

0.1181 g Sbst.: 0.1840 g CO₂, 0.0280 g H₂O. — 0.2492 g Sbst.: 13.2 ccm N (20°, 734 mm). — 0.1680 g Sbst.: 0.1283 g AgBr.

C₈H₆O₂NBr. Ber. C 42.1, H 2.6, N 6.1, Br 35.1.

Gef. » 42.5, » 2.7, » 6.0, » 35.0.

Beim Kochen mit Wasser unter Zugabe von ganz wenig Natronlauge liefert das Amid die schon bekannte *p*-Brombenzoyl-ameisensäure, Br.C₆H₄.CO.COOH. (Schmp. 108°.)

0.2190 g Sbst.: 0.1810 g AgBr.

C₈H₅O₃Br. Ber. Br 34.9. Gef. Br 35.2.

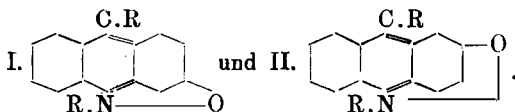
Mit konzentrierter Schwefelsäure und thiophenhaltigem Benzol gibt die Säure eine blutrote Färbung, die beim Verdünnen mit Wasser karmoisinrot wird und in die Benzolschicht übergeht (Claisens¹) Reaktion auf Benzoylameisensäure).

639. F. Kehrman und A. Stépanoff: Über einige Derivate des 9-Phenyl-acridins.

[I. Mitteilung über Acridin-Derivate.]

(Eingegangen am 14. November 1908).

In der Gruppe des Acridins fehlen bisher die Analoga der Rosindone, Prasindone, Azoxone usw. So läßt die Theorie beispielsweise die Existenz folgender Körper voraussehen:



Formel I würde dem Rosindon, Formel II dem Prasindon der Acridinreihe entsprechen.

Wir haben Versuche begonnen, derartige Körper darzustellen und möchten die bisherigen Resultate nachstehend beschreiben.

W. Hess und A. Bernthsen²) haben durch Kondensation von *p*-Amino-diphenylamin mit Benzoesäure das 2-Amino-9-phenyl-acridin in unreinem Zustand erhalten und es durch Erhitzen mit Salzsäure unter Druck in das entsprechende 2-Oxy-9-phenylacridin umgewandelt. Letzteres entsteht ferner durch Kondensation von *p*-Oxy-diphenylamin mit Benzoesäure. Da für unsere Zwecke ein Weiterbauen auf den von Hess und Bernthsen vor mehr als 23 Jahren gelegten Grund-

¹) Diese Berichte 12, 1505 [1879]. ²) Diese Berichte 18, 693 [1885].

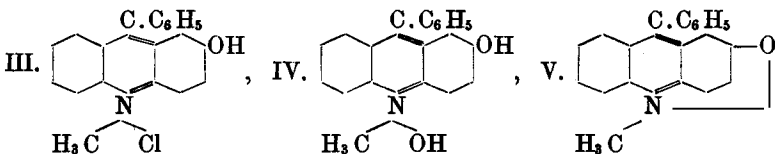
lagen Erfolg zu versprechen schien, hatte der eine von uns gemeinsam mit B. Fortinsky vor etwa 3 Jahren die Darstellung des Amino-phenyl-acridins nach der Methode von Bernthsen von neuem zu studieren begonnen. Inzwischen haben nun F. Ullmann und H. W. Ernst¹⁾ dasselbe Acridinderivat auf einem ganz anderen Weg dargestellt und gezeigt, daß es in reinem Zustand sehr schön kristallisiert. Wir haben dennoch die Mühe nicht gescheut, die Bernthsen'sche Synthese auszuarbeiten, und es ist uns schließlich befriedigend gelungen, die hierbei entstehenden Produkte von einander zu trennen und rein zu erhalten, wenn wir als Ausgangsmaterial nicht das *p*-Aminodiphenylamin selbst, sondern dessen Benzoylderivat verwandten

Erhitzt man letzteres zusammen mit Benzoesäure und Chlorzink auf geeignete Temperatur, so erhält man eine rote Schmelze, aus der wir die folgenden 4 Substanzen in reinem Zustand isolieren konnten:

1. 2-Amino-9-phenyl-acridin,
2. dessen Benzoylderivat,
2. 2-Oxy-9-phenyl-acridin,
4. Ein höher molekulares Produkt, wahrscheinlich Diacridinderivat.

