

Ein Vergleich dieser Werte mit denen des frisch destillierten Präparates zeigt, daß das Phenyl-butadien sich, im Einklang mit früheren Beobachtungen, spontan, auch bei absoluter Dunkelheit, polymerisiert, daß aber dieser Vorgang durch das Licht wesentlich beschleunigt wird. Die Brechung für die einzelnen Spektrallinien ändert sich nicht bedeutend, wohl aber die Dispersion, die sehr stark sinkt: eine Erscheinung, die auch bei anderen Polymerisationsvorgängen beobachtet worden ist, und die auf Absättigung von Doppelbindungen zurückzuführen ist.

Nach siebenmonatlicher Belichtung wurden die Werte

$$n_{\alpha} = 1.59563, n_D = 1.60147, n_{\beta} 1.62238, n_{\gamma} = 1.64065$$

bei 20° gefunden. Liebermann und Riiber fanden für das Bisphenylbutadien $n_D^{20} = 1.6016$. Unser Wert für n_D stimmt also gut damit überein und berechtigt zu der Annahme, daß in dem sieben Monate lang belichteten Produkte fast ein 100-prozentiger dimerer Kohlenstoff vorgelegen hat. Machen wir nun die Annahme, daß die Brechungsindices sich proportional mit dem Gehalte an Dimerem ändern, so würden nach 2½ Monaten in dem nicht belichteten Präparate 12—13 %, in dem belichteten Präparate 75—76 % Bisphenylbutadien enthalten gewesen sein. Diese Zahlen genügen, um die außerordentlich starke photochemische Beschleunigung des Polymerisationsprozesses zu dokumentieren.

Der dimere Kohlenwasserstoff ist geruchlos, der monomere ein stark riechendes Öl. Ähnliche Unterschiede zeigen viele andere Monomere und Polymere, z. B. Styrol und das reine Metastyrol¹⁾, ein Hinweis auf die Beziehungen zwischen physiologischer Wirkung und Sättigungszustand organischer Verbindungen.

465. F. Kehrman und Zd. Matusinsky: Über ein Analogon des Aposafranons in der Acridin-Reihe. Über Acridin-Derivate²⁾. II.

(Eingegangen am 19. November 1912.)

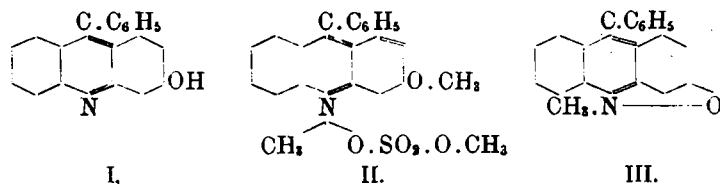
Wir haben das bisher wenig untersuchte 3-Oxy-9-phenyl-acridin³⁾ (Formel I) etwas eingehender studiert und zur Darstellung eines ersten Vertreters der bisher unbekanntem Klasse der aposafranontigen Anhydride der Acridin-Reihe benutzt.

¹⁾ Stobbe und Posnjak, A. **371**, 265 [1910].

²⁾ I. Mitteilung B. **41**, 4133 [1908].

³⁾ Besthorn und Curtmann, B. **24**, 2039 [1891].

Das Acetyl-Derivat des genannten Körpers addiert Dimethylsulfat unter Bildung des Salzes der Formel II, welches durch Hydrolyse das Anhydrid (Formel III) liefert:



Letzteres, welches wir nach einem Vorschlag von C. Graebe¹⁾ vorläufig *N*-Methyl-*C*-phenyl-isoacridon benennen, verhält sich ganz wie die bisher bekannten analogen Anhydride der Azonium-, Azoxonium- und Azthionium-Reihe, die Aposafrazone, Azoxone usw. Es ist in Wasser und Laugen unlöslich, sublimierbar, sehr beständig gegen hohe Temperaturen, addiert leicht Säuren, deren Anhydride, Halogenalkyle, Dimethylsulfat usw.

Experimenteller Teil.

3-Oxy-9-phenyl-acridin (Formel I).

