

Dass Hr. Pinner aus dem Liebrecht'schen Basengemisch, welches er als Hexahydronicotin anspricht, nur Derivate des Octohydronicotins gewonnen hat, die daneben entstehenden des wirklichen Hexahydronicotins aber übersehen hat, ist ziemlich leicht erklärbar, denn die Mononitrosoverbindung des Hexahydronicotins, die gleichzeitig eine Base ist, scheidet sich aus der schwach sauren Reactionsflüssigkeit nicht ab.

Das Monobenzolsulfonhexahydronicotin ist wohl, da in Alkohol leicht löslich, beim Umkrystallisiren in den Mutterlaugen geblieben.

205. Richard Möhlau und E. Fritzsche: Ueber eine neue Bildungsweise von Acridinfarbstoffen.

(Eingegangen am 24. April.)

Vor zehn Jahren hat der Eine von uns kurz über die Einwirkung von Nitrosodimethylanilin und Dimethylanilin in Gegenwart concentrirter Salzsäure berichtet¹⁾. Es wurde dabei das salzsaure Salz einer Base erhalten, deren Zusammensetzung in der Formel $C_{16}H_{19}N_3$, also derjenigen der Dimethylphenylengrünbase minus Wasser, ihren wahrscheinlichsten Ausdruck fand. Eine weitere Bestätigung für die Richtigkeit dieser Formel schien in dem Auftreten von Dimethylanilin und *p*-Amidodimethylanilin bei der Spaltung durch nascirenden Wasserstoff gegeben.

Die damals als Rubifuscin bezeichnete Base entstand in sehr geringer Ausbeute. Eine Erklärung dafür wurde, zum Theil wenigstens, in der Beobachtung gefunden, dass Nitrosodimethylanilin durch concentrirte Salzsäure in *p*-Amidodimethylanilin und *p*-Amidodichlordimethylanilin verwandelt wird²⁾.

Wir haben die Untersuchung der hinsichtlich ihrer Constitution noch völlig unerforschten Verbindung neuerdings wieder aufgenommen und sind zu den nachstehenden Resultaten gelangt.

Bei den Eigenschaften des sogenannten Rubifuscins lässt sich einerseits an ein Auramin, andererseits an einen Acridinfarbstoff denken. Gegen erstere Auffassung sprach die relative Beständigkeit der Verbindung gegenüber concentrirter Salzsäure, gegen letztere die mangelnde Fluorescenzerscheinung der Lösungen der Base. Gleich-

¹⁾ Diese Berichte 16, 2729.

²⁾ Diese Berichte 19, 2010.

wohl ist uns die Annahme, dass hier ein Acridinderivat vorliegt, die wahrscheinlichste, und zwar aus folgenden Gründen.

Die reine Verbindung, für welche wir in dem Dimethylanilin endlich ein vortreffliches Krystallisationsmittel fanden, besitzt nicht die Zusammensetzung $C_{16}H_{19}N_3$, sondern $C_{25}H_{28}N_4$. (Der Eine von uns hatte also seiner Zeit ein unreines Product analysirt. Der damalige Analysenbefund erklärt sich durch anhaftende Beimengungen der später zu besprechenden Base $C_{27}H_{33}N_5$.)

Sie wird beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Druckrohr bei 150° gespalten.

Dabei bildet sich erstens *p*-Phenylendiamin; zweitens eine hellgelbe Substanz, über die wir der geringen Ausbeute und der Schwierigkeit der Reinigung wegen nur angeben können, dass sie sich einem Gemenge des bekannten Tetramethyl-*p*-diamidobenzophenons und des diesem entsprechenden Hydrols ähnlich verhält, insofern die Substanz mit Salmiak und Chlorzink erhitzt ein Auramin liefert, welches jedoch in Lösung rothstichig und mit dem bekannten Auramin nicht identisch ist, mit Salpetersäure einen Nitrokörper bildet; insofern aus ihrer Lösung in Benzol durch Einleiten von Chlorwasserstoff ein käsiger Niederschlag eines salzsauren Salzes erhalten wird, der an Wasser und bei längerem Stehen an der Luft alle Salzsäure abgibt; endlich die Substanz von Eisessig mit blauer Farbe gelöst wird¹⁾. Vorheriges Behandeln des Productes in alkoholischer Lösung mit Natrium erhöhte die Intensität der Färbung wesentlich. Liegt nun einerseits unzweifelhaft ein Gemenge von Verbindungen vor, so sind dieselben andererseits sicher verschieden vom Tetramethyl-*p*-diamidobenzophenon und dessen Hydrol. Wir vermuthen in ihnen das isomere Tetramethyl-*m-p*-diamidobenzophenon und dessen Hydrol.

