

2. Die l. c. beschriebenen Porzellaneinsätze haben sich für die meisten Zwecke als unnöthig und zuweilen sogar störend erwiesen. Arbeitet man ohne dieselben, so erreicht man in wenigen Minuten eine völlig constante Temperatur, während eine solche bei Anwendung der Einsätze erst nach längerem Erhitzen eintritt. Ich lasse die Einsätze daher meist fort, und schlage vor, sie nur da zu benutzen, wo dies aus besonderen Gründen nützlich erscheint.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

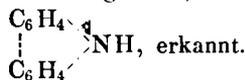
96. A. Bernthsen: Ueber eine bei dem Durchleiten von Anilindampf durch glühende Röhren entstehende, dem Benzidin isomere Base.

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

(Eingegangen am 23. Februar.)

Das Verhalten des Anilins beim Durchleiten seiner Dämpfe durch glühende Röhren ist schon wiederholt Gegenstand der Untersuchung gewesen. A. W. Hofmann¹⁾, welchem wir hierüber die ersten Angaben verdanken, giebt an, dass unter jenen Bedingungen aus dem Anilin Benzol, Cyanwasserstoff, Ammoniak, Benzonnitril, sowie kleine Mengen einer indifferenten, krystallinischen Substanz und einer hochsiedenden, öligen Base entstehen.

C. Graebe²⁾, welcher sich späterhin gleichfalls mit dieser Frage beschäftigt hat, hat jene krystallinische Substanz als Carbazol,



Auch er erwähnt ausserdem das Auftreten geringer Quantitäten eines basischen Oels.

Die chemische Natur des letzteren etwas näher zu erforschen, schien nicht ohne Interesse, zumal die Hoffnung nicht ausgeschlossen war, dass bei seiner Bildung zwei Moleküle Anilin in ähnlicher Weise unter Wasserstoffantritt sich vereinigen könnten, wie dies bei der pyrogenen Bildung des Anthracens aus Toluol der Fall ist. Man

¹⁾ Lond. R. Soc. Proc. XII, 383.

²⁾ Jahresber. 1862, 335.

würde in diesem Fall zu einer Verbindung $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup N \\ \diagdown N \end{array} C_6H_4$ oder

vielleicht $C_6H_4 \begin{array}{c} NH \\ NH \end{array} C_6H_4$ gelangen können, welche in vieler Hinsicht, zumal wegen ihrer Beziehung zum Acridin und vielleicht zu gewissen Farbstoffen (Harmin, Harmalin) grosses Interesse verdienen würde.

Diese Erwartungen haben sich zwar nicht erfüllt; nichtsdestoweniger dürften die erhaltenen Resultate vielleicht mittheilenswerth sein.

Das Durchleiten von Anilin durch glühende Röhren wurde in vielleicht etwas grösserem Maassstabe als seither ausgeführt, indem ca. 1.5 kg Anilin nach einer der Schultz'schen Vorschrift zur Darstellung von Diphenyl nachgebildeten Methode behandelt wurden.

Die rohen, dunkelgefärbten Destillate wurden stets zunächst von Benzol befreit, dann wurde bis auf etwa 200° abdestillirt und das so wiedergewonnene rohe Anilin vielfach auf's Neue derselben Behandlung unterworfen. Der zuletzt resultirende, über 200° siedende Rückstand, dessen Quantität nicht unbeträchtlich war (etwa 120 g), wurde mit (ca. 4—5 Litern) Aether extrahirt — wobei eine kohlige Masse (etwa 35 g) zurückblieb — und die ätherische Lösung mit Salzsäuregas gefällt.

