

Ber. C 50.30, H 2.99, N 8.39, Br 31.93.
 Gef. » 50.73, 49.86, » 3.96, 3.34, » 8.15, » 30.63, 30.82, 30.44, 30.87.

Immer ist noch der Bromgehalt etwas zu niedrig gefunden worden; doch stimmen die Zahlen hier beträchtlich besser als die von Schotten, welcher fand C 48.8, H 3.7, Br 29.6, N 7.7.

Dichlorisatinpiperidblau, $C_{21}H_{15}Cl_2N_3O_2$.

0.1823 g Sbst.: 0.4106 g CO_2 , 0.0645 g H_2O , — 0.1517 g Sbst.: 0.1035 g AgCl. — 0.1480 g Sbst.: 12.4 ccm N (21° , 770 mm).

$C_{21}H_{15}Cl_2N_3O_2$. Ber. C 61.16, H 3.64, Cl 17.21, N 10.19.
 Gef. » 61.39, » 3.95, » 16.87, » 9.76.

Beim Erwärmen mit 20 % Anhydrid enthaltender Schwefelsäure im Wasserbade erhält man unter Bildung einer Sulfosäure eine rote Lösung.

Organisches Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

342. Fritz Ullmann und Rudolf Maag: Über *N*-Phenylacridiniumverbindungen.

[Mitteilung aus d. Techn.-chem. Inst. der Kgl. Techn. Hochschule zu Berlin.]
 (Eingegangen am 8. Mai 1907; vorgetragen in der Sitzung am 25. Februar von Hrn. F. Ullmann.)

N-Alkylacridiniumverbindungen bilden sich, wie dies zuerst C. Graebe und H. Caro¹⁾ gezeigt haben, durch Einwirkung von Halogenalkylen auf Acridin. Die entsprechenden *N*-Phenylacridiniumverbindungen lassen sich aber auf ähnliche Weise nicht gewinnen. Auch andere Methoden führten bisher nicht zum Ziel.

So versuchten F. Ullmann und E. Naef²⁾ durch Einwirkung von salzsaurem *p*-Toluidin auf Dioxydinaphthylmethan zum *N*-Tolyldihydrodinaphthacridin zu gelangen. Es fand jedoch eine Abspaltung von β -Naphthol statt unter gleichzeitiger Bildung von Methylhydro-naphthacridin.

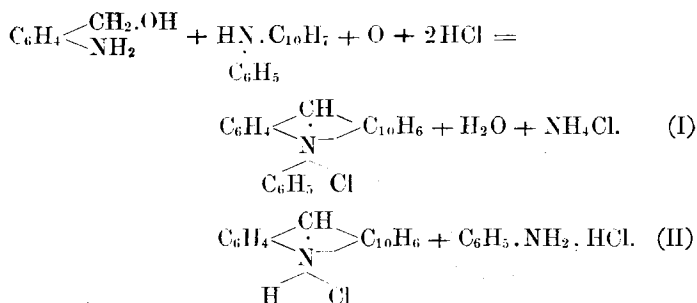
Auch bei der Einwirkung von Chlorhydraten aromatischer Amine auf Derivate des *o*-Diaminodiphenylmethans durfte die Bildung von *N*-Phenylacridinverbindungen erwartet werden. Aber auch hierbei spaltete sich aus dem Methanderivat ein Amin ab, und der Rest trat mit dem salzsauren Salz der Base zu einem Acridinderivat zusammen.

Da die soeben geschilderten Reaktionen bei verhältnismäßig hoher Temperatur vor sich gehen, so versuchte C. Baezner³⁾ auf Veran-

¹⁾ Ann. d. Chem. **158**, 265 [1871]. ²⁾ Diese Berichte **33**, 905 [1900].

³⁾ F. Ullmann, diese Berichte **36**, 1018 [1903].

lassung von F. Ullmann durch Kondensation von *o*-Aminobenzylalkohol mit Phenyl- β -naphthylamin in alkoholischer Lösung *N*-Phenylacridiniumderivate (I) zu erhalten.