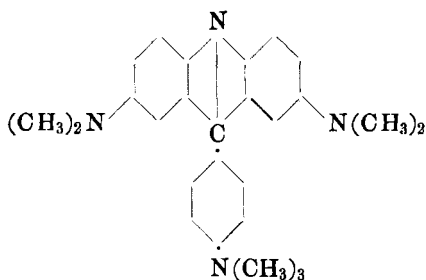
Das Digestionsrohr enthielt drittens ein mit blauer Farbe brennbares Gas.

Die Base $C_{25}H_{28}N_4$ erleidet eine weitere Spaltung bei energischer Reduction in salzsaurer Lösung mittels Zinkstaub. Die hierbei auftretenden Producte sind: Dimethyl-*p*-toluidin, *p*-Phenylendiamin und Spuren von Anilin und einem indifferenten Oel, vielleicht Benzol.

Die trockne Destillation der Farbbase ergab die gleichen Spaltungsproducte: Dimethyl-*p*-toluidin und *p*-Phenylendiamin neben Kohle und einem Gas, welches in seiner Zusammensetzung derjenigen des Leuchtgases nahe kam.

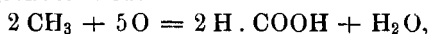
Fasst man die einzelnen Thatsachen zusammen, so ergibt sich als wahrscheinlichster Ausdruck für die Constitution der Farbbase $C_{25}H_{28}N_4$ diejenige eines Hexamethyltriamidophenylacridins:

¹⁾ Diese Berichte 9, 1900.

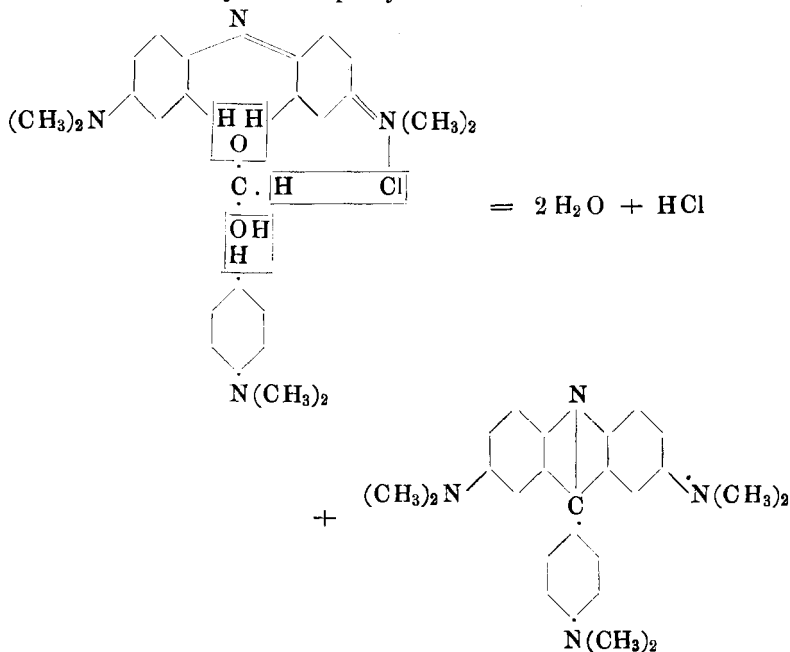


und ihre Bildung würde *mutatis mutandis* nach Art derjenigen des Methylviolett bei der Oxydation von Dimethylanilin zu erklären sein.

