

lung auch die Seitenketten SO_2Cl und NO_2 einnehmen. Es entstehen somit geschlossene Ketten mit einer ungewöhnlich grossen Anzahl von Atomen. Man muss z. B. im $\alpha_1 = \alpha_2$ -Sulfimidonaphtalin eine Kette von 6 Kohlenstoff-, 1 Schwefel- und 1 Stickstoffatom annehmen.

Dieses ungewöhnliche Verhalten findet sich indessen auch bei den Diazosulfonsäuren, welche immer entstehen, in welcher Stellung auch sich die Gruppen SO_2O und N_2 befinden mögen.

Es scheint somit, als ob die Gegenwart des Schwefels die Bildung von atomreicheren, geschlossenen Ketten, als Kohlenstoff allein oder Kohlenstoff und Stickstoff sie gestatten, veranlassen kann.

Upsala. Universitätslaboratorium.

321. Otto N. Witt: Zur Kenntniss der Induline und Azophenine.

(Eingegangen am 12. Mai.)

Die im letzten Hefte dieser Berichte erschienene interessante Abhandlung der HHrn. Otto Fischer und Eduard Hepp veranlasst mich, in aller Kürze die Resultate einer Reihe von Versuchen mitzutheilen, welche sich in meiner Habilitationschrift (1885) beschrieben finden und deren ausführliche Publication an anderer Stelle beabsichtigt ist.

Das Azophenin ist zuerst von Kimmich¹⁾ erhalten worden. Da aber Kimmich sein Product nicht genügend reinigte, so ergaben seine Analysen unrichtige Zahlen und die Formel $\text{C}_{36}\text{H}_{29}\text{N}_5\text{O}$. Unabhängig davon erhielt ich²⁾ (1877) einen Körper $\text{C}_{36}\text{H}_{29}\text{N}_5$ bei der Zersetzung des Diphenylnitrosamins durch Anilin. Später (1883) habe ich, in Gemeinschaft mit A. Thomas³⁾ die Identität beider Producte und die Zusammensetzung $\text{C}_{36}\text{H}_{29}\text{N}_5$ auch für das aus Nitrosophenol mittelst Anilin erhaltene Präparat nachgewiesen und den Namen Azophenin auch für das von mir erhaltene Product adoptirt.

Das Azophenin ist ein regelmässiges Zwischenproduct der Indulinbildung und lässt sich stets in unfertigen Indulinschmelzen nachweisen und aus denselben durch seine grosse Schwerlöslichkeit isoliren. In der That besteht die beste Darstellungsmethode des Azophenins darin,

¹⁾ Diese Berichte VIII, 1028.

²⁾ Diese Berichte X, 1311.

³⁾ Journal of the Chem. Society 1883, S. 114.

eine normale Indulinschmelze (2 Theile Amidoazobenzol, 1 Theil salzsaures Anilin, 4 Theile Anilin) anstatt auf 125—130° (Temperatur der Indulinbildung) auf 80—90° während 24 Stunden zu erhitzen. Das Gemisch färbt sich sehr dunkel und erstarrt schliesslich zum Brei von Azopheninkrystallen, welche durch Waschen mit Alcohol und Krystallisation aus Anilin oder Nitrobenzol rein erhalten werden.

Als Nebenproducte des Azophenins treten regelmässig Salmiak und salzsaures Paraphenylendiamin auf, ein Beweis, dass eine Phenylirung und eine Reduction von Amidoazobenzol während des Erhitzens der Schmelze stattgefunden haben. Erhitzt man die azopheninhaltige Schmelze noch weitere 12—20 Stunden auf 125—130°, so verschwindet das Azophenin und das Resultat ist eine regelrechte Indulinschmelze, in welcher ausser dem typischen Indulin $C_{18}H_{15}N_3$, auch noch die beiden höheren Induline $C_{30}H_{23}N_5$ und dessen Phenylderivat $C_{36}H_{27}N_5$ vorkommen.¹⁾

Dass bei dieser Bildungsweise das Azophenin kein Umwandlungsproduct des Amidoazobenzols, sondern ein solches des Anilins ist, ergibt sich aus der Thatsache, dass man das Amidoazobenzol durch andere passende Substanzen ersetzen kann, ohne die Azopheninbildung zu stören. So liefert z. B. eine aus Chrysoidin und Anilin bestehende Schmelze beim Erhitzen auf dem Wasserbade grosse Mengen von Azophenin. Und ebenso liefert eine aus Phenylamidoazobenzol, salzsaurem Anilin und Anilin bestehende Schmelze bei 80—90° Azophenin, bei 125—130° aber Indulin.

Das Azophenin ist also einfach ein Entwasserstoffungsproduct des Anilins. Diese Ansicht gewinnt noch an Wahrscheinlichkeit durch die nachfolgenden Beobachtungen.

Nitrosodimethylanilin (freie Base) wurde mit überschüssigem Anilin in Eisessig gelöst und langsam erwärmt. Bei etwa 80° beginnt eine Reaction, welche sich ohne Wärmezufuhr vollendet, wobei der Kolbeninhalt zu einem Brei von Azopheninkrystallen erstarrt. In der von diesen abgesaugten Mutterlauge befindet sich Dimethylparaphenylendiamin.

Ganz genau ebenso verläuft der Versuch, wenn man das Nitrosodimethylanilin durch Nitrosodiaethylanilin ersetzt. Auch hier entsteht das typische Azophenin mit all seinen charakteristischen Eigenschaften.

Ersetzt man aber in diesen beiden Versuchen das Anilin durch Paratoluidin, so erhält man bei sonst genau gleichem Verlauf des Processes statt des Azophenins das von Nölting und mir²⁾ beschriebene Azoparatolin.