Die Umsetzung verlief aber nach Formel II, und es gelang also auch hier nicht, drei Arylreste mit einem Stickstoffatom zu verbinden.

Da nun das Acridon, wie C. Graebe²⁾ zuerst gezeigt hat, durch Reduktion in Acridin übergeht und auch nach den Versuchen von M. Schöppf³⁾, H. Decker und G. Dunand⁴⁾ die Derivate des Acridons sich analog verhalten, so erschien es uns höchst wahrscheinlich, daß wir durch Reduktion von *N*-Phenylacridon⁵⁾ zu *N*-Phenylacridinderivaten gelangen würden.

Bevor wir das Studium dieser Verbindung begannen, prüften wir am Acridon die Wirkung der verschiedenen Reduktionsmittel. Nach zahlreichen Versuchen fanden wir, daß Natrium bei Gegenwart von Äthyl- oder Amylalkohol allen anderen vorgeschlagenen Reduktionsverfahren vorzuziehen ist. In äußerst glatter und rascher Weise wird das Acridon hierbei in Dihydroacridin verwandelt, das leicht zu Acridin oxydiert werden kann.

Behandelt man nun das *N*-Phenyl-acridon (I) auf die gleiche Weise, so bildet sich in vorzüglicher Ausbeute *N*-Phenyl-dihydro-

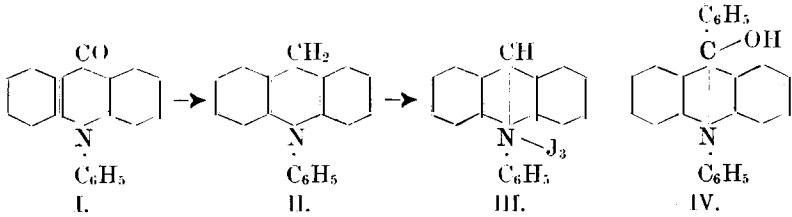
¹⁾ Dissertation Genf 1903 und diese Berichte **37**, 3079 [1904].

²⁾ Diese Berichte **16**, 1735 [1892]. ³⁾ Diese Berichte **27**, 2320 [1894].

⁴⁾ Diese Berichte **39**, 2720 [1906].

⁵⁾ Frl. I. Goldberg hat uns die interessante Bildungsweise der Triphenylamincarbonsäure und deren Überführbarkeit in *N*-Phenylacridon (diese Berichte **40**, 2448 [1907]) schon vor längerer Zeit mitgeteilt und uns bereitwilligst gestattet, die Reduktion des Phenylacridons zu studieren. Wir sprechen hierfür Frl. Goldberg auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank aus.

acridin (II), das durch Oxydation mit Jod in das prachtvoll kristallisierende *N*-Phenyl-acridiniumperjodid (III) übergeht.



Die Überführung des *N*-Phenylacridons in Verbindungen, welche der Acridiniumreihe angehören, kann auch mittels Grignardscher Lösungen bewirkt werden. Unter Verwendung von Bromphenylmagnesium entsteht z. B. das Diphenyl-acridol (IV). Die Reaktion verläuft also der von H. Bünzly und H. Decker¹⁾ beim Methylacridon aufgefundenen Umsetzung analog. Von den Salzen der neuen Acridiniumverbindungen sind besonders die Chloride in Wasser leicht mit gelber Farbe löslich. Versetzt man z. B. die gelbe, stark bitter schmeckende Lösung des Diphenylacridiniumchlorides mit Ammoniak, so trübt sich die Flüssigkeit erst nach einiger Zeit. Natriumbicarbonat erzeugt keinen Niederschlag, und Natronlauge bewirkt sofortige Fällung. Die Phenylacridiniumsalze verhalten sich wie die Halogenalkylate der Acridinreihe, welche durch A. Hantzsch und Kalb²⁾ sowie H. Decker³⁾ eingehend untersucht wurden. Es bildet sich zuerst eine Ammoniumbase, die sich aber sehr rasch in das wasserunlösliche Acridol (Oxydihydroverbindung) umlagert. Das 9,10-Diphenylacridol ist sehr beständig und liefert beim Kochen mit Alkohol den entsprechenden Äther⁴⁾. Das analoge *N*-Phenylacridol konnte nicht in reinem Zustande isoliert werden, da sich diese Verbindung sehr leicht durch Oxydation in *N*-Phenylacridon verwandelte.

