

524. M. Schöpf: Ueber Dihydrophenonaphtacridin und Phenonaphtacridin.

(Mittheilung aus dem technologischen Institut der Universität zu Berlin.)
(Eingegangen am 18. October.)

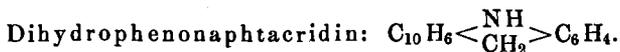
In einer früheren Mittheilung (diese Berichte, 26, 2594) habe ich die Darstellung von Phenonaphtacridon und einige Derivate dieser Verbindung, unter andern ein Destillationsproduct beschrieben, das beim Erhitzen mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom erhalten und als Phenonaphtacridin bezeichnet wurde. Ich habe diesen Körper, von dem ich damals nur geringe Mengen besass, nunmehr eingehender untersucht, da ich hoffte, durch Oxydation der Jodalkyladditionsproducte dieser Verbindung nach der bekannten, von Decker angegebenen Methode einen Beweis für die Constitution der alkylirten Phenonaphtacridone erbringen zu können. Bei näherer Untersuchung hat sich aber herausgestellt, dass jene Verbindung nicht, wie ich angenommen habe, Phenonaphtacridin, sondern bemerkenswerther Weise das entsprechende Dihydroproduct ist. Dies geht einerseits aus der jetzt vollständig durchgeführten Analyse dieser Verbindung, andererseits aus ihrem ganzen chemischen Verhalten hervor. Sie vermag nämlich eine Acetverbindung zu bilden, was unzweifelhaft auf das Vorhandensein einer Imidgruppe hindeutet. Das Vorliegen einer Dihydroverbindung folgt ferner aus dem Verhalten jener Verbindung gegenüber Oxydationsmitteln; diese führen sie in eine andere Verbindung über, die zwei Wasserstoffatome weniger enthält und sich in ihren chemischen Eigenschaften scharf von jener unterscheidet. Während erstere keine oder nur äusserst schwach basische Eigenschaften besitzt und sich darin den Dihydroacridinen analog verhält, hat letztere durchaus basische Eigenschaften und bildet mit Säuren krystallisirte Salze. Von dem salzauren Salz konnte auch eine Platinchloriddoppelverbindung erhalten werden. Mit Jodäthyl entsteht ein Additionsproduct, allerdings bedeutend schwieriger als bei andern Acridinderivaten.

Das Dihydrophenonaphtacridin ist indessen nicht das einzige Product, das bei der Zinkstaubdestillation des Phenonaphtacridons entsteht; in geringerer Menge bildet sich auch Phenonaphtacridin, das sich in den Chloroformmutterlaugen beim Umkrystallisiren des Dihydroproductes ansammelt, aber nur schwer in reinem Zustand daraus zu gewinnen ist.

Da die Gewinnung des Dihydrophenonaphtacridins aus dem Phenonaphtacridon und seine Ueberführung in Phenonaphtacridin auf dem angegebenen Wege umständlich und zeitraubend ist, versuchte ich, diese Verbindung durch Einwirkung anderer Reductionsmittel zu erhalten, jedoch ohne den gewünschten Erfolg. Durch gelinde Ein-

wirkung von Natriumamalgam auf Phenonaphtacridon in alkoholischer Lösung entstand zwar direct Phenonaphtacridin, aber das so gewonnene Product war nicht genügend rein zu erhalten.

Die Reduction mit Zinkstaub und Eisessig lieferte nur in geringer Menge Dihydroproduct; das Hauptproduct der Reaction war in diesem Fall Oxydihydrophenaphtacridin.



Die Gewinnung grösserer Mengen dieser Verbindung ist recht mühsam, da nicht mehr als 1 g Phenonaphtacridon, das mit 30 g vorher im Wasserstoffstrom reducirtem Zinkstaub innig gemischt wird, auf einmal verarbeitet werden kann. Um sie krystallisirt zu erhalten, ist es durchaus erforderlich von reinem Phenonaphtacridon auszugehen, da geringe Mengen fremder Stoffe die Krystallisationsfähigkeit des Destillationsproductes sehr beeinflussen. Das durch eine Reihe von Destillationen gewonnene Rohmaterial wird fein zerrieben, in Chloroform gelöst und die Lösung nach dem Filtriren eingeengt. Das Dihydroproduct scheidet sich beim Erkalten in feinen Nadeln aus, die von der Lösung getrennt werden, bis sie schneeweiss erscheinen. Ein mehrfach aus Chloroform umkrystallisirtes Product ergab folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{13}N$.

