

Pikrinsäureverbindung des Biphenylenphenyläthens.

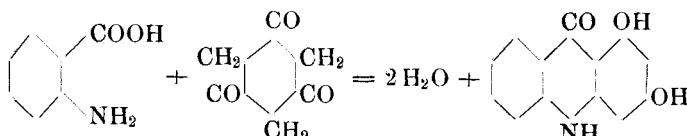
Zu einer heißen Lösung des Kohlenwasserstoffs in Benzol fügt man, in wenig Benzol gelöst, die berechnete Menge Pikrinsäure. Beim Erkalten krystallisiert die Verbindung in schönen gelben Nadeln aus. Sie zeigt nach dem Umkristallisiren den Schmp. 198°.

Analyse: Ber. Procente: Pikrinsäure 40.95.
Gef. » 40.72.

13. St. Niementowski: Ueber das Chinacridin.

[Vorgelegt d. Akad. d. Wissensch. in Krakau in der Sitzung vom 2. Decbr. 1895.]
(Eingegangen am 2. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

A. von Baeyer bewies im Jahre 1885, dass das Phloroglucin in zweierlei Arten als Trioxybenzol und Triketohexamethylen reagiren kann¹⁾. Nach der zweiten Auffassung enthielt das Phloroglucin dreimal die Gruppierung .CO .CH₂., es lag somit die Vermuthung nahe, dass ein derartig constituirter Körper mit Leichtigkeit mit Anthranilsäure reagiren wird. Gestützt auf meine in den letzten Jahren publicirten Erfahrungen auf dem Gebiete der Condensationsvorgänge der Anthranilsäure, schien es mir wahrscheinlich, dass die Reaction mit Phloroglucin nach dem Schema:



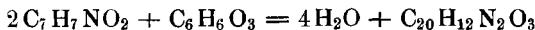
unter Bildung eines Acridonderivates verlaufen werde. Diese Annahme war um so mehr berechtigt, als nach einer Mittheilung von J. Eliasberg und P. Friedländer²⁾ vom Jahre 1892 als Einwirkungsproduct des *o*-Amidobenzaldehyds auf Phloroglucin bei Gegenwart von Natronlauge nach ihrer mit gewisser Reserve ausgesprochenen Meinung ein Dioxyacridin entsteht.

Meine bei Temperaturen von ca. 150° mit Anthranilsäure und Phloroglucin angestellten Versuche bewiesen, dass diese Körper tatsächlich einer lebhaft vor sich gehenden Condensation fähig sind, als deren Hauptproduct ein bei 360° noch nicht schmelzender, in sämtlichen öfters gebrauchten organischen Solventien völlig unlöslicher Körper resultirt. Ich glaubte vor mir das gesuchte Dioxyacridon zu

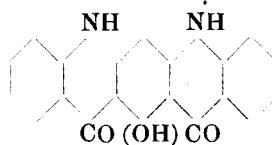
¹⁾ Adolf von Baeyer, diese Berichte 19, 159.

²⁾ J. Eliasberg und P. Friedländer, diese Berichte 25, 1758.

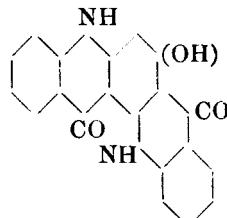
haben, als die Analysen der Substanz und die Producte der Zinkstaubdestillation mich des Besseren belehrten. Die Muttersubstanz meines Condensationsproductes besass die Zusammensetzung $C_{20}H_{12}N_2$. Die Anwesenheit zweier Stickstoffatome im Moleköl des Körpers zeigte, dass der Condensationsvorgang nach der Gleichung:



verlaufen ist. Zwei Paare der Carbonylmethylengruppen des Triketohexamethylen sind in Wechselwirkung mit zwei Molekülen Anthranilsäure getreten. Dieses konnte auf zweierlei Wegen, unter Bildung eines anthracen-

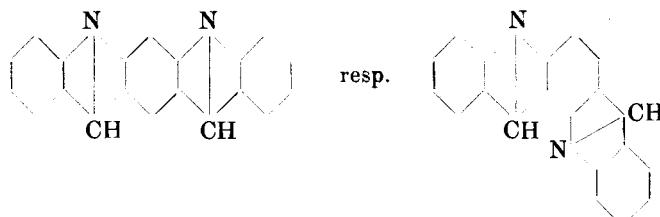


oder eines phenanthrenartigen Productes



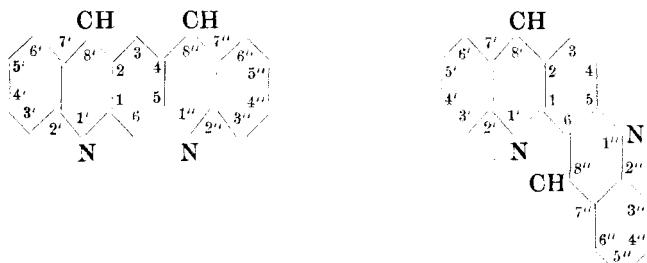
geschehen.

