

gossene, also technisch langsam erkaltete Legirungen, und geben die Grenzen für das Auftreten verschiedener Gefügeelemente.

Es wäre wohl auch noch von Interesse, die Anwendung der physikalischen Chemie auf die Mineralbildung in Schlacken, auf die Gleichgewichte zwischen Schlacken und Metall und auf siderurgische Prozesse zu besprechen. Leider ist dies im Rahmen eines einzelnen Vortrages selbst dann unthunlich, wenn ich mich auf eine noch flüchtigere Skizze, als ich sie heute bot, beschränken wollte.

Indem ich somit schliesse, muss ich Sie bitten, mit dem Wenigen vorlieb nehmen zu wollen, das sich in der gegebenen Zeit besprechen liess!

**377. Albert Ernest Dunstan und James Arthur Stubbs:
Derivate des 9-Phenyl-acridins.**

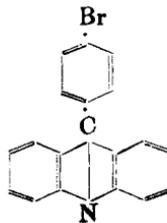
III. Mittheilung: Ueber 9-*p*-Bromphenylacridine.

(Eingegangen am 30. März 1906.)

In einer voraufgehenden Mittheilung von Dunstan und Oakley¹⁾ sind verschiedene Brom- und Chlor-Derivate des 9-Phenyl-acridins beschrieben, ohne dass es gelungen war, die Stellung der Halogenatome aufzuklären. Die l. c. schon in Aussicht gestellten synthetischen Versuche sind inzwischen in Angriff genommen worden; als erstes der auf diesem Wege gewonnenen Halogenderivate beschreiben wir im Nachstehenden das

9-*p*-Bromphenyl-acridin,

dem folgende Constitution zukommt:



Die Base liess sich nach dem bekannten Verfahren von Bernthsen wie folgt darstellen: 10 g *p*-Brombenzoesäure, 8 g Diphenylamin und 16 g wasserfreies Zinkchlorid wurden im Oel-

¹⁾ Diese Berichte 39, 981 [1906].

bade 10 Stunden auf 220—230° erhitzt. Die grob gepulverte, grün fluorescirende Schmelze wurde mit siedendem Alkohol extrahirt und die Lösung in starkes Ammoniak hineinfltrirt. Hierbei setzte sich ein körniger, gelbbrauner Niederschlag ab, der nach dem Waschen und Trocknen behufs Entfernung des unveränderten Diphenylamins mit kaltem Alkohol behandelt wurde. Beim Aufnehmen in Toluol ergab sich dann eine stark fluorescirende Lösung, die beim Abkühlen grüngelbe Krystalle ausschied; Letztere zeigten prismatischen Habitus und häufige Zwillingsbildungen.

Das 9-*p*-Bromphenyl-acridin ist leicht löslich in Benzol, Toluol und Xylol, weniger löslich in Methyl- und Aethyl-Alkohol, leicht löslich in Essigsäure. Alle diese Lösungen fluoresciren, am stärksten jedoch die in Essigsäure.

Für die Analyse wurde die Substanz aus Toluol umkrystallisirt; sie schmolz dann bei 234° (uncorr.).

0.1092 g Sbst.: 0.0604 g AgBr. — 0.1225 g Sbst.: 0.3071 g CO₂, 0.0328 g H₂O.

C₁₉H₁₂NBr. Ber. C 68.30, H 3.59, Br 23.90.
Gef. » 68.40, » 2.91, » 23.50.

9-*p*-Bromphenyl-acridin bildet mit zahlreichen Säuren gut definirte Salze und verhält sich hierbei wie eine einsäurige Base.

Das Chromat kann durch Fällen einer Lösung des Hydrochlorats mit Kaliumchromat gewonnen werden. Es bildet einen bräunlichgelben amorphen Niederschlag, der bei 250° noch nicht schmilzt.

0.0794 g Sbst.: 0.0078 g Cr₂O₃.