Des weiteren wurde aus 4-Amino-acridon das Amino-acridin erhalten. Diese Base liefert Salze, die sich mit violetter Farbe in Wasser lösen, was wohl durch die in der 4-Stellung befindliche Aminogruppe bewirkt wird.

Schließlich unterwarfen wir noch das vor einiger Zeit von uns beschriebene Chinacridon⁵⁾ der Reduktion. Wir erhielten hierbei als Hauptprodukt Dihydro-chinacridin. Es ist rot gefärbt und bildet blaue Salze. Durch Oxydation entsteht daraus Chinacridin, das gelb ist,

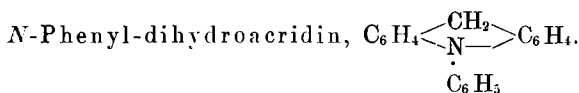
¹⁾ Diese Berichte **37**, 575 [1904]. ²⁾ Diese Berichte **32**, 3109 [1899].

³⁾ Diese Berichte **35**, 2588 [1902].

⁴⁾ Diese Berichte **19**, 420 [1886] und **35**, 3072 [1902].

⁵⁾ Diese Berichte **39**, 1693 [1906].

gleich gefärbte Salze liefert und isomer ist mit der von St. v. Niementowski¹⁾ dargestellten Substanz. Im Dihydrochinacridin ist eine chromophore Gruppe des Chinacridins in eine auxochrome Gruppe verwandelt, und dadurch wird auch die Vertiefung der Farbe leicht verständlich²⁾.



Die Reduktion des Phenylacridins mittels Natrium gelang nicht in äthylalkoholischer Lösung, sehr glatt dagegen bei Verwendung von Amylalkohol als Lösungsmittel.

5 g krystallisiertes Phenylacridin wurden mit 100 ccm Amylalkohol unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, in die gelbe Lösung innerhalb 60—80 Minuten 9.5 g Natrium in kleinen Anteilen eingetragen, wobei unter kräftiger Wasserstoffentwicklung die Flüssigkeit entfärbt wurde. Nach dem Abtreiben des Amylalkohols mit Dampf hinterblieb das Reduktionsprodukt als ölige, alsbald krystallinisch erstarrende Masse.

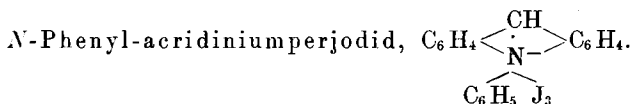
Das Rohprodukt (4.7 g = 100 % der Theorie) schmilzt bei 115°, nach dem Umlösen aus Eisessig bei 119°.

0.1250 g Sbst.: 0.4053 g CO₂, 0.0682 g H₂O. — 0.1129 g Sbst.: 5.3 ccm N (18°, 755 mm).

C₁₉H₁₅N. Ber. C 88.71, H 5.84, N 5.45.

Gef. » 88.43, » 6.10, » 5.40.

Das *N*-Phenyl-dihydroacridin bildet schön ausgebildete farblose, lange Nadeln oder Prismen. Sie sind in Wasser unlöslich, werden aber gut von Alkohol aufgenommen. Die Lösung besitzt blaue Fluorescenz. Benzol und Äther lösen sehr leicht auf. Die farblose Lösung in siedendem Eisessig färbt sich nach und nach gelb und fluoresciert grün, indem Oxydation eintritt; durch Zusatz von Ferrichlorid oder Brom verläuft solche rascher.



