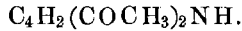
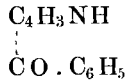


hält; aber immer noch ein durch Silber vertretbares Wasserstoffatom enthält. Dieser Körper hat nach unserer Meinung die Formel:



In vollständig dem Essigsäureanhydrid analoger Weise reagirt auch das Benzoësäureanhydrid auf das Pyrrol. Erwärmt man ein Gemisch von Pyrrol, Benzoësäureanhydrid und benzoësaurem Natrium auf 200—240°, so erhält man zwei Verbindungen, von denen die eine flüssig ist mit einem Geruch, der an Bittermandelöl erinnert, die andere hingegen in bei 77—78° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Die letztere giebt eine Silberverbindung und ihre Zusammensetzung entspricht der Formel:



Diese nicht durch Kali zersetzbaren Verbindungen des Pyrrols mit Säureanhydriden geben ferner mit den Aldehyden Condensationsprodukte, auf die wir später zurückkommen werden.

Um das Studium dieser Klasse von Verbindungen zu vervollständigen, werden wir auch andere organische Säureanhydride auf das Pyrrol einwirken lassen.

Rom, Istituto Chimico, den 21. Februar 1884.

114. R. Anschütz: Beiträge zur Kenntniss des Chrysanilins.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 26. Februar.)

Die in Heft No. 2 dieser Berichte enthaltene Abhandlung: Ueber Chrysanilin von O. Fischer und G. Körner veranlasst mich, einige Erfahrungen über diesen Farbstoff, so wenig abgerundet sie auch sein mögen, mitzuthemen. Schon vor längerer Zeit habe ich in Gemeinschaft mit Herrn Dr. Oscar Müller folgende Betrachtungen an dem Chrysanilin gemacht:

Diacetylchrysanilin: $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2$. Da wir einerseits das aus dem Phosphin des Handels abgeschiedene Chrysanilin nicht direkt zum Krystallisiren brachten, andererseits die Frage zu entscheiden wünschten, wie viele Amidogruppen im Chrysanilin vorhanden sind, so versuchten wir zunächst ein Acetylderivat des Chrysanilins zu bereiten. Man erhitzt einen Theil rohes Chrysanilin mit zwei und ein halb Theilen Essigsäureanhydrid in geschlossenen Röhren auf 140 bis 160°, während 8 bis 12 Stunden. Alsdann ist der grösste Theil des Chrysanilins in ein Acetylderivat übergegangen, welches noch basische

Eigenschaften besitzt. Das Reaktionsprodukt wird in Wasser gegossen, die in der Wärme harzig werdende Masse wird mit Wasser mehrmals ausgekocht und heiss filtrirt. Aus dem Filtrat fällt auf Zusatz von Salzsäure das salzsaure Salz der Acetylverbindung aus. Versetzt man die Lösung dieses Salzes mit Natronlauge, so scheidet sich die in Wasser fast unlösliche freie Acetylverbindung ab, die sich in Alkohol mit blauer Fluorescenz auflöst und bei vorsichtigem Fällen der alkoholischen Lösung mit Wasser in mikroskopischen Nadelchen erhalten wird. Die Analysen stimmen am besten auf ein Diacetylchrysanilin, folglich sind im Chrysanilin wahrscheinlich zwei Amidgruppen vorhanden.

1) 0.1635 g exsiccatorrockene Substanz lieferten mit Kupferoxyd verbrannt: 0.4441 g CO_2 und 0.0810 g H_2O .

2) 0.2084 g bei 100° getrocknete Substanz lieferten nach Kopper verbrannt: 0.5674 g CO_2 und 0.0943 g H_2O .

3) 0.2107 g bei 100° im Luftstrom getrockneter Substanz lieferten 21.6 ccm Stickstoff; $b - w = 733.5$ mm, $t = 20.5^\circ$.

4) 0.2577 g bei 100° getrockneter Substanz lieferten 26.8 ccm Stickstoff; $b - w = 747.6$ mm, $t = 20^\circ$.

5) 0.2763 g im Vacuum getrockneter Substanz lieferten 28.1 ccm Stickstoff; $b - w = 727.5$ mm, $t = 26.7^\circ$.

6) 0.2272 g im Vacuum getrockneter Substanz lieferten 23.75 ccm Stickstoff; $b - w = 725$ mm, $t = 27^\circ$.

Berechnet für		Gefunden							
$\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2$	$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}$	1.	2.	3.	4.	5.	6.		
C	74.8	77.3	74.08	74.25	—	—	—	—	pCt.
H	5.23	4.91	5.50	5.03	—	—	—	—	»
N	11.3	12.88	—	—	11.5	11.97	11.14	11.37	»

Salzsaures Diacetylchrysanilin: $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2 \cdot \text{HCl}$. Versetzt man die essigsaure Lösung der Base mit Salzsäure, so scheidet sich das salzsaure Diacetylchrysanilin in gelben Flocken ab, die sich unter dem Mikroskop als ein Magma von langen gelben Nadeln darstellen. Das Salz ist in heissem Wasser leicht löslich, weit leichter löslich als in verdünnter Salzsäure, die es beim Erhitzen leicht verseift. Es färbt Seide und Wolle hellgelb.

