

Da dieser Fehler nur hineinkommt, weil das Silber sich während der Zeit condensirt, wo der Tropfen wandert, kann man ihn vermindern, wenn man diese Zeit abkürzt. Dies geschieht einfach dadurch, dass man den Tropfen an den leicht im voraus zu berechnenden Maximalausschlag beinahe heransaugt. Zu dem Zweck ist das Ende des Messrohrs mit einem Hahn verschlossen. Man beobachtet erst den Gang, saugt dann den Tropfen bis 1 n vor den zu erwartenden Ausschlag, schliesst den Hahn und wirft dann das Eimerchen ein und öffnet nach 3 Sec. wieder den Hahn. Der Tropfen schnellst dann noch etwas zurück, um dann sofort wieder vorwärts zu gehen. Dann fällt er wieder zurück. Natürlich muss die Birne luftdicht schliessen, wovon man sich aber leicht dadurch überzeugt, dass der Tropfen schliesslich wieder auf seine Anfangsstellung zurückgehen muss, was er auch that. So sind die beiden letzten Zahlen VIII und IX der Tabelle erhalten.

Aus allen diesen Daten folgt, dass also in der Nähe des Siedepunktes Silber als Dampf einatomig ist. Dass die Temperatur in der That in der Nähe des Siedepunktes lag, konnte auch dadurch constatirt werden, dass an beiden Enden nur ganz lose verstopfte Eimerchen keinen Ausschlag gaben. Die Dampfspannung des Silbers reichte also noch nicht aus, um einen losen Verschluss zu sprengen.

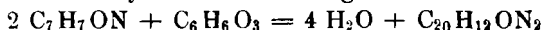
Die erhaltenen Zahlen liegen so dicht bei 108, resp. sicher tiefer als 140, dass die Abweichungen vom theoretischen Werthe 108 nicht grösser sind, als man sie bei Dampfdichtebestimmungen bei gewöhnlicher Temperatur ohne weiteres zulässt.

Zum Schluss möchte ich mir erlauben, Hrn. Professor Nernst für seine Anregung und Beihülfe zu dieser Arbeit meinen verbindlichsten Dank abzustatten.

---

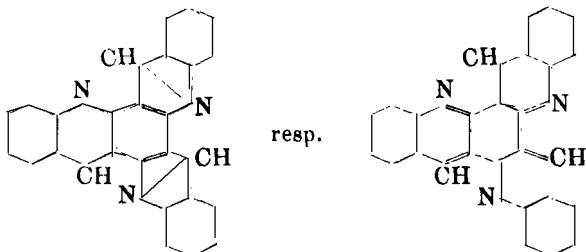
63. St. von Niementowski: Oxy-chinacridin und Phlorochinyl.  
[Mitgeth. v. der Akad. d. Wissensch. in Kraków i. d. Sitz. v. 8. Januar 1906.]  
(Eingegangen am 22. Januar 1906)

Die Condensation der Anthranilsäure mit Phloroglucin hat mir vor zehn Jahren<sup>1)</sup> das Oxychinacridon, Derivat einer neuen Base, des Chinacridins, ergeben. Es war vorauszusehen, dass ein der Mutter-substanz näher stehendes Product durch Condensation des o-Aminobenzaldehyds mit Phloroglucin nach der Gleichung



<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 76 [1896].