Am besten gelingt die Oxydation der Leukoverbindung zum entsprechenden *N*-Phenylacridiniumderivat mittels Jod in alkoholischer Lösung.

Zu einer heißen, alkoholischen Lösung von 2 g Phenylacridin wurden 4 g Jod, ebenfalls in Alkohol gelöst, hinzugegeben. Die Flüssigkeit färbte sich

¹⁾ Diese Berichte **29**, 76 [1896].

²⁾ R. Scholl, diese Berichte **36**, 3426 [1903].

sofort braunrot, und beim Erkalten schieden sich 4.6 g Perjodid (94 % der Theorie) in dicken, braunroten, federförmig gruppierten Nadeln aus.

0.2380 g Sbst.: 0.2634 g AgJ. — 0.2015 g Sbst.: 3.7 ccm N (18°, 763 mm).

$C_{19}H_{14}NJ_3$. Ber. J 59.81, N 2.20.

Gef. » 59.82, » 2.14.

Das Phenylacridiniumperjodid löst sich beim Kochen mit Wasser nur in geringer Menge darin auf, unter Abscheidung von Jod. Aceton, Anilin nehmen die Substanz leicht, Alkohol, Essigsäure schwer, Ligroin und Schwefelkohlenstoff dagegen nicht auf.

Für die Überführung in das Jodid wurden 3 g fein gepulvertes Perjodid mit einer verdünnten wäßrigen Lösung von schwelliger Säure erwärmt, bis fast klare Lösung eintrat, und aus der filtrierten orangefarbenen Flüssigkeit das Jodid mittels Jodkalium in Form langer, zinnoberrot gefärbter Nadeln ausgefällt. (1.5 g = 84 % der Theorie).

0.1871 g Sbst.: 0.1142 g AgJ.

$C_{19}H_{14}JN$. Ber. J 33.16. Gef. J 32.99.

Das *N*-Phenylacridiniumjodid schmilzt gegen 233° unter Zersetzung. Es ist in Wasser in der Kälte schwer, leichter in der Wärme löslich. Die gelbe Lösung fluoresciert grün und schmeckt intensiv bitter. Ammoniak und Natriumcarbonat entfärben die Flüssigkeit unter Ausscheidung weißer Flocken, die unscharf zwischen 100—150° schmelzen. Durch wiederholte Krystallisation aus Benzol wurde schließlich daraus reines, bei 266° schmelzendes *N*-Phenyl-acridon gewonnen. Das Jodid löst sich leicht in Alkohol und Aceton mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz.

Übergießt man fein gepulvertes Perjodid mit Benzol und fügt etwas verdünnte Natronlauge hinzu, so tritt beim Schütteln alsbald völlige Lösung ein. Beim Einleiten von gasförmiger Salzsäure in die getrocknete benzolische *N*-Phenylacridollösung trübte sich die farblose Flüssigkeit, es schieden sich dann intensiv gelb gefärbte Tropfen aus, die alsbald zu schönen, sternförmig gruppierten Krystallnadeln erstarrten. Diese Krystalle von Phenyl-acridiniumchlorid sind in Wasser außerordentlich leicht löslich und zerfließen rasch an der Luft. Die gelbe, wäßrige Lösung wird durch Natriumbicarbonat zuerst nicht verändert, und erst nach einiger Zeit trübt sich die Flüssigkeit. Die gelbe, alkoholische, sehr stark grün fluorescierende Lösung wird durch Ammoniak entfärbt und fluoresciert dann bläulich.

Das Chlorid kann auch erhalten werden, wenn man das Phenyl-dihydroacridin in Benzol löst und Chlor einleitet. Jedoch ist das auf diese Weise gewonnene Produkt nicht so rein.

Das Eisendoppelsalz des *N*-Phenyl-acridiniumchlorides wurde derart gewonnen, daß man zur alkoholischen Lösung von Phenyl-dihydro-

acridin die dreifache Menge Ferrichlorid und einige Tropfen Salzsäure hinzufügte. Aus der gelbgrün gefärbten Lösung schieden sich schon in der Hitze schöne, gelbe, federförmige, stark glänzende Nadeln ab. Sie sind schwer in Wasser, gut in Alkohol in der Siedehitze löslich.