1) 0.2041 g Substanz, bei 150° getrocknet, lieferten mit Kupferoxyd verbrannt 0.5205 g CO_2 und 0.0940 g H_2O .

2) 0.3715 g Substanz, bei 110° getrocknet, lieferten mit chromsaurem Blei verbrannt 0.9582 g CO_2 und 0.1712 g H_2O .

3) 0.3116 g Substanz, bei 100° getrocknet, lieferten mit chromsaurem Blei verbrannt, 0.7891 g CO_2 und 0.1530 g H_2O .

4) 0.1905 g bei 120° getrockneter Substanz lieferten 17.25 ccm Stickstoff; $b - w = 730$ mm, $t = 23^\circ$.

- 5) 0.4043 g Substanz, getrocknet bei 150°, lieferten 0.1172 AgCl.
 6) 0.2600 g Substanz, getrocknet bei 120°, lieferten 0.0783 AgCl.
 7) 0.2389 g Substanz, getrocknet bei 120°, lieferten 0.0748 AgCl.
 8) 0.1616 g Substanz, getrocknet bei 130°, lieferten 0.0546 AgCl.
 9) 0.2847 g Substanz, getrocknet bei 100°, lieferten 0.0866 AgCl.
 10) 0.2190 g Substanz, getrocknet im Vacuum, lieferten 0.0687 AgCl.

	Berechnet	Gefunden									
für $C_{23}H_{20}N_3O_2Cl$	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	
C	68.07	69.55	70.34	69.07	—	—	—	—	—	—	
H	4.93	5.12	5.12	5.45	—	—	—	—	—	—	
N	10.36	—	—	—	10.07	—	—	—	—	—	
Cl	8.74	—	—	—	—	7.17	7.44	7.74	8.35	7.52 7.75	

Salpetersaures Diacetylchrysanilin: $C_{19}H_{13}N_3(C_2H_3O)_2 \cdot NO_3H$. Versetzt man die wässrige Lösung des salzsauren Diacetylchrysanilins mit Silbernitrat, so fällt neben Chlorsilber ein schwer lösliches salpetersaures Salz aus, welches sich durch Auskochen mit heissem Wasser dem Chlorsilber entziehen lässt und beim Erkalten auskrystallisirt.

0.1897 g Substanz lieferten nach Kupfer mit einer Vorlage von Bleisuperoxyd verbrannt: 0.4445 g CO_2 und 0.0858 g H_2O .

Berechnet für $C_{23}H_{20}N_4O_5$	Gefunden
C	63.89
H	4.63
	63.91 pCt.
	5.03 »

Chrysanilin: $C_{19}H_{15}N_3$. Krystallisirt erhielten wir das Chrysanilin aus der Acetylverbindung. Man kocht einen Theil der reinen Acetylverbindung mit drei Theilen Salzsäure (1.12 sp. Gew.) und sechs Theilen Wasser während acht Stunden, wobei die anfangs orangegelbe Farbe der Lösung allmählich in eine rein dunkelrothe übergeht. Der Verdampfungsrückstand wird mit Wasser aufgenommen, mit Salpetersäure niederschlagen und die heisse Lösung des salpetersauren Salzes mit Natronlauge gefällt. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man das Chrysanilin in prismatischen Nadeln, die unter dem Mikroskop ein durchaus einheitliches Aussehen zeigen.

0.2385 g Substanz lieferten 30.1 ccm Stickstoff; $b - w = 735.6$ mm, $t = 20^\circ$.

Berechnet für $C_{19}H_{15}N_3$	Gefunden
N	14.70
	14.29 pCt.

Zu den analytischen Resultaten wollen wir nur bemerken, dass sich Chrysanilin schwierig vollständig verbrennt; daher die meist etwas zu niedrigen Werthe für den Kohlenstoff. Nur die salzsaure Acetylverbindung ergab zu hohe Zahlen, wahrscheinlich weil dieselbe sich beim Trocknen partiell zersetzt, worauf auch der durchgängig zu

niedrig gefundene Chlorgehalt deutet. Die entscheidende Analyse und Synthese des Chrysanilins von O. Fischer und G. Körner haben die Formel: $C_{19}H_{15}N_3$ für das Chrysanilin sehr wahrscheinlich gemacht, wir haben dieselbe daher unseren Berechnungen zu Grunde gelegt, mit Ausschluss der früheren Formel für das Chrysanilin.

Ich übergehe die bei der Einwirkung von Wasser und Salzsäure auf Chrysanilin im geschlossenen Rohr bei hoher Temperatur gemachten Erfahrungen, die nichts Neues mehr bieten. Die Diazotirung versuchten wir gleichfalls, ohne dass es uns gelang, aus der erhaltenen Diazoverbindung das Phenylacridin zu gewinnen.