Man würde anzunehmen haben, dass durch Oxydation der Methylgruppe, die, da der Eine von uns nachgewiesen hat, dass bei der Einwirkung von concentrirter Salzsäure auf Nitrosodimethylanilin auch Dichlor-*p*-phenylendiamin entsteht¹⁾, dem Nitrosodimethylanilin entstammt, auf Kosten des Sauerstoffes der Nitrosogruppe der letzteren Ameisensäure gebildet wird:



dass ferner aus gleichen Molekülen Nitrosodimethylanilin und Dimethylanilin Dimethylphenylengrün resultirt, und dass drittens dieses zusammen mit einem weiteren Molekül Dimethylanilin und mit Ameisensäure zu Hexamethyltriimidophenylacridin zusammentritt.



¹⁾ Diese Berichte 19, 2010.

Nachdem diese Erkenntniss gewonnen war, lag es nahe zu versuchen, die ungünstige Ausbeute an Farbbase dadurch zu verbessern, dass man das die Benzolkerne verknüpfende Kohlenstoffatom in Form einer besonders reactionsfähigen Verbindung dem Reactionsgemisch hinzufügte.

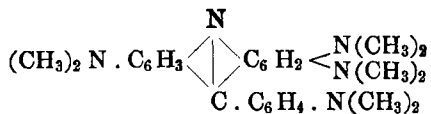
Wir wählten als solche den festen Formaldehyd, welcher von der Firma Mercklin und Lösekann in Hannover unter der Bezeichnung Paraformaldehyd als eine weisse Masse von butterartiger Consistenz in den Handel gebracht wird.

Der Erfolg war insofern nicht der gewünschte, als die Ausbeute sich nicht besser gestaltete, im Gegentheile mit wachsender Menge angewendeten Aldehydes abnahm, indessen war das Product von vornherein bedeutend reiner. Dafür trat jedoch eine neue Farbbase mit entsprechend sich steigender Ausbeute auf. Diese Base ist übrigens schon dem Product der Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Dimethylanilin und concentrirte Salzsäure beigemischt, besitzt ähnliche Eigenschaften wie die Verbindung $C_{25}H_{28}N_4$ und es erklärt sich daraus das Ergebniss der ersten Analysen (s. oben).

Die neue Farbbase hat die Zusammensetzung $C_{27}H_{33}N_5$, unterscheidet sich also von der ersten um den Gehalt von $N(CH_3)_2$ minus H und ist demnach als Octomethyltetramidophenylacridin zu betrachten.

Bei energischer Reduction in salzsaurer Lösung mittels Zinkstaub spaltet sie sich in Dimethyl-*p*-toluidin, *p*-Amidodimethylanilin und ein basisches Oel, in welchem wir ein Tetramethylphenylendiamin vermutheten. Leider ist es uns nicht geglückt, dasselbe als solches zu charakterisiren.

Jedenfalls aber ergibt sich aus diesen Daten, dass der Eintritt der Gruppe $N(CH_3)_2$ in das Molekül der Base $C_{25}H_{28}N_4$ an Stelle eines Wasserstoffatoms eines der beiden durch Stickstoff mit einander verknüpften Benzolreste erfolgt sein muss und die Formel $C_{27}H_{33}N_5$ in



aufzulösen ist.

Diese Substitution durch den Dimethylaminrest ist interessant und erinnert an ähnliche Beobachtungen, welche in der Reihe der Oxazinfarbstoffe gemacht worden sind.¹⁾

Betreffs der Herkunft des Dimethylamins ist zu bemerken, dass dasselbe der Zersetzung des Nitrosodimethylanilins, beziehungsweise

¹⁾ D. R.-P. No. 54658; Schlarb, Chem. Ztg. (1891), 1281, 1317; Nietzki und Bossi, diese Berichte 25, 2994.

des aus ihm unter der Wirkung der concentrirten Salzsäure hervorgehenden *p*-Amidodimethylanilins und *p*-Amidodichlordimethylanilins entstammt, da in den Mutterlaugen namhafte Mengen von Dimethylamin, *p*-Amidophenol und gechlorten *p*-Amidophenolen nachgewiesen werden konnten.