Bisher habe ich nicht entscheiden können, welches Schema meinem Condensationsproducte zukommt; einige Thatsachen sprechen für die erste Formel, gewisse andere lassen es als ein Gemisch beider isomeren erscheinen. Das Product der Zinkstaubdestillation $C_{20}H_{12}N_2$ muss naturgemäss folgenden Formelbildern entsprechen:



Dasselbe erscheint in beiden Fällen als durch Zusammentreten eines Chinolinrestes mit einem Acridinkerne entstandener Complex, deswegen gebe ich ihm den Namen Chinacridin. Gleichzeitig sei bemerkt, dass ich beide theoretisch möglichen Isomeren als der α - resp. β -Reihe angehörend zu unterscheiden gedenke, und zum Behufe ratio-

neller Benennung verschiedener Derivate folgende Bezeichnungsweise vorschlage:



Der hier beschriebene neue Typus aromatischer Basen weist die grösste Aehnlichkeit mit dem Acridin auf. Trotz seines hohen Molekulargewichts besitzt das Chinacridin den verhältnissmässig einfachen Bau aromatischer Kohlenwasserstoffe, ein Umstand, welcher die Vermuthung nahe legt, dass es sich in minimaler Menge neben Acridin, Carbazol und dergl. im Steinkohlentheer finden dürfte. Aehnliche Ueberlegungen, ein Vergleich der Formeln des Chinacridins mit denjenigen für Anthracen, Acridin, Alizarinblau u. dergl. m. lassen die Annahme vom chromogenen Charakter der neuen Substanz ausser Zweifel. Zweifelhaft erscheint mir dagegen, ob es der Technik möglich wäre, auf dem hier vorgezeichneten Wege diese Materien als Ausgangsproducte der Farbstoffe zu verwenden. Die Kosten ihrer Darstellung wären zu hoch. Doch ist der Nachweis der Existenzfähigkeit des Chinacridinecomplexes schon an und für sich insofern werthvoll, als hierdurch die Anregung zu Versuchen seiner Darstellung auf für die Technik rationelleren Wegen gegeben ist.

Oxychinacridon.

Mehrere Versuchsreihen wurden angestellt zum Zwecke der Auf-findung günstigster Condensationsverhältnisse der Anthranilsäure mit Phloroglucin. Es wurde dabei bemerkt, dass die Anwendung der Condensationsmittel, wie z. B. Natronlauge, unnöthig ist, denn die Reaction verläuft hier, ähnlich wie bei meinen δ -Oxychinazolinsynthesen, am glattesten beim directen Erhitzen feingepulverter und innig gemischter Componenten. Dabei verliert bei ca. 110° das Phloroglucin sein Krystallwasser, sodann bei ca. 140° entsteht eine homogene Schmelze, in der bald, Temperatur ca. 150° , eine heftige Reaction unter Entwickelung von Wasserdampf und geringer Menge Kohlensäure, vor sich geht. Nach 15—20 Minuten erstarrt der gelb-grün gefärbte Kolbeninhalt. Wurde das Erhitzen in diesem Stadium unterbrochen und zur Abscheidung des Condensationsproductes sofort geschritten, so besitzt das Oxychinacridon eine hellgelbe Färbung und die Merkmale chemisch reinen Productes, bildet aber selten mehr als

50 pCt. der Menge der zur Condensation angewandten Anthranilsäure. Erhitzt man dagegen den Kolben nach Ablauf der ersten heftigen Reaction noch eine bis zwei Stunden lang bei langsam steigender Temperatur bis auf 200—230°, so ist die Farbe des Condensationsproductes dunkler, schmutzig-grün, aber die Ausbeute höher.

