

Es liess sich erwarten, dass aus ihm direkt Thiophen erhalten werden könne. Erhitzt man ein Gemenge von Erythrit und Phosphor-pentasulfid im Proberöhrchen, so tritt heftige Reaktion ein. Die entweichenden Dämpfe lassen sich kondensiren und im Destillat kann durch die bekannten Farbenreaktionen das Thiophen mit Leichtigkeit nachgewiesen werden.

Um die stürmische Reaktion zu mässigen, setzten wir der Mischung Sand zu.

Ein Gemenge von 1 Gewichtstheil Erythrit, 1 Gewichtstheil Phosphor-pentasulfid und 10 Gewichtstheilen Sand wurde aus kleinen Retorten destillirt. Das Destillat, etwa 12 pCt. vom Gewichte des angewandten Erythrits, wurde fraktionirt und das zwischen 70° und 95° Uebergehende für sich aufgefangen. Der in beträchtlicher Menge bleibende Rückstand zeigte noch deutliche Indopheninreaktion.

Zur weiteren Reinigung behandelten wir das Destillat mit Natrium, welches nur wenig darauf einwirkte. Von diesem abdestillirt stellte es eine farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit von schwachem, nicht unangenehmem Geruch dar, welche die für das Thiophen charakteristischen Farbenreaktionen zeigte. Ihre Menge war nur gering, sie betrug etwa den dritten Theil des ursprünglichen Destillats. Eine Schwefelbestimmung ergab, dass noch keineswegs reines Thiophen vorlag,

gefunden: 29.68 pCt. S,

woraus sich ein Gehalt von 77.90 pCt. an Thiophen berechnet.

Die Kostspieligkeit des Materials hindert uns, grössere Mengen desselben zu verarbeiten und das Thiophen in reinem Zustande zu isoliren.

189. Wilhelm Hess und August Bernthsen: Ueber Amido- und Oxyderivate des Phenylacridins.

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

(Eingegangen am 12. März.)

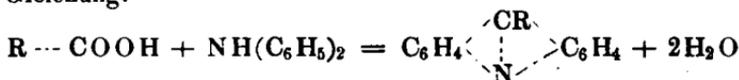
Wie die früher beschriebenen, zum Theil in Gemeinschaft mit F. Bender und J. Traube ausgeführten Untersuchungen des einen von uns¹⁾ ergeben haben, ist es eine allgemeine Eigenschaft organischer Säuren, mit Diphenylamin unter dem Einflusse condensirender Mittel, wie Chlorzink, zu eigenthümlichen Basen zusammenzutreten. Diese

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 224, 1—56; siehe auch diese Berichte XV, 3011; XVI, 767, 1802 u. 1971; XVII, 1509.

sind als »Acridine« bezeichnet worden, weil sich das niederste

Homologe $C_{13}H_9N$, gleich C_6H_4  C_6H_4 , aus Ameisensäure und

Diphenylamin entstehend, als identisch mit dem schon länger bekannten Acridin erwiesen hat, welches von Graebe und Caro ¹⁾ aus dem Steinkohlentheer isolirt worden ist. Diese Acridine entstehen nach der Gleichung:



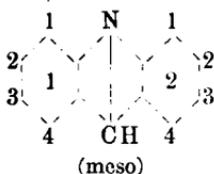
aus je einem Molekül der Componenten unter Austritt zweier Moleküle Wasser.

Es war nun festzustellen, wie weit diese synthetische Methode einer Verallgemeinerung fähig sei, und es ist bereits früher ²⁾ angekündigt worden, dass einerseits Amido- und Oxysubstitutionsprodukte des Diphenylamins, andererseits analog substituirte aromatische Säuren auf ihr Verhalten in der angedeuteten Richtung geprüft werden sollten. So konnte man aus Amidodiphenylamin und Benzoëssäure ein im Acridinkern ³⁾, aus Diphenylamin und Amidobenzoëssäure ein im Phenyl-

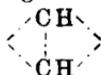
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 158, 265.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 224, 55.