Experimenteller Theil.

1. Hexamethyltriamidophenylacridin.

A. Darstellung durch Wechselwirkung von Nitrosodimethylanilin, Dimethylanilin und concentrirter Salzsäure.

100 g lufttrockenes, gepulvertes, salzsaures Nitrosodimethylanilin werden auf einmal zu einer siedenden Mischung von 50 g Dimethylanilin und 300 g Salzsäure vom spec. Gew. 1.17 gegeben. Bei einer Temperatur von ungefähr 100° beginnt plötzlich eine heftige Reaction, welche ohne Wärmezufuhr von aussen unter Steigerung der Temperatur bis 115° innerhalb weniger Minuten vollendet ist.

Das Reactionsproduct, eine klare, dunkel orange gelbe, am Rande sich röthende Flüssigkeit wird mit 1.5 L Wasser versetzt und aufgekocht. Man erhält eine intensiv orangerothe Lösung, welche, von Spuren Harz abfiltrirt, bei schnellem Erkalten hellrothe, mikrokrySTALLINISCHE Flocken, bei langsamer Abkühlung besser ausgebildete, büschelörmig vereinigte, braunrothe Nadeln abscheidet. In ersterer Form stellt das Product ein Salz mit 1 Mol. Wasser, in der zweiten dasselbe Salz mit 5 Mol. Wasser krystallisirend dar.

Bei Anwendung von 100 g Nitrosodimethylanilinchlorhydrat erhält man durchschnittlich 20 g des salzsauren Salzes der Farbbase.

B. Darstellung durch Wechselwirkung von Nitrosodimethylanilin, Dimethylanilin, Paraformaldehyd und concentrirter Salzsäure.

Weit glatter verläuft der Bildungsprozess bei Gegenwart von Formaldehyd.

In Bezug auf die Ausbeute an salzsaurem Hexamethyltriamidophenylacridin gestaltet sich die Darstellung am günstigsten bei Anwendung von 10 g käuflichem, festem Paraformaldehyd auf 100 g Nitrosodimethylanilinchlorhydrat.

Nimmt man eine grössere Menge des Aldehydes, so reducirt sich diejenige des Farbstoffsalzes, so dass bei Verwendung von 50 g Aldehyd auf 100 g Nitrososalz nur noch 3 g desselben entstehen.

Man löst zweckmässig 10 g Paraformaldehyd in 150 g Salzsäure vom spec. Gew. 1.17 unter Erwärmen auf, fügt dazu 50 g Dimethylanilin und nach dessen Lösung auf einmal 100 g gepulvertes, salzsaures Nitrosodimethylanilin. Hat die Temperatur ungefähr 70° er-

reicht, so geht die Reaction ohne weitere Wärmezufuhr in der äusserlich gleichen, stürmischen Weise unter Steigerung der Temperatur bis 115° vor sich. Das Reactionsproduct scheidet beim Erkalten direct reines Farbstoffsalz ab. Durch Waschen mit kaltem Wasser, in dem es kaum löslich ist, wird es von den übrigen Reactionproducten befreit.

Die Ausbeute beträgt 20 g.

Das Hexamethyltriamidophenylacridin, $C_{25}H_{28}N_4$, scheidet sich aus der wässerigen Lösung oder Suspension des salzsauren Salzes in Form gelber, amorpher Flocken oder eines gelben, krystallinischen Pulvers ab.