¹⁾ E. Thomas und Otto N. Witt, Journ. of the Chem. Soc. 1883, S. 117.

²⁾ Nölting und Witt, diese Berichte XVII, S. 82.

Die Oxydation primärer aromatischer Basen durch Nitrosokörper in essigsaurer Lösung giebt ein bequemes Mittel zur Bereitung der Azopheninbasen an die Hand. In der That habe ich bereits mehrere derartige Körper bereitet, welche später beschrieben werden sollen.

Was nun das Azophenin selbst anbelangt, so ist mir die Constitution desselben trotz einer grossen Reihe zu ihrer Aufklärung angestellten Versuche noch immer räthselhaft. Dasselbe ist eine Base, denn es giebt mit Leichtigkeit unbeständige Salze von violetter Farbe. Es scheint aber keine vertretbaren Wasserstoffatome mehr zu besitzen, denn es lässt sich nicht acetyliren.

Concentrirte Schwefelsäure liefert bei 100° eine Sulfonsäure in violeten Nadeln, welche mit Basen braune, krystallisirbare, lösliche Salze bildet.

Die merkwürdigste Umsetzung erleidet das Azophenin, wenn man es während 2—3 Stunden auf 360° erhitzt. Es wird dabei vollständig zersetzt in

1. Anilin.

2. Fluorindin, einen prachtvoll blauen, krystallisirbaren Farbstoff, dessen Lösungen wundervolle rothe Fluorescenz und ein sehr merkwürdiges Absorptionsspectrum zeigen. Dieser Farbstoff ist unabhängig von mir, auch von H. Caro entdeckt und mit dem Namen Fluorindin belegt worden, welcher die Eigenschaften der Substanz sehr passend zur Geltung bringt.

3. Einen violetten Farbstoff, welcher ein Zwischenproduct der Fluorindinbildung ist und bei weiterem Erhitzen in dieses übergeht.

Die Sulfosäure des Azophenins geht beim Erhitzen ihrer schwefelsauren Lösung auf 300° in die Sulfosäure des Fluorindins über.

Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure oder mit Zinnchlorür wird das Azophenin gespalten in

1. Anilin und

2. Das schwerlösliche Chlorhydrat einer überaus zersetzlichen Base. Schon die Salze derselben sind sehr zersetzlich, die freie Base aber, welche sich aus den Salzen auf Zusatz von Alkali abscheidet, ist ein Oel, welches heftig Sauerstoff absorbirt und dabei unter Bildung von Isocyanphenyl in einen neuen Farbstoff übergeht, dessen freie Base roth, dessen Salze aber indigoblau sind.

Aus diesem Verhalten des Azophenins bei der Reduction lässt sich schliessen, dass dasselbe ein Azofarbstoff von sehr complicirter Structur ist, in welchem auf der einen Seite einer oder mehrerer Azogruppen — N = N — der Phenylrest, auf der anderen aber ein bis jetzt seiner Natur nach noch nicht erforschtes Radical steht.

Dass Azophenin beim Erhitzen mit salzsaurem Anilin in Indulin übergeht, habe ich bereits mitgetheilt; dass ich in Folge dieser und anderer Reactionen auch Induline lediglich als unter Wasserstoff-

entziehung zu Stande kommende Condensationsproducte des Anilins auffasse, habe ich bereits mit E. Thomas am angeführten Orte entwickelt. Es sei hier zum Schlusse nur noch ein Versuch angeführt, welcher auf die Constitution des typischen Indulins $C_{18}H_{15}N_3$ einiges Licht zu werfen geeignet ist.

Möglichst gereinigtes Indulin wurde mit Aetzkalk gemischt und der Destillation aus einer Glasretorte unterworfen. Der grösste Theil verkohlte. Das dickflüssige ölige braune Destillat enthielt neben Anilin, Benzol und Diphenylamin wesentlich Carbazol, welches durch seinen bei 237° gelegenen Schmelzpunkt, sowie die Darstellung der bei 180° schmelzenden Pikrinsäureverbindung als solches erkannt wurde.

Dieser Versuch weist darauf hin, dass das Indulin in die Reihe der Diphenylderivate gehört.

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule
zu Berlin.

322. A. Bernthsen und F. Muhlert: Ueber Acridylaldehyd und Acridincarbonsäure.

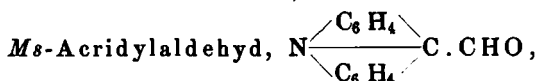
[Mittheilung aus dem chem. Institut von A. Bernthsen, Heidelberg.]

(Eingegangen am 13. Mai.)

Durch die früher von A. Bernthsen¹⁾ beschriebene Methode der synthetischen Darstellung von Acridinen sind ausser dem Acridin selbst seine Homologen, z. B. Methylacridin, ferner Phenylacridin, einige Amido- und Oxyderivate desselben, weiter die Acridylbenzoesäure, $C_{13}H_8N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$, und Acridine der Naphtalinreihe zugänglich geworden, während auch einige Versuche zur weiteren Ausdehnung der genannten Methode minder erfolgreich geblieben waren.

Insbesondere blieb noch eine fühlbare Lücke in der Kenntniss der Acridine auszufüllen, indem seither weder eine Carbonsäure noch ein Aldehyd des Acridins dargestellt werden konnten.

Es ist uns nunmehr gelungen, die Lücke auszufüllen, da wir den Aldehyd des Acridins der Mesoreihe,



und die zugehörige Carbonsäure,

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 224, 1.