

Das Inden und das Cumaron träte dann in Analogie mit dem Benzylidenphtalid und Aethylidenphtalid, deren sehr ähnliche Umsetzungen mit salpetriger Säure Gabriel¹⁾ studirt hat.

Dagegen scheinen geschlossene Ringe mit doppelten Bindungen von der salpetrigen Säure nicht angegriffen zu werden; so wird Cumarin unter den oben angegebenen Bedingungen von salpetriger Säure nicht verändert.

Wir haben die vorstehend geschilderten Versuche trotz ihrer Unvollständigkeit schon jetzt veröffentlicht, um uns ihre ungestörte Fortsetzung noch für einige Zeit zu sichern.

Hamburg, den 21. Mai 1895.

269. Otto Fischer: Notiz über die Bildung von Akridin aus *o*-Nitrodiphenylmethan.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 28. Mai.)

Ueber diesen Gegenstand habe ich mit Schütte und H. Schmidt in diesen Berichten 26, 3085 und 27, 2786 kurze Mittheilungen gemacht. Es wurde darauf hingewiesen, dass die Bildung des Akridins, welches als Nebenproduct bei der Einwirkung von *o*-Nitrobenzylchlorid auf Benzol bei Anwesenheit von Aluminiumchlorid entsteht, durch die reducirende Kraft des Aluminiumchlorids zu erklären sei. Es konnte nachgewiesen werden, dass das *o*-Amidodiphenylmethan durch Oxydation in Akridin umwandelbar ist.

Nach einigen neueren Versuchen, bei welchen ich von Hrn. Dr. Fritz unterstützt worden bin, wurde nun constatirt, dass Akridin (resp. Hydroakridin) auch bei andern Reductionsprocessen aus *o*-Nitrodiphenylmethan entsteht, — es wird offenbar das bei der Reduction entstehende *o*-Amidodiphenylmethan bei Anwesenheit von Eisenchlorür oder Zinnsalzen durch unveränderten Nitrokörper theilweise in Akridin übergeführt. Reducirt man z. B. akridinfreies *o*-Nitrodiphenylmethan mit Eisenfeile und Salzsäure, so zeigt die Lösung alsbald die Akridinfluorescenz.

Ebenso ist dies beim Reduciren mit Zinnchlorür der Fall. *o*-Nitrodiphenylmethan²⁾ wurde z. B., wie Schütte und ich angegeben haben, (l. c.) reducirt. Das ausgeschiedene farblose Zinndoppelsalz zeigt in alkoholischer Lösung die grünlichblaue Akridinfluorescenz. Wird das

¹⁾ Diese Berichte 18, 1251, 2436; 19, 837.

²⁾ Dasselbe war 3—4 mal mit concentrirter Salzsäure ausgeschüttelt, um jede Spur Akridin daraus zu entfernen.

ausgeschiedene Salz mit heissem Aether gewaschen, so geht Hydroakridin in Lösung. Zuweilen ist das Zinndoppelsalz ganz mit halberstarrten Krystallen des Hydroakridins durchtränkt, welche man leicht rein erhalten kann, wenn das Zinnsalz in wässriger Lösung mit Thierkohle gekocht wird, es bleibt das Hydroakridin hierbei in der Thierkohle in deutlich sichtbaren Krystallen zurück und kann derselben durch Auskochen mit Alkohol entzogen werden. Wird andererseits das rohe abgeschiedene Zinndoppelsalz mit concentrirter Natronlauge versetzt und noch heiss mit Benzol extrahirt, so geht neben *o*-Amidodiphenylmethan auch Hydroakridin in Lösung. Wird nämlich der Benzolrückstand mit gespanntem Wasserdampf behandelt, so bleibt ein unflüchtiger Rückstand, welcher sich auch in verdünnten Säuren nicht löst. Derselbe wurde durch Umkrystallisation aus verdünntem Alkohol in schönen Krystallen vom Schmelzpunkte 159° erhalten. Mit etwas Bleioxyd erhitzt destillirte daraus Akridin.

Es sei noch bemerkt, dass die Mengen des bei diesem Reductionsverfahren gewonnenen Hydroakridins nicht ganz unbeträchtlich sind, so gaben 20 g *o*-Nitrodiphenylmethan 1 g umkrystallisirtes Hydroakridin. Auch wird bei dieser Reduction nicht alles gebildete Akridin in die Hydroverbindung übergeführt, da man immer beobachtet, dass die letzten mit Wasserdampf übergehenden Tropfen des Amidodiphenylmethans die Akridinreaction zeigen.