0.1739 g Sbst.: 0.0301 g Fe_2O_3 .

$\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{NCl}_4\text{Fe}$. Ber. Fe 12.33. Gef. Fe 12.11.

Fügt man zu der heißen, wäßrigen Lösung des Phenylacridiniumchlorids Platinchlorid hinzu, so trübt sich die Flüssigkeit zuerst milchig, und nach kurzer Zeit scheidet sich das Platinchloriddoppelsalz in schönen, gelben Nadeln aus, die schwer löslich in Wasser und Alkohol sind.

0.1404 g Sbst.: 0.0299 g Pt.

$(\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{NCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$. Ber. Pt 21.20. Gef. Pt 21.29.

9.10-Diphenyl-acridol, $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{OH}) \\ \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \end{array} \right\rangle \text{C}_6\text{H}_4$.

Diese Verbindung bildet sich außerordentlich leicht, wenn man Phenylacridin mit Phenylmagnesiumbromid behandelt.

Zu einer aus 1 g Magnesium, 6 ccm Brombenzol und 15 ccm Äther bereiteten Grignardschen Lösung wurden 3.7 g feinst pulverisiertes Phenylacridon in kleinen Anteilen hinzugefügt, die sich sofort mit gelber Farbe lösten. Hierauf wurde noch eine Stunde unter Rückfluß erhitzt und dann das gelbbraun gefärbte, schwach grünlich fluoreszierende Reaktionsprodukt auf Eis gegossen. Hierauf wurde Salzsäure hinzugefügt, die flüchtigen Bestandteile mit Dampf abgeblasen, die filtrierte gelbgrüne Lösung mit Ammoniak versetzt, wobei sich das Diphenylacridol als weißer, voluminöser Niederschlag ausschied (4 g).

Das Rohprodukt schmilzt unscharf gegen 168° . Nach der Krystallisation aus Ligroin erhält man das Diphenylacridol in großen, farblosen, glasglänzenden Prismen, die bei 178° schmelzen. Äther, Benzol und Alkohol lösen schon bei gewöhnlicher Temperatur, Ligroin nimmt dagegen nur in der Siedehitze reichliche Mengen auf. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist gelb und fluoresciert stark grün. Die gelbe, essigsäure Lösung schmeckt intensiv bitter und wird durch Natriumbicarbonat nicht gefällt. Auch auf Hinzugabe von Ammoniak bleibt die saure Flüssigkeit zuerst klar und gelb, und erst nach einiger Zeit tritt Entfärbung unter Abscheidung des Acridols ein.

0.1182 g Sbst.: 4.2 ccm N (21° , 766 mm).

$\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{ON}$. Ber. N 4.01. Gef. N 4.09.

Das Jodid wurde durch Hinzugabe von Jodkalium zur Lösung des Acridols in heißer, sehr verdünnter Essigsäure dargestellt. Es bildet purpurrote Krystallnadeln, die sich in Wasser schwer mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz, in Alkohol, Eisessig und Aceton dagegen leicht lösen.

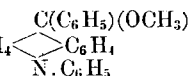
0,1710 g Sbst.: 0.0862 g AgJ.

$\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{NJ}$. Ber. J 27.66. Gef. J 27.25.

Versetzt man die salzsaure Lösung des Diphenylacridols mit Platinchlorid, so scheidet sich das Chloroplatinat zuerst in gelben Flocken aus, die sich beim Stehen in schöne, gelbe Krystallnadeln verwandeln, welche in Wasser sehr schwer löslich sind.

0.1065 g Sbst.: 0.0195 g Pt.

$(C_{23}H_{18}NCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 18.19. Gef. Pt 18.31.