Procente: C 88.31, H 5.62, N 6.06.

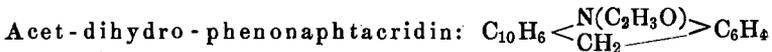
Gef. » » 87.85, 88.41, » 5.78, 5.97, » 6.12.

Der Schmelzpunkt der Verbindung lag, wie schon früher angegeben, bei 287°. Sie ist in allen organischen Lösungsmitteln schwer löslich oder unlöslich; die geeignetesten sind Chloroform oder Alkohol. Von letzterem sind etwa 500 Th. bei Siedetemperatur erforderlich, um 1 Theil des Dihydroproductes in Lösung zu bringen. In verdünnten Säuren ist es unlöslich; in concentrirter Salzsäure löst es sich selbst beim Kochen nur spurenweis unter Rothfärbung, leicht aber in concentrirter Schwefelsäure mit orangebrauner Farbe. Die Lösung wird bei längerem Stehen an der Luft violet. In heissem Eisessig löst es sich mit rother Farbe, beim Erkalten scheiden sich wieder farblose Nadeln des Dihydroproductes aus. Das Auftreten der Färbungen in den Lösungen ist die Folge einer Oxydation des Dihydroproductes die durch Hinzufügen eines Oxydationsmittels sofort herbeigeführt werden kann. Bei der Einwirkung von Silbernitrat auf eine alkoholische Lösung des Dihydroproductes scheidet sich nach kurzer Zeit metallisches Silber theils an der Gefässwandung, theils in Flocken ab und die Lösung hat sich tief violet gefärbt.

Das Dihydrophenonaphtacridin ist nicht unzersetzt flüchtig; es geht hierbei unter Entwicklung braunrother Dämpfe grösstentheils in

das entsprechende Acridin über und verhält sich also genau wie Hydroacridin.

Infolge dieses Verhaltens war es höchst wahrscheinlich, dass auch bei der Zinkstaubdestillation des Phenonaphtacridons das von vorn herein erwartete Phenonaphtacridin entstanden wäre. In der That gab das Destillat mit conc. Schwefelsäure die intensiv violette Färbung des Phenonaphtacridins, das sich beim Umkrystallisiren in den Chloroformmutterlaugen des Dihydroproductes ansammelte. Um das Phenonaphtacridin aus diesen zu gewinnen, wurde zur Trockne verdampft und der dunkel gefärbte Rückstand in Alkohol gelöst. Die Lösung wurde mit Thierkohle entfärbt und nach dem Filtriren mit Wasser gefällt. Der so erhaltene braune Niederschlag wurde mehrfach in der gleichen Weise behandelt, schliesslich in alkoholischer Salzsäure gelöst und mit Ammoniak gefällt. Das Product zeigte nun den Schmelzpunkt des Phenonaphtacridins.



Das vorher beschriebene Dihydroproduct wird durch gelindes Erwärmen mit überschüssigem Acetylchlorid in Lösung gebracht und diese unter Umrühren in Wasser gegossen. Es scheidet sich eine flockige Masse aus, die aus Aceton umkrystallisirt bei 181—181.5° schmilzt.

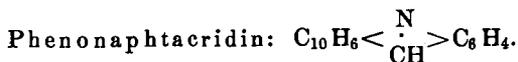
Analyse: Ber. für $C_{14}H_{15}NO$.

Procente: C 83.52, H 5.49, N 5.13.

Gef. » » 83.86, » 5.64, » 5.63.

Die Verbindung ist in Alkohol, Benzol, namentlich in Chloroform und Aceton leicht löslich und scheidet sich beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels in schön ausgebildeten, farblosen Prismen aus.

Bereits früher habe ich erwähnt, dass die Darstellung einer Acetylverbindung des Acridons auf keine Weise gelungen ist. Es bot sich nun noch ein letzter Weg, diese Verbindung zu gewinnen: durch Oxydation der soeben beschriebenen Acetylverbindung. Da die alkoholische Lösung dieser Verbindung durch Silbernitrat nicht verändert wurde, führte ich die Oxydation mit einem geringen Ueberschuss von Chromsäure in Eisessig aus. Nach mehrstündigem Kochen wurde in Wasser gegossen, wodurch sich ein brauner Niederschlag ausschied, der abgesaugt und nach dem Trocknen zur Entfernung noch unveränderter Acetylverbindung mit Chloroform behandelt wurde. Der Rückstand wurde in Alkohol gelöst und die Lösung mit Thierkohle entfärbt. Beim Verdunsten erhielt ich glänzende, bei 303—304° schmelzende Blättchen; es war also lediglich Phenonaphtacridon entstanden. Demnach scheint ein Acetylderivat dieser Verbindung überhaupt nicht existenzfähig zu sein.