Dieser Körper ist anscheinend zuerst von Besthorn und Curtmann, l. c., aus 3-Anilino-phenyl-acridin durch Erhitzen mit 20-prozentiger Salzsäure im geschlossenen Rohr in kleinen Mengen erhalten worden. Die von den genannten Forschern gemachten kurzen Angaben über seine Eigenschaften sind im allgemeinen zutreffend. Wir haben jedoch diesen Weg nicht befolgt, sondern sind vom *m*-Oxydiphenylamin ausgegangen, welches wir gemäß der Bernthsen'schen Acridin-Synthese mit Benzoesäure und Chlorzink erhitzen. Hierbei entsteht außer dem gesuchten Acridin-Derivat in nicht unbedeutlichen Mengen ein gut krystallisierendes Nebenprodukt, dessen Abtrennung anfangs Schwierigkeiten bereitete, sowie ziemlich viel undefinierbare, harzartige, dunkle Substanz. Wir verfahren schließlich wie folgt:

20 g *m*-Oxydiphenylamin, 40 g Benzoesäure und 60 g gepulvertes Chlorzink wurden innig gemischt und dann in einem gläsernen Rundkölbchen im Ölbad, zunächst langsam ansteigend, während $\frac{1}{2}$ Stunde auf 180–200° und schließlich während einer weiteren $\frac{1}{2}$ Stunde auf 210° erhitzt. Längeres und stärkeres Erhitzen, sowie Umrühren mit dem in der Reaktionsmasse befindlichen Thermometer ist zu vermeiden, da sonst starke Oxydation durch die Luft und Bildung von viel schwarzer, harziger Substanz eintrat. Die erhaltene tiefrote, dickflüssige Schmelze wurde mit 250 ccm Alkohol in Lö-

¹⁾ Privatmitteilung.

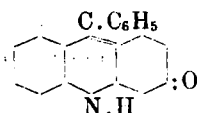
sung gebracht und durch vorsichtigen Wasserzusatz geringe Mengen einer grauschwarzen, pulverigen Materie ausgeschieden, die abfiltriert wurde. Das Filtrat wurde mit einer Auflösung von Salmiak in starker, wäßriger Ammoniak-Flüssigkeit in ziemlichem Überschuß versetzt, wodurch das Oxyacridin in Gestalt sich zusammenballender, roter Flocken ausfiel, während Zink größtenteils in Lösung blieb. Der Niederschlag wurde nun nach dem Abfiltrieren und Auswaschen wiederholt mit viel Wasser und wenig Salzsäure unter Einleiten von Wasserdampf ausgekocht, bis das zuletzt zurückbleibende schwarze Pech fast kein Oxyacridin mehr enthielt, und die vereinigten filtrierten Auszüge von neuem mit Salmiak und Ammoniak gefällt. So wurden nach dem Absaugen, Waschen mit Wasser und Trocknen bei gelinder Wärme 8—10 g Rohbase in Gestalt eines lockeren, ziegelroten Pulvers erhalten. Zur Trennung und Reindarstellung der beiden darin befindlichen Körper hat sich folgendes Verfahren bewährt. Die trockne Rohbase wurde durch kurzes Erwärmen mit der 5-fachen Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid und etwas entwässertem Natriumacetat acetyliert. Durch vorsichtigen Wasserzusatz scheidet man zunächst die Verunreinigungen gemischt mit etwas Acetyl-Derivat aus und dekantiert die jetzt kaum gefärbte Lösung ab. Die Ausscheidung wird in wenig Eisessig gelöst, nochmals mit wenig Wasser gefällt und die von dem Niederschlag abfiltrierte Flüssigkeit mit der abdekantierten Hauptlösung vereinigt. Man versetzte diese jetzt mit viel Wasser, saugte den nunmehr fast weißen, krystallinischen Niederschlag der Acetyl-Derivate ab, löste in der ausreichenden Menge Alkohol und leitete trocknes Salzsäuregas ein. Unter spontaner Erwärmung wurde Essigsäure abgespalten und während des Erkaltes erstarrte die Lösung zu einem dicken Brei der Chlorhydrate, welche abgesaugt wurden. Die Filtrate lieferten durch Eindampfen noch weitere, weniger reine Krystallisationen. Das Gemisch der beiden Chlorhydrate löste man in siedender, stark verdünnter Natronlauge und versetzte die Lösung noch heiß mit starker Lauge. Das Natriumsalz des Oxyacridins fällt völlig als Brei gelber, goldglänzender, blättriger Krystalle aus, während der andere Körper mit roter Farbe in der Lauge gelöst bleibt. Man saugt ab, wäscht mit verdünnter Lauge, bis diese fast farblos abläuft, löst das nunmehr einheitliche Natriumsalz in viel siedendem Wasser und fällt die Base mit Salmiaklösung als gelblichroten, flockigen Niederschlag. Die weinrote, alkalische Mutterlauge enthält das Natriumsalz des Nebenprodukts. Dieses kann daraus durch Essigsäure in braungelben Flocken gefällt werden. Von ihm ist weiter unten die Rede.

