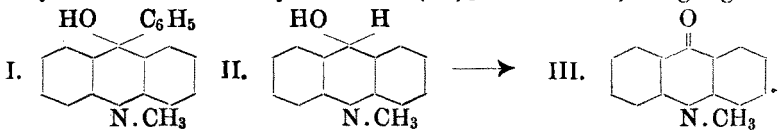


516. Herman Decker: Ueber einige Ammoniumverbindungen.
Zehnte Mittheilung: Ueber Oxydihydromethylphenylacridin.

[Gemeinschaftlich mit Th. Hoek und C. Djiwonsky.]

(Eingegangen am 7. August 1902.)

Das 9-Oxy-9.10-dihydro-10-methyl-9-phenylacridin (I) ist zuerst¹⁾ als Phenylacridinmethyliumhydroxyd beschrieben worden, bald darauf²⁾ nahm ich für dasselbe die isomere Carbinolformel (I) an und nannte es Diorthomethylimidotriphenylcarbinol³⁾, um seine Analogie mit den Carbinolen der Triphenylmethanfarbstoffe hervorzuheben. Später⁴⁾ bezeichnete ich es in der hier gebrauchten Weise, um die Analogie mit dem übrigen Cyclammoniumbasen deutlich zu machen. Die Constitution dieser Base leitet sich aus ihrer Analogie mit dem in gleicher Weise durch Isomerisation des Acridinmethyliumhydroxyds entstehenden Dihydrooxacridin (II)⁵⁾ ab, dessen Formel fest durch die Oxydation zum 10-Methyl-9-acridon (III)⁶⁾ von Gräbe⁶⁾ festgelegt ist.



Hr. F. Sioma⁷⁾ war so freundlich, mir Folgendes über die prachtvoll krystallisirende Verbindung mitzutheilen, wofür demselben meinen besten Dank auszudrücken, mir eine angenehme Pflicht ist.

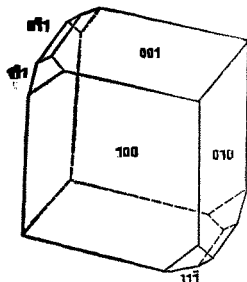
System: Triklin, holoëdrisch.

$a : b : c = 1.1461 : 1 : 0.9585.$

$\alpha = 99^\circ 7' \quad \beta = 103^\circ 31' \quad \gamma = 90^\circ 32'.$

Die Krystalle sind nach {001} dick tafelförmig. Man beobachtet: {100}, {010}, {001}, {111}, {111} und zuweilen auch $\frac{1}{2}$ {011} (s. Fig.).

Ansöschungsschiefe auf {001} nach der Kante (001): (010) — $50^\circ 30'$ — 52° und auf (100) nach derselben Kante — $26^\circ 30'$ — $31^\circ.$



Die Base scheidet sich aus Aceton mit leicht verwitterndem Krystallaceton aus.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2], 45, 195. ²⁾ Diese Berichte 25, 3327 [1892].

³⁾ Journ. für prakt. Chem. [2], 47, 225.

⁴⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Gesellsch. 1893.

⁵⁾ Journ. für prakt. Chem. [2], 45, 192; s. a. Roser, Ann. d. Chem. 282, 363 [1894].

⁶⁾ Diese Berichte 25, 1773 [1892]. — Hantzsch und Kalb (diese Berichte 32, 3109 [1899]) haben für diese Verbindungen die Bezeichnungen Methylacridol und Methylhydroacridol vorgeschlagen, von welchen die erstere besser für die Enolform des Acridons zu reserviren wäre.

⁷⁾ Bulletin de la Société des Naturalistes à Moscou 1902.

Die Bildung der farblosen Carbinolbase aus den intensiv gelb gefärbten Phenylacridiniumsalzen bezw. Ammoniumhydroxyden ist von Hantzsch und Kalb (l. c.) mit Hilfe der Leitungswiderstände quantitativ und zeitlich verfolgt worden. Es ist diesen Messungen noch hinzuzufügen, dass der Vorgang in äusserst demonstrativer Weise auch dem Auge sichtbar verläuft, indem das auffallend langsame Verschwinden der gelben Färbung unter Ausscheidung der die Flüssigkeit milchig färbenden Carbinolbase, eine Erscheinung, die längst beobachtet worden ist, den Isomerisationsvorgang bei allen Concentrationen und Temperaturen ohne Weiteres und in einfachster Weise wahrnehmbar macht. Hierin stellen sich die Phenylacridiniumverbindungen als Triphenylmethanfarbstoffe der Orthoreihe denen der Parareihe zur Seite. Ebenso leicht lassen sich die unten besprochenen Rückbildungen der Ammoniumsalze sofort durch das Auftreten der gelben Farbstoffreaction verfolgen.