³⁾ Zur genaueren Bezeichnung der verschiedenen möglichen isomeren Acridinderivate



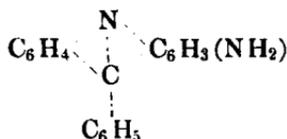
schlage ich vor, die durch Substitution des Wasserstoffs der Mittelgruppe entstehenden Acridine als Mesoverbindungen, die durch Ersetzung der Wasserstoffatome der Benzolkerne (1) und (2) hervorgehenden als B- (resp. nach Bedürfniss als B-B'-) Verbindungen zu bezeichnen. Die Stelle der Substitution in diesen Kernen ist dann wie in den Chinolinderivaten durch Beifügung des Ortes 1, 2, 3, 4, vom Stickstoff aus gezählt, (oder der Präfixe *o*-, *m*-, *p*-, *ana*-) zu kennzeichnen. Es wäre das eine den Baeyer'schen Vorschlägen (diese Berichte XVII, 960) conforme Nomenklatur, welche sich jenen freilich noch weiter nähern würde, wenn man die Ersetzung in der Mittelgruppe durch »Py« bezeichnen wollte. Indessen lässt die letztere die Beziehungen der Acridin- zu den Anthracenderivaten nicht hervortreten, während die oben gewählte Bezeichnung »Mesoverbindungen« auch auf die durch Substituierung in der Mittelgruppe



des Anthracens entstehenden Derivate ohne Weiteres anwendbar wäre.

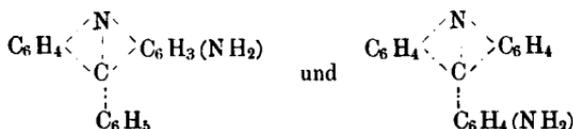
rest amidirtes Phenylacridin, aus Oxydiphenylamin und Benzoësäure ein im Acridinkern hydroxyliertes Phenylacridin erwarten.

Die bezüglichlichen Reaktionen haben sich wenigstens theilweise verwirklichen lassen; ihre Ausführung ist aber auf grössere Schwierigkeiten gestossen, als dies anfänglich erwartet werden konnte. Schon das Phenylamidoacridin aus *p*-Amidodiphenylamin,

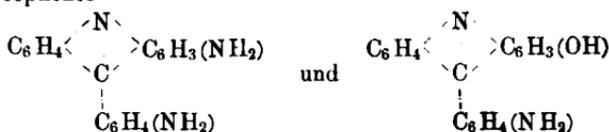


entsteht in nur geringer Ausbeute, und das aus *p*-Amido- (oder *p*-Nitro-) benzoësäure erwartete isomere Acridin

Demnach würden z. B. die isomeren Acridine



als Mesophenyl-B3 amidoacridin und Mesoamidophenylacridin, das Chrysanilin und das Chrysofenol

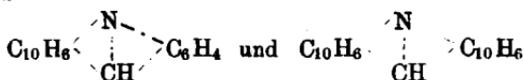


nach den weiter unten folgenden Ausführungen als Mesoamidophenyl-B2-amidoacridin und Mesoamidophenyl-B2-oxyacridin zu bezeichnen sein. Statt »Meso« könnte man natürlich auch kurzweg »Ms« setzen.

Da, wo der Ort der Substitution noch unbekannt, ist dies durch Einklammerung des Wortes (-acridin) zu bezeichnen: ein Dimethyl(acridin) wäre also ein solches von unbekannter Constitution.

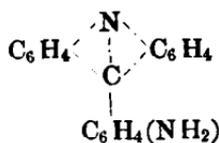
Es muss hervorgehoben werden, dass gemäss obiger Vorschläge die schon beschriebenen Methyl-, Phenyl-, Butylacridine nunmehr als »Mesomethyl-, -phenyl-, -butylacridin«, die Acridylbenzoësäure als »Acridylmesobenzoësäure« zu benennen sind.

Desgleichen sollte man, um sonst unvermeidlichen zukünftigen Verwechslungen vorzubeugen, die zwei von der Theorie vorauszusetzenden Acridine

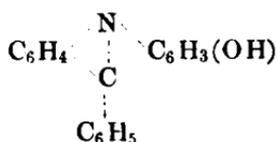


als »Phenaphtacridin« und »Naphtacridin«, somit das von Claus und Richter (diese Berichte XVII, 1590) dargestellte Phenylderivat des ersteren als »Mesophenylphenaphtacridin« statt als »Phenylbenznaphhtacridin« bezeichnen.