Aus Benzol krystallisiert das 3-Oxy-9-phenyl-acridin in zwei Formen. Aus heiß gesättigten Lösungen erhält man feine, strohgelbe Nadeln, welche bei 264° schmelzen und die bei höherer Temperatur stabile Modifikation vorstellen. Findet dagegen die Krystallisation langsam bei gewöhnlicher Temperatur statt, so erhält man oft kurze, dicke, ziegelrote Prismen mit Messingglanz, die beim Eintauchen des Schmelzröhrchens in ein vorher auf 135° erhitztes Bad momentan schmelzen, um gleich darauf wieder zu erstarren unter Übergang in die gelbe Modifikation. Die rote Modifi-

kation entsteht auch aus den gelben Nadeln langsam beim Aufbewahren, momentan beim Zerdrücken und Zerreiben derselben, ist also bei niedrigerer Temperatur stabil. Da die Schmelzpunkte der beiden Formen mehr als 100° auseinanderliegen und die Farben sehr verschieden sind, so ist sehr wahrscheinlich, daß sie verschiedene Konstitution im chemischen Sinne haben. Vielleicht handelt es sich um den folgenden Fall von Tautomerie:



orthochinoide Form



parachinoide Form.

Zur Analyse wurde aus Benzol umkrystallisiertes Material fein gepulvert und bei $100-110^{\circ}$ getrocknet.

$C_{19}H_{13}NO$. Ber. C 84.13, H 4.80, N 5.16.

Gef. » 84.33, » 5.02, » 5.34.

Der Körper ist unlöslich in Wasser, wenig in kaltem, leichter in siedendem Benzol, leicht in Alkohol mit gelblichroter Farbe und schwacher Fluorescenz. Salzsäure verwandelt in ein Chlorhydrat, welches ziegelrote, flache Nadeln bildet. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist grünlichgelb und fluoresciert stark grün. Durch Verdünnen mit Wasser wird die Farbe nicht verändert, während die Fluorescenz fast verschwindet. In verdünnten Laugen löslich mit gelber Farbe; konzentrierte Natronlauge fällt ein Natriumsalz in glänzend goldgelben Blättchen, in starker Lauge fast unlöslich, durch reines Wasser teilweise hydrolysierbar. Das Acetyl-Derivat, erhalten durch kurzes Erwärmen des Oxyacridins mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, krystallisiert aus Alkohol in hellgelben, blättrigen Krystallen vom Schmp. 151° . In Wasser unlöslich, löslich in Eisessig, Alkohol, Benzol.

Die alkoholische Lösung ist hellgelb und fluoresciert grünlichblau. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist gelb und stark grün fluorescierend, auf Zusatz von viel Eis keine Änderung. Wurde zur Analyse bei $100-110^{\circ}$ getrocknet.

$C_{21}H_{13}NO_2$. Ber. C 80.51, H 4.79, N 4.47.

Gef. » 80.46, » 4.93, » 5.04.

Einwirkung von Methylsulfat auf 3-Acetoxy-9-phenylacridin. (Vergl. Formel II der Einleitung.)

