

Lässt man Natriumsuperoxyd auf *o-p*-Toluyldiamin in wässriger Lösung bei mässiger Temperatur einwirken, so entsteht *p*-Nitro-*o*-toluidin vom Schmp. 107^o, es wird also die in der Para-Stellung (zum Methyl) befindliche Amidogruppe oxydirt.

Analyse: Ber. Proc.: N 18.42.

Gef. » » 18.55.

Giebt man aber zur heissen Lösung des *o-p*-Toluyldiamins Natriumsuperoxydlösung und erhitzt sogleich weiter zum Sieden, so wird nach etwa $\frac{1}{2}$ stündigem Kochen die gelbe Lösung tiefroth gefärbt und man erhält durch Ausäthern monokline Prismen von Schmp. 70.5^o. Die Annahme, dass hierbei *o-p*-Dinitrotoluol gebildet wird, wurde durch die Analyse bestätigt.

Analyse: Ber. Proc.: C 46.1, H 3.29, N 15.40.

Gef. » » 45.6, » 3.30, » 15.42.

582. Otto Fischer und Heinrich Schütte: Ueber einige Synthesen der Acridinreihe und über 2.7-Phenylamidonaphtol.

Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 28. December.)

1. Synthese des Acridins aus *o*-Amidodiphenylmethan.

Vor längerer Zeit¹⁾ haben O. Fischer und Körner eine Synthese des Diamidophenylacridins (Chrysanilins) veröffentlicht, wonach dieser Farbstoff durch Oxydation des Orthodiparatriamidotriphenylmethaus gebildet wird. Später wurden im hiesigen Laboratorium in analoger Weise aus *o*-Amido- β -phenylnaphtylamin α - β -Naphtophenazin, sowie aus Orthoamidodiphenylamin das einfachste Phenazin gewonnen²⁾.

Es war nach diesen Synthesen vorauszusehen, dass man aus Orthoamidodiphenylmethan durch Oxydation zum Acridin gelangen werde. Königs und Nef³⁾ erwähnen bereits, dass sie bei der Darstellung des *o*-Nitrodiphenylmethans⁴⁾ als Nebenproduct kleine Mengen von Acridin erhalten haben. Es ist leicht möglich, dass bei diesem Process durch die reducirende Wirkung des Aluminiumchlorids kleine Mengen von Amidodiphenylmethan gebildet werden, welche dann durch den oxydirenden Einfluss des Nitrokörpers in Acridin verwandelt werden. Wir können diese Beobachtung von Königs und Nef be-

¹⁾ Diese Berichte 17, 206.

²⁾ Diese Berichte 26, 188 u. 383.

³⁾ Diese Berichte 19, 2431.

⁴⁾ Geigy u. Königs, diese Berichte 18, 2402.

stätigen, da auch wir beim Auskochen des Orthonitrodiphenylmethans, aus Orthonitrobenzylchlorid, Benzol und Aluminiumchlorid, stets kleine Mengen Acridin gewonnen haben. Beträchtliche Mengen Acridin werden aber bei der Oxydation des *o*-Amidodiphenylmethans erhalten.

Dasselbe stellten wir dar durch Eintragen der alkoholischen Lösung des *o*-Nitrodiphenylmethans in ein siedendes Gemisch von Zinn und Salzsäure. Die Reduction geht recht langsam von statten. Wenn alles Oel umgewandelt ist, scheidet sich beim Erkalten das Zinndoppelsalz der Amidobase in weissen Krystallen ab. Dasselbe wurde entzinnt und das so gewonnene salzsaure Salz aus wenig Alkohol umkrystallisirt. Dasselbe bildet meist farblose, warzenförmige Krystallaggregate, welche bei 175° schmelzen.

Analyse: Ber. für C₁₃H₁₃N · HCl.

Procente: Cl 16.17.

Gef. » » 16.01.

Das Orthoamidodiphenylmethan bildet ein Oel, welches mit Wasserdampf flüchtig ist und bisher nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte.

Acetyl-*o*-Amidodiphenylmethan, durch Kochen der Base mit Eisessig-Essigsäureanhydrid-Gemisch gewonnen und aus verdünntem Alkohol oder aus Benzol-Ligroin umkrystallisirt, bildet schöne, weisse, sternförmig gruppirte Nadeln vom Schmelzpunkt 135°.

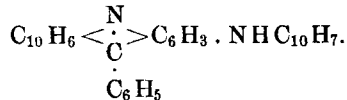
Analyse: Ber. für C₁₅H₁₅NO.

Procente: C 80.0, H 6.66.

Gef. » » 79.9, » 6.5.