Bernthsen

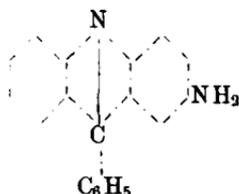


konnte nicht einmal in zur Analyse hinreichender Menge gewonnen werden. Auch aus *p*-Oxydiphenylamin und Benzoësäure wurde das erwartete Oxyphenylacridin



nur in geringer Menge gewonnen, liess sich hingegen relativ leicht aus dem genannten Phenylamidoacridin durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure darstellen.

Mesophenyl-B 3-amidoacridin,



Das *p*-Amidodiphenylamin ist von Nietzki und Witt¹⁾ durch Spaltung des Natriumsalzes seiner Sulfosäure, Phenylamidoazobenzol, oder des Tropäolins mittelst Zinkstaub und Essigsäure dargestellt worden. Wir haben uns des käuflichen Orange IV (phenylamidoazobenzolsulfosaures Natron) bedient, im Uebrigen die Vorschriften der genannten Forscher befolgt und die gewonnene Base zuletzt noch durch Destillation — am besten im Wasserstoffstrome — gereinigt. Sie siedet bei ungefähr 354° und erstarrt in der Vorlage strahligkrystallinisch.

1 Mgt. Amidodiphenylamin wird mit 2 Mgt. Benzoësäure, dem Doppelten der theoretisch nothwendigen Menge und einer Gewichtsmenge Chlorzink, welche so gross war als das Gewicht der beiden anderen Bestandtheile zusammen, zuerst 8 Stunden auf 220—230° und dann noch 2—3 Stunden auf 240—250° erhitzt. Die weitere Behandlung der Schmelze betreffend, haben wir es praktisch gefunden, dieselbe möglichst zu zerkleinern und in einem verschlossenen Kolben mit überschüssigem Ammoniak einige Stunden unter häufigem Umschütteln

¹⁾ Diese Berichte XII, 259: 1402.

stehen zu lassen. Dabei gehen Chlorzink und überschüssige Benzoesäure in Lösung. Der Rückstand wird nach dem Filtriren mehrmals mit ziemlich starker Salzsäure ausgekocht, wodurch die neue Base in Lösung geht und zugleich etwa gebildete Benzoylverbindung derselben verseift wird¹⁾. Es bleibt dabei ziemlich viel Harz ungelöst. Die Lösung ist stark roth gefärbt und giebt bei Zusatz von Ammoniak eine voluminöse, gelbe, flockige Ausscheidung von Mesophenylamidoacridin, welche abfiltrirt oder mit Aether aufgenommen und durch Abdestilliren des letzteren erhalten wird. Unverändertes Amidodiphenylamin wurde dabei nicht mehr beobachtet. Die erhaltene Ausbeute an Phenylamidoacridin ist recht gering, sie betrug z. B. bei Verarbeitung von 80 g Amidodiphenylamin blos 10—12 g.

Das Mesophenylamidoacridin resultirt in amorpher Form. Es löst sich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht auf, fällt aber beim Verdunsten derselben stets als braunes Harz nieder. Seine Salze mit Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure hinterbleiben beim Eindampfen ihrer Lösungen ebenfalls als braune harzartige Massen. Vielfach variierte Versuche, die Base, Salze oder sonstige Derivate derselben in krystallisirter Form zu erhalten, blieben erfolglos und seien daher hier übergegangen. Zu ihrer Reinigung haben wir sie deshalb mehrmals in Salzsäure gelöst und mit Ammoniak gefällt, die Fällung in Benzol gelöst, nach dem Verdunsten des letzteren wieder mit Salzsäure aufgenommen u. s. w. Die Analysen fielen in Folge dieser Schwierigkeiten nicht befriedigend aus, indessen nähern sich die gefundenen Werthe den berechneten doch genügend, um zu beweisen, dass dem Körper in der That die erwartete Zusammensetzung zukommt²⁾.

Berechnet für $C_9H_{14}N_2$		Gefunden
C	84.44	83.82 pCt.
H	5.19	4.94 »
N	10.38	9.68 »

Auch das Platinsalz konnte nicht in reinem Zustande gewonnen werden. Es wurde durch fraktionirte Fällung als rother amorpher Niederschlag erhalten, der, wie die freie Base selbst, im Vacuum getrocknet wurde. Beim Kochen seiner wässrigen Lösung zersetzt es

¹⁾ Vergl. hierzu übrigens die Anmerkung auf Seite 690.