Beim Zusatz einer Auflösung von Silbernitrat in wenig Wasser zu einer alkoholischen Lösung des Dihydrophenonaphtacridins färbt sich die Flüssigkeit nach wenigen Augenblicken intensiv violett und es beginnt die Ausscheidung metallischen Silbers. Zur Beendigung der Reaction wird einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, dann das ausgeschiedene Silber abfiltrirt und der Alkohol zum Theil verdunstet. Beim Erkalten der Flüssigkeit scheiden sich dunkelgefärbte Nadeln von salpetersaurem Acridin aus, während man durch Zusatz von Ammoniak Phenonaphtacridin erhält, das sich in orangegefärbten Flocken ausscheidet. Zur Reinigung wird die alkoholische Lösung mit Thierkohle entfärbt und mit Wasser gefällt, der Niederschlag nach dem Trocknen in Chloroform gelöst und die Lösung langsam verdunstet. Die Verbindung scheidet sich in compacten, glänzenden Prismen aus, die aber beim Liegen an der Luft ihren Glanz verlieren.

Bequemer ist folgendes Verfahren: das Dihydroproduct wird in Alkohol suspendirt und theilweise gelöst, dann Amylnitrit oder besser Aethylnitrit hinzugefügt, wodurch völlige Lösung erfolgt; auf Zusatz einiger Tropfen Salzsäure tritt intensive Rothfärbung ein. Nachdem der Alkohol grösstentheils verjagt ist, fällt man mit Ammoniak und erhält das Phenonaphtacridin als orange gefärbten Niederschlag, der in der angegebenen Weise weiter gereinigt wird.

Das Phenonaphtacridin schmilzt bei 225—226° und gab folgende Zahlen bei der Analyse:

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{11}N$.

Procente: C 89.08, H 4.80.

Gef. » » 88.68, » 4.89.

Salze des Phenonaphtacridins: beim Stehen einer alkoholischen, mit Säure versetzten Lösung des Dihydroacridins an der Luft scheiden sich nach längerer Zeit die betreffenden Salze des Phenonaphtacridins in dunkelgefärbten Krystallen aus, die sich in Alkohol mit tieferer Farbe und bei genügender Verdünnung mit grünlich-blauer Fluorescenz lösen.

Das salpetersaure Salz scheidet sich, wie schon vorher bei der Darstellung des Phenonaphtacridins angegeben wurde in dunklen, fast schwarz aussehenden Nadeln aus. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man es in verfilzten, dunkelviolett gefärbten Nadeln.

Das salzsaure Salz krystallisirt aus einer alkoholischen, mit Salzsäure versetzten Lösung des Phenonaphtacridins in dunklen Nadeln aus.

Auf Zusatz von Platinchloridlösung zur alkoholischen Lösung des salzsauren Salzes scheidet sich ein in mikroskopischen Nadelchen krystallisirendes, violett gefärbtes Platindoppelsalz aus, das nach der Formel $(C_{17}H_{11}N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ zusammengesetzt ist.

Analyse: Ber. Procente: Pt 22.64.
 Gef. » » 22.16.

Auffallend ist die intensive Färbung der Salze, die sich sehr zur Erkennung des Phenonaphtacridins eignet. Eine Spur dieses Körpers giebt schon mit concentrirter Schwefelsäure eine tief violette Färbung.

Die alkoholische Lösung des Phenonaphtacridins giebt mit alkoholischer Pikrinsäurelösung sofort einen braunen Niederschlag des Pikrates, das aus mikroskopischen, büschelförmig zusammengewachsenen Nadelchen besteht.