Das 2-Amino-9-phenylacridin ergab sich als völlig identisch mit dem von Ullmann und Ernst dargestellten. Wir haben davon außer dem von den genannten Forschern erhaltenen Acetylderivat noch das Benzoylderivat und die Addition an Methylsulfat studiert.

Aus dem 2-Oxy-9-phenylacridin wurden durch Behandeln mit Dimethylsulfat Salze des 2-Oxy-9-phenyl-*N*-methylacridiniums erhalten (Formel III).



Behandelt man dieses orangegelbe Salz mit starken Basen, so erhält man die entsprechende freie Base in dunkelroten, etwas wasserlöslichen Krystallen, deren Zusammensetzung bei 100° der Hydratformel (Formel IV) entspricht. Bei höherer Temperatur geht offenbar Wasser weg, da eine Analyse eines bei 120° konstant gewordenen Präparats, welches nicht rot, sondern dunkelblau gefärbt ist, auf die Formel eines prasideonartigen Anhydrids (V) hindeutet. Wir möchten jedoch die Existenz letzterer Verbindung noch nicht als genügend sicher bewiesen ansehen.

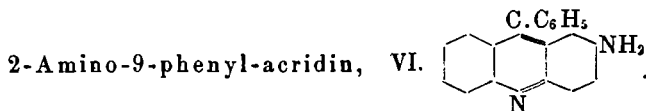
¹⁾ Diese Berichte **39**, 298 [1906].

Experimenteller Teil.

22 g Benzoylamido-diphenylamin ($\text{NH}_2:\text{NH} = 4:1$), dargestellt nach Schotten-Baumann durch Benzoylieren der Base mit Benzoylchlorid und Natronlauge und Umkrystallisieren des Benzoylderivats aus Alkohol, 45 g Benzoesäure und 70 g entwässertes, gepulvertes Chlorzink wurden in einem Glaskölbchen im Ölbad während 12 Stunden auf 215—220° erhitzt.

Unter Entwicklung von Wasserdampf färbt sich die Schmelze bald dunkelrot und wird dann langsam heller. Verschmierung infolge von Oxydation an der Luft wird hierbei vollständig vermieden. Die noch heiße flüssige Schmelze wird sodann mit Hilfe von siedendem Alkohol völlig in Lösung gebracht, wozu etwa 200 ccm nötig sind, und die dunkelrote Lösung mit 20—30 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt, wodurch sie bald zum Krystallbrei erstarrt. Nach 12 Stunden werden die Krystalle abgesaugt und mit salzsäurehaltigem Alkohol abgewaschen. Die so erhaltene goldgelbe Krystallmasse besteht aus dem Chlorhydrat des 2-Benzoylamino-9-phenyl-acridins in schon recht reinem Zustand.

Die von den Krystallen abgesaugte alkoholische Mutterlauge wurde zur Entfernung des Zinks mit wäßrigem Ammoniak in starkem Überschuß versetzt und der Niederschlag nach 24-stündigem Stehen abgesaugt. Letzterer wurde dann nochmals in Alkohol + Salzsäure heiß gelöst und in überschüssige, stark verdünnte Natronlauge gegossen. Hierbei blieb das Oxy-acridin in der Lauge gelöst, während die übrigen Verbindungen ausfielen und abfiltriert wurden. Aus dem Filtrat fiel mit verdünnter Essigsäure der Oxykörper aus, wurde abgesaugt und durch Umkrystallisieren aus Alkohol rein erhalten. Das in der Lauge unlösliche Basengemisch ließ sich mit Hilfe von sehr viel siedendem Wasser und wenig Salzsäure völlig in Lösung bringen. Während des langsamen Erkaltsens dieser Lösung schied sich zuerst etwas Chlorhydrat des Benzoylaminophenylacridins aus, welches noch ziemlich warm abgesaugt wurde. Das dunkelrote Filtrat setzte dann während des völligen Erkaltsens eine Krystallisation fast schwarzer Körnchen ab, während die rote Farbe der Mutterlauge einer braunen Platz machte. Die Krystallkörner bestanden der Hauptsache nach aus dem Chlorhydrat eines Diacridinderivats. Sie wurden zunächst nochmals aus siedender, wäßriger Lösung mittels etwas Salzsäure ausgeschieden und schließlich durch Krystallisieren aus Alkohol völlig rein erhalten. Die braune Mutterlauge enthielt noch etwas unreines Aminophenylacridin.