Eine Analyse des gewonnenen Hydroakridins gab folgende Werthe:

Ber. Procente: C 86.2, H 6.08.
 Gef. » » 86.3, » 6.09.

Was nun aber die Mengenverhältnisse des Akridins anbetrifft, welche bei der Darstellung des *o*-Nitrodiphenylmethans entstehen, so sei bemerkt, dass diese sehr von der Art des Arbeitens abhängen. Wird das Gemisch von *o*-Nitrobenzylchlorid, Benzol und Aluminiumchlorid direct erwärmt, so bildet sich ziemlich viel Akridin. So wurden in einem Falle aus 50 g Nitrobenzylchlorid aus dem mit Wasserdampf übergetriebenen *o*-Nitrodiphenylmethan durch concentrirte Salzsäure 4 g Akridin extrahirt. Arbeitet man dagegen nach dem Vorschlage W. Städel's (Ann. d. Chem. 283, 157) indem man zunächst kalt operirt, so wird nur sehr wenig Akridin gebildet (etwa der vierte Theil, wie bei dem anderen Verfahren).

Zum Schlusse sei noch auf ein Versehen in der letzten Abhandlung von H. Schmidt und mir aufmerksam gemacht (diese Berichte 27, 2789.) Es ist dort das *o*-Cyandiphenylmethan beschrieben, welches aus *o*-Anidodiphenylmethan nach der Reaction von Sandmeyer entsteht. Dasselbe haben wir in Benzylbenzoësäure und letztere in Anthranol übergeführt. Es war nun übersehen worden, dass das *o*-Cyandiphenylmethan schon von H. Cassirer (diese Berichte 25, 3018) auf anderem Wege erhalten und auch in ähnlicher Weise unter-

sucht worden ist¹⁾. Cassirer erhielt das *o*-Cyandiphenylmethan fest, während wir es anfangs nicht fest erhielten. Der letzte strenge Winter hat nun auch unser Präparat erstarren machen, so dass wir die Beobachtungen Cassirer's vollkommen bestätigen können.

270. Otto Fischer: Ueber *p*-Diamidobenzylsulfid.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]
(Eingegangen am 28. Mai.)

Vor Kurzem (diese Berichte 28, 879) wurde mitgetheilt, dass das Reductionsproduct von *p*-Nitrobenzylacetat beim Entzinnen mit Schwefelwasserstoff *p*-Diamidobenzylsulfid vom Schmp. 104—105° gebe. Dieselbe Beobachtung machten gleichzeitig auch Dimroth und J. Thiele (diese Berichte 28, 914). G. Fischer und ich theilten auch mit, dass *p*-Amidobenzylalkohol, in saurer Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt, das Diamidobenzylsulfid liefere.

Es war durch diesen Sachverhalt der früher als *p*-Amidobenzylalkohol angesehene Körper als schwefelhaltig erkannt. Es sind nun bereits einige der früher mitgetheilten Abkömmlinge des Diamidosulfids nach dieser veränderten Sachlage controlirt worden, so dass nunmehr vollständige Klarheit herrscht. Auch die in unserer letzten Arbeit angedeutete Synthese des Diamidobenzylsulfids aus *p*-Nitrobenzylchlorid mit Schwefelalkali ist inzwischen ausgeführt worden und hat dasselbe Product geliefert.

Das Chlorhydrat ist nach der Analyse von Dimroth und Thiele nach der Formel $C_{14}H_{16}N_2S \cdot 2HCl$ zusammengesetzt.

Für das Bromhydrat fand H. Melzer folgenden Gehalt:

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{16}N_2S \cdot 2HBr$.

Procente: Br 39.4.

Gef. » » 39.1.

Die Diacetylverbindung und Dibenzoylverbindung zeigen die von G. Fischer und mir angegebenen Eigenschaften und sind nach den Formeln $C_{18}H_{20}N_2O_2S$ und $C_{28}H_{24}N_2O_2S$ zusammengesetzt, wie auch Dimroth und Thiele fanden.

Es blieben somit von den von G. Fischer und mir angeführten Verbindungen noch die Benzylidenverbindungen zu controliren übrig.

Dieser Aufgabe hat sich Hr. H. Melzer unterzogen, welcher auch die Synthese des *p*-Diamidobenzylsulfids aus *p*-Nitrobenzylchlorid ausgeführt hat. Es wurden dabei stets sowohl das aus Nitrobenzylacetat, sowie auch das aus *p*-Nitrobenzylchlorid und Schwefelalkali

¹⁾ Hr. Prof. Gabriel machte mich freundlichst hierauf aufmerksam.