Aethylphenonaphtacridiniumjodid: diese Verbindung bildet sich nur schwierig und nicht in erheblicher Menge, wenn eine alkoholische Lösung von Phenonaphtacridin mit einem geringen Ueberschuss von Jodäthyl längere Zeit am Rückflusskühler gekocht wird. Die Lösung wurde so lange sich selbst überlassen, bis sich ein dunkler krystallinischer Niederschlag abgeschieden hatte. Dieser wurde auf einem Filter gesammelt und aus Alkohol, in dem er sich mit tief dunkelrother Farbe löst, umkrystallisirt. Man erhält so dunkelgefärbte Nadeln, die folgende Zusammensetzung hatten:

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{11}N \cdot C_2H_5J$.
 Procente: J 32.99.
 Gef. » » 33.32.

Einwirkung von Natriumamalgam auf Phenonaphtacridon.

Durch Behandlung einer alkoholischen Lösung von Phenonaphtacridon mit Natriumamalgam nimmt die anfangs durch das Alkali intensiv roth gefärbte Flüssigkeit langsam in der Kälte, rascher beim Erwärmen eine braune Färbung an. Man unterbricht nun die Einwirkung; beim Stehen scheidet sich ein carminrother Körper aus, von dem ich aber zu geringe Mengen erhielt, um ihn näher untersuchen zu können. Er schmilzt noch nicht bei 360° . Das Filtrat wird auf dem Wasserbade eingeengt und mit Wasser versetzt. Der hierdurch entstehende Niederschlag giebt die charakteristische Färbung des Phenonaphtacridins mit concentrirter Schwefelsäure, auf dessen Entstehung auch der Schmelzpunkt 220° hindeutet. In ganz reinem Zustand habe ich es aber nicht erhalten. Bei genügend langer Einwirkung von Natriumamalgam wird die alkoholische Lösung fast entfärbt und durch Wasser wird ein weisslichgrauer Körper niedergeschlagen, der sich an der Luft und in alkoholischer Lösung rasch verändert und noch nicht eingehender untersucht werden konnte.

Wesentlich anders verläuft die

Reduction von Phenonaphtacridon mit Zinkstaub und Eisessig.

Zur kochenden Lösung von Phenonaphtacridon in Eisessig wurden nach und nach kleine Mengen Zinkstaub hinzugefügt und hiermit so

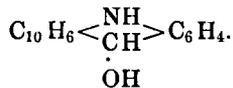
lange fortgefahren, bis die Lösung nur noch ganz schwache Färbung zeigte und beim Eingiessen in Wasser einen rein weissen Niederschlag gab. Dieser wurde abgesaugt und noch feucht in Alkohol gelöst. Die Lösung, die bei genügender Verdünnung mit Alkohol violette Fluorescenz hat, wurde eingengt und schied beim Stehen kleine Nadelchen aus, die bei 320—325° schmolzen, während das Rohproduct nach dem Trocknen unscharf bei 287—310° schmolz. Die zur Analyse nochmals umkrystallisirte Substanz schmolz glatt bei 345° und ergab folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{13}NO$.

Procente: C 82.59, H 5.26, N 5.67.

Gef. » » 82.46, » 5.51, » 5.97.

Hiernach liegt also der dem Acridon entsprechende Alkohol, das *ms*-Oxydihydrophenonaphtacridin vor:



Das auffallend starke Ansteigen des Schmelzpunktes beim Umkrystallisiren dieser Verbindung ist wohl nicht durch eine theilweise Anhydrisirung, wie sie Rich. Meyer ¹⁾ beim Xanthidrol beobachtete, zu erklären, sondern auf die Gegenwart eines anderen Körpers, wahrscheinlich Dihydrophenonaphtacridin zurückzuführen. Ich konnte es zwar nicht in analysenreinem Zustande gewinnen, da es von dem Oxyhydroacridin schwer zu trennen ist, seine Gegenwart folgt aber aus der Bildung von Phenonaphtacridin durch Oxydation, das an seiner Farbenreaction zu erkennen war.

Das Oxydihydrophenonaphtacridin ist in den meisten Lösungsmitteln selbst beim Erwärmen nur schwer löslich. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit gelbbrauner Farbe; in wässrigem Alkali ist es unlöslich, dagegen in alkoholischem mit brauner Farbe löslich. Die Verbindung ist nicht unzersetzt flüchtig; versucht man sie zu sublimiren, so erhält man, indem sich braunrothe Dämpfe entwickeln, ein bräunliches Sublimat, das mit concentrirter Schwefelsäure die für Phenonaphtacridin charakteristische Violetfärbung giebt.

¹⁾ R. Meyer und E. Saul, diese Berichte 26, 1277.