Die Darstellung dieser Verbindung, Formel VI, gelingt nicht durch Kochen der Benzoylverbindung mit alkoholischer Salzsäure, wohl aber durch längeres Erwärmen mit 60-prozentiger Schwefelsäure auf 150—200°, wobei Benzoesäure abgespalten wird und zum Teil wegsublimiert. Die Verseifung ist zu Ende, sobald eine Probe auf Wasserzusatz klar bleibt und kein unlösliches Sulfat der Benzoylverbindung mehr ausscheidet. Man verdünnt nun mit dem mehrfachen Volum Wasser, filtriert von einigen dunklen Flocken ab und übersättigt schließlich das klare, gelbbraune Filtrat mit Ammoniak, wodurch die Acridinbase als voluminöser, eigelber, flockiger Niederschlag gefällt wird. Man saugt ab, krystallisiert aus Alkohol um und erhält so citronengelbe Nadelchen oder körnige Krystalle. Der Schmelzpunkt wurde etwas höher als von Ullmann und Ernst, nämlich bei 204° gefunden. Im übrigen haben wir den Angaben dieser Forscher über die Eigenschaften nichts hinzuzufügen. Bemerkenswert ist die prachtvolle grüne Fluorescenz der alkoholischen und noch mehr der ätherischen Lösung der Base, die blutrote Farbe der einsäurigen und die goldgelbe der zweisäurigen Salze.

Benzoylderivat.

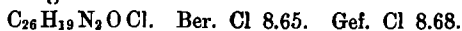
Die Base erhält man aus dem oben erwähnten Chlorhydrat durch Zusatz von Ammoniak zu dessen heißer alkoholischer Suspension, wobei alles mit schwach gelber Farbe in Lösung geht. Auf Zusatz von heißem Wasser fällt die Verbindung krystallinisch aus, wird abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert. Die so erhaltenen hellgelben Prismen schmolzen bei 246° und wurden zur Analyse bei 120° getrocknet.

$C_{26}H_{19}N_2O$. Ber. C 83.42, H 4.81.

Gef. » 83.24, » 5.21.

In Wasser unlöslich, lösen sich die Krystalle in Alkohol und in Benzol fast farblos auf. Die Lösungen fluorescieren deutlich blau. Das Chlorhydrat ist in kaltem Wasser so gut wie unlöslich, in siedendem, schwach angesäuertem Wasser löst es sich beträchtlich, ziemlich gut in heißem Alkohol und Eisessig, mit rein gelber Farbe und grüner Fluorescenz. Auch die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist rein gelb mit starker, grüner Fluorescenz. Die gleiche

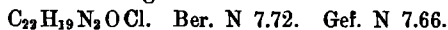
dieselbe erübrigt. Die Bestimmung des Chlors in dem bei 120° getrockneten Salz ergab:



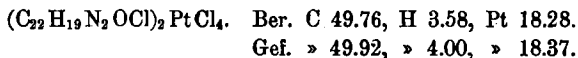
Die Eigenschaften des von uns dargestellten Acetylderivats stimmen genau mit der Beschreibung von Ullmann und Ernst. Wir erwähnen noch ergänzend, daß sich die Verbindung leicht in verdünnten Mineralsäuren mit intensiver gelber Farbe und grüner Fluorescenz unter Salzbildung auflöst.

Salze des 2-Acetamino-9-phenyl-methylacridiniums.