Die Acetyl-Verbindung wurde in der eben ausreichenden Menge Nitrobenzol siedend gelöst, auf $140-150^{\circ}$ abgekühlt und mit $1\frac{1}{2}$ Mol.-Gew. frisch destilliertem Methylsulfat versetzt. Man erhielt während

5 Minuten auf 150°, ließ dann abkühlen und fällte mit viel Äther. Das methylschwefelsaure Salz des gebildeten Acetoxy-phenyl-methyl-acridiniums krystallisierte ziemlich vollständig in Gestalt citronengelber Nadelchen, welche in Wasser ziemlich leicht mit grünlichgelber Farbe und kaum merklicher Fluorescenz, in Alkohol orange gelb mit deutlicher gelbgrüner Fluorescenz löslich waren. Chlorid, Bromid und das in Wasser schwer lösliche Jodid fallen aus der Lösung des methylschwefelsauren Salzes durch Aussalzen mit Natriumchlorid, Kaliumbromid und Kaliumjodid in Gestalt orange gelber bis orangeroter Nadelchen leicht aus. Das Chloroplatinat, ein goldgelbes, in Wasser fast unlösliches, krystallinisches Pulver, wurde zur Analyse bei 110—120° getrocknet.

$(C_{22}H_{18}NO_2Cl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 18.32. Gef. Pt 18.63.

C-Phenyl-N-methyl-isoacridon (Formel III der Einleitung).

Erwärmt man die verdünnte wäßrige Lösung der Salze des Acetoxy-phenyl-methylacridiniums nach Zusatz von etwas Natronlauge während einiger Zeit auf dem Wasserbade, so entsteht eine rötliche Trübung, und bald beginnt eine Krystallisation dunkelroter Nadeln. Diese werden nach beendeter Ausscheidung abfiltriert, etwas mit verdünnter Lauge und dann mit destilliertem Wasser gewaschen. Aus organischen Lösungsmitteln, wie Benzol, Alkohol, Äther und auch aus viel siedendem Wasser läßt sich der Körper umkrystallisieren. Man erhält je nach den Krystallisationsbedingungen entweder braunrote Nadeln oder bisweilen kompakte dunkelrote, deutlich messingglänzende Prismen. Der Schmelzpunkt wurde bei 231° gefunden. Die heiße, wäßrige Lösung ist orangefarben, die alkoholische bedeutend röter, mit grünlichgelber Fluorescenz, die ätherische oder benzolische ist rein rot, in dünnen Schichten rosa und fluoresciert gelb. Die gelbe, stark grün fluorescierende Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ändert auf Wasserzusatz ihre Nuance nicht merklich.

Bei hoher Temperatur sublimiert der Körper größtenteils unverändert. Mit Alkalien verbindet er sich nicht, liefert dagegen mit Säuren citronengelbe, gut krystallisierende Salze, welche durch viel Wasser völlig hydrolysiert werden. Vorläufige Versuche machen die Existenz von zwei Salzreihen, einer gelben und einer roten, wahrscheinlich. Löst man z. B. das mit überschüssiger Salzsäure erhaltene, in citronengelben Nadelchen krystallisierte Salz in heißem Wasser und läßt erkalten, so krystallisieren ziegelrote Nadeln, deren Ausscheidung durch Zusatz von Chlornatrium vervollständigt wird.

Da der Körper sehr schwer verbrennt, so wurde seine Analyse durch inniges Mischen mit Kupferoxyd und Verbrennen im Sauerstoffstrom ausge-