zu erhalten wäre. Dieser Annahme schien nur der Umstand zu widerstreiten, dass nach einer bereits im Jahre 1892 von Eliasberg und Friedländer<sup>1)</sup> publicirten Mittheilung bei der Einwirkung des *o*-Aminobenzaldehyds auf Phloroglucin ein 1.3-Dioxyacridin entsteht. Diese Reaction wurde in wässriger Lösung bei Gegenwart geringer Mengen Natronlauge durchgeführt; es blieb also zu untersuchen, ob unter anderen Bedingungen und bei Anwendung grösserer Mengen des *o*-Aminobenzaldehyds der Verlauf der Reaction ein anderer sei. Als in einer Mischung im Verhältniss von 2 Molekeln *o*-Aminobenzaldehyd auf 1 Mol. Phloroglucin durch Erhitzen auf 115—120° die Reaction eingeleitet wurde, verlief sie weiter exotherm von selbst und ergab das erwartete Oxy-chinacridin,  $C_{20}H_{12}ON_3$ , neben geringen Mengen des Dioxyacridins und eines durch Wechselwirkung von 3 Mol. *o*-Aminobenzaldehyd mit 1 Mol. Phloroglucin gebildeten, sauerstofffreien Körpers, von der Zusammensetzung  $C_{27}H_{15}N_3$ . Dieser trat in der Reactionsmasse neben beiden anderen Verbindungen als Hauptproduct auf, als drei Mol. *o*-Aminobenzaldehyd auf eine Molekel Phloroglucin verwandt wurden. Einfache Ueberlegungen führen zu der Ueberzeugung, dass die Constitution des Körpers durch folgende Formelbilder eines Phenotrichinolins veranschaulicht werden muss:



Er erscheint als eine Anhäufung dreier Chinolinreste zur einen Molekel unter Austritt von sechs Wasserstoffatomen



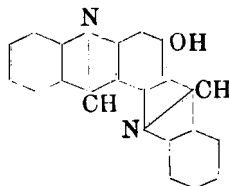
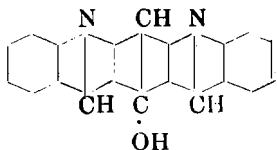
und demgemäss sollte für ihn der Name Trichinylen gewählt werden; leider ist der Kern dieser Benennung von Noelting und Schwartz<sup>2)</sup> für einen Methanabkömmling bereits verwendet worden, und deswegen, um möglichen Verwechslungen vorzubeugen, des weiteren der Kürze halber und behufs Andeutung seiner genetischen Beziehungen, habe ich dem Körper den Namen Phlorchinyln beigelegt.

Nicht so einfach wie beim Phlorchinyln gestaltet sich die Constitutionsbestimmung des Oxychinacridins. Wie schon in meiner ersten

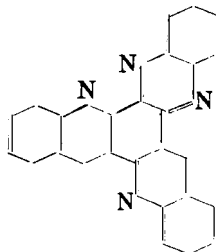
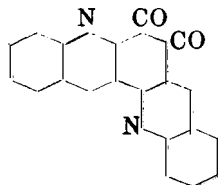
<sup>1)</sup> J. Eliasberg und P. Friedländer, diese Berichte 25, 1758 [1892].

<sup>2)</sup> E. Noelting und Ch. Schwartz, diese Berichte 24, 1606 [1891].

Mittheilung über das Chinacridin hervorgehoben wurde, können diese Verbindungen eine anthracen- oder phenanthren-artige Anordnung der Benzolringe enthalten; dementsprechend wurde schon damals die Existenz einer  $\alpha$ - und  $\beta$ -Chinacridinreihe vorausgesehen. Das Oxychinacridin konnte demnach eine der folgenden Formeln besitzen:

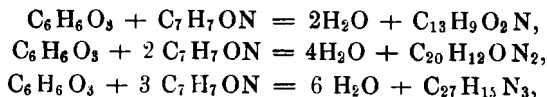


wobei noch natürlich die Möglichkeit der tautomeren Ketodihydroformeln in Betracht zu ziehen war. Im Hinblick auf die vielen Analogien, welche die stickstoffhaltigen mehrkernigen Verbindungen mit entsprechenden Kohlenwasserstoffen aufweisen, wurde zur Entscheidung dieser Constitutionsfrage in erster Linie die Oxydation zu Hülfe genommen. Man konnte erwarten, dass ähnlich dem Anthracen und Phenanthren auch das Oxychinacridin unter dem Einfluss der Chromsäure zum Chinon oxydirt werde, und dass daraus im Falle der phenanthrenartigen Structur der Verbindung mit Phenylendiamin ein Azin entstehen würde. Diese Voraussetzungen hat das Experiment glänzend bestätigt, indem ein 3,4-Diketo- $\beta$ -chinacridin und ein Azin



dargestellt wurden. Die Zugehörigkeit des vom Phloroglucin und *o*-Aminobenzaldehyd derivirenden Oxychinacridins zur  $\beta$ -Chinacridinreihe wurde damit endgültig festgestellt.