Das methylschwefelsaure Salz dieser Verbindung entstand sehr glatt, als einige Gramm des vorstehend erwähnten Acetylderivats, in der ausreichenden Menge siedenden Nitrobenzols gelöst, die Lösung auf 150° abgekühlt, mit etwas mehr als 1 Mol. Dimethylsulfat versetzt und nun noch 1/4 Stunde auf dem siedenden Wasserbad erwärmt wurde. Durch Zusatz von viel Äther zu der orangegelben Nitrobenzollösung fiel das Salz aus, wurde abgesaugt, in lauwarmem Wasser gelöst und das Chlorid durch gesättigte Kochsalzlösung oder etwas konzentrierte Salzsäure zur Abscheidung gebracht. So wurden orangegelbe, glänzende, körnige Krystalle erhalten, welche in Wasser mit goldgelber Farbe ohne Hydrolyse leicht löslich waren. Die Lösung schmeckt stark bitter und fluoresciert gelblich. Ammoniumcarbonat und Ammoniak erzeugen in der Kälte keine sofortige Veränderung. Nach einiger Zeit, schneller beim Erhitzen, entsteht eine hellgelbe Trübung, in Äther fast farblos mit violetter Fluorescenz löslich. Natronlauge dagegen fällt in der Kälte einen rötlichgrauen Niederschlag löslich in Äther, wie angegeben. Die Stickstoffbestimmung des bei 120° getrockneten Salzes ergab:



Das Platindoppelsalz fällt als in Wasser unlöslicher, goldgelber, feinkrySTALLINISCHER Niederschlag auf Zusatz von Platinchlorwasserstoff zur wäßrigen Lösung des Chlorids völlig aus. Zur Analyse wurde es bei 120—130° getrocknet.



Salze des 2-Amino-9-phenyl-methylacridiniums,



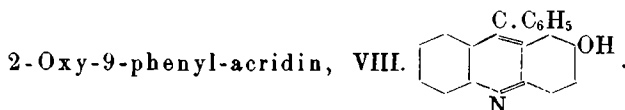
Das Nitrat (Formel VII) wird aus einer mit Salzsäure versetzten, dann etwas eingedampften und mit Ammoniumcarbonat neutrali-

sierten Lösung des acetylierten Chlorids durch Zusatz festen Natronsalpeters als rotes Krystallpulver ausgesalzen, welches sich durch Umlösen aus wenig heißem Wasser in schwarzrote glänzende Nadeln verwandelt. In Wasser und Alkohol lösen sich diese leicht mit blutroter Farbe zu einer nicht fluorescierenden, stark bitter schmeckenden Flüssigkeit, in welcher weder Ammoniumcarbonat noch Ammoniak Niederschläge erzeugen. Natronlauge dagegen fällt unter Entfärbung der Mutterlauge pfirsichblütrote Flocken, welche sich mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz in Äther lösen. Zur Analyse wurde das Nitrat bei 110° getrocknet.

$C_{20}H_{17}N_3O_3$. Ber. N 12.10. Gef. N 11.38.

Das Platindoppelsalz fällt als in Wasser unlösliches, dunkelrotes, krystallinisches Pulver und wurde bei 120—130° getrocknet.

$(C_{20}H_{17}N_3Cl)_2 + PtCl_4$. Ber. C 49.13, H 3.36, Pt 19.85.
Gef. » 49.08, » 4.02, » 20.06.



Diese bereits von Hess und Bernthsen¹⁾ in reinem krystallisierten Zustande erhaltene Substanz ist der in Laugen lösliche Teil der Benzoylaminodiphenylamin-Chlorzink-Schmelze. Wir erhielten dieselbe aus Alkohol in länzenden, citronengelben Kryställchen vom Schmp. 275°, welche in Wasser unlöslich, löslich mit gelber Farbe in Alkohol, fast unlöslich in Benzol waren.

Die Lösung in verdünnter Natronlauge ist goldgelb und zeigt schwache ziegelrote Fluorescenz, hingegen fluoresciert die gelbe Lösung in verdünnter Salzsäure anscheinend nicht; die sehr verdünnte ätherische Lösung fluoresciert hübsch grünlichblau. Um sicher zu sein, daß Oxyphenylacridin vorlag, haben wir den Körper nach dem Trocknen bei 120° nochmals analysiert.

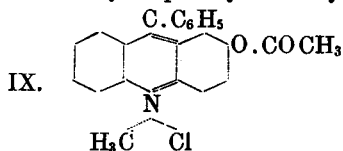
$C_{19}H_{13}NO$. Ber. C 84.13, H 4.79, N 5.16.
Gef. » 84.16, » 4.92, » 5.16.