Weiter wurde constatirt, dass die Mengenverhältnisse der beiden reagirenden Stoffe ebenfalls die Ausbeute an Oxychinacridon beeinflussen. Die Theorie fordert, gemäss der Reactionsgleichung, für je eine Molekel Phloroglucin, zwei Molekel Anthranilsäure. Bei Anwendung dieser Quantitäten zerfällt der Hauptanteil der Säure in Kohlensäure und Anilin, besonders in denjenigen Fällen, in welchen die anfängliche Maximaltemperatur von ca. 145—150° nicht peinlich innergehalten wurde. Die rapid verlaufende Reaction muss durch Herausnehmen des Kolbens aus dem Metallbade gemässigt werden. Bedeutend sicherer konnte die Condensation geleitet werden, und die Ausbeute an Oxychinacridon wurde günstiger gefunden in den Fällen, wo gleiche Gewichtstheile in Anwendung kommen, was unter Berücksichtigung des Wassergehaltes des Phloroglucins einem geringen Ueberschuss an Anthranilsäure über die äquimolekulare Menge entspricht.

Die Isolirung des Oxychinacridons aus dem rohen Reactionsproducte basirt in sämmtlichen Fällen auf seiner beinahe vollkommenen Unlöslichkeit in organischen Solventien. Der noch warme Kolbeninhalt wurde am zweckmässigsten mit Aceton extrahirt, so lange die Auszüge noch gelb gefärbt erschienenen. Das auf dem Filter zurückbleibende Product besass, wie oben erwähnt, je nach der Art der Darstellung hellgelbe bis schmutzig-grüne Färbung. Es ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{12}N_2O_3$.

Procente: C 73.17, H 3.66, N 8.53.

Gef. » » 72.55, 72.78, » 3.96, 3.93, » 8.53, 8.32.

Die Ausbeute an derartig gereinigtem Producte betrug in günstigsten Fällen 90—95 pCt. von angewandtem krystallwasserhaltigen Phloroglucin.

Das Oxychinacridon bleibt im Capillarrohr erhitzt bis 370° unverändert, von da an bis 410° schwärzt es sich in Folge langsam vor sich gehender Zersetzung¹⁾. Es ist in sämmtlichen öfters ge-

¹⁾ Zur Bestimmung dieser hohen Temperaturgrade bediente ich mich eines von Warmbrunn, Quilitz & Co. in Berlin bezogenen Stab-Quecksilberthermometers mit bis 450° reichender Skala. Da Paraffin bei ca. 370—380° zu sieden anfängt, verwandte ich ein Luftbad, welches aus drei in einander passenden Eprouvetten bestand. Der Boden des innersten und des äusseren Reagenzglases wurde aufgeblasen, und im oberen Theil des mittleren befanden sich zwei oder drei Öffnungen; dadurch wurde die Circulation der warmen Luft und der Ausgleich der Temperatur des Bades wesentlich erleichtert.

brauchten organischen Solventien praktisch unlöslich, nur vom Phenol und Phenylhydrazin wurden bei Siedetemperaturen dieser Körper geringe Mengen des Oxychinacridons aufgenommen. Beim Erkalten dieser Lösungen krystallisiert es in mikroskopischen Kugelchen, welche bei 1000 facher Vergrösserung in concentrisch gruppirten Nadeln aufgelöst erscheinen. Wegen dieser Unlöslichkeit wurde die Controlle der oben aufgestellten Formel, durch Bestimmung des Molekulargewichtes aus der Erniedrigung der Erstarrungstemperatur der Lösungen, unmöglich.

Das Oxychinacridon ist ein chemisch indifferenter, in verdünnten Säuren und Alkalien, auch in alkoholischer Kalilauge, unlöslicher Körper. In concentrirter Schwefelsäure bildet es Lösungen, welche bei hellgelber Farbe des ursprünglichen Productes gelb gefärbt sind und äusserst lebhaft grün fluoresciren, bei schmutzig-grüner Farbe des festen Oxychinacridons beinahe undurchsichtig, schwärzlich-grün erscheinen.

In siedendem Wasser ist das Oxychinacridon völlig unlöslich.

Acetoxychinakridon.

Es wurde dargestellt aus 4 g Oxychinacridon zum Zwecke der Feststellung der in seiner Molekel enthaltenen Hydroxylgruppen, durch Erhitzen während 20 Stunden im Metallbade auf 175° mit 4 g Natriumacetat und 10 g Essigsäureanhydrid. Das mit Wasser ausgewaschene Reactionsproduct wurde nach dem Austrocknen direct analysirt, weil es ebenso wie das Ausgangsmaterial durch Unlöslichkeit in organischen Solventien ausgezeichnet ist.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{11}N_2O_2(O.CO.CH_3)$.

Procente: C 71.35, H 3.78, N 7.57.

Gef. » » 71.59, » 3.92, » 7.35.

Amorph. Bleibt unverändert beim Erhitzen bis auf 360°.

Trinitrooxychinacridon.