Die Ueberführung des Orthoamidodiphenylmethans in Acridin erfolgt sehr leicht, wenn man diese Base aus einer Retorte über eine etwa 15 cm lange Schicht von zum mässigen Glühen erhitztem Bleioxyd leitet. Das Destillat wurde ausgeäthert, der Aether verdunstet, worauf das resultirende gelbe Oel nach einiger Zeit ziemlich vollständig zu Acridin erstarrte, welches nach dem Waschen mit etwas Ligroin vollständig rein war. Der Schmelzpunkt wurde bei 107° gefunden.

2. β -Naphthalidomesophenylphennaphtaacridin,



Diese Base wird aus β -Dinaphtyl-*m*-phenylendiamin (s. Ruemann, diese Berichte 14, 2654) durch Einwirkung von Benzoësäure und Chlorzink in analoger Weise gewonnen, wie das Anilidophenylacridin, welches Besthorn und Curtmann (diese Berichte 24, 2041) im hiesigen Laboratorium aus Diphenyl-*m*-phenylendiamin dargestellt haben. Das β -Dinaphtyl-*m*-phenylendiamin wurde aus 2 Molekülen

β -Naphthol und 1 Molekül *m*-Phenylendiamin durch längeres Erhitzen auf 300° dargestellt. Wir fanden den Schmelzpunkt bei 192° und glaubten zunächst, dass Ruhemann einen Schreibfehler gemacht, da er 126° angiebt. Nach Beendigung dieser Versuche erschien aber eine Arbeit von Gaess und Elsässer (diese Berichte 26, 976), worin nachgewiesen wurde, dass das Mononaphtyl-*m*-phenylendiamin nahezu den Schmelzpunkt besitzt, nämlich 128°, den Ruhemann für das Dinaphtylderivat angiebt.

Für das von uns dargestellte, bei 192° schmelzende Dinaphtyl-*m*-phenylendiamin gab die Analyse befriedigende Werthe.

Analyse: Ber. Procente: N 7.8.

Gef. » » 7.9.

Durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Dinaphtyl-*m*-phenylendiamin bei 120° wird neben Dibenzoylproduct vom Schmelzpunkt 214° (Gaess und Elsässer fanden 215°) ein tiefrother Farbstoff gebildet, welcher seine Farbe der Anwesenheit des complicirten Acridinderivates verdankt, welches wir nach der von Bernthsen (diese Berichte 18, 691) vorgeschlagenen Nomenclatur als β -Naphthalidomesophenylphennaphtacridin bezeichnen.

Bei der Darstellung dieses Körpers haben wir gefunden, dass es keinen wesentlichen Unterschied ausmacht, ob man die Dibenzoylverbindung mit Chlorzink verschmilzt, oder ob man ein Gemisch von Benzoësäure und β -Dinaphtyl-*m*-phenylendiamin der Schmelze mit Chlorzink unterwirft.

Die Dibenzoylverbindung wurde mit der 2½fachen Menge Zinkchlorid im Oelbade auf 240° erhitzt, wobei die Schmelze sich rasch dunkel färbt und zu schäumen beginnt. Sobald dies vorüber ist und die Masse beim Umschwenken des Gefässes ruhig fliesst, ist die Reaction beendet. Man löst nun in Alkohol, setzt alkoholisches Kali hinzu und kocht damit kurze Zeit. Das Filtrat scheidet nun mit Wasser das Acridinderivat in gelben Flocken ab, welche unlöslich in Wasser, sehr schwerlöslich in Ligroïn sind, während sie sich in Benzol, Alkohol, Aether und Eisessig beträchtlich lösen und zwar mit prachtvoller gelbgrüner Fluorescenz. Aus Benzol erhielten wir schöne gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 244°. Die Salze sind roth gefärbt, färben gut, besitzen jedoch keine ausgesprochene Fluorescenz.

Analyse: Ber. für C₃₃H₂₂N₂.

Procente: C 88.8, H 4.9.

Gef. » » 89.0, » 5.3.

3. 2.7-Phenylamido- β -naphthol, C₁₀H₆ $\left\langle \begin{array}{l} \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \text{OH} \end{array} \right. \begin{array}{l} (2) \\ (7) \end{array}$.

Wir erhielten durch Dr. E. Hepp eine Probe dieses Körpers, welcher dasselbe aus Dioxynaphtalin (2.7) vom Schmelzpunkt 186°

durch Erhitzen mit Anilin gewonnen hatte¹⁾. Nach diesem Verfahren gewinnt man diese Substanz leichter und bequemer, als nach Clausius, welcher Dioxynaphtalin mit Chlorcalciumanilin erhitzte²⁾. Es krystallisirt in kleinen weissen Nadeln aus Benzol-Ligroin und schmilzt bei 160°. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Chloroform und verdünnter Natronlauge, fast unlöslich in Wasser.

Eisenchlorid fällt aus der alkoholischen Lösung dunkelgefärbte Flocken, die sich zum Theil in Aether mit schmutziggrüner Farbe lösen. Mit Bromwasser wird ein rother flockiger Niederschlag gefällt; durch Einleiten von Chlor wird die alkoholische Lösung roth, auf Zusatz von Wasser einen gelben Niederschlag abscheidend.

