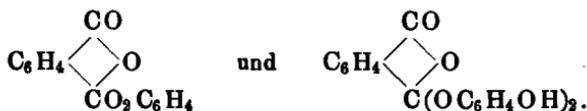


muthmaasslich bei näher noch nicht festgestellten Bedingungen zwei Körper, entsprechend den Formeln:



Immer jedoch giebt das entstehende Reactionsproduct mit alkoholischem Kali eine grüne Fluorescenz, welche stärker und tiefer grün ist, wie bei dem gewöhnlichen Fluoresceïn; das Absorptionsspectrum ist hier auch dunkler und anders wie beim eigentlichen Fluoresceïn. Diesen zweiten Körper benenne ich provisorisch Allofluoresceïn. Die hier erhaltenen Analysenresultate (18 Analysen) ergaben niemals die dem gewöhnlichen Fluoresceïn entsprechende Kohlenstoffmenge. Die Eigenschaften der hier entstehenden Verbindung sind ganz verschieden von denen des Fluoresceïns.

Da ich den Inhalt der angesagten Referate nicht kenne, theile ich die obige Notiz mit dem Bemerkten mit, dass die Arbeiten weiter fortgesetzt werden.

Lemberg, 17. Januar 1895. K. K. Technische Hochschule.

## 28. F. Bender: Ueber Derivate des *p*-Dimethylamidobenzaldehyds.

[Mittheilung aus der chemischen Fabrik von A. Leonhardt & Co., Mühlheim a. Main].

(Eingegangen am 21. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

Unter dem Namen »Rubifuscine« beschrieb Möhlau<sup>1)</sup> vor längerer Zeit einen gelben Farbstoff, welchen er durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Dimethylanilin in stark salzsaurer Lösung erhielt. Später<sup>2)</sup> ist von demselben noch angegeben worden, dass der Farbstoff in grösserer Reinheit entsteht, wenn Formaldehyd bei der Reaction zugegen ist, dass indess unter solchen Umständen noch ein zweiter Farbkörper auftritt.

Beide Farbstoffe werden von dem Entdecker als Derivate des Acridins angesprochen. Die Mittel, welche er anwandte, um durch Spaltung einen Einblick in die Constitution zu erlangen, — Reduction mit Zinkstaub und heisser concentrirter Salzsäure oder trockene Destillation — sind aber offenbar viel zu energischer Natur gewesen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 16, 2729, D.R.-P. 25828.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 1034.

Näherliegende Spaltungsproducte erhält man, wie ich gefunden habe, durch einfaches Kochen mit Wasser.

Das Chlorhydrat des sogenannten Hexamethyltriamidophenylacridins zeigt unter solchen Umständen ein merkwürdiges Verhalten. Digerirt man es mit etwas verdünnter Lauge, so wird es in die gelbe Farbbase verwandelt, welche sich unverändert und ohne sich zu lösen mit Wasser kochen lässt. Erwärmt man dagegen das Chlorhydrat mit Wasser allein (ca. 150 Th.), so löst es sich zunächst mit orangerothter Farbe auf, beim Kochen aber entsteht eine farblose Flüssigkeit, welche sich beim Abkühlen wieder orangeroth färbt. Versetzt man nun die durch Kochen entfärbte Lösung mit Natronlauge, so entsteht kein Niederschlag mehr. Es muss also durch das blosse Kochen mit Wasser eine Veränderung der ursprünglichen Substanz erfolgt sein. Kühlt man die alkalische Lösung ab, so trübt sie sich milchig und scheidet dann eine Base in glänzenden, farblosen Blättchen ab. Die Natur dieser Base ergab sich schon durch den Geruch: es war *p*-Dimethylamidobenzaldehyd, welcher übrigens durch seinen Schmelzpunkt (75° aus Wasser krystallisirt) sowie durch den Schmelzpunkt eines in saurer Lösung entstehenden Nitrosoderivats<sup>1)</sup> (159° nach dem Umkrystallisiren aus Spiritus) identificirt werden konnte.