In dem Aether blieben dann die indifferenten Substanzen gelöst, wesentlich Carbazol, das durch etwas ölige Beimengung klebrig und weich war, und von welchem etwa 30—40 g erhalten worden sein mögen. Die Fällung wurde mit viel heisser, verdünnter Salzsäure wiederholt ausgezogen, wobei eine harzige Masse ungelöst blieb. Auf Zusatz von Natronlauge zur Lösung erhielt man alsdann einen dunklen Niederschlag, welcher sich als ein Gemenge verschiedener Basen erwies und ein dickes, zum Erstarren neigendes Oel darstellte. Dasselbe wurde mit überhitztem Wasserdampf fractionirt destillirt; es gingen erst eine flüssige, noch etwas Anilin enthaltende Base, später weisse, irisirende, aber noch öldurchtränkte Blättchen über, während eine teigige, hellbraune Masse zurückblieb. Man verwandelte die Destillate wieder in die salzsauren Salze und konnte aus der Lösung derselben eine anscheinend einheitliche Krystallisation eines ziemlich schwer löslichen Salzes erhalten.

Durch Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure wurde dasselbe in einheitlichen, kleinen, grauweissen Blättchen erhalten. Ihre Analyse ergab folgende Werthe:

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{12}N_2, 2HCl$
Cl	27.30	27.54 pCt.

Durch Fällen der wässrigen Lösung des Salzes mit verdünntem Ammoniak wurde eine feste Base erhalten, welche aus viel heissem

Wasser in hübschen, irisirenden Blättchen von schneeweisser Farbe krystallisirte.

Dieselbe ist äusserlich dem Benzidin sehr ähnlich, bildet wie dieses ein schwer lösliches Sulfat und hat auch dieselbe Zusammensetzung $C_{12}H_{12}N_2$ und fast denselben Schmelzpunkt 125° , wie die genannte Base (Schmp. 122°). Verbrennung:

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{12}N_2$
C	78.42	78.27 pCt.
H	6.84	6.52 »

Trotz dieser ganz auffallenden Uebereinstimmung kann man dennoch eine Identität beider Basen nicht annehmen, da die neu dargestellte vom Benzidin in ihren Reactionen erheblich abweicht. Sie sei daher bis auf Weiteres als Isobenzidin bezeichnet.

Eine nähere Untersuchung dieses Isobenzidins war uns nicht möglich, da durch die umständliche Reinigung das Material sehr zusammengesmolzen war.

Trotzdem mögen noch einige Angaben über ihre Reactionen hier gestattet sein, um für einen späteren Beobachter Anhaltspunkte zur Vergleichung zu bieten.

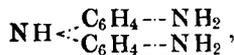
Das Isobenzidin zeigt in der (wegen seiner Schwerlöslichkeit) sehr verdünnten wässrigen Lösung folgende Reactionen. Ferridcyankalium giebt keine Veränderung (entgegen Benzidin); beim Erhitzen der Lösung des salzsauren Salzes mit dem Reagens hingegen entsteht ein schmutziger Niederschlag. Verdünntes Chlorwasser wirkt beim Zusatz der ersten Tropfen kaum merklich, setzt man mehr zu, so entsteht eine graue, dann graubraune Färbung, beim Stehen ein brauner Niederschlag (bei Benzidin bekanntlich durch dies Reagens eine prachtvoll blaue, dann blaugrüne, dann rothe Lösung, und die erstere Färbung tritt schon durch den ersten Tropfen desselben ein). Die Lösung der Base in Schwefelkohlenstoff (sie ist darin sehr schwer löslich) giebt mit sehr verdünntem Bromwasser geschüttelt zunächst wenig Aenderung (etwas röthliche Färbung), schliesslich ist der Schwefelkohlenstoff roth gefärbt. (Benzidin unter denselben Verhältnissen giebt zunächst dunkelblaue Färbung der wässrigen Schicht mit blauem Niederschlag, später dunkelrothe Schwefelkohlenstofflösung.)

Concentrirte Salpetersäure färbt die Base, ohne sie erheblich zu lösen, dunkelgrün-schwarz (Benzidin wird gelb gelöst mit weisslicher Ausscheidung). Auch die Lösungen der beiden Substanzen in concentrirter Schwefelsäure unterscheiden sich in der Färbung sowohl bei gewöhnlicher Temperatur, wie auch beim Ausfällen durch Wasser oder beim Erhitzen.