Die Entfärbung, die fixe Alkalien in den Lösungen von Phenylacridiniumsalzen bewirken, wird durch einen noch so grossen Ueberschuss von concentrirter Ammoniaklösung nicht hervorgerufen; ich habe diese Erscheinung zu einer Zeit, wo die Carbinolbase noch für die Ammoniumbase gehalten wurde (also vor 1893), auf unzersetztes Phenylacridiniumsalz zurückgeführt¹⁾.

Diese Deutung ist nicht mehr zulässig, seitdem man in der sich bildenden Carbinolbase eine fast neutrale, vom Dihydroacridin sich ableitende Substanz erblickt, die auf den Gleichgewichtszustand nur geringen Einfluss haben kann und deren Ausscheidung in unlöslicher Form der vollständigen Zersetzung der Salze durch Ammoniak förderlich sein sollte.

Es ist auch neuerdings²⁾ bezweifelt worden, dass mit Ammoniak derselbe Körper (also die Carbinolbase) wie mit Alkalien ausgefällt wird. Ich habe nun den übrigens zuerst von Bernthsen angestellten Versuch wiederholt und sowohl die Bildung der Carbinolbase als auch das Vorhandensein der Phenylacridiniumverbindung in der gelben ammoniakalischen Lösung bestätigt gefunden. Die sowohl von Alkalien als auch Ammoniak hervorgebrachten Niederschläge haben stets einen niedrigeren Schmelzpunkt als das reine Carbinol, ja sie sind im ersten Moment sogar weich und harzartig. So schmolz ein mit Natronlauge bereiteter Niederschlag lufttrocken bei 112°, nach zweitägigem Trocknen im Exsiccator bei 128° und erst nach Krystallisation aus wasserfreiem Benzol bei 140°. Ist das Lösungsmittel wasserhaltig, so erhält man oft bedeutend niedriger schmelzende Krystallisationen.

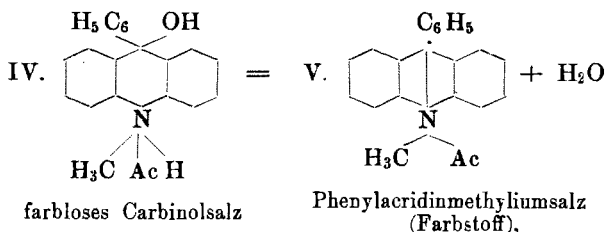
¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2], 45, 195.

²⁾ Diese Berichte 32, 3124 [1899].

Die Ammoniakfällung fand ich bei 118° schmelzend, in Uebereinstimmung mit den Angaben der genannten Autoren; doch lässt sich daraus durch einfaches Krystallisiren aus Benzol oder Petroläther das Carbinol mit dem Schmp. 140° gewinnen, ohne dass irgend etwas anzeigen würde, dass diese Fällung unreiner wäre als die Alkali-fällung¹⁾. Die Entwicklung von Ammoniak²⁾ beim Erwärmen mit Alkali habe ich bei der gut ausgewaschenen Ammoniakfällung weder durch den Geruch noch durch Lösung nachweisen können. In Uebereinstimmung damit geben 0.6285 g dieser Fällung, 1/2 Stunde mit Natronlauge gekocht, im Destillat einen Verbrauch von 0.8 ccm 1/10-n.-Salzsäurelösung, was einem Gehalt von 0.03 pCt. Ammoniak entspricht.

Andererseits lässt sich aus dem gelben ammoniakalischen Filtrat mit Natronlauge noch der Rest der Carbinolbase ausfällen. Lässt man die ausgefällte Carbinolbase mit der ammoniakalischen Flüssigkeit in einer Schale stehen, so scheiden sich, falls man Phenylacridinjodmethylat angewandt hatte, allmählich aus der noch deutlich alkalisch reagirenden Flüssigkeit schöne Krystalle des Letzteren ab, unter Lösung der Carbinolbase; es ist demnach nicht daran zu zweifeln, dass die umgekehrte Reaction, d. h. die Rückbildung der Ammoniumsalze aus dem Carbinol, der vollständigen Ausfällung derselben eine Grenze setzt und ein Gleichgewichtszustand eintritt, der das Vorhandensein des gelben Phenylacridiniumsalzes, wie ich früher vermuthete, bedingt.