Aus Vorhergehendem erhellt, dass *o*-Aminobenzaldehyd je nach den angewandten Mengen mit Phloroglucin nach den drei folgenden Gleichungen:



unter Bildung des Dioxyacridins, Oxychinacridins resp. Phlorchinyls reagieren kann. Aehnlich wie bei der Condensation des Phloroglucins

mit Anthranilsäure das Oxychinacridon immer vom Dioxyacridon und dessen Anilid begleitet wird, entstehen auch hier regelmässig beim Arbeiten mit zwei oder drei Mol.-Gew. *o*-Aminobenzaldehyd alle drei Körper neben einander, nur mit der Einschränkung, dass gerade der Körper zum Hauptproduct wird, welcher nach der Quantität der Ausgangsmaterialien, gemäss obigen Gleichungen, zum alleinigen Reactionsproducte werden sollte. Die mit Berücksichtigung aller Reactionsproducte erhaltene Ausbeute kommt der theoretisch berechneten sehr nahe.

Zur Condensation wurde chemisch reines, zwei Molekeln Krystallwasser enthaltendes Phloroglucin, bezogen von E. de Haën, angewandt. Den *o*-Aminobenzaldehyd stellte ich mir selber dar aus käuflichem *o*-Nitrobenzaldehyd nach den Angaben von Friedländer und Göhring<sup>1)</sup>. Es wurden in jeder Parthie 100 g *o*-Nitrobenzaldehyd mit 1700 g Eisenoxydulsulfat und 1000—1100 ccm concentrirter Ammoniaklösung reducirt. Trotz gleichzeitiger Verarbeitung solcher Quantitäten war die Ausbeute an *o*-Aminobenzaldehyd ziemlich befriedigend, sie betrug gewöhnlich 45—50 g der reinen Substanz.

#### 4-Oxy- $\beta$ -chinacridin resp. 4-Keto-3-dihydro- $\beta$ -chinacridin.

In dem von der Theorie geforderten Mengenverhältniss wird *o*-Aminobenzaldehyd mit Phloroglucin in einem Rundkolben über freier Flamme unter beständigem Umrühren bis zur Verflüssigung des Kolbeninhalts erhitzt. Unter Annahme dunkelrother Färbung und unter starkem, durch Entwicklung von Wasserdampf bedingtem Schäumen, vollzieht sich von selbst, nachdem die Temperatur ca. 120° erreicht hat, eine energische, exotherm verlaufende Reaction, die bald zur Versteifung des Kolbeninhalts führt. In diesem Stadium ist es sehr angezeigt, die Masse mit einem hakenförmig gebogenen Stab gehörig zu rühren, um das Reactionsproduct zu zerkleinern; bei dem nun folgenden 1—2-stündigen Erhitzen auf 130—150°, welches die Vollendung der Condensation bezweckt, wird dadurch das ruhige Austreiben des Wassers sehr begünstigt. Das erkaltete Reactionsproduct wird pulverisirt und einige Mal mit Natronlauge ausgekocht, wodurch das Dioxyacridin entfernt wird; der in Lauge unlösliche Rest wird mit heissem Wasser ausgewaschen, getrocknet und aus Eisessig umkrystallisirt. Beim Erkalten scheiden sich stark glänzende, fast schwarze Nadeln, mit annähernd 3 Molekeln Krystalleisessig ab, welche leicht bei 125° entweichen.

0.1968 g Sbst. (lufttrocken): 0.474 g CO<sub>2</sub>, 0.0883 g H<sub>2</sub>O. — 0.2712 g Sbst.: 0.095 g C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>. — 5.3984 g Sbst.: 1.8177 g C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>.