Es ist unlöslich in fast allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, leicht löslich dagegen in heissem Dimethylanilin, aus dem es wohlkrystallisirt in sternförmig gruppirten, flachen, spitzen, goldgelben Nadeln oder in Blättchen erhalten wird. Phenol löst die Base mit tiefrother Farbe. In säurehaltiger Atmosphäre färbt sie sich schnell roth. Sie schmilzt unscharf bei 270° . Schnell erhitzt destillirt sie spurenweise unzersetzt, der grösste Theil zerfällt, auch bei vermindertem Druck, unter Verkohlung und Bildung von *p*-Phenylendiamin und Dimethyl-*p*-toluidin. Die salzsaure Lösung scheidet auf Zusatz von Chlorkalksolution Chinondichlordüimid ab.

Analyse: Ber. für $C_{25}H_{28}N_4$.

Procente: C 78.13, H 7.29, N 14.58.

Gef. » » 78.57, 78.29, » 7.28, 7.52, » 14.64.

In Uebereinstimmung mit dieser Formel befindet sich auch das Ergebniss der Moleculargewichtsbestimmung nach der Methode der Gefrierpunktserniedrigung, wobei als Lösungsmittel Phenol in Anwendung kam.

Das salzsaure Hexamethyltriamidophenylacridin

$C_{25}H_{28}N_4 \cdot 2 HCl$

krystallisirt, wie schon oben ausgeführt wurde, entweder bei schnellem Abkühlen der wässerigen Lösung mit 1 Molekül Krystallwasser

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{28}N_4 \cdot 2 HCl + H_2O$.

Procente: C 63.15, H 6.74, N 11.79, Cl 14.95.

Gef. » » 63.04, » 7.08, » 11.92, » 15.45.

und bildet dann ein hellrothes, aus mikrokrystallinischen Nadelchen bestehendes Pulver,

oder bei langsamem Erkalten mit 5. Mol. Krystallwasser

Analyse: Ber. für $C_{25}H_{28}N_4 \cdot 2 HCl + 5 H_2O$.

Procente: C 54.84, H 7.31, N 10.24, Cl 12.98.

Gef. » » 54.79, » 7.49, » 10.36, „ 12.75.

und erscheint dann in der Form braunrother Nadeln.

Dasselbe Salz mit 5 Mol. Wasser wird aus mässig verdünnter, heisser, salzsaurer Lösung bisweilen in einer dem Aeusseren nach

verschiedenen Modification, nämlich in der Form compacter, stahlblau glänzender Nadeln erhalten.

Analyse: Ber. für $C_{25}H_{28}N_4 \cdot 2 HCl + 5 H_2O$.

Procente: N 10.24.

Gef. » » 10.43.

Das Krystallwasser entweicht bei 100° .

Analyse: Ber. für $5 H_2O$ Gewichtsverlust.

Procente: 16.50.

Gef. » 16.89.

Das wasserfreie Salz ist ein rothes, krystallinisches Pulver.

Das Chlorhydrat löst sich sehr schwer in kaltem Wasser oder Alkohol, leicht in siedendem Wasser mit tief orangerother Farbe. In concentrirter Salzsäure und Schwefelsäure löst es sich farblos. Die heiss gesättigte, concentrirt-salzsäure Lösung scheidet beim Erkalten fast farblose Krystalle eines mehrfach sauren Salzes ab, welches bei dem Versuch, es zu isoliren, unter Abgabe von Salzsäure in das zweifach saure Chlorhydrat wieder übergeht.

Reduction des Hexamethyltriamidophenylacridins.

Durch Reduction wird die Farbbase in saurer Lösung zunächst in eine leicht reoxydirbare Leukoverbindung verwandelt. Man beobachtet diesen Vorgang am besten beim Schütteln der essigsäuren Lösung mit Zinkstaub.

Zu einem ganz anderen Resultat führt die gleiche Behandlung in salzsaurer Lösung.

Fügt man zu einer Lösung der Farbbase in concentrirter Salzsäure unter fortgesetztem Erhitzen so lange Zinkstaub, bis bei partieller Neutralisirung einer erkalteten Probe keine Rothfärbung mehr eintritt, und lässt man allmählich erkalten, so scheiden sich farblose Krystalle von salzsaurem *p*-Phenylendiamin ab — nachgewiesen durch den Schmelzpunkt der Base und des daraus gewonnenen Chindichlordiimids, sowie durch die charakteristische Farbe des Indamins mit Anilin und des Oxazins mit β -Naphthol.