Um über die chromogene Natur des Oxychinacridons Aufschluss zu erlangen, wurden Nitrogruppen in sein Molekel eingeführt. Die Nitrirung geschah durch portionenweises Eintragen von 5 g gepulvertem Oxychinacridon in 40 g rauchender, mit Wasser gekühlter Salpetersäure, specifisches Gewicht 1.52. Die rothe salpetersaure Lösung wurde in Wasser gegossen, der rehbraune Niederschlag gut ausgewaschen und lufttrocken analysirt.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_9(NO_2)_3N_2O_3 + H_2O$.

Procente: C 49.90, H 2.28, N 14.55.

Gef. » » 50.25, 50.47, » 2.60, 2.61, » 13.32.

Die Anwesenheit von einer Molekel Wasser konnte nicht direct festgestellt werden, in Folge der Zersetzung, welcher der Trinitrokörper schon bei 100° im Trockenschrank anheimfällt.

Das Trinitrooxychinacridon zersetzt sich unter Schwärzung bei 270—280°. Es ist in organischen Lösungsmitteln praktisch unlöslich, löslich in alkalischen Laugen.

Während das chemisch indifferenten Oxychinacridon keine farbenden Eigenschaften besaß, färbt die schwache Säure, als welche das Trinitrooxychinacridon erscheint, chromgebeizte Wolle und Baumwolle in hell röthbraunen Tönen, — es egalisirt indessen schwer, ist nicht vollständig walkecht und auch auf Baumwolle nur mässig seifenecht; da seine Farbkraft nur gering, ist seine Verwerthung als Farbstoffes ausgeschlossen.

Chinacridin.

Die Zinkstaubdestillation des Oxychinacridons wurde in Partien von je 5 g innig gemischter Substanz mit ca. 70 bis 100 g Zinkstaub in üblicher Weise im Wasserstoffstrom durchgeführt. Als Vorlage dienten ein leeres doppelt tubulirtes Kölbchen und ein mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure gefüllter Will-Varrentrapp'scher Kugelapparat. Der Hauptantheil des Chinacridins sammelt sich im abwärts gebogenen Schnabel der Verbrennungsrohre, der Rest im ersten Absorptionskölbchen. Ihr Inhalt wurde gemeinsam verarbeitet und gereinigt durch Umkristallisiren aus Benzol und schliesslich aus Alkohol.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{12}N_2$.

Procente: C 85.71, H 4.29, N 10.00.

Gef. » » 85.84, » 4.58, » 10.43.

Das Chinacridin krystallisiert in länglichen, farblosen Plättchen vom Schmp. 221° C. In neutralen organischen Lösungsmitteln ist es im Allgemeinen schwer löslich; — verhältnismässig am schwersten in Aether, am leichtesten löslich in Benzol und Aethylacetat. Einige dieser Lösungen, wie z. B. diejenigen in Aether oder Aethylacetat zeigen lebhafte bläuliche Fluorescenz. Löslich in Säuren, unlöslich in Alkalien. Praktisch unlöslich in Wasser.

Die ersten benzolischen Mutterlaugen des Chinacridins enthalten eine Substanz, welche durch weiteres Eindampfen der Lösung zur Krystallisation gebracht und dann am Filter mit Alkohol ausgewaschen wurde. Sie schmolz bei 213°. Dieser Schmelzpunkt konnte, trotz wiederholten Krystallisirens aus Alkohol, nicht erhöht werden, was unter Rücksichtnahme der Resultate der Analyse:

Ber. für $C_{20}H_{12}N_2$.

Procente: C 85.71, H 4.29,

Gef. » » 84.60, » 4.75, 4.50,

die Vermuthung nahelegt, dass diese Substanz die zweite isomere Form des Chinacridins vorstellt. Aus einer von 210—213° schmelzenden Fraction dieser Substanz wurde ein bei 265° C. mit Zersetzung

schmelzendes Platindoppelsalz erhalten, welches einen für das Platindoppelsalz des Acridins stimmenden Platingehalt ergab.

Analyse: Ber. für $(C_{13}H_9N \cdot HCl)_2PtCl_4$.

Procente: Pt 25.34.

Gef. » » 24.35, 24.62.