²⁾ Die Abweichungen liessen sich leicht durch die Annahme erklären, dass die Base noch etwas Benzoylverbindung beigemengt enthalte, welche durch das Ausziehen mit heisser Salzsäure noch nicht verseift worden wäre. Dem widerspricht nur die leichte Verseifbarkeit des Acetylprodukts schon beim Erwärmen mit Salzsäure (s. u.).

sich leicht. Die erhaltenen Zahlen stimmen indessen wenigstens annähernd zur Theorie:

Berechnet für $(C_{19}H_{14}N_2 \cdot HCl)_2 PtCl_4$		Gefunden
C	48.03	47.13 pCt.
H	3.16	314 »
Pt	20.48	20.11 »

Nach der Zusammensetzung dieses Salzes ist die Base also ein-säurig.

Das Phenylamidoacridin ist in freiem Zustande gelb, die Lösungen seiner Salze sind roth und fluoresciren kaum, während die Lösung der freien Base in Benzol oder Aether eine prachtvoll grüne Fluorescenz besitzt. Hierin gleicht der Körper ausserordentlich dem Chrysanilin, welches ja nach den Arbeiten von O. Fischer und G. Körner¹⁾ ein Diamidophenylacridin ist. Ebenso wie Chrysanilin ist auch das obige Phenylamidoacridin ein Farbstoff; es färbt Seide heller gelbbräunlich und nicht so schön wie Chrysanilin. Ebenso wie die Base des Chrysanilins schmilzt auch Phenylamidoacridin schon auf dem Wasserbade zu einem braunen Harze zusammen.

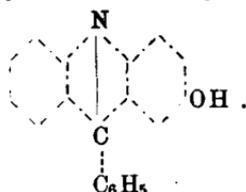
Erhitzt man die Base mit Chloroform und alkoholischem Kali, so erhält man eine deutliche Carbylaminreaktion.

Bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid wird ein Acetylderivat erhalten, welches noch basische Eigenschaften besitzt und sich in Säuren löst. Es ist hellgelb, krystallisirt anscheinend ebenfalls nicht und wird schon beim Kochen mit verdünnter Salzsäure leicht verseift.

Mit Zinkstaub und Salzsäure lässt sich die Amidobase in der Wärme leicht reduciren. Es entstehen zwei Hydroprodukte, von denen das eine noch basische Eigenschaften besitzt und aus der salzsauren Lösung durch Fällen mit Ammoniak erhalten wird. Es krystallisirt aus Aether, dem man ein wenig Alkohol zugesetzt hat, in kleinen, weissen, silberglänzenden Blättchen; beim Erhitzen fängt es bei 181° an sich zu bräunen und sintert stark zusammen; bei 192° ist es vollständig geschmolzen. Das andere, in Salzsäure unlösliche Hydroprodukt befindet sich als Niederschlag bei dem überschüssigen Zinkstaub, kann demselben durch heissen Alkohol entzogen werden und krystallisirt aus Aether in kleinen weissen undeutlichen Krystallen, die bei 155—160° schmelzen. Die Umständlichkeit der Beschaffung grösserer Mengen Materials liess uns zur Zeit von weiteren Versuchen in dieser Richtung absehen, indess halten wir es nicht für unmöglich, dass gerade aus einem der krystallisirten Hydroprodukte sich die Base regeneriren und in chemisch reiner, möglicherweise dann nicht mehr amorpher Form gewinnen lasse.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 203.

Mesophenyl-B3-Oxyacridin



Wird *p*-Oxydiphenylamin, welches nach der Methode von Calm¹⁾ aus Anilin und Hydrochinon mit Chlorzink oder Chlorcalcium leicht erhalten werden kann, mit der theoretischen Menge Benzoësäure und einer dem Gesamtgewicht der beiden Körper gleichen Menge Chlorzink einen Tag lang auf 220—240° erhitzt, so erhält man bei zweckmässiger Verarbeitung der Schmelze in geringer Menge ein in Natronlauge lösliches Produkt, welches das gesuchte Phenylxyacridin ist. Leichter lässt sich derselbe Körper aus dem vorstehend beschriebenen Phenylamidoacridin darstellen. Bekanntlich hat W. Claus²⁾ gefunden, dass Chrysanilin beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Rohr auf 160—180° eine Amidogruppe gegen die Hydroxylgruppe austauscht und in das sogenannte Chrysophenol übergeht. Dies bewog uns, einen gleichen Versuch mit unserem Phenylamidoacridin anzustellen. Wir erhitzen dasselbe mit einem starken Ueberschuss von concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohr 3—4 Stunden auf 200—220°. Die vorher rothe Lösung war dann gelb geworden und war erfüllt mit kleinen gelben, zu Büscheln vereinigten Nadelchen, dem salzsauren Salz des Phenylxyacridins. Der Röhreninhalt wurde bei gelinder Wärme in Wasser gelöst, von ungelöstem Harz abfiltrirt, die Lösung mit überschüssiger Natronlauge versetzt, wiederum filtrirt und bis zur Sättigung Kohlensäure eingeleitet. Es entstand ein gelber Niederschlag, der mit Aether aufgenommen wurde. Der Aether wurde verjagt und der Rückstand zweimal aus verdünntem Alkohol umkrySTALLISIRT. Die bei 100° getrocknete Substanz enthielt noch 0.44 pCt. Asche; sie gab bei der Analyse nach Abzug derselben folgende Zahlen:

	Ber. für C ₁₉ H ₁₃ NO	Gefunden
C	84.13	84.06 pCt.
H	4.80	4.84 »
N	5.17	5.46 »

Der Körper ist mithin das erwartete Phenylxyacridin. Es stimmt in allen seinen Eigenschaften mit dem aus *p*-Oxydiphenylamin er-

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2786; XVII, 2431.

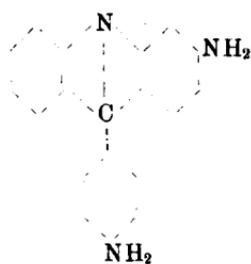
²⁾ O. Fischer, diese Berichte XVII, 203.

haltenen Produkt überein. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert es in dünnen gelben Täfelchen oder Blättchen, aus Aether und aus starkem Alkohol in dünnen, schief abgeschnittenen Prismen. Beim Erhitzen färbt es sich gegen 260° braun und ist bei 275° stark zusammengesintert, aber noch nicht vollständig geschmolzen, doch scheint der Schmelzpunkt nur wenige Grade höher zu liegen. Es löst sich in Alkohol und Eisessig leicht, etwas weniger in Aether und ziemlich schwierig in Benzol und Ligroin.

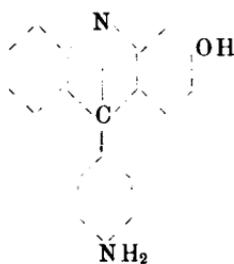
Die Substanz ist zugleich Base und Phenol. Sie löst sich sowohl in Säuren wie in kaustischen Alkalien und wird aus der alkalischen Lösung durch Chlorammonium oder, wie oben erwähnt, durch Einleiten von Kohlensäure gefällt. Die sauren wie alkalischen Lösungen sind gelb gefärbt und fluoresciren kaum, während die Lösung des freien Phenols in Aether oder Alkohol eine schwache blauviolette Fluorescenz besitzt.

Das salzsaure Salz ist in Wasser und verdünnter Salzsäure ziemlich schwer löslich. Obschon es, wie oben angegeben, unter Druck aus starker Salzsäure in kleinen Krystallen sich ausscheidet, wurde es beim Arbeiten im offenen Gefäss beim Erkalten der heissen Lösung nur als Gallerte erhalten. Auch das Sulfat wurde nur als Gallerte beobachtet. Das Nitrat krystallisiert in hübschen verästelten Gebilden. Das Platinsalz bildet ebenfalls eine Gallerte, kann jedoch aus starker Salzsäure in kleinen rothen Kryställchen erhalten werden. Alle diese Salze sind ziemlich schwer löslich.

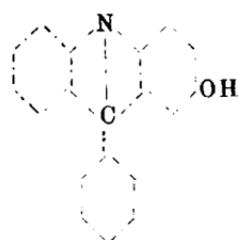
Das Verhalten des Mesophenyl-B-amidoacridins, welches die Amidogruppe im Acridinkern enthält, gegen Salzsäure macht es wahrscheinlich, dass auch im Chrysofenol, welches ja auf analoge Weise aus Chrysanilin entsteht, die Hydroxylgruppe sich in einem Benzolkern des Stammacridins befindet, während die zweite Amidogruppe des Chrysanilins sich im von der Benzoësäure herstammenden Phenylrest befindet und bei der Einwirkung der Salzsäure wie Paraamidobenzoësäure intakt bleibt:

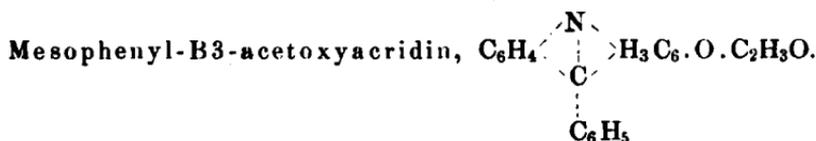


Chrysanilin,



Chrysofenol,

Phenylxyacridin
(aus Oxydiphenylamin).