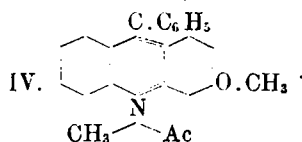
führt. Versucht man die Verbrennung im Schiffchen, so erhält man leicht einige Procente Kohlenstoff zu wenig. Zur Stickstoffbestimmung ist es notwendig, die Substanz zunächst innig mit ihrem gleichen Volumen reinem Kaliumbichromat und dann erst wie gewöhnlich mit Kupferoxyd zu mischen. Es sei bei dieser Gelegenheit darauf aufmerksam gemacht, daß der eine von uns dieses Verfahren seit langer Zeit regelmäßig anwendet, falls es sich um schwer verbrennliche, an Kohlenstoff und Stickstoff reiche, an Wasserstoff verhältnismäßig arme organische Substanzen handelt. Die meisten Fluorindine z. B. liefern ohne Zusatz von Kaliumbichromat, nur mit Kupferoxyd verbrannt, nur etwa die Hälfte bis $\frac{2}{3}$ des darin enthaltenen Stickstoffs, selbst wenn man das Erhitzen viele Stunden lang fortsetzt. Dieses Verhalten der Fluorindine gab dem einen von uns vor etwa 18 Jahren Veranlassung, die oben erwähnte Modifikation bei der Ausführung des Dumasschen Verfahrens anzuwenden. Leider ist damals vergessen worden, darauf hinzuweisen, was hiermit nachgeholt sei. Wahrscheinlich läßt sich das Kaliumbichromat auch durch andere leicht Sauerstoff abgebende Substanzen ersetzen; wir haben dieses indessen nicht versucht. Der Körper wurde bei 100° getrocknet.

$C_{20}H_{15}NO$. Ber. C 84.21, H 5.26, N 4.91.

Gef. » 84.23, » 5.38, » 5.12.

Einwirkung von Methylsulfat auf *C*-Phenyl-*N*-methyl-isoacridon.

Salze des 3-Methoxy-9-phenyl-10-methyl-acridiniums,



Das Isoacridon wurde mit der zur Lösung ausreichenden Menge Nitrobenzol zum Sieden erhitzt, auf 150° abgekühlt und mit $1\frac{1}{2}$ Mol. frisch destilliertem Methylsulfat versetzt, noch während 3—4 Minuten auf der angegebenen Temperatur erhalten und dann abgekühlt. Nach dem völligen Erkalten wird die entstandene Ausscheidung gelber Nadelchen des Additionsprodukts durch Zusatz von viel Äther vervollständigt, der Niederschlag abgesaugt und mit Äther gewaschen. Das so erhaltene methylschwefelsaure Salz des Methoxy-phenyl-methyl-acridiniums bildet citronengelbe, in Wasser leicht lösliche Nadelchen. Die Lösung ist grünlichgelb und fluoresciert fast so stark grün wie Fluorescein. Der Geschmack ist intensiv bitter. Auf Zusatz von festem Chlornatrium erhält man das Chlorid in orangefarbenen Nadelchen, welche sich durch langsames Umkrystallisieren aus Wasser in kompakte, rotbraune, stahlbau schimmernde Prismen verwandeln lassen.

Das Jodid, durch Aussalzen mit Jodkalium erhalten, bildet in Wasser schwer lösliche, schöne, rote Nadeln, ähnlich das etwas leichter lösliche Bromid. Das Chloroplatinat, wie gewöhnlich dargestellt, ist ein goldgelber,

schwerer, krystallinischer Niederschlag. Es wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.

$(C_{21}H_{18}NOCl)_2 + PtCl_4$. Ber. Pt 19.34. Gef. Pt 19.17.

Das Bichromat krystallisiert aus etwas verdünnten Lösungen des Chlorids nach Zusatz von Kaliumbichromat in langen, braunen Nadeln, welche in kaltem Wasser schwer löslich sind. Es wurde zur Analyse über Schwefelsäure getrocknet.

$(C_{21}H_{18}NO)_2Cr_2O_7$. Ber. Cr_2O_3 18.62. Gef. Cr_2O_3 18.94.

Versetzt man die sehr verdünnte Lösung des Chlorids mit verdünnter Natronlauge im Überschuß, so tritt anscheinend nicht sogleich eine Veränderung ein, da die gelbe Farbe und grüne Fluoreszenz längere Zeit bestehen bleibt. Kocht man auf, so fallen weiße, sich flockig zusammenballende Nadelchen aus, während sich die Mutterlauge fast entfärbt.

Konzentrierte Schwefelsäure löst das Chlorid mit gelber Farbe und starker grüner Fluoreszenz; auf Zusatz von Wasser keine Veränderung.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Phenyl-methyl-isoacridon.