Die von mir zuerst³⁾ angegebene Erklärung für die Rückbildung der Ammoniumsalze aus der Carbinolbase:



erfreut sich jetzt der allgemeinen Annahme. Es gelingt jedoch nicht, die Carbinolsalze irgendwie zur Beobachtung zu bringen. Auch in kalter, verdünnter Essigsäure löst sich die Carbinolbase sofort mit gelber Farbe, die beim Erwärmen keine Verstärkung erleidet. Es ist weiter nicht auffallend, wenn in der Orthoreihe (Phenylacridin) die

¹⁾ Es soll jedoch damit keineswegs gesagt werden, dass Ammoniak unter Umständen nicht auch andere Reactionsproducte erzeugen kann.

²⁾ Diese Berichte 32, 3125 [1899].

³⁾ Diese Berichte 25, 3327 [1892]; s. a. Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 1893; vergl. auch diese Berichte 32, 3127 [1899].

Carbinolsalze noch weniger beständig sind als in der Parareihe¹⁾ und sofort in die chinoide Form übergehen; wohl aber ist es auffallend, dass überhaupt Salzbildung mit so grosser Leichtigkeit erfolgt, nachdem man weiss, dass Dihydroacridine kaum basische Eigenschaften besitzen.

Die Bildung eines Carbonates hat insofern einiges theoretisches Interesse für sich, als die bis heute bekannten Bildungsweisen²⁾ dieses Salzes sich auf die doppelte Umsetzung eines Ammoniumsalzes zurückführen lassen, also für die erwähnte Reaction nicht in Betracht kommen. Die Bildung des Carbonates lässt sich überzeugend demonstrieren, wenn man ein Gramm der Carbinolbase in 1 L Wasser suspendirt und einen raschen Strom Kohlensäure durchleitet; sehr bald färbt sich die Flüssigkeit gelb, und nach genügend langer Behandlung geht die Carbinolbase in Lösung, die nun das Carbonat enthält und auf Seide schön gelb zieht; sie ist recht beständig, lässt sich ohne Veränderung kochen und wochenlang aufbewahren; im Exsiccator oder im Strome trockner Kohlensäure lässt sie sich noch weiter über 1 pCt. hinaus einengen, beginnt aber schliesslich in der Kälte, früher beim Anwärmen, Carbinolbase abzuscheiden, die am Schmelzpunkt und Methyläther³⁾ erkannt wurde. Jedoch halte ich es nicht für ausgeschlossen, dass das Carbonat auch in fester Form zu erhalten sein wird. Ich habe ferner constatirt, dass sich sowohl trocknes als auch feuchtes Kohlendioxyd mit trockner, gepulverter Carbinolbase nicht verbindet⁴⁾, während Salzsäure auch bei Ausschluss von Wasser sofort einwirkt.

Was nun auch die Ursache der leichten Rückverwandlung der Carbinolbase in die Ammoniumsalze sein mag, erscheint diese Thatsache für die Theorie der Alkoholatbildung insoweit von Wichtigkeit, als die dort zuerst angenommene Bildung von Ammoniumalkoholat⁵⁾ (VIII) die zur Entstehung der farblosen Carbinolsalze (Formel IV) in Parallele gestellt wurde, dadurch eine Stütze erhält.

Nach dieser Auffassung würde der zuerst in der Lösung entstehende Körper, das farblose Carbinolammoniumalkoholat (VI), ähnlich den Hydraten der tertiären Amine nur in Gegenwart eines

¹⁾ Also bei den Triphenylmethanfarbstoffen, wo man die farblosen Carbinolsalze in einigen Fällen in Lösung erhalten kann.