Das Phenylamidonaphtol reducirt sehr leicht Silbersalze. Der basische Charakter ist nur wenig ausgeprägt, dahingegen lässt sich der Hydroxylwasserstoff leicht durch Acetyl, Benzoyl, Methyl u. s. w. substituiren. Phenylamidonaphtolacetat wird leicht durch Erhitzen mit Acetylchlorid auf dem Wasserbade gewonnen. Das grünlich gefärbte Reactionsproduct wurde zunächst mit Wasser behandelt, dann aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und bildet bei 162° schmelzende, weisse, sternförmig gruppirte Nadeln.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{15}NO_2$.

Procente: C 78.0, H 5.4.
Gef. » » 77.6, » 5.37.

Phenylamidonaphtolbenzoat, $C_{10}H_6 \begin{matrix} \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \text{OCOC}_6\text{H}_5 \end{matrix}$,

wurde nach der Schotten-Baumann'schen Methode als graugefärbtes Product gewonnen, welches aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin in farblosen, glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkte 137° krystallisirt.

Analyse: Ber. für $C_{23}H_{17}NO_2$.

Procente: C 81.40, H 5.0.
Gef. » » 80.96, » 4.9.

Der Phenylamidonaphtolmethyläther, nach gewöhnlicher Methode gewonnen, ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform und krystallisirt aus der concentrirten Lösung in Holzgeist in weissen, seidenartigen Nadeln vom Schmelzpunkte 137—138°.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{15}NO$.

Procente: C 81.9, H 6.0.
Gef. » » 81.9, » 5.95.

Der entsprechende Aethyläther bildet aus Alkohol weisse, sternförmig gruppirte Nadeln vom Schmelzpunkt 164°. Beide Aether sind alkaliunlöslich und zeigen in alkoholischer Lösung eine röthlich blaue Fluorescenz.

¹⁾ Kalle & Co., diese Berichte 25, Ref. 302.

²⁾ Diese Berichte 23, 517.

Durch Erhitzen mit Ameisensäure und Chlorzink, sowie mit Benzoylchlorid und Chlorzink giebt auch das Phenylamidonaphthol Acridinderivate, dieselben wurden jedoch bisher noch nicht in reinem Zustande gewonnen.

**583. M. Markownikoff: Beitrag zur Darstellung der
Korksäure:**

(Eingegangen am 28. December.)

Bei meiner Arbeit mit Suberon brauchte ich grosse Quantitäten reiner Korksäure. Wegen des hohen Preises derselben benutzte ich anfangs die Säure meiner eigenen Darstellung und will jetzt die Einzelheiten der Methode mittheilen, welche mir eine bessere Ausbeute gab im Vergleich mit dem, was ich in der Literatur darüber finden konnte. Beide am meisten dazu gebrauchten Materialien, Kork und Ricinusöl, wurden erprobt.

Beim Benutzen der Korkfeilspäne wurde concentrirte Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.35 gebraucht. Die Feilspäne wurden zu der in einem geräumigen Kolben befindlichen Salpetersäure in solcher Menge zugethan, dass sich ein ganz dicker Brei bildete. Man erhitzt die Mischung auf einem Wasserbade, und je nachdem sie dünner wird, setzt man von neuem Feilspäne hinzu, im ganzen 1 Theil auf 2 Theile Säure. Auf diese Weise wurden 200 g Feilspäne mit einmal verarbeitet. Nach dem Zusatze der ganzen Quantität der Späne wurde das Erhitzen mit aufsteigendem Kühler fortgesetzt, zuerst fast bis zum Kochen und am Ende bis zum schwachen Sieden. Nach 36 Stunden ist die Entwicklung der rothen Dämpfe beendet; es schwammen in der Flüssigkeit Flocken von Holzfasern, und auf der Oberfläche scheidet sich eine Oelschicht ab, welche bei gewöhnlicher Temperatur fest wird. Jetzt setzt man ein halbes Volum Wasser hinzu, kocht einige Zeit unter öfterem und starkem Schütteln und filtrirt durch ein nasses und heisses Filter, um die wässrige Lösung von der Oelschicht abzuscheiden. Die letztere enthält noch viel Korksäure und muss noch drei Mal mit kochendem Wasser von gleichem Volum wie die Salpetersäure ausgezogen werden. Das letzte Waschwasser wurde besonders aufgefangen, alle übrigen Wasserlösungen wurden aber zusammen mit der Salpetersäurelösung zuerst auf freiem Feuer und dann auf einem Wasserbade abgedampft, wobei zum besseren Entweichen der Salpetersäure von Zeit zu Zeit das letzte Waschwasser zugesetzt wurde. Wenn die Lösung so lange abgedampft ist, dass sie beim Erkalten die Consistenz eines dünnen Breies annimmt, so hört man mit dem Abdampfen