Das acetylrte Phenylxyacridin bildet sich, wenn man Phenylxyacridin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid 5—6 Stunden im Rohr auf 170—180° erhitzt. Man destillirt die grösste Menge des Anhydrids ab und kocht die restirende Flüssigkeit mit wenig Wasser. Die so erhaltene Lösung wird mit überschüssiger kalter Sodalösung versetzt und der entstandene hellgelbe Niederschlag, der zum Theil aus feinen Nadelchen besteht, mehrmals aus Aether umkrystallisirt, wodurch man derbe, schiefe, vierseitige, sehr stumpf zugespitzte und stark glänzende Prismen erhält. Aus verdünnter Essigsäure scheidet sich die Substanz in verzerrten Rhomben und linsenförmigen Gebilden ab, die vielfach kreuzweise verwachsen sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 173—174°. Zur Analyse wurde die Substanz bei 100° getrocknet.

	Ber. für $C_{21}H_{15}NO_2$	Gefunden
C	80.51	80.10 pCt.
H	4.79	5.03 •

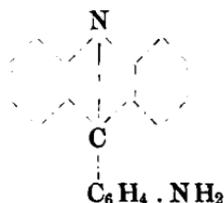
Der Körper ist in Säuren löslich, in Alkalien unlöslich.

Beim kurzen Kochen mit Natronlauge oder mit Salzsäure wird die Acetylgruppe abgespalten und Phenylxyacridin zurückgebildet.

Wie schon oben angeführt wurde, sind die Versuche, aus *p*-Nitrobenzoësäure resp. *p*-Amidobenzoësäure und Diphenylamin zu einem im Phenylrest substituirten Amidophenylacridin zu gelangen, wenig nach Wunsch ausgefallen. Beim Erhitzen von *p*-Nitrobenzoësäure mit Diphenylamin und Chlorzink trat, wie freilich kaum anders zu erwarten, durch die Gegenwart der Nitrogruppe eine heftige Reaktion ein, die zu totaler Verkohlung führte. Aus Paraamidobenzoësäure, Diphenylamin und Chlorzink wurden hingegen, obschon erstere theilweise in Kohlensäure und Anilin zerfiel, in sehr geringer Menge zwei Substanzen erhalten, welche sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in Alkohol und Aether trennen liessen. Die leicht lösliche Verbindung ist entweder Acridin selbst, oder ein diesem in seinen Eigenschaften nahe stehendes Produkt, das Geruch, Intensität der brennenden Eigenschaften, Fluorescenz der Lösungen, Unlöslichkeit in Alkalien, Krystallisirbarkeit aus Wasser etc. mit ihm gemeinsam hat¹⁾. (Das nur durch fraktionirte Fällung dargestellte Platinsalz gab 23.85 pCt. Pt,

¹⁾ Die Bildung von Acridin, falls dies selbst vorliegt, wäre wohl kaum anders zu erklären als durch Einwirkung von aus *p*-Amidobenzoësäure sich abspaltender Kohlensäure auf Diphenylamin unter gleichzeitigem Eintreten eines reducirenden Vorgangs.

berechnet für Acridinchloroplatinat 25.34 pCt.) Das in Alkohol und Aether schwerer lösliche Produkt wurde in so geringer Menge erhalten, dass es nicht analysirt werden konnte. Es scheint indessen das gewünschte Meso-amidophenyl-acridin von der Constitution



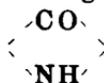
zu sein. Man erhält es aus Alkohol in kleinen gelben prismatischen Krystallen, welche bei etwa 215—220° schmelzen. Es giebt deutlich die Carbylaminreaktion. Farbstoffcharakter besitzt es nicht. Die verdünnten Lösungen seiner Salze besitzen eine bläulich-grüne Fluorescenz, sehr ähnlich derjenigen der Phenylacridinsalze.