Die davon abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Natronlauge übersättigt und ausgeäthert. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterblieb eine ölige Flüssigkeit, welche mit Wasserdampf vollständig übergetrieben wurde. Dieselbe löste sich in Salzsäure bis auf Spuren eines Oeles (Benzol?), liess beim Vermischen mit Chlorkalksolution eine schwache, für Anilin charakteristische Violetfärbung auftreten und zeigte nach weiterer Reinigung den Siedepunkt $207-208^\circ$. Nach der Analyse des Oeles und des aus ihm dargestellten Platindoppelsalzes ist dasselbe nichts anderes als Dimethyl-*p*-toluidin.

Analyse: Ber. für $C_9H_{13}N$.

Procente: C 80.00, H 9.63, N 10.37,
Gef. » » 79.64, » 9.67, » 10.43.

Das Ergebniss der Platinbestimmung im Platindoppelsalz war folgendes:

Analyse: Ber. für $[C_9H_{13}N \cdot HCl]_2 \cdot PtCl_4$.

Procente: Pt 28.93.
Gef. » » 28.94.

Ueberdies erwies sich das Oel mit dem aus *p*-Toluidin dargestellten Dimethylproduct vollständig identisch.

Bei diesem stürmisch verlaufenden Reductionsprocess wird demnach das Hexamethyltriamidophenylacridin in einer für einen Acridin-farbstoff auffallenden und tiefer gehenden Weise gespalten, als erwartet werden durfte. Während als Spaltungsproducte Dimethylanilin, *p*-Amidodimethylanilin und Dimethyl-*p*-toluidin auftreten sollten, wurde neben letzterem mit Sicherheit nur *p*-Phenylendiamin gefunden. Man muss also annehmen, dass eine Entmethylierung des *p*-Amidodimethylanilins und des Dimethylanilins und eine weitere Entamidierung des aus letzterem gebildeten Anilins stattgefunden hat.

2. Octomethyltetramidophenylacridin.

Wie oben schon erwähnt wurde, ist die Bildung des Hexamethyltriamidophenylacridins von derjenigen einer zweiten Farbbase begleitet. Dieselbe wird mit steigender Menge angewendeten Aldehydes immermehr zum Hauptproduct.

Das Maximum der Ausbeute wird bei folgender Verfahrensweise erzielt.

Man löst 50 g Paraformaldehyd in 300 g Salzsäure vom spec. Gew. 1.17, fügt dazu 50 g Dimethylanilin, und zur heissen Lösung dann auf einmal 100 g gepulvertes, salzsaures Nitrosodimethylanilin. Die Reaction spielt sich wie schon beschrieben wurde ab.

Die Menge des beim Erkalten auskrystallisirenden Hexamethyltriamidophenylacridinchlorhydrates beträgt nunmehr nur 3 g.

Versetzt man die hiervon abfiltrirte und mit 1 L Wasser verdünnte, dunkelgelbe Flüssigkeit in der Wärme mit Natronlauge, so erhält man nach dem Uebersättigen damit einen hellgelben, krystallinischen Niederschlag.

Derselbe wurde abfiltrirt, mit Alkohol und Aether gewaschen und so von geringen Mengen eines anhaftenden, dicken, öligen Productes befreit, welches nicht näher untersucht worden ist.

Die Ausbeute beträgt 70 g.

Hat sich die Farbbase krystallinisch abgeschieden, so lässt sie sich direct aus Alkohol umkrystallisiren; andernfalls ist ein vorheriges Umlösen aus Dimethylanilin zweckdienlich.

Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol ist die Verbindung rein, stellt unregelmässig entwickelte, gelbe Blättchen dar und zeigt den Schmelzpunkt 229°. In kleinen Mengen destillirt sie unzersetzt. Sie ist unlöslich in Wasser, Aether und kaltem Alkohol, schwer löslich in siedendem Alkohol. Beim Liegen an säurehaltiger Luft färbt sie sich schnell roth. Die salzsaure Lösung trübt sich auf Zugabe von Chlorkalksolution durch Bildung kleiner, gelblicher Tröpfchen. Chinondichlordiimid entsteht nicht. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{27}H_{33}N_5$.

Analyse: Ber. für $C_{27}H_{33}N_5$.

	Procente: C	75.88,	H	7.73,	N	16.39.
Gef.	»	75.93,	»	7.79,	»	—
	»	75.97,	»	7.86,	»	—
	»	75.72,	»	7.76,	»	—
	»	75.64,	»	7.74,	»	—
	»	75.61,	»	7.75,	»	—
	»	—	»	—	»	16.17 ¹⁾
	»	—	»	—	»	16.68 ²⁾

Salzsaures Octomethyltetramidophenylacridin,
 $C_{27}H_{33}N_5 \cdot 2 HCl$.

1 e Farbbase löst sich in stark verdünnten Mineralsäuren mit orangerother, in mässig verdünnten mit gelber Farbe, in concentrirter Salzsäure und Schwefelsäure farblos. Sie bildet also mindestens drei Reihen von Salzen. Von diesen sind aber nur die ersteren isolirbar, das Chlorhydrat wurde näher untersucht.

Dasselbe wird am besten in der Weise erhalten, dass man die Base in überschüssiger Salzsäure löst und die heisse Lösung so lange mit Natronlauge versetzt, bis die anfangs gelbe Farbe in Orangeroth umschlägt. Beim Erkalten der Lösung fällt es dann krystallinisch aus. Da es beim Erhitzen mit Wasser unter Abscheidung der Base partiell dissociirt, so muss es aus schwach angesäuertem Wasser umkrystallisirt werden.

Es enthält dann auf 1 Mol. Base 2 Mol. Salzsäure und 5 Mol. Krystallwasser und bildet glänzende, rhombische Tafeln oder Prismen, welche bei auffallendem Licht eine schwärzlichgrüne, im durchgehenden eine tiefrothe Farbe zeigen.

Analyse: Ber. für $C_{27}H_{33}N_5 \cdot 2 HCl + 5 H_2O$.

	Procente: N	11.86,	Cl	12.03.
Gef.	»	» 11.89,	»	11.95.

Das Salz ist leicht und mit intensiver, rothoranger Farbe in schwach angesäuertem Wasser und in Alkohol löslich. Zusatz von Säure macht die Lösung gelb.

¹⁾ Nach Kjeldahl.

²⁾ Mit Bleichromat verbrannt. Der Stickstoffgehalt fiel bei der Verbrennung mit Kupferoxyd stets um 1 pCt. zu niedrig aus.

Reduction des Octomethyltetramidophenylacridins.

Die Bildung einer Leukoverbindung bei gelinder Reduction lässt sich auch bei dieser Base am besten durch Schütteln der essigsäuren Lösung ihres Chlorhydrates mit Zinkstaub beobachten.

In salzsaurer Lösung erfolgt Spaltung des Moleküls.

Zu einer Lösung der Base in concentrirter Salzsäure wurde unter gelinder Erwärmung so lange Zinkstaub hinzugefügt, bis eine Probe beim Verdünnen mit Wasser nicht wieder gelb wurde, sondern farblos blieb. Die Reactionsflüssigkeit schied beim Erkalten kein salzsaures *p*-Phenylendiamin ab. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde die Lösung mit Natronlauge schwach übersättigt und mit Aether extrahirt. Nach Abdunsten des Aethers wurde das zurückbleibende dunkle Oel mit Wasserdampf destillirt. Es ging ein fast farbloses Oel mit über, welches nach der Isolirung und Reinigung durch Destillation (Siedepunkt 208°) ein Platindoppelsalz lieferte, das mit demjenigen des Dimethyl-*p*-toluidins als identisch sich erwies.

Analyse: Ber. für $[C_9H_{13}N, HCl]_2 \cdot PtCl_4$.