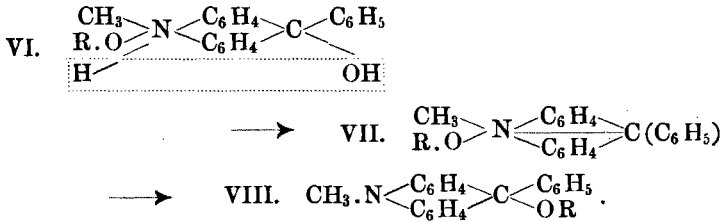
²⁾ Claus u. Richter, diese Berichte 17, 1597 [1884]; Journ. für prakt. Chem. [2], 45, 197. Nach einer freundlichen Mittheilung des Hrn. F. Ullmann kann die Existenz des leicht löslichen Carbonates sogar allgemein benutzt werden, um Acridinbasen von Acridiniumbasen zu trennen, da die Ersteren mit Natriumbicarbonat ausgefällt werden, Letztere in Lösung bleiben.

³⁾ siehe unten.

⁴⁾ Diese Berichte 32, 3125 [1899].

⁵⁾ Diese Berichte 33, 1715 [1900]. Zur Theorie der Alkoholatbildung.

Ueberschusses von Alkohol und Amin, in die er dissociirt, existenzfähig sein und analog den soeben besprochenen farblosen Carbinol-salzen (IV) durch Wasserabspaltung sofort zu dem der chinoiden Acridiniumreihe zugehörenden quartären Ammoniumalkoholat (VII) isomerisirt. Das Letztere muss gelb gefärbt sein und, ähnlich der analogen Verwandlung des Phenylacridinmethylumhydroxyds in Dihydromethylphenylacridin, sich schnell in das farblose Carbinolalkoholat (VIII), das als letztes und beständiges Glied des Bildungsprocesses zur Erscheinung kommt, umwandeln.



In der That beobachtet man bei der Darstellung der Alkoholate unserer Carbinolbase Erscheinungen, die diese Theorie zu bestätigen scheinen. Bringt man z. B. die Base mit einem Alkohol in der Kälte in Berührung, so entsteht eine farblose Lösung, aus der sich durch Wasser die Carbinolbase ausfällen lässt; beim Erwärmen geht unter deutlicher Gelbfärbung immer mehr und mehr von der Base in Lösung, um sich dann meistens plötzlich als Carbinoläther abzuscheiden, der nun in der angewandten Menge Alkohol auch beim Sieden nicht zu lösen ist.

Dem mehrfach¹⁾ beschriebenen Aethyläther, sowie dem Benzyläther ist von mir 1902²⁾ die seitdem gebrauchte Carbinoläther- oder Carbinolalkoholat-Formel (VIII) zugesprochen worden.

Der Methyläther wurde dargestellt, indem man die Carbinolbase $\frac{1}{2}$ Stunde mit wasserfreiem Methylalkohol kochte. Mit gelber Farbe geht Alles schon in der 3-fachen Menge Alkohol in Lösung. Der sich ausscheidende Aether braucht zu seiner Lösung in kochendem Alkohol dessen 20-fache Menge, während bei 25° nur $\frac{1}{2}$ pCt. gelöst bleibt. Die Ausbeuten sind sehr gut. Der Schmelzpunkt der langen, farblosen Nadeln liegt bei 152—153° unter Rothfärbung, bei höherem Erwärmen tritt Gasentwicklung ein.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2], 45, 198. Diese Berichte 27, 1747 [1894]; 19, 420 [1886].

²⁾ Diese Berichte 25, 3328 [1892]; Journ. für prakt. Chem. [2], 47, 225; Journ. Russ. phys.-chem. Gesellsch. 1893. Ich gebrauche die Bezeichnung Alkoholat, die ursprünglich von »Ammoniumalkoholat«, für welches Claus und ich diese Körper hielten, stammt, da sie die säureartige Rolle des Alkohols in diesen Verbindungen ausdrückt.

$C_{22}H_{21}NO$. Ber. C 83.72, H 6.31, N 4.61.
Gef. » 83.72, » 6.17, » 4.74.

Eine Methoxylbestimmung nach Zeisel gab:

Ber. OCH_3 10.3. Gef. OCH_3 12.8.

Qualitativ wurde der Methylalkohol in der Verbindung durch Acetanhydrid als Methyllessigester nachgewiesen.

Der Isobutyläther wurde in derselben Weise aus dem bei $105-108^\circ$ siedenden Alkohol dargestellt, dabei färbt sich Letzterer beim Anwärmen dunkelgrün. Dieser Aether ist in der Wärme bedeutend leichter löslich als der Methyläther und giebt schöne farblose Nadeln vom Schmp. 108.5° (unter Rothfärbung).

Man erhält aus ihm das charakteristisch riechende Isobutylacetat.