(C₁₉H₁₂NBr)₂.H₂CrO₄. Ber. Cr 6.63. Gef. Cr 6.72.

Das Platinsalz ist eine leuchtend gelbe Substanz, die sich bei 270° noch nicht verflüssigt.

0.1550 g Sbst.: 0.0275 g Pt.

(C₁₉H₁₂NBr)₂.H₂PtCl₆. Ber. Pt 18.1. Gef. Pt 17.7.

Das Hydrochlorat fällt in grünlichen Blättchen aus, wenn eine Lösung der Base in Salzsäure eingeengt wird. Es schmilzt bei 267° (uncorr.) und ist in Wasser schwer löslich.

Das durch Fällen mit Salpeter erhaltliche Nitrat bildet olivgrüne Blättchen, die in Wasser ebenfalls nur wenig löslich sind und einen Schmelzpunkt von 172° (uncorr.) zeigen.

Behufs Gewinnung des Jodmethylats wurde das 9-*p*-Bromphenyl-acridin mit der äquivalenten Menge Methyljodid und überschüssigem Methylalkohol im Einschlussrohr 3 Stunden auf 130° erhitzt. Während des Erhitzens wurde die anfangs gelbe Lösung erheblich dunkler. Als nach dem Abkühlen und Oeffnen des Rohres der Rohrinhalt eingedampft wurde, schieden sich kleine, dunkelrothe Krystalle ab, die

aus dem bereits nahezu völlig reinen Jodmethylat des 9-*p*-Bromphenyl-acridins bestanden.

Die Substanz ist ziemlich löslich in den gebräuchlichen Solventien und schmilzt unter starker Gasentwicklung unscharf bei ungefähr 240°. Die Lösungen zeigen keine Fluorescenz.

0.0903 g Sbst.: 0.0807 g AgBr + AgJ. Ber. für $C_{20}H_{15}NBrJ$ 0.0803 g.

Als versucht wurde, die Methylierung durch 15 Min. langes Erhitzen mit Dimethylsulfat auf den Siedepunkt des Letzteren zu erreichen, ergab sich ein negatives Resultat: Beim Abkühlen der wässrigen Lösung des vermuthlichen Methylosulfates schieden sich Krystalle von der gleichen Farbe wie das Ausgangsmaterial ab, die bei 236° (uncorr.) schmolzen. Ueberdies gab eine Halogenbestimmung nach Carius das folgende Resultat:

0.0910 g Sbst.: 0.0523 g AgBr.

$C_{19}H_{12}NBr$. Ber. Br 23.9. Gef. Br 23.8.

Beim Lösen des 9-*p*-Bromphenyl-acridins in Dimethylsulfat wurde das Auftreten einer äusserst lebhaften Fluorescenz beobachtet.

East Ham Technical College, London E.

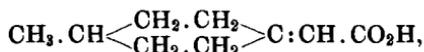
378. W. Marckwald und R. Meth:

Ueber die 1-Methyl-cyclohexyliden-4-essigsäure.

[Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Universität zu Berlin.]

(Eingegangen am 2. Juli 1906.)

Unsere früheren Mittheilungen¹⁾ über die 1-Methylcyclohexyliden-4-essigsäure,



haben wir noch eine Beobachtung hinzuzufügen, welche jeden etwa noch bestehenden Zweifel an der Richtigkeit der von uns angenommenen Constitution beseitigt.

Bekanntlich spalten die Bromadditionsproducte α , β -ungesättigter Säuren beim Kochen mit Sodalösung Kohlensäure und Bromwasserstoff unter Bildung bromirter Kohlenwasserstoffe im Sinne des folgenden Schemas ab:



Zimmtsäure liefert, wie wir fanden, wenn man ihre Auflösung in überschüssiger Sodalösung mit Bromwasser versetzt, schon in der

¹⁾ Diese Berichte 39, 1171 und 2035 [1906].