Es scheint nach diesen Beobachtungen, dass der Eintritt einer Amidogruppe in den Phenylrest des Phenylacridins keine wesentliche Aenderung in den Eigenschaften des letzteren bedinge, während der Eintritt von Amid oder Hydroxyl in den eigentlichen Acridinkern dem Phenylacridin sofort einen ausgesprochenen Farbstoffcharakter verleiht.

Die oben beschriebenen Versuche haben sich im Wesentlichen auf die Paraamidverbindungen des Diphenylamins resp. der Benzoësäure beschränkt, lassen aber natürlich eine Ausdehnung auch auf Ortho- und Metaverbindungen zu, wodurch Isomere obiger Acridine entstehen können. Desgleichen werden, wenn die bezüglichen Synthesen sich verwirklichen lassen, durch Anwendung beiderseits amidirter, dimethylamidirter oder hydroxylierter Componenten eine Reihe basischer oder phenolartiger Substanzen von Farbstoffcharakter entstehen, welche alle mit dem Chyanilin nahe verwandt sein werden. Bezügliche Versuche sollen baldmöglichst in Angriff genommen werden. Es ist ferner die Darstellung von Nitro-, Amido-, Sulfo- und Oxyderivaten z. B. des leicht zugänglichen Methylacridins beabsichtigt zur Entscheidung der Frage, wie die Verhältnisse sich gestalten, wenn kein Phenyl, sondern nur ein Alkoholradikal der Fettreihe sich in der Mesogruppe befindet.

Weiter hat Hr. Dr. F. Bender neuerdings einige Versuche angestellt, aus Diphenylcarbaminsäuremethyläther, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}\cdots\text{CO}_2\text{CH}_3$, ein Oxy- oder Methoxyacridin zu gewinnen; die Natur des daraus thatsächlich entstehenden acridinartigen Körpers ist bis jetzt aber noch

nicht aufgeklärt, zumal auf die Möglichkeit des Vorliegens eines alkalisch unlöslichen Oxyacridins mit der Mesogruppe



Rücksicht genommen werden muss. Ein gechlortes Acridin lässt sich vielleicht aus Diphenylcarbaminchlorid und Chlorzink erwarten.

Auch werden die Bemühungen fortgesetzt, eine Carbonsäure des Acridins, $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{N}(\text{CO}_2\text{H})$, welche s. Z. aus Methylacridin darzustellen vergeblich versucht wurde, auf anderem Wege zu erhalten. Nach vorläufigen Versuchen des Hrn. Dr. W. Hess wirkt Chromoxychlorid, CrO_2Cl_2 , auf Methylacridin in Schwefelkohlenstofflösung ein unter Bildung einer alkalischen Silberlösung reduzierenden Substanz, welche möglicherweise der Aldehyd jener Carbonsäure ist.

Ich bitte die Herren Fachgenossen, mir die Ausarbeitung dieser und ähnlicher Versuche noch fernerhin überlassen zu wollen.

140. M. Ilinski und G. v. Knorre: Ueber eine neue Trennung von Nickel und Kobalt.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 9. März von Hrn. Ilinski.)

Der Eine von uns¹⁾ hat bereits auf das eigenthümliche Verhalten einer alkoholischen Lösung von Nitroso- β -naphthol gegen eine Kobaltlösung hingewiesen und eine nähere Mittheilung darüber in Aussicht gestellt²⁾. Da weitere Versuche die Möglichkeit einer Trennung von Nickel und Kobalt mittelst Nitroso- β -naphthol wahrscheinlich machten, so haben wir das eingehendere Studium der Bedingungen der quantitativen Fällung sowie die Ausarbeitung der Trennungsmethode gemeinschaftlich unternommen.

Kobalto-nitroso- β -naphthol.

Versetzt man eine neutrale, wässrige Lösung von Nitroso- β -naphtholnatrium³⁾ mit überschüssiger Kobaltsalzlösung, so entsteht ein braunrother Niederschlag, welcher in Wasser spurenweise löslich ist.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 2592.

²⁾ O. Hoffmann, (diese Berichte XVIII, 46) will bereits 1883 diese Körper unter Händen gehabt haben, was er aber erst nach dem Erscheinen meiner Arbeit mittheilte.

M. Ilinski.

³⁾ Diese Berichte XVII, 2585.