$C_{24}H_{25}NO$. Ber. C 83.89, H 7.35, N 4.08.
Gef. » 84.24, 84.01, » 7.46, 7.29, » 4.18.

Beide Aether liefern in der Kälte schon mit verdünnter Essigsäure die Phenylacridinumsalze zurück, was sich an der Farbstoffbildung verfolgen lässt.

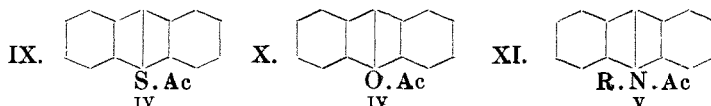
Ich habe den Uebergang eines Carbinoläthers in einen anderen mit einem anderen Alkoholradical beim einfachen Erwärmen mit den entsprechenden Alkoholen zuerst bei dem Oxydihydronitrobromchinolin beobachtet und auch dann eine Theorie dieser Reaction¹⁾, auf die ich hier verweise, zu geben versucht, da ich dieselbe für eine allgemeine halte. Es folgen nunmehr hier die Versuche, welche diese Umsetzungen in der Phenylacridinreihe nachweisen. Wird der Methyläther genügend lange mit wasserfreiem Aethylalkohol gekocht, so geht zuerst alles in Lösung, bald scheidet sich der Aethyläther in geschmolzenem Zustande ab, um beim Erkalten zu erstarren. Nach dem Umkrystallisiren erhält man die charakteristischen Prismen des Aethyläthers vom Schmp. 112° . Der Aethylalkohol wurde in ihnen sowohl durch Bildung von Aethylacetat als auch durch die Jodoformreaction nachgewiesen. Genau in derselben Weise wurde der Methyläther in den Isobutyläther übergeführt, der am Schmp. 108° und an der Acetatreaction erkannt wurde. Die umgekehrte Ueberführung des Isobutylats in Methylat gelingt ebenfalls ohne Schwierigkeit, wie auch diejenige von Isobutylat in Aethylat und der Uebergang des Letzteren in Methylat.

Es sei hier darauf hingewiesen, dass bereits Werner²⁾ in der Xanthydrolreihe den Uebergang eines Alkoholats in ein anderes

¹⁾ Diese Berichte 33, 1715 [1900]. Zur Theorie der sogen. Ammoniumalkoholate.

²⁾ Diese Berichte 34, 3300 [1901].

beobachtet hat. Nachdem Kehrman die Tetravalenz des Sauerstoffs und Schwefels in den Azoxonium- und Azthionium-Verbindungen entdeckt und Werner die entsprechenden Carbothionium- (IX) und Carboxonium-Salze (X) dargestellt hatte, erscheinen die genannten Salze als directe Analoge der Acridiniumverbindungen (XI). In den



gegebenen Formeln findet auch ihr Verhalten (Isomerisation zu Carbinolbasen, Alkoholatbildung etc.) seine vollkommene Erklärung, indem die fünf in der achten Mittheilung¹⁾ ausgesprochenen Sätze auch auf diese Körperklassen ihre Anwendung finden.

Es lassen sich diese Sätze ausserdem auf eine Anzahl von zwei Stickstoffatome in Ringe haltenden Verbindungen anwenden, wenn das eine Stickstoffatom 5-werthig ist. Ich wäble für solche Ringe allgemein die Bezeichnung Cycloaminammoniumverbindungen.

So ist aus den Angaben von Stöhr²⁾ über das Verhalten des Dimethylaldiniodmethylates zu ersehen, dass sich Basen dieser Reihe in Oxydihydroaldine (Formel XII) umlagern, die sich zu Aldonen oxydiren.

In der Chinazolinreihe ist von Paal und Busch³⁾ das *N*-Phenylchinazolon aus Dihydrophenylchinazolin gewonnen worden. Hier wie bei der vor kurzem von Pictet und Patry⁴⁾ publicirten Oxydation des Dihydromethylacridins zu Methylacridon ist die intermediäre Bildung einer Oxydihydrobase vom Typus XV anzunehmen.

In der Phtalazinreihe sind von Gabriel⁵⁾ und seinen Mitarbeitern Jodmethylate von Phtalazinen gemäss dem fünften Satze meiner achten Mittheilung zerlegt worden; dadurch ist die Isomerisation von Alkylphtalaziniumhydroxyden zu Oxydihydrobasen (Formel XVI) festgestellt.