Diphenylacridol-methylat, C_6H_4  $C(C_6H_5)(OCH_3)$
 $N.C_6H_5$

Erwärmt man 1 g Diphenylacridol mit 30 ccm Methylalkohol zum Sieden, so tritt zuerst klare Lösung ein, und nach einigen Minuten scheidet sich das Methylat in kleinen, glänzenden, farblosen Krystallen aus. Für die Analyse wurde das Produkt nochmals aus Ligroin umgelöst.

0.1049 g Sbst.: 0.3302 g CO_2 , 0.0574 g H_2O .

$C_{26}H_{21}ON$. Ber. C 85.95, H 5.78.

Gef. » 85.85, » 6.12.

Das Methylat schmilzt bei 184°. Es ist unlöslich in Wasser, wird von Alkohol und Ligroin schwer, leicht von Benzol in der Siedehitze gelöst. Verdünnte Säuren nehmen die Substanz leicht mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz auf. Die gelbe Lösung in englischer Schwefelsäure fluoresciert prachtvoll grün.

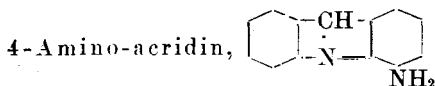
Auch die Umwandlung von Acridon in Hydroacridin verläuft außerordentlich glatt. Die Reduktion mittels Natrium gibt sowohl in äthyl- als auch in amyalkoholischer Lösung sehr gute Resultate. 0.5 g Acridon wurden mit 15 ccm Äthylalkohol unter Rückfluß zum Sieden erhitzt und innerhalb 30—35 Minuten durch Hinzugabe von 1.5 g Natrium reduziert. Das in Alkohol schwer lösliche Acridon ging hierbei sofort mit braungelber Farbe in Lösung, die blaue Fluorescenz verschwand, und die Flüssigkeit erschien schließlich nur noch schwach gefärbt. Beim Erkalten erstarrte der Kolbeninhalt; durch Hinzugabe von etwas 50-prozentigem Alkohol wurde das Natriumalkoholat weggelöst, und das Hydroacridin hinterblieb in schönen, farblosen, bei 169° schmelzenden Nadeln. Erhalten wurden 0.37 g = 78% der Theorie. Noch etwas höhere Ausbeuten, 85%, wurden erzielt, als an Stelle von Äthylalkohol 20 ccm Amylalkohol verwendet wurden. Nach dem Abblasen der flüchtigen Bestandteile mit Dampf hinterblieben 0.4 g reines Dihydroacridin¹⁾.

0.1347 g Sbst.: 9.1 ccm N (18°, 750 mm).

$C_{13}H_{11}N$. Ber. N 7.73. Gef. N 7.72.

Durch zahlreiche Versuche überzeugten wir uns ferner, daß bei Verwendung geringerer Natriummengen die Reduktion nicht zu Ende geht.

¹⁾ Ann. d. Chem. **158**, 265 [1871] und diese Berichte **16**, 1942 [1883]



Vorstehende Verbindung bildet sich direkt bei der Reduktion von Nitroacridon¹⁾ mit Natrium, jedoch sind die Aubeuten hierbei nicht befriedigend, und es wurde deshalb zuerst Aminoacridon hergestellt.

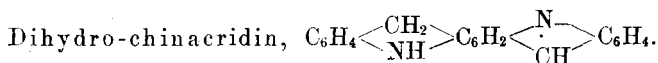
0.5 g Amino-acridon wurden in amyalkoholischer Lösung mittels 2 g Natrium reduziert, wobei die anfangs braune Flüssigkeit fast farblos wurde. Bei Zutritt von Luft trat aber alsbald wieder eine gelbbraune Färbung (Oxydation) ein. Nach dem Abtreiben des Amylalkohols mit Dampf wurde das ölige Aminoacridin in Äther aufgenommen, und das nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleibende gelbbraune Produkt erstarrte nach einiger Zeit krystallinisch. Behufs Reinigung wurde das Aminoacridin in das schwer lösliche Pikrat übergeführt und dieses aus Alkohol umgelöst.