<sup>1)</sup> Paul Friedländer, diese Berichte 15, 2572 [1882]; Paul Friedländer und C. F. Göhring, diese Berichte 17, 456 [1884].

$C_{20}H_{12}N_2O + 3 C_2H_4O_2$ . Ber. C 65.54, H 5.04,  $C_2H_4O_2$  37.82.

Gef. » 65.69, » 4.98, » 35.03, 33.67.

0.14 g Subst. (getr. 125°): 0.4045 g  $CO_2$ , 0.05 g  $H_2O$ . — 0.1 g Subst. (getr. 125°): 8.2 ccm N (25°, 738 mm).

$C_{20}H_{12}N_2O$ . Ber. C 81.08, H 4.06, N 9.46.

Gef. » 78.84, » 3.97, » 8.87.

Granat-schwarze, glänzende Nadeln, Schmp. 360°. Aeusserst schwer löslich in siedendem Wasser, in Alkohol, Aceton, Aether, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol; leicht löslich in siedendem Eisessig und Nitrobenzol. Auffallend sind die Farbenunterschiede dieser Lösungen, nämlich: die Lösungen in Wasser, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Eisessig sind braungelb, in Alkohol, Aceton und Aether smaragdgrün. Die kalte Nitrobenzollösung ist braungelb und wird beim Erhitzen smaragdgrün; dieser Farbenwechsel lässt sich beliebig oft durch Erhitzen und Erkaltenlassen der Nitrobenzollösung wiederholen. Diese Erscheinungen fordern zur näheren Forschung heraus, sie können mit der tautomeren Natur der Verbindung und mit ihrer Molekulargrösse zusammenhängen.

In Ammoniak, Alkalilaugen und verdünnten Säuren ist die Verbindung kaum spurenweise löslich, in concentrirter Schwefelsäure mit smaragdgrüner Farbe und deutlicher, jedoch nur schwacher Fluorescenz.

Mannigfach abgeänderte Versuche hatten zum Ziel, das Oxychinacridin unter Anwendung von Reductionsmitteln in ein entsprechendes Chinacridin überzuführen. Bisher ist dieses leider weder durch Zinkstaubdestillation, noch durch Anwendung von Zinkstaub in Eisessiglösung und dergl. gelungen. Die Versuche sollen fortgesetzt und das bisher Beobachtete soll später zusammen mit den noch erwarteten Resultaten mitgetheilt werden.

#### 4-Acetoxy- $\beta$ -chinacridin.

Durch achtstündiges Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat acetylirtes Oxychinacridin wurde nach Eingiessen in Wasser, Auswaschen und Trocknen, aus Eisessig oder aus Nitrobenzol umkrystallisirt und analysirt

0.1511 g Subst. (getrocknet bei 130°): 0.431 g  $CO_2$ , 0.0604 g  $H_2O$ . — 0.1535 g Subst.: 11 ccm N (17.5°, 735 mm).

$C_{20}H_{11}N_2O(COCH_3)$ . Ber. C 78.11, H 4.14, N 8.28.

Gef. » 78.33, » 4.44, » 8.02.

Acetoxychinacridin krystallisirt aus Nitrobenzol in feinen, stark glänzenden, fast schwarzen, stahlblau schimmernden Nadeln vom Schmp. 300°. Praktisch unlöslich in den meistens gebrauchten Solventien, äusserst schwer löslich in Eisessig und Nitrobenzol. Chemisch indifferent.

Der Versuch der Darstellung eines gut definirten Benzoylderivates durch Erhitzen des Oxychinacridins mit Benzoesäureanhydrid scheiterte an der

gänzlichen Unlöslichkeit des bei dieser Einwirkung resultirenden Körpers, sogar in solchen Lösungsmitteln wie Nitrobenzol.

