

sieren wiederum auf 104–105° stieg. Nach völligem Verdampfen des Äthers hinterblieb schließlich ein wenig Pikrinsäure. Ein isomeres Pikrat war nicht vorhanden.

b) 5 g Phenyl-pyrazol und 15 g Bromäthyl wurden 15 Stdn. im Rohr auf 100° erhitzt. Man zersetzte das entstandene bromwasserstoffsäure Salz mit Natronlauge und behandelte die Base in Äther mit Pikrinsäure. Auch in diesem Fall erhielt man nur das Pikrat vom Schmp. 104–105°, das grünstichig gelbe, kurze, flache Nadeln bildet.

Das freie 1-Äthyl-3-phenyl-pyrazol siedet unter 12 mm Druck bei 152–153° und erstarrt nach einigem Stehen. Aus Petroläther krystallisiert es in glasglänzenden, kleinen Prismen vom Schmp. 36.5–37.5°.

0.1434 g Sbst.: 20.2 ccm N (15°, 752 mm). —  $C_{11}H_{12}N_2$ . Ber. N 16.3. Gef. N 16.3.

$d_4^{11.6} = 1.0667$ . —  $d_4^{20} = 1.059$ . —  $n_D = 1.58209$ ,  $n_{He} = 1.58897$ ,  $n_B = 1.60657$ ,  $n_T = 1.62283$  bei 11.6°. —  $n_{He}^{20} = 1.5852$ .

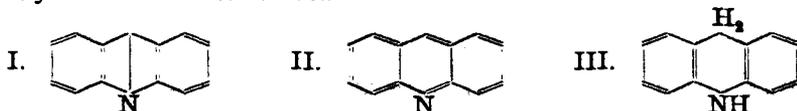
|                                                            | $M_a$  | $M_D$  | $M_B - M_a$ | $M_T - M_a$ |
|------------------------------------------------------------|--------|--------|-------------|-------------|
| Ber. für $C_{11}H_{12}N^{\Pi} N-N=C \sqrt[4]{4}$ (172.12). | 52.27  | 52.69  | 1.37        | 2.23        |
| Gef. . . . .                                               | 53.86  | 54.38  | 1.83        | 3.03        |
| EM . . . . .                                               | + 1.54 | + 1.69 | + 0.46      | + 0.80      |
| EΣ . . . . .                                               | + 0.92 | + 0.98 | + 84%       | + 86%       |

Marburg, Chemisches Institut.

### III. K. v. Auwers und R. Kraul: Über die Konstitution des Acridins.

(Eingegangen am 20. Januar 1925.)

Nachdem auf chemischem und physiko-chemischem Wege festgestellt war, daß das Molekül des Anthracens keine *para*-Bindung, sondern 7 Doppelbindungen enthält, war es mehr als wahrscheinlich, daß das gleiche auch für das Acridin gelte, die noch meist gebrauchte Formel