In der Chinoxalinreihe kennt man nur die Analoga des von Kehrman und Messinger⁶⁾ 1891 aus Benzil und Orthoamidodiphenylamin dargestellten Körpers, für den ich 1893 die Formel eines 2-Oxy-1.2.3-Triphenyldihydrochinoxalins (Journ. für prakt. Chem. [2] 47, 227) aufgestellt habe, wobei ich mich an die Analogie mit Chinolin hielt, da eine Ortsbestimmung der tertiären Oxy-

¹⁾ Diese Berichte 35, 2588 [1902].

²⁾ Journ. für prakt. Chem. [2], 47, 462 ff.

³⁾ Diese Berichte 22, 2690 [1889]. ⁴⁾ Diese Berichte 35, 2534 [1902].

⁵⁾ Diese Berichte 30, 3031 [1897]; 28, 1833 [1895].

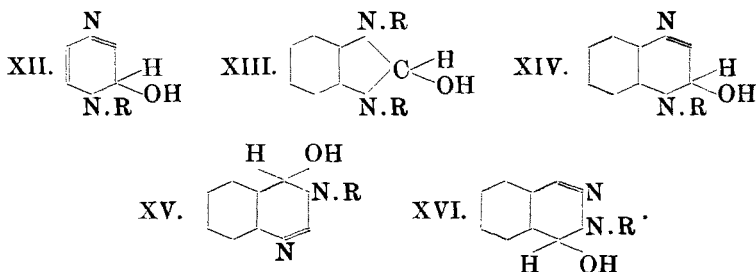
⁶⁾ Diese Berichte 24, 1239, 1874 [1891]. O. Fischer, diese Berichte 24, 719, 1870 [1891].

gruppe auf dem gewöhnlichem Wege der Oxydation nicht ausführbar ist. Die Oxyhydrobasen leiten sich vom Typus XIV ab.

Seitdem hat Kehrman¹⁾ einige Thatsachen beobachtet, die ebenfalls zu Gunsten der α -Stellung der Oxygruppe (XIV) sprechen. Ich bemerke noch, dass Hantzsch und Kalb 1899 ebenfalls diese Formel²⁾ benutzt und sogar Kehrman gegenüber die Priorität beansprucht haben.

Für die Huebner'schen Anhydrobasen sind 1893 (Journ. für prakt. Chem. [2] 47, 227) die entsprechenden, bereits früher von Niementowsky facultativ in Betracht gezogenen Carbinolformeln (XIII) von mir vertreten worden, welche seitdem auch von dem am meisten auf diesem Gebiete thätigen Forscher, O. Fischer, allgemein gebraucht werden. Pinnow und Sämann³⁾ haben durch Oxydation des Carbinols zur Ketoverbindung dieser Formel eine weitere Stütze gegeben.

Es lassen sich also die den besprochenen Cycloaminammoniumbasen entsprechenden Oxydihydrobasen auf folgende Schemata zurückführen:

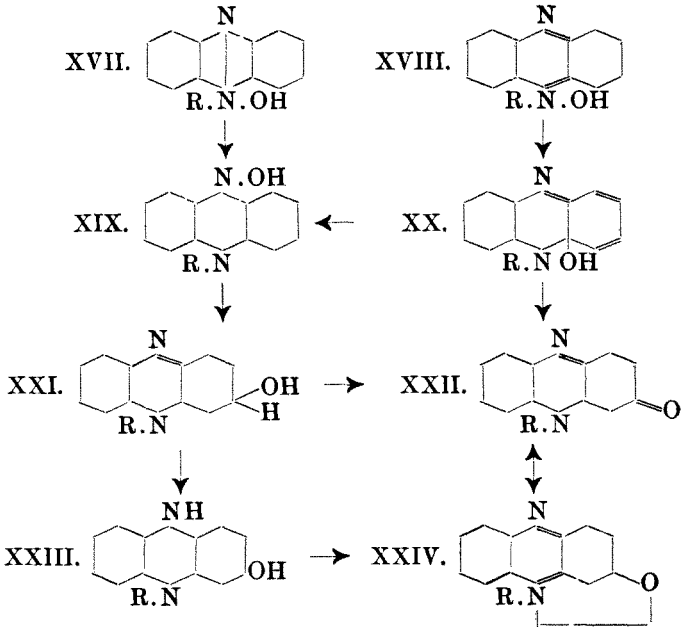


Ein besonderes Interesse beanspruchen die Phenazoniumbasen, für die ich 1893, von der symmetrischen und von der asymmetrischen Formel des Phenazins ausgehend, die beiden Formeln (XIV und XX) für die ätherlöslichen, bis dahin sogenannten Phenazoniumbasen abgeleitet habe. Nun sehe ich aber, dass der Unterschied, den man zwischen den asymmetrischen und symmetrischen Formeln des Phenazins, Acridins, Anthracens, der Carboxonium-, Carbothionium-, Azoxonium- und Azthionium-Salze macht, eigentlich für die hier in Betracht kommenden Fragen durchaus unwesentlich ist, dass beide Formeln orthochinoïd sind und sich verhalten wie die neue Chinoformel zur alten, oder, um ein näherliegendes Beispiel zu nehmen, wie die sogen. chinoïde Triphenylmethanfarbstoffformel zu der mit Kohlenstoffstickstoffbindung.

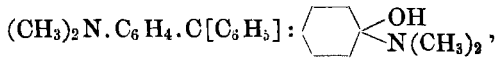
¹⁾ Diese Berichte 32, 1042 [1899].

²⁾ Diese Berichte 32, 3228 [1899].

³⁾ Diese Berichte 32, 597 [1899].



Die Beständigkeit¹⁾ der Verbindung von Typus XX ist in Folge des Ueberganges in die Formel XIX ebenso gering wie die der hypothetischen Verbindung



die wir als erstes intermediäres Glied der Umlagerung der Malachitgrünfarbbase in das farblose Carbinol auffassen können. Nachdem ich die Formeln XIX und XX aufgestellt hatte, ist durch die Arbeiten von O. Fischer und Kehrman bekannt geworden, dass sich die Phenazoniumbasen zu 2-Phenazonen (XXII oder XXIV) oxydiren lassen. Die Analogie dieser Reaction mit der Chinolon-, Acridon- etc.-Oxydation ist zwar von Ersterem richtig erkannt worden, die daraus folgenden Schlüsse für die ätherlöslichen Basen sind aber nicht gezogen worden. Erst Hantzsch²⁾ blieb es vorbehalten, von XIX ausgehend, zur richtigen Formulierung XXI zu kommen, nachdem unterdessen durch die Arbeiten Bamberger's über die Umlage-

¹⁾ Diese Berichte 33, 296 [1900].

²⁾ Aus diesem Grunde halte ich die vom Typus XX sich ableitenden, zeitweise von Hantzsch und neuerdings für die Azoxoniumreihe von Kehrman vertretenen Formeln für unwahrscheinlich. Diese Berichte 32, 3127 [1899]; Ann. d. Chem. 322, 31 [1902].

rung der Phenylhydroxylamine in Iminoquinole der Schlüssel zu dieser Reaction (XIX \rightarrow XXI) gegeben worden war.

Durch die Formeln XXI \rightarrow XXIII \rightarrow XXIV ist gezeigt, wie man die Entstehung eines Phenazons der Formel XXIV sich denken kann; der erste Theil der Reaction XXI \rightarrow XXIII ist der Umlagerung von Phenylhydroxylamin in *p*-Oxyanilin analog.

Die Darstellung von Oxazonen und Thiazonen, sowie die Aufindung der Alkoholate in diesen Reihen zeigt, dass die in der achten Mittheilung für die Reactionen der Cyclammoniumbasen aufgestellten Sätze eine weit grössere Tragweite besitzen und allgemeine Reactionen ausdrücken, die sich über das ganze Gebiet der hier erwähnten Körperklassen erstrecken. Die Entwicklungen über die Alkoholatbildung lassen sich ohne Weiteres durch Ersatz des fünfwerthigen Stickstoffs durch vierwerthigen Sauerstoff und Schwefel auf die Oxonium- und Thonium-Verbindungen ausdehnen.

Ueber seinen Schmelzpunkt erwärmt, röthet sich das Oxydihydro-methylphenylacridin, und etwa bei 170° beginnt starke Gasentwicklung, die zum grössten Theil von Wasserdampf herrührt. Es wurden 6.3 pCt. Wasser gefunden, während die Gleichung:



6.3 pCt. verlangt. Es bildet sich auch ein permanentes Gas, jedoch in viel geringerer Menge als nach obiger Gleichung für Aethylen verlangt wird (etwa 10 pCt. davon). In den schwarzen Rückständen ist Phenylacridin durch Sublimation oder Auskochen mit Salzsäure leicht nachzuweisen und am Schmp. 181° zu erkennen. Doch scheint es nicht die Hauptmenge des harzigen Rückstandes auszumachen.