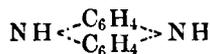
Die salzsaure Mutterlauge, welche bei der Abscheidung des Isobenzidins resultirte, wurde mit überschüssigem Alkali versetzt, das

ausfallende basische Oel mit Aether aufgenommen und nach Entfernung des letzteren der Destillation unterworfen. Es ging von 220° an noch bis weit über 360° über und ist daher ein Gemisch verschiedener Basen. Die Fractionen 240—300° und 300—360° gaben mit concentrirter Salzsäure übergossen eine Ausscheidung von in Nadeln resp. Blättchen krystallisirendem Salz. In der dabei resultirenden Mutterlauge aus der Portion 240—300° scheint Chinolin enthalten zu sein. Die Fraction über 360° erstarrte nicht mit Salzsäure. Die festen Abscheidungen liessen sich in krystallisirte Quecksilberchlorid-doppelsalze überführen, und zwar gaben die Blättchen ein in atlasglänzenden Blättchen, die (relativ etwas leichter löslichen) Nadeln ein in schönen Nadeln krystallisirendes Salz. Die Menge desselben reichte nicht zur Analyse aus. Aus den Blättchen wurde noch durch Schwefelwasserstoff wieder rückwärts das salzsaure Salz dargestellt, welches nunmehr in ganz farblosen Täfelchen krystallisirte. Seine nicht zu verdünnte Lösung wird durch concentrirte Salzsäure krystallinisch gefällt, desgleichen durch etwas concentrirte Salpetersäure (Nadeln). Die Base ist leicht oxydirbar zu einer grünschwarzen oder braunschwarzen unlöslichen Verbindung, welche aus der neutralen Lösung des salzsauren Salzes schon in der Kälte durch chromsaures Kali, in der Wärme durch Eisenchlorid gefällt wird. Aehnlich wird die mit Platinchlorid entstandene, anfangs hellgelbe Fällung bald schwarz. Jod-Jodkalium-Lösung fällt eine grünlich schwarze, in der Wärme lösliche, beim Erkalten sich wieder abscheidende Verbindung. Die freie Base ist nur als farbloses Oel erhalten worden.

Es ist auch auf anderem Wege versucht worden, eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{12}H_{10}N_2$ resp. $C_{12}H_8N_2$ und der in der Einleitung erwähnten Constitution zu gewinnen. Besonders hätte man erwarten können, dass aus einem Diorthodiamidodiphenylamin,



durch Ammoniakabspaltung eine Verbindung



entstehen werde. Die mit einem beträchtlichen Aufwand an Zeit und Mühe angestellten Versuche in dieser Richtung sind indess gleichfalls ohne Erfolg geblieben. Es sei daher nur beiläufig über einzelne bei denselben gewonnene Erfahrungen berichtet.

Die Darstellung reinen Di-*o*-dinitrodiphenylamins (des sog. rothen Di-*o*-Dinitrodiphenylamins) nach der Vorschrift von Witt und Nietzki (durch Umkrystallisiren der gemischten Dinitrodiphenylamine aus heissem Anilin und Alkohol) ist eine zwar wegen der grossen zu verwendenden Anilinemengen umständliche, aber sicher ausführbare Ope-

ration. Die Reindarstellung des anderen (gelben Di-*p*-) Dinitrodiphenylamins nach dieser Vorschrift durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol oder Theerbenzol hingegen bietet wenigstens bei Verarbeitung grösserer Mengen Schwierigkeiten, da fast stets die beiden Nitroverbindungen mit einander auskrystallisiren. Es wurde schliesslich als Lösungsmittel gewöhnlicher Alkohol in Anwendung gebracht. Sobald aus der noch warmen Lösung, welche beim Erkalten zunächst nur oder fast nur die gelbe Dinitroverbindung in prächtigen, langen, gelben, oft blauglänzenden Nadeln abscheidet, von diesen eine gewisse Menge gebildet ist, wird, ohne weiter erkalten zu lassen, die Mutterlauge schnell von den Krystallen getrennt; sie scheidet dann ein Gemisch von gelber mit rother Verbindung aus. Auf diese Weise erhält man wenigstens einen Theil der vorhandenen Paraverbindung chemisch rein; der Rückstand kann dann wieder mit Anilin u. s. w. behandelt werden.