Das Acetylderivat erhielten wir durch kurzes Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, Fällen mit Wasser und Umkrystallisieren aus Alkohol in schwach gelben, dicken Prismen vom Schmp. 177°, in Wasser unlöslich, löslich in organischen Lösungsmitteln wie Alkohol, Äther, Benzol ohne Farbe und ohne Fluorescenz, in verdünnter Salzsäure gelb mit grüner Fluorescenz. Verdünntes Ammoniak erzeugt in letzterer Lösung einen weißen Niederschlag. Zur Analyse wurde es bei 120° getrocknet.

¹⁾ Diese Berichte 18, 695 [1885].

$C_{21}H_{15}NO_2$. Ber. C 80.51, H 4.79.
Gef. » 80.37, » 5.01.

Salze des 2-Acetoxy-9-phenyl-methylacridiniums,



Das methylschwefelsaure Salz krystallisierte auf Zusatz von Äther zu einer mit Dimethylsulfat bei 150° versetzten Lösung von 2-Acetoxy-9-phenylacridin in undeutlichen, goldgelben Krystallen. Dieselben wurden in warmem Wasser gelöst und mit etwas Natriumacetat versetzt, wodurch der geringe, mit Dimethylsulfat nicht in Reaktion getretene Anteil der Oxyacridin-Base gefällt wurde. Aus einem Teile der davon abfiltrierten citronengelben Lösung wurde durch Zusatz von Platinchlorwasserstoff das Chloroplatinat dargestellt. Es fiel als citronengelbes, krystallinisches Pulver aus, welches bei 120° getrocknet wurde.

$(C_{22}H_{15}NO_2Cl)_2 + PtCl_4$. Ber. C 49.69, H 3.38, Pt 18.25.
Gef. » 49.61, » 3.86, » 18.33.

Salze des 2-Oxy-9-phenyl-methylacridiniums
(Formel III der Einleitung).

Die Hauptmenge der Lösung des Acetylderivates wurde mit konzentrierter Salzsäure versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt, wodurch Verseifung erfolgte. Sobald sich die orangerote Farbe der Lösung nicht mehr vertiefte, wurde abgekühlt, wodurch alsbald eine reichliche Ausscheidung glänzend goldgelber, langer Nadeln eintrat, die aus dem Chlorid des 2-Oxy-9-phenylmethylacridiniums bestanden und abgesaugt wurden. In Wasser löst sich dieses Salz leicht mit orange gelber Farbe, wenig dagegen in verdünnter Salzsäure, gut in Alkohol. Die Lösungen schmecken bitter und scheinen nicht zu fluorescieren. Durch Platinchlorwasserstoff fällt das Chloroplatinat in rotgelben, mikroskopischen Krystallen aus. Es wurde zur Analyse bei 120° getrocknet.

$(C_{20}H_{15}NOCl)_2 + PtCl_4$. Ber. C 49.03, H 3.27, Pt 19.82.
Gef. » 49.02, » 3.63, » 19.37.

Base des 2-Oxy-9-phenyl-methylacridiniums
(Formel IV und V der Einleitung).

Versetzt man die nicht zu verdünnte wäßrige Lösung des vorstehend beschriebenen Chlorids mit Natriumcarbonat-Lösung oder

Ammoniak, so färbt sie sich sofort weinrot und scheidet bald lange dunkelrote, fast schwarze Nadeln ab, welche in kaltem Wasser wenig, weit leichter in siedendem löslich sind. In Alkalien unlöslich, lösen sie sich in den verdünntesten Mineralsäuren sofort unter Rückbildung der orangefarbigem Salze. Im Exsiccator und durch Erhitzen auf 100° verlieren die Krystalle ihren Glanz und werden dunkelblau bis graublau. Chloroform und Äther lösten dann mit rein blauer Farbe und zwar besonders Chloroform sehr leicht. Versucht man hingegen, die roten, wäßrigen Lösungen mit Chloroform auszuschütteln, so färbt sich dieses nur schwach blau, und auch nach sehr oft wiederholtem Ausschütteln bleibt das Wasser rot gefärbt. Die Analyse eines bei 100° getrockneten Präparates ergab:

$C_{20}H_{17}NO_2$. Ber. C 79.20, H 5.61,
Gef. » 78.87, » 5.79,

wohingegen in einem bei 120° während 4 Stunden getrockneten Präparat gefunden wurde:

$C_{20}H_{15}NO$. Ber. C 84.21, H 5.26.
Gef. » 83.26, » 4.76.