Das Aethylalkoholat vom Schmp. 112° wurde ebenfalls der Zersetzung in der Wärme unterworfen; bei 165° destillirte reichlich Aethylalkohol¹⁾ über, der sowohl am spec. Gewicht als durch die Jodoformreaction erkannt wurde. Gase bilden sich nur in untergeordneter Menge. Im schwarzen, erstarrenden Rückstande wurde Phenylacridin nachgewiesen; aber auch Methylphenylacridiniumsalze (durch Auskochen mit Salzsäure) waren bei 2-stündigem Erwärmen auf schliesslich 180° noch vorhanden. Dagegen hatte die Erwartung, ein Methylacridin zu erhalten, sich nicht bestätigt.

Einwirkung von Jod auf das Oxydihydromethylphenylacridin.

Beim Zusammenbringen von Halogenen mit der Carbinolbase findet stürmische Reaction statt, und es entstehen sowohl mit Chlor

¹⁾ Bernthsen glaubte hierbei Methylalkohol erhalten zu haben, von der Ansicht ausgehend, dass die Verbindung vom Schmp. 112° Phenylacridinmethylumhydroxyd sei.

Die Bildung dieses Trijodids aus der Carbinolbase muss natürlich noch von einem Jodierungs- oder Oxydations-Process begleitet sein.

Die Einwirkung von Jodmethyl auf die Carbinolbase verläuft bei 100° in der Weise, dass Phenylacridinjodmethylat zurückgebildet wird. Die Carbinolbase verhält sich demnach durchaus wie ein quartäres Ammoniumhydroxyd, da solche nach A. W. Hofmann die Jodide regenerieren. Es ist demnach auch der Weg zu einer Aufspaltung des Ringes durch erschöpfende Methylierung in der Acridinreihe verschlossen.

Die Reactionen des Oxydihydromethylphenylacridins zeigen, wie nahe diese Verbindung dem isomeren Phenylacridinmethylumhydroxyd steht, obgleich in der Structurformel diese Verwandtschaft nicht zum Ausdruck kommt. Ich kann mich nicht der Ansicht verschliessen, dass auch hier eine Möglichkeit in Betracht gezogen werden muss, die für die Chemie der Cyclammoniumbasen von grosser Tragweite ist, nämlich die der Isomerisation von Oxydihydrobasen zu Ammoniumverbindungen, wie sie aus den Versuchen Hantzsch's und Kalb's mit dem Cotarnin¹⁾ folgt — eine Möglichkeit, die bereits von Gadamer und Brunner erörtert wurde und geeignet erscheint²⁾, eine Anzahl von Widersprüchen, die noch bei den einfachsten Repräsentanten der Cyclammoniumbasen besteht, zu heben, falls ihre allgemeine Anwendbarkeit angenommen wird.

Genf, Universitätslaboratorium, Juli 1902.

517. C. A. Lobry de Bruyn: Unlösliche anorganische Körper in colloïdaler Lösung.

(Eingegangen am 14. August 1902.)

Die im 12. Heft (S. 2206, 2219, 2224, 2236) dieses Jahrganges der »Berichte« erschienenen Abhandlungen C. Paal's erinnern mich an einige einfache Versuche, welche ich im Anschluss an frühere Arbeiten³⁾ und unter Berücksichtigung einer Publication Vaudin's⁴⁾ vor einiger Zeit ausgeführt habe.

Früher habe ich gezeigt, dass man der sichtbaren Präcipitation sehr vieler unlöslicher Körper dadurch vorbeugen kann, dass man sie

¹⁾ Diese Berichte 33, 2274 [1900].

²⁾ Also die umgekehrte Reaction der allgemein bei den Cyclammoniumhydroxyden angenommenen Isomerisation in Oxydihydrocyclamine.

³⁾ K. Akademie Amsterdam, 25. Juni 1898, Recueil 19, 236, 251.

⁴⁾ Ann. Inst. Pasteur 1902, 85. Sur un rôle particulier des hydrates de carbone dans l'utilisation des sel insolubles par l'organisme. C. 1902, I, 535.