Zur weiteren Untersuchung wurde das alkalische Filtrat zweimal mit Aether ausgeschüttelt, bis eine Probe der wässrigen Lösung sich beim Ansäuern nicht mehr (besonders auf Papier) orangeroth färbte. Die dadurch vom Dimethylamidobenzaldehyd befreite Flüssigkeit wurde dann mit Schwefelsäure schwach angesäuert und stark eingedampft. Dabei schied sich ein Sulfat aus, aus welchem durch Digeriren mit Lauge und Benzol die zugehörige Base gewonnen wurde. Diese schmolz nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Benzol bei 140° und erwies sich durch ihre Reactionen als *p*-Phenylendiamin. Weitere Spaltungsproducte scheinen nicht vorhanden zu sein.

Die Spaltung des sogenannten Octomethyltetramidophenylacridins kann in ganz analoger Weise ausgeführt werden. Sie erfolgt nur etwas unvollständiger als die des vorerwähnten Körpers. Als Spaltungsproducte ergaben sich Dimethylamidobenzaldehyd und *p*-Amidodimethylanilin.

Es lag an Hand dieser Resultate nahe, umgekehrt die Synthese der beiden Basen aus den aufgefundenen Spaltungsproducten zu versuchen. In der That gelingt dieselbe mit der grössten Leichtigkeit.

Vermischt man die warmen wässrigen Lösungen der Chlorhydrate von 6 g Dimethylamidobenzaldehyd und 2.2 g *p*-Phenylendiamin, so entsteht sofort ein schön rother Niederschlag, welcher vollkommen identisch mit Hexamethyltriamidophenylacridinchlorhydrat ist. Aus-

<sup>1)</sup> Vergl. die Berichte 24, 3197.

beute 8.6 g Chlorhydrat. Der Schmelzpunkt der Base wurde bei etwa 277° gefunden.

Beim Vermischen der wässrigen Lösungen der Chlorhydrate von 3 g Dimethylamidobenzaldehyd und 2.7 g *p*-Amidodimethylanilin färbt sich die Flüssigkeit alsbald intensiv orangegebl. Nach einigem Stehen wurde alkalisch gemacht und die abgeschiedene Condensationsbase aus Dimethylanilin umkrystallisirt. Ausbeute 4.7 g, Schmelzpunkt 229—230°.

Die von Möhlau erhaltenen Analysenzahlen stimmen befriedigend zu den hiernach neu aufzustellenden Formeln.

Auffallend ist bei den hier geschilderten Reactionen einmal die Bildung von Dimethylamidobenzaldehyd durch Oxydation von Formaldehyd (oder Methyl) mit Dimethylanilin, und zweitens die Thatsache, dass Condensationsproducte aus Dimethylamidobenzaldehyd und aromatischen Aminen (auch mit Anilin selbst) Farbstoffcharakter besitzen<sup>1)</sup>.

### 29. W. Staedel: Ueber Oxydiphenylenketone und Oxydiphenylcarbonsäuren.

[Mittheil. aus dem chem. Laboratorium der techn. Hochschule in Darmstadt.

(Eingeg. am 26. Januar.)

*o*-Amidobenzophenon wird, wie ich kürzlich bereits mitgetheilt habe<sup>2)</sup>, beim Diazotiren und Zersetzung des Diazosalzes durch kochendes Wasser zum grössten Theil in Diphenylenketon (Fluorenon) verwandelt. Die hierbei stattfindende unmittelbare Verkettung zweier Benzolkerne scheint mit orthoamidirten Benzophenonen (und voraussichtlich auch mit deren Homologen) ganz allgemein leicht zu erreichen zu sein. Die von R. Möhlau und Berger<sup>3)</sup> eingehender studirte Reaction des Ersatzes der Amidgruppe durch Reste cyclischer Verbindungen gestaltet sich bei den genannten Benzophenonderivaten zu einer intramolecularen Condensation.

Wie bereits in meiner oben citirten Mittheilung und ausführlicher in einer vor Kurzem erschienenen Abhandlung in Liebig's Annalen (283, 149) beschrieben wurde, erhält man aus den symmetrischen Diamidobenzophenonen, welche eine NH<sub>2</sub>-Gruppe in Orthostellung zum Carbonyl enthalten beim Diazotiren und Zersetzung des Diazosalzes durch heisses Wasser, neben Dioxybenzophenonen, in nicht unerheblicher Menge phenolartige Körper. Ich habe die Vermuthung ausgesprochen, dass diese Körper Oxydiphenylenketone seien.

<sup>1)</sup> Vergl. diese Berichte 27, 3317.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 3362.

<sup>3)</sup> *ibid.* 26, 1994.