Procente: Pt 28.93.

Gef. » » 28.91.

Das nach der Behandlung mit Wasserdampf zurückbleibende Oel wurde in verdünnter Salzsäure gelöst, aus der Lösung durch Natronlauge abgeschieden, in Aether gelöst, und es wurde die ätherische Lösung getrocknet. Nach Abdestilliren des Aethers wurde der Rückstand fractionirt destillirt. Es wurden getrennt aufgefangen die bis 280°, von 280 bis 360° und die über 360° siedenden Antheile. Die nochmalige Destillation der die Hauptmenge bildenden, bis 280° siedenden Fraction ergab ein gelbliches Oel vom Siedepunkt 255 bis 261°, welches sich rasch dunkel färbte und alsbald krystallinisch erstarrte.

Nach allen Eigenschaften (insbesondere der Ueberführbarkeit in Methylenblau) und der Analyse gemäss ist dieser Körper *p*-Amidodimethylanilin.

Analyse: Ber. für $C_8H_{12}N_2$.

Procente: C 70.59, H 8.82, N 20.59.

Gef. » » 70.26, » 8.88, » 20.55.

Die von 280 bis 360° siedende Fraction schied nach dem Erkalten eine geringe Menge hellgelber Krystalle ab, welche vom Oel getrennt und mit Alkohol und Aether gewaschen wurden. Die Analyse der bei 162° unscharf schmelzenden, in sehr kleinen Blättchen krystallisirenden, in Aether schwierig und mit starker blau- bis grün-gelber Fluorescenz löslichen Substanz deutete darauf hin, dass dieselbe durch Entmethylierung des Octomethyltetramidophenylacridins entstanden sei.

Das von den Krystallen getrennte Oel wurde destillirt, wobei der grösste Theil von 280 bis 290° überging. Er enthielt noch ungefähr 33 pCt. *p*-Amidodimethylanilin, wie durch Bestimmung der Ausbeute an Methylenblau aus diesem Oel und der gleichen Menge reinem Amidodimethylanilin festgestellt wurde. Ueber die Zusammensetzung des anderen Bestandtheils war der geringen zur Verfügung stehenden Menge wegen Genaueres nicht zu ermitteln.

Die über 360° siedende Fraction bildete eine geringe Quantität einer orangen, zähen Masse, welche kein Amidodimethylanilin mehr enthielt.

Somit haben sich als mit Sicherheit nachgewiesene Spaltungsproducte Dimethyl-*p*-toluidin und *p*-Amidodimethylanilin ergeben.

Die beschriebenen Farbkörper zeigen eine gewisse Aehnlichkeit mit denjenigen Acridinfarbstoffen, welche nach der synthetischen Methode von Chr. Rudolph dargestellt, als Acridinorange, Acridinroth von der Firma A. Leonhardt & Co. in den Handel gebracht werden.

Diese Methode besteht bekanntlich in den aufeinanderfolgenden Operationen der Condensation von Aldehyden mit Metadiamidverbindungen, hier primär-tertiären Metadiamidokörpern, der Abspaltung von Ammoniak aus den gebildeten Condensationsproducten und der Oxydation der entstandenen Leukacridinderivate.

Eine Folge derartiger Synthesen ist, dass sich die basischen Gruppen, wie überhaupt bei allen bisher bekannt gewordenen Acridinfarbstoffen, in Parastellung zum die Benzolkerne verbindenden Kohlenstoffatom befinden.

Bei den in dieser Mittheilung beschriebenen Farbbasen nehmen die basischen Gruppen, wenigstens theilweise, die Metastellung zum Kohlenstoff, die Parastellung zum bindenden Stickstoffatom ein. Hierauf dürfte die fehlende Fluorescenz der Lösungen und die verhältnissmässig leichte Spaltung des Moleküls bei der Reduction zurückzuführen sein.

Die vorstehende, nach mehreren Richtungen hin ausdehnungsfähige Untersuchung wird fortgesetzt.

Dresden, Technische Hochschule.