Ob nun das Acridin im Ausgangsmaterial ursprünglich enthalten war und gerade durch seine Anwesenheit die Erniedrigung des Schmelzpunktes auf 213° bedingte, oder erst aus demselben unter dem spaltenden Einfluss der Salzsäure entstanden ist, — die endgiltige Entscheidung dieser Angelegenheiten muss den weiteren experimentellen Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Der als zweite Vorlage bei der Zinkstaubdestillation verwandte, mit verdünnter Säure beschickte Kugelapparat enthielt neben Spuren theerartiger Körper, von welchen durch Filtration getrennt wurde, eine Substanz, welche der Lösung olivrothe Färbung und intensive grüne Fluorescenz ertheilte. In dieser Lösung schieden sich manchmal nach mehrstündigem Stehen röthliche Flocken in Quantitäten, welche kaum Milligramme erreichen dürften und deswegen vor der Untersuchung beseitigt wurden, ab. Ihre Filtrate wurden mit Ammoniak alkalisiert und der in Nadeln ausgeschiedene Körper nach Auswaschen und Austrocknen aus Aether umkrystallisiert. Er schmolz bei 107° und besass sonst alle Eigenschaften des reinen Acridins.

Den ammoniakalischen Filtraten des rohen Acridins wurden durch Aether Spuren eines Oeles entzogen, welches den Geruch der Chinolinbasen und die Reactionen des Anilins zeigte. Die Anwesenheit dieser letzteren Base wurde durch Darstellung des bei $112-114^{\circ}$ schmelzenden Acetanilids nachgewiesen.

Als Producte der Zinkstaubdestillation wurden demnach aufgefunden: das Chinacridin, Schmp. 221° C., sein Isomeres, Schmp. 213° , dessen homogene Natur noch zweifelhaft erscheint, das Acridin, Schmp. 107° , Spuren von Anilin und vielleicht auch Chinolin. In die relativen Mengenverhältnisse dieser Körper giebt Folgendes genauen Einblick: Aus 33 g Oxychinacridon wurden erhalten 1.3 g chemisch reinen Chinacridins, Schmp. 221° , 0.3 g des bei 212° schmelzenden Isomeren, 0.45 g Acridin und einige Tropfen chinolinartig riechenden Oeles, aus dem eine für die Schmelzpunktbestimmung ausreichende Probe des Acetanilids dargestellt wurde. Das Auftreten des Acridins, Anilins und vielleicht auch Chinolins unter den Producten der Zinkstaubdestillation, glaube ich einem Zerfall des Chinacridinmoleküls unter dem Einfluss hoher Hitzegrade zuschreiben zu müssen.

Tetrahydrochinacridin.

Unter dem Einfluss des Natriumamalgams entsteht bekanntlich aus Acridin ein Dihydroderivat. Dasselbe Reagens sollte das Chin-

acridin in ein Tetrahydrochinacridin überführen. Das Experiment bestätigte diese Annahme und lieferte hiermit eine wichtige Stütze der Constitutionsauffassung des Chinacridins.

1.3 g Chinacridin wurde in circa 120 ccm Alkohol suspendirt und mit Natriumamalgam 12 Stunden lang gekocht. Das heiss filtrirte Reactionsproduct lässt am Filter einen hellgelben, sehr schwer löslichen Niederschlag zurück vom Schmp. 272°. Dieser Körper wurde aus Benzol umkristallisiert, nach dem Austrocknen mit Wasser ausgewaschen, nochmals aus Benzol umkristallisiert und analysirt. Es wurden erhalten 0.6 g chemisch reiner Substanz.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{16}N_2$.

Procente: C 84.51, H 5.63.

Gef. » » 84.75, » 5.70.

Das Tetrahydrochinacridin erweicht bei 255° und schmilzt bei 272°. Es krystallisiert aus Benzol in grossen, goldgelben Blättchen. In organischen Lösungsmitteln ist es im Allgemeinen bedeutend schwerer löslich als Chinacridin; verhältnissmässig am leichtesten von indifferenten Solventien, wird es von siedendem Benzol mit gelber Farbe und prächtig grüner Fluorescenz aufgelöst. In Wasser, Säuren und Alkalien unlöslich.

Mit Essigsäureanhydrid übergossen färbt es die Lösung schon in der Kälte carminrot, beim Erwärmen geht es vollständig mit intensiv blutrother Farbe in Lösung und nach dem Erkalten krystallisiert daraus eine geringe Menge des Chinacridins.

Diese Mittheilung enthält den wesentlichsten Theil meiner zur Aufklärung der Constitution des Chinacridins unternommenen Arbeit. Denjenigen Theil der Untersuchung, welcher zum Gegenstande das in Aceton leicht lösliche Product der Condensation des Phloroglucins mit Anthranilsäure hat, sowie meine Versuche über den Verlauf der Oxydation des Oxychinacridons und die Beschreibung eines Dimethyloxychinacridons werde ich bald in weiteren Mittheilungen an dieser Stelle niederlegen.

Lemberg, im December 1895. Technische Hochschule. Laboratorium für allgemeine Chemie.