Das so gereinigte Aminoacridin-pikrat bildet schöne, violette, glänzende Blättchen, die bei 206° unter Zersetzung schmelzen.

0.0923 g Sbst.: 12.9 ccm N (20°, 764 mm).

C₁₉H₁₄O₇N₅. Ber. N 16.51. Gef. N 16.13.

Das Pikrat löst sich sehr schwer in Äther, schwer in Alkohol, leicht in Aceton und Nitrobenzol auf. Versetzt man die braunrote Lösung in Aceton mit Ammoniak, so färbt sich die Flüssigkeit gelb, und beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich das Aminoacridin in gelbbraunen Nadeln aus. Es ist sehr leicht löslich in Alkohol mit gelber Farbe und grüner luoreszenz; auf Zusatz von Salzsäure schlägt die Farbe in violett um. Äther und Benzol lösen leicht, Ligroin schwer auf. Die gelbe Lösung in konzentrierter Schwefelsäure fluoresciert schön grün. Verdünnte Salzsäure löst mit rotvioletter Farbe.



Vorstehende Verbindung entsteht in sehr kleiner Menge bei der Destillation von Chinacridon²⁾ über Zinkstaub, als Nebenprodukt bildet sich immer etwas Acridin. Bei der Reduktion mittels Natrium erhielten wir nur Ausbeuten von ungefähr 50 %, auch hier konnte das Auftreten von anderen basischen Körpern beobachtet werden.

¹⁾ Das Nitroacridon entsteht durch Behandeln von 2-Nitrodiphenylamin-1-carbonsäure mit Schwefelsäure. Die Carbonsäure kann sowohl durch Einwirkung von *o*-Chlorbenzoesäure auf *o*-Nitroanilin als auch nach der Methode von Irma Goldberg (diese Berichte **39**, 1691 [1906]: Behandeln von Anthranilsäure mit *o*-Bromnitrobenzol bei Gegenwart von Kupfer) gewonnen werden. Hierüber wird an anderer Stelle ausführlich berichtet.

²⁾ F. Ullmann und R. Maag, diese Berichte **39**, 1693 [1906].

1.5 g Chinacridon wurden mit 45 ccm absolutem Äthylalkohol im Ölbad (Temperatur 110—120°) unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Beim allmählichen Eintragen von 4 g Natrium ging das Produkt rasch mit brauner Farbe in Lösung und alsbald schieden sich geringe Mengen fast farbloser Nadeln aus. Nach beendigter Reduktion wurden 60 ccm 10-prozentiger Salzsäure hinzugefügt und das ausgeschiedene blaue Chlorhydrat abfiltriert. Das Salz wurde mit 50-prozentigen Alkohol übergossen und in der Siedehitze mittels Natronlauge in das rote krystallinische Dihydrochinacridin (0.6 g) übergeführt. Durch Umlösen aus Alkohol erhält man es in schönen, roten Krystallnadeln, die beim Erhitzen auf höhere Temperatur stark verblassen (Oxydation) und bei 243° schmelzen.

0.0934 g Stbst.: 7.8 ccm N (20°, 762 mm).

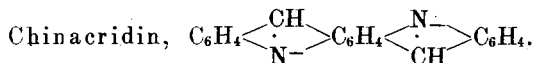
$C_{20}H_{14}N_2$. Ber. N 9.92. Gef. N 9.61.

Dihydrochinacridin löst sich in der Siedehitze gut in Alkohol und Benzol mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz auf. Auf Zusatz von Salzsäure zur alkoholischen Lösung färbt sich die Flüssigkeit intensiv blau. Essigsäure nimmt die Substanz spielend leicht mit blauvioletter Farbe auf, die beim Verdünnen mit Wasser klar bleibt. Durch Zusatz von Oxydationsmitteln, wie Bromwasser, zur essigsäuren Lösung verschwindet die blaue Färbung, es scheidet sich ein roter, voluminöser Niederschlag aus, der beim Aufkochen mit gelber Farbe in Lösung geht. Auch Ferrichlorid wirkt oxydierend und ruft einen Farbenumschlag von blau in gelb hervor. Konzentrierte Schwefelsäure wird vom Dihydrochinacridon gelb gefärbt und fluoresciert grün. Auf Zusatz von wenig Wasser wird die Lösung blau.