Es war uns merkwürdig vorgekommen, dass in der Acetylverbindung des Chrysanilins die Grundeigenschaften dieser Base kaum geändert waren. Nicht nur besitzt die Acetylverbindung stark basische Eigenschaften und vermag mit Leichtigkeit Salze zu bilden, sondern die Salze haben auch ähnliche Eigenschaften wie die Chrysanilinsalze. Das salpetersaure Salz der Acetylverbindung ist gleichfalls schwer löslich in Wasser, das salzsaure Salz der Acetylverbindung besitzt noch die Fähigkeit zu färben. Die stark basischen Eigenschaften der Acetylverbindung brachten uns auf den Gedanken, dass im Chrysanilin das dritte Stickstoffatom in ähnlicher Bindung wie im Pyridin oder Chinolin vorhanden sei. Wir versuchten deshalb die direkte Oxydation des Chrysanilins, und diese hat in der That Resultate gegeben, die uns bei weiterer Verfolgung wohl auch zu einer Aufklärung der Constitution des Chrysanilins geführt haben würde. Der erste Versuch in dieser Richtung, das Chrysanilin mit Kaliumpermanganat zu oxydiren, misslang, wir erhielten nur Oxalsäure: Besseren Erfolg hatten wir mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure. Man löst einen Theil Chrysanilin, in neun Theilen Schwefelsäure verdünnt, mit vierzehn Theilen Wasser und fügt allmählich sechs Theile Kaliumdichromat zu. Unter Erhitzen und lebhaftem Aufschäumen vollzieht sich die Oxydation, die schliesslich durch kurzes Kochen zu Ende geführt wird. Zur Reinigung des hellbraunen nach dem Erkalten abfiltrirten Niederschlages wurde derselbe in Alkali gelöst und die kalte Lösung versiegt mit Kaliumpermanganatlösung versetzt, so lange die rothe Farbe in Grün übergeht. Alsdann wurde unter Zusatz von etwas Alkohol zur Zerstörung des Oxydationsmittels gekocht, filtrirt und mit Salzsäure gefällt. Der heller gewordene, sehr voluminöse Niederschlag wurde getrocknet und mit der zwanzigfachen Menge Kalk gemischt destillirt. Es gingen unter geringer Braunfärbung basische Körper von ausgesprochenem Acridingeruch über. In der That konnte ich mit Hilfe des in in der folgenden Mittheilung beschriebenen Acridinpikrats mit Leichtigkeit die Anwesenheit von Acridin constatiren. Neben dem Acridin sind aber mindestens noch zwei andere Basen vorhanden,

von denen ich nur die eine in genügender Menge zu isoliren vermochte. Versetzt man die salzsaure Lösung des Destillationsproduktes mit Ammoniak, so scheiden sich die basischen Körper anfangs flüssig ab, allein nach einigen Tagen erfüllt sich die Flüssigkeit mit feinen weissen Krystallblättchen, während braune Massen sich am Boden des Gefässes absetzen. Die Krystallblättchen wurden zur Reinigung sublimirt. Man erhält den bei der Sublimation ebenfalls Blättchen bildenden Körper auf diese Weise ziemlich rein; er besitzt basische Eigenschaften, ist schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und schmilzt bei 148—150°. Mit Pikrinsäure bildet diese Base ein weit leichter als das Acridin pikrat in Alkohol lösliches Pikrat, das in orangerothen Nadeln krystallisirt. Die Menge der Base war zu gering, um weitere Versuche mit derselben anzustellen. Die Natur der ausser dem bei 148—150° schmelzenden Körper noch neben dem Acridin vorhandenen Basen festzustellen, die mit Pikrinsäure in Alkohol leicht lösliche braunrothe Verbindungen bilden, gelang mir bis jetzt nicht mit Sicherheit. Da es mir wahrscheinlich schien, dass unter den bei der Destillation des sauren Oxydationsproduktes des Chrysanilins mit Kalk auftretenden Basen ein Amidoacridin vorkommen könnte, so habe ich die Untersuchung der Amidoacridine aufgenommen.

Das aus dem Nitroacridin vom Schmelzpunkt 215° mit Zinn und Salzsäure erhaltene Reduktionsprodukt schmilzt bei 209°, es ist in kochendem Wasser löslich und scheidet sich beim Erkalten in feinen prismatischen Nadeln ab. In Alkohol und Aether löst es sich mit grüner Fluorescenz. Das Chlorhydrat dieses Amidoacridins ist sehr leicht löslich in Wasser; das Nitrat krystallisirt in sternförmig gruppirten Nadeln; das Pikrat bildet eine scharlachrothe Verbindung, die sich in kaltem Alkohol unschwer löst und aus heisser, concentrirter alkoholischer Lösung beim Erkalten in granatrothen, durchscheinenden, mikroskopischen Prismen krystallisirt. Unter dem Mikroskop zeigt diese Verbindung grosse Aehnlichkeit mit Krystallen, die sich neben gelben Nadeln beim Umkrystallisiren der oben erwähnten, dem äusseren Ansehen nach braunrothen Pikrinsäureverbindungen bildeten.

Mit der weiteren Untersuchung der Amidoacridine bin ich noch beschäftigt.