Zur Reduction dieser Nitroverbindungen haben Witt und Nietzki Zinnchlorür nicht anwendbar gefunden und benutzen daher Zinkstaub und Essigsäure, deren Einwirkung freilich eine langsame ist. Verwendet man indess Zinnchlorür und Salzsäure in alkoholischer Lösung, so erfolgt schnell und glatt Reduction zu einer farblosen Flüssigkeit, aus welcher man durch überschüssiges Alkali die Base abscheidet.

Das Di-*o*-diamidodiphenylamin haben wir in Form seines relativ schwer löslichen salzsauren Salzes durch Krystallisation leicht in glasglänzenden Prismen gewinnen können, die wegen nicht zu vermeidender Oxydation der Lösung an der Luft eine dunkle Farbe besitzen. Da von denselben noch keine Analyse vorliegt, so sei eine solche hier mitgetheilt. Das Salz hat die Formel $C_{13}H_{13}N_3, 2HCl$:

	Gefunden	Berechnet
Cl	26.46	26.02 pCt.

Hieraus wurde die Base nach der Vorschrift von Witt und Nietzki durch Ueberführung in die krystallisirende Acetylverbindung und Rückverseifung der letzteren durch Einschliessen mit Salzsäure auf 140° gereinigt und dabei ebenfalls der auffallende Unterschied in den Reactionen des rohen und des gereinigten Salzes beobachtet (ersteres färbt sich selbst in sehr stark verdünnten Lösungen durch Eisenchlorid [erst grün, dann violett, dann] dauernd prächtig purpurn, während letzteres unter gleichen Verhältnissen eine derartige Erscheinung nicht zeigt). Es wurde daher noch besonders controllirt, ob die gewünschte Ammoniakabspaltung sich nicht etwa bereits bei der Acetylierung oder dem Verseifen mit Salzsäure vollzogen habe, indem das gereinigte Salz der Analyse unterworfen wurde (von demselben lag seither nur eine Platinbestimmung des Chloroplatinats vor). Es enthält indessen thatsächlich noch die drei Stickstoffatome und besitzt die Formel $C_{12}H_{13}N_3, 2HCl$:

	Gefunden	Berechnet
C	52.78	52.89 pCt.
H	5.65	5.52 »
N	15.51	15.45 »

Auf die Versuche, durch Ammoniakabspaltung aus diesem Salz das gewünschte Ziel zu erreichen, sei wegen ihrer Resultatlosigkeit hier nicht weiter eingegangen.

Es soll im Anschluss an das Mitgetheilte untersucht werden, ob das rubinrothe Oxydationsproduct des *o*-Phenylendiamins¹⁾ durch Eisenchlorid etwa ein Derivat der gesuchten Base darstellt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem seitherigen Privatassistenten Hrn. Dr. Lazarus für seine sachkundige, ausdauernde Hülfe meinen besten Dank auszusprechen.

97. A. Bernthsen und A. Osann: Notiz über die Krystallform einiger Acridinabkömmlinge.

[Mitgetheilt von A. Bernthsen, Heidelberg.]

(Eingegangen am 23. Januar.)

Zur Ergänzung früherer Mittheilungen über Acridine mögen hier einige Notizen über die Krystallform einzelner darin beschriebenen Verbindungen gegeben werden, welche ich der Liebenswürdigkeit von Hrn. Dr. A. Osann, Assistenten am hiesigen mineralogischen Institut, verdanke.¹⁾

¹⁾ cf. Wiesinger, Ann. Chem. Pharm. 224, 355.

¹⁾ Die von mir angekündigte weitere Bearbeitung der Acridingruppe ist zu einem vorläufigen Stillstand gekommen, weil die beabsichtigten und seitdem durchgeführten Versuche, z. B. zur Gewinnung von Oxyacridin und von Ms-Acridincarbonsäure erfolglos geblieben sind. Eine Beschreibung mehrerer bei dieser Gelegenheit gewonnenen neuen Derivate, z. B. des Methylacridins (Bromderivat, Sulfosäure) möge daher zunächst noch unterbleiben.

Bernthsen.