Die bei 100° getrocknete Base hat daher jedenfalls die Zusammensetzung eines Acridiniumhydrats. Bei höherer Temperatur verliert dieselbe anscheinend Wasser. Ob aber hierbei ein den Prasindonen entsprechendes Anhydrid entsteht, scheint uns noch fraglich, um so mehr, als es bisher nicht gelungen ist, die sehr beständigen Hydrate mancher Prasindone der Azonium-Reihe¹⁾ durch Erhitzen in die Anhydride überzuführen.

Diamino-diphenyl-diacridin.

Die Base fällt aus der dunkelroten alkoholischen Lösung des S. 4135 erwähnten schwer löslichen Chlorhydrates in Gestalt orangegelber, glitzernder Kryställchen auf Zusatz von wäßrigem Ammoniak aus. Dieselben schmelzen bei 308° und sind in Wasser unlöslich, wenig löslich in siedendem Alkohol. Die gelbe Lösung in konzentrierter Schwefelsäure fluoresciert grün. Die Analyse der bei 120° getrockneten Verbindun^g ergab die folgenden Zahlen:

$C_{28}H_{26}N_4$. Ber. C 84.75, H 4.85, N 10.40.
Gef. » 84.51, » 5.58, » 9.97.

Die prozentische Zusammensetzung ist demnach fast die gleiche, wie diejenige des 2-Amino-9-phenylacridins. Die Eigenschaften sprechen jedoch entschieden für das Vorliegen eines viel größeren Moleküls, so daß es am nächsten liegt, anzunehmen, daß sich die Verbindung

aus zwei einfachen Aminophenylacridin-Molekülen durch Kondensation unter Verlust je eines Wasserstoffatoms gebildet habe.

Das Sulfat ist in Wasser unlöslich. Es scheidet sich auf Wasserzusatz aus der schwefelsauren Lösung der Base völlig als feines, dunkelrotes Pulver aus. Etwas löslich in siedendem Wasser mit weinroter Farbe ist das Chlorhydrat, welches zur Analyse bei 120° getrocknet wurde.

$C_{28}H_{28}N_4Cl_2$. Ber. Cl. 11.62. Gef. Cl 11.36, 11.34.

Mülhausen i. E., 8. November 1908. Städt. Chemie-Schule.

640. Philip Blackman: Eine neue Methode zur Bestimmung von Dampfdichten.

[Teil IV.]

(Eingegangen am 5. November 1908.)

Die im Nachstehenden beschriebene Methode stellt nur eine weitere Ausbildung der von mir schon früher¹⁾ veröffentlichten dar, besitzt aber den wesentlichen Vorteil, daß bestimmte Schwierigkeiten beim Abmessen des Luftvolumens im Rohr, sowie auch bei der Anbringung von hierdurch notwendig werdenden Korrekturen in den Berechnungen nunmehr fortfallen. In gewissem Sinne stellt mein Verfahren eine Modifikation oder Abänderung des bekannten Hofmanschen Apparates dar.

Ein weites, an seinem oberen Ende geschlossenes Rohr *A* (vergl. Fig. 1) wird mit trockenem und reinem Quecksilber gefüllt, wobei man alle etwa eingeschlossenen Luftblasen sorgfältig entfernt. Das kleine, mit Stopfen versehene Wägeröhrchen ist behufs vollständiger Ausschließung der Luft ganz mit Substanz angefüllt und wird auf die Oberfläche des Quecksilbers im Rohr *A* gelegt. Dann preßt man in das Rohr einen Kautschukstopfen hinein, durch welchen ein U-förmig gebogenes, ganz enges Glasrohr führt. Durch das Einführen des Stopfens in den Hals *B* des Rohres wird das Wägegläschen nach innen gedrückt, gleichzeitig fließt das überschüssige Quecksilber durch das Capillarrohr ab, wobei es letzteres vollständig anfüllen soll. Die beiden Röhren werden auf diese Weise ohne Schwierigkeit vollkommen luftfrei erhalten. Der Stopfen wird unter Zuhilfenahme des umgebogenen Randes *B* von *A* durch Ligaturen fest mit diesem Rohr verbunden. Hiernach dreht man *A* herum und trägt — erforderlichenfalls durch vor-



Fig. 1.

¹⁾ Diese Berichte 41, 768, 881, 1588, 2487 [1908].