Das salzsaure Dihydrochinacridin wurde durch Hinzugabe von Salzsäure zur alkoholischen Lösung der Base dargestellt. Es bildet stahlblaue Krystalle, die in schwach angesäuertem Wasser mit trüber, violetter Farbe in der Hitze löslich sind und auf Zusatz von etwas Salzsäure wieder abgeschieden werden. Von siedendem Alkohol werden sie mit blauer Farbe aufgenommen.

0.2332 g Stbst.: 0.1011 g AgCl.

$C_{20}H_{14}N_2 \cdot HCl$. Ber. Cl 11.00. Gef. Cl 10.72.



Fügte man zur violetten Lösung von 0.6 g Dihydrochinacridin in 15 ccm Essigsäure eine Mischung von Eisessig und wenig Salpetersäure hinzu, so schieden sich zuerst violette Nadelchen des Nitrats der Leukoverbindung aus, die beim Erwärmen und auf Zusatz von etwas mehr Salpetersäure in Lösung gingen. Unter Entwicklung

von Stickoxyden färbte sich hierbei die Flüssigkeit gelb, und das Chinacridinnitrat fiel in gelben Krystallkörnern aus (0.65 g). Diese wurden mit Alkohol übergossen, durch Hinzugabe von Ammoniak zersetzt und die heiße Lösung mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt, wobei sich beim Erkalten das Chinacridin in schönen gelben Nadeln ausschied. Zur Analyse wurde die Base zuerst aus Alkohol und dann aus Benzol umkrystallisiert.

0.1274 g Sbst.: 0.3994 g CO₂, 0.0514 g H₂O. — 0.1011 g Sbst.: 8.6 ccm N (19°, 763 mm).

C₂₀H₁₂N₂. Ber. C 85.71, H 4.29, N 10.00.

Gef. » 85.50, » 4.51, » 9.85.

Das Chinacridin bildet schwach gelb gefärbte, feine Nadeln, die bei 245° schmelzen. Sie sind gut löslich in Benzol, Aceton und Alkohol in der Siedehitze, schwer dagegen in Äther und Ligroin. Säuren nehmen sie mit gelber Farbe auf, die Lösungen zeigen meist grüne Fluorescenzen.

343. K. Auwers: Zur Kenntnis der Lederer-Manasseschen Synthese von Phenolalkoholen.

(Eingegangen am 17. Mai 1907.)

Im Laufe der letzten 10 Jahre habe ich für verschiedene Zwecke eine Reihe von Phenolalkoholen nach der in der Überschrift genannten Methode¹⁾ dargestellt. Einige Erfahrungen, die dabei gesammelt wurden, gebe ich im Folgenden wieder, da bisher verhältnismäßig wenig über den verschiedenen Verlauf, den die Reaktion je nach der Natur des angewandten Phenols und je nach den wechselnden Arbeitsbedingungen nehmen kann, bekannt geworden ist.

Einfluß des Kondensationsmittels. Bildung von Diphenylmethanderivaten.

Daß nach dem Verfahren, wie bei ähnlichen Kondensationsvorgängen, nur Ortho- und Paraderivate, keine Metaverbindungen²⁾ entstehen, haben bereits die Erfinder der Methode festgestellt, und diese Gesetzmäßigkeit ist bei allen späteren Versuchen bestätigt worden.

¹⁾ Lederer, Journ. prakt. Chem. [2] 50, 223 [1894]; Manasse, diese Berichte 27, 2409 [1894].

²⁾ Die mit Vorbehalt ausgesprochene Vermutung Lederers (a. a. O., S. 225 Anm.), es könne aus dem *p*-Kresol auch ein Metaphenolalkohol entstehen, trifft nicht zu, wie weiter unten gezeigt werden wird.