#### 3.4-Diketo- $\beta$ -chinacridin.

Zur Oxydation des Oxychinacridins wird auf 1 Theil Substanz, gelöst in 20 Theilen Eisessig, 1 Theil Natriumbichromat verwendet. Nach vierstündigem Kochenlassen am Rückflusskühler lässt man die Masse erkalten, sammelt das krystallinisch ausgeschiedene Chinon am Filter, wäscht mit Wasser gehörig aus, trocknet und krystallisirt aus Nitrobenzol um. Aus den essigsauren Mutterlaugen wird nach Abdestilliren der grösseren Menge Eisessig durch Ausfällen mit viel Wasser noch etwas Chinon ausgeschieden. Die Ausbeute beträgt ca. 85 pCt. der theoretisch berechneten.

0.2267 g Sbst.: 0.6396 g CO<sub>2</sub>, 0.0693 g H<sub>2</sub>O. — 0.1755 g Sbst.: 15.2 ccm N (18°, 736 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 77.42, H 3.22, N 9.03.

Gef. » 76.94, » 3.39, » 9.68.

Das 3.4-Diketo- $\beta$ -chinacridin krystallisirt in goldgelben, länglichen Blättchen, welche bei ca. 410° unter Schwärzung schmelzen. Es ist in sämmtlichen, häufig gebrauchten Solventien praktisch unlöslich oder nur äusserst schwer löslich; auch in Eisessig ist es sehr schwer löslich, etwas leichter löslich in siedendem Nitrobenzol, nämlich ungefähr im Verhältniss von 1:60. Unlöslich in Wasser, Ammoniak, Alkalilaugen, verdünnten Säuren; in concentrirter Schwefelsäure mit goldgelber Farbe löslich. In siedendem Methylalkohol suspendirt, löst es sich darin nach Zusatz von einem Tropfen Kalilauge mit dunkler Farbe auf, ein Vorgang, welcher gewiss von der Reduction des Diketons begleitet ist. Im Gegensatz zum Phenanthrenchinon<sup>1)</sup> bleibt diese dunkle Färbung auch nach kräftigem Durchschütteln mit Luft bestehen.

#### $\beta$ -Chinacridazin-3.4.

Die Condensation des Diketochinacridins mit *o*-Phenylendiamin durch directes Erhitzen giebt keine guten Resultate, dagegen liefert das Operiren mit einem gewissen Ueberschuss an *o*-Phenylendiamin in Eisessiglösung sofort sehr reines Azin. Es wurden z. B. 2.5 g Chinon mit 1/2 L Eisessig aufgeköcht, mit 1.2 g Phenylendiamin versetzt und noch vier Stunden lang unter Rückfluss erhitzt, d. i. bis zu dem Zeitpunkte, wo in Folge der Ausscheidung des festen Azins die Flüssigkeit heftig zu stossen anfing. Nach dem Erkalten wurde der gelbe Niederschlag abfiltrirt, mit etwas Eisessig ausgewaschen, getrocknet,

<sup>1)</sup> Eugen Bamberger, diese Berichte 18, 865, 1932 [1885].

aus Nitrobenzol umkrystallisirt und schliesslich am Filter vom anhaftenden Nitrobenzol befreit.

0.231 g Sbst.: 0.6938 g CO<sub>2</sub>, 0.815 g H<sub>2</sub>O. — 0.1997 g Sbst.: 25.2 ccm N (18°, 748 mm).

C<sub>26</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 81.68, H 3.66, N 14.66.

Gef. » 81.91, » 3.92, » 14.34.

Chinacridazin krystallisirt in gelben Nadeln und schmilzt erst gegen 420°; gleichzeitig schwärzt es sich etwas und giebt an kälteren Theilen des Röhrchens ein krystallinisches Sublimat. In Methyl- und Aethyl-Alkohol, in Aceton und Benzol ist es nur spurenweise löslich, sehr schwer löslich in Chloroform und Eisessig, bedeutend leichter löslich in siedendem Nitrobenzol. Praktisch unlöslich in Wasser, in stark verdünnten Säuren und in Alkalien. Löslich mit gelber Farbe in concentrirter Schwefelsäure und in concentrirter Salzsäure; mit dieser giebt es ein schön krystallisirendes Chlorhydrat, welches mit Platin- und Gold-Chlorid entsprechende Doppelsalze liefert.