Löst man Isoacridon in der drei- bis vierfachen Menge Essigsäureanhydrid und läßt während einer Woche bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so wird die anfangs rote Lösung goldgelb. Man vermischt nun mit Wasser, indem man durch äußere Kühlung die durch Verseifen des Essigsäureanhydrids bewirkte Temperaturerhöhung tunlichst verhindert, salzt durch Sättigen mit festem Natriumnitrat das Nitrat des Additionsprodukts aus, filtriert ab, löst in lauwarmem Wasser und erhält durch Aussalzen mit Kochsalz das Chlorid. Diese Salze sind identisch mit denjenigen, die durch Einwirkung von Methylsulfat auf 3-Acetoxy-phenylacridin erhalten werden und weiter vorn bereits beschrieben sind. Das Chloroplatinat wurde nochmals analysiert.

$(C_{22}H_{18}NO_2Cl)_2.PtCl_4$. Ber. Pt 18.32. Gef. Pt 18.55.

Nebenprodukt der Darstellung des 3-Oxy-9-phenylacridins.
Anilino-diphenylenketon (?).

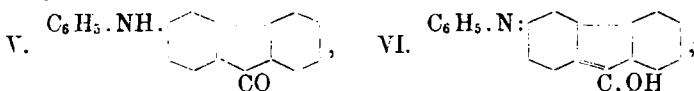
Wie weiter oben mitgeteilt ist, erhält man dieses in alkalischer Lösung bei der Behandlung des Gemisches der beiden Chlorhydrate mit Natronlauge, wobei sich das Natriumsalz des Oxy-acridins allein ausscheidet und durch Abfiltrieren entfernt wird. Die intensiv weinrote Mutterlauge wurde mit Essigsäure gefällt, der rote, flockige Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und durch

kurzes Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in das Acetyl-Derivat umgewandelt. Dieses krystallisierte gut aus Alkohol in hellgelben, glänzenden, dicktafeligen Krystallen, welche bei 203° schmolzen und mit Alkohol fast farblose, schwach blau fluorescierende Lösungen gaben, die auf Zusatz eines Tropfens Säure gelb mit grüner Fluorescenz werden. Die Analyse ergab Zahlen, welche auf ein Isomeres oder Polymeres des Acetoxy-phenyl-acridins stimmen.

(C₂₁H₁₅NO₂)_x. Ber. C 80.51, H 4.79, N 4.47.

Gef. » 80.34, » 4.79, » 5.28.

Der Körper hat basischen Charakter und löst sich in kalter, verdünnter Mineralsäure mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. Konzentrierte Schwefelsäure löst unter Abspaltung der Acetyl-Gruppe mit orangegelber Farbe ohne Fluorescenz. Durch Aussalzen der sauren Lösung mit festem Kochsalz erhält man ein schön rotes, in Nadeln krystallisierendes Chlorid. Verdünnte und konzentrierte Laugen lösen schön rot ohne sichtbare Fluorescenz. Möglicherweise ist der Körper ein durch *ortho*-Kondensation entstandenes *p*-Anilino-diphenylenketon (Formel V), dessen Alkalisalze sich vielleicht



von einer tautomeren *para*-chinoiden Form VI ableiten.

Ob diese Hypothese, die uns wegen der Eigenschaften des Körpers besser gerechtfertigt erscheint als diejenige eines Diacridin-Derivates, richtig ist, muß die Zukunft lehren.

Lausanne, Org. Lab. der Universität, 25. September 1912.

466. F. Kehrman: Über die Äther und Ester der Phthaleine und Benzeine des Orcins. Vorläufige Mitteilung.
[Gemeinsam mit E. Acker, J. Knop und M. Günther bearbeitet.]

(Eingegangen am 19. November 1912.)

Wie Richard Meyer und H. Meyer¹⁾ in einer ausgezeichneten Untersuchung festgestellt haben, besteht das von E. Fischer²⁾ entdeckte Orcin-phthalein aus einem Gemenge der drei von der Theorie vorausgesehenen Isomeren, für welche die genannten Forscher eine elegante Trennungsmethode angegeben haben.

Die interessanten Eigenschaften des vollkommen ätherifizierten Fluoresceins³⁾ haben mich schon vor einigen Jahren veranlaßt, die

¹⁾ B. 29, 2627 [1896]. ²⁾ A. 183, 63. ³⁾ A. 372, 326 [1910].