoffen, eine Leukobase obiger Formel zu erhalten durch Erhitzen von Diamidotriphenylmethan mit seinem salzsauren Salz, nach einer Reaktion, welche der Darstellung des Diphenylamins aus Anilin nachgebildet sein würde.

Die Bildung der Base $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}$ — welche voraussichtlich direkt aus Benzoesäure und Diphenylamin erfolgen wird — aus Benzoyldiphenylamin steht in interessanter Beziehung zu anderen neuerdings mitgetheilten Versuchen über die Wasserentziehung aus substituirten Amiden. Sie ist indessen von denselben wesentlich verschieden durch die Verwendung eines völlig substituirten Amids $\text{R} \cdots \text{CO} \cdot \text{NR}_2$, welches nur Benzolreste, keine Wasserstoffatome fetter Gruppen enthält. Aus diesem Grunde ist z. B. die Bildung eines Chinolinkerns, wie sie bei der Entstehung des Flavanylins anscheinend stattfindet, hier nicht anzunehmen. Auch die Entstehung der Wallach'schen Basen aus Säureamiden und Phosphorpentachlorid ist von jener der Base $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}$ wesentlich verschieden, da nach den Versuchen des Genannten¹⁾ die Entstehung von basischen Körpern durch den Eintritt von Phenylgruppen in das Benzamid verhindert wird. Bei der Behandlung von Benzoyldiphenylamin mit Phosphorpentachlorid ist z. B. die Base $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}$ nicht beobachtet worden.²⁾ Indess ist es nicht unmöglich, dass sie dabei unter den geeigneten Bedingungen dennoch entsteht.

In ganz analoger Weise, wie Benzenylisodiphenylamidin unter Ammoniakabspaltung $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}$ liefert, entsteht nach meinen früheren Versuchen³⁾ aus dem Aethenylisodiphenylamidin,



¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 184, 1.

²⁾ Diese Berichte XIV, 2613; vgl. Ad. Claus, daselbst 2365.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 192, 29.

eine Base $C_{14}H_{11}N$, deren Platinsalz damals analysirt worden ist. Die Untersuchung dieser Base¹⁾ wird sowohl für sich als mit Beziehung auf die Base $C_{19}H_{13}N$ von hohem Interesse sein und ist bereits begonnen worden.

Die mitgetheilten Versuche sind von Hrn. Dr. Fritz Bender mit hervorragendem Geschick ausgeführt worden.

545. A. Bernthsen: Zur Kenntniss des flüssigen Dinitrotoluols und des daraus sich ableitenden Nitrotoluidins.

[Mittheilung aus dem Laboratorium von A. Bernthsen, Heidelberg.]

(Eingegangen am 16. December.)

Das flüssige Dinitrotoluol ist bereits von Cunerth²⁾ untersucht worden. Bei der partiellen Reduktion desselben durch Schwefelammonium erhielt er zwei verschiedene Nitrotoluidine. Das eine derselben war das auch aus dem festen Dinitrotoluol (Schmelzpunkt 70.5°) durch Reduktion entstehende, bei 77.5° schmelzende Nitrotoluidin, welchem letzterer Bildungsweise gemäss und wegen seiner Ueberführbarkeit in *o*-Nitrotoluol die Constitution $CH_3 : NO_2 : NH_2 = 1 : 2 : 4$ zukommt. Das andere Nitrotoluidin war vorher unbekannt; da offenbar sein Isomeres von im flüssigen Dinitrotoluol aufgelöst enthaltenem festen Dinitrotoluol her stammt, so leitet es sich ab von dem neben letzterem das flüssige Gemisch bildenden Dinitrotoluol, welches in reinem Zustand noch nicht bekannt ist. Obgleich man nicht wissen kann, ob es in reinem Zustand auch noch flüssig ist, sei es der Kürze halber weiterhin als »flüssiges« bezeichnet.

Cunerth hat das neue Nitrotoluidin beschrieben als eine bei 94.5° schmelzende, aus viel Wasser in langen, gelben Nadeln krystallisirende Substanz, die in Alkohol und in Aether sehr leicht löslich ist. Er hat es von seinem Isomeren getrennt durch Ueberführung des Basengemisches in die Benzoylverbindungen. Letztere sollen sich leicht durch Behandeln mit Alkohol trennen lassen, in welchem jene der bei 77.5° schmelzenden Base sehr schwer, die isomere hingegen leicht löslich sei; für erstere wird der Schmelzpunkt zu 168° , für letztere zu 145 — 146° angegeben. Da das bei 94.5° schmelzende

¹⁾ vgl. diese Berichte XV, 1505. Es scheint nicht dieselbe Base zu sein, welche nach Wallach (diese Berichte XIV, 2613) aus Diphenylacetamid und Phosphorpentachlorid entsteht, da letztere ein anders zusammengesetztes Platinsalz bildet. Die empirische Formel beider Substanzen ist dieselbe ($C_{14}H_{11}N$).

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 172, 223.