#### Phlorchinylnyl.

Zur Darstellung des Phlorchinylnyls wird ebenso verfahren, wie zur Gewinnung des Oxychinacridins, nur mit dem Unterschiede, dass auf eine Molekel Phloroglucin drei bis vier Molekeln *o*-Aminobenzaldehyd zur Condensation angewandt werden. Nach Entfernung des Dioxycridins, welches hier nur in geringen Mengen entsteht, mittels Natronlauge und nach Auskochen des Productes mit Eisessig behufs Scheidung vom Oxychinacridin, wird der ungelöst zurückbleibende Rückstand aus viel Nitrobenzol umkrystallisirt. Gleich beim Erkalten scheidet sich das Phlorchinylnyl in hell-bräunlichen Nadeln ab, welche am Filter gesammelt und mit Aether gehörig ausgewaschen werden.

0.2061 g Sbst.: 0.6396 g CO<sub>2</sub>, 0.0809 g H<sub>2</sub>O. — 0.1476 g Sbst.: 14.1 ccm N (19.6°, 736 mm).

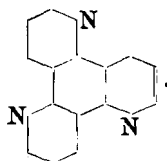
C<sub>27</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 85.04, H 3.94, N 11.02.

Gef. » 84.64, » 4.36, » 10.60.

Nadeln von rein gelber bis hell-bräunlicher Farbe. Schmp. 403°. Unlöslich in Wasser, Methyl- und Aethyl-Alkohol, Aether und Aceton, spurenweise löslich in Benzol, äusserst schwer löslich in Toluol und Xylol, etwas leichter löslich in Eisessig und Essigsäureanhydrid; verhältnissmässig leicht löslich in siedendem Nitrobenzol. Unlöslich in verdünnten Säuren und Alkalien, löslich in conc. Schwefelsäure mit gelber Farbe. Das Phlorchinylnyl ist sehr indifferent gegen den Eingriff vieler chemischer Agentien: es kann z. B. stundenlang mit conc. Salzsäure auf 200° im zugeschmolzenen Rohr erhitzt werden, ohne Ver-

änderung zu erleiden; desgleichen destillirt es unzersetzt über rothglühenden Zinkstaub und widersteht der Einwirkung von Natriumamalgam und dergl. Andererseits giebt das Phlorchinyll, mit überschüssiger, concentrirter Salpetersäure mehrere Stunden gekocht, ein rothes Nitroderivat; die Einwirkung von Brom sowohl in Lösungsmitteln als in Substanz selbst führt zur Bildung von Additions- und Substitutionsproducten, mit Dimethylsulfat giebt es lose Additionsproducte, welche, mit Kalilauge gekocht, das Phlorchinyll regeneriren u. s. w.

Der Körper ist ein Ringhomologon des von Pictet und Barbier<sup>1)</sup> beschriebenen Phenotripyridins:



Lwów, Januar 1906. Technische Hochschule, Laboratorium für allgemeine Chemie.

#### 64. W. Borsche und W. Lange: Ueber Hexahydro-thiophenol [*R*-Hexyl-mercaptan].

[Aus dem allgemeinen chemischen Institut der Universität Göttingen.]

Eing. am 22. Jan. 1906; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. J. Houben.)

Hexahydrobenzol-sulfochlorid [I] lässt sich, wie wir bereits neulich bei der Beschreibung dieser Verbindung kurz erwähnten<sup>2)</sup>, durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure leicht in Hexahydro-thiophenol [II], den einfachsten Vertreter der bisher noch unbekanntenen hydroaromatischen Mercaptane, überführen.



Wir haben diesen interessanten Körper inzwischen auch noch auf andere Weise gewonnen und etwas eingehender untersucht, und möchten heute Näheres über unsere diesbezüglichen Beobachtungen berichten, die, wie vorgreifend bemerkt sei, eine weitgehende Uebereinstimmung seines chemischen Charakters mit dem der aliphatischen Mercaptane ergeben haben.

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. [3] 13, 29 [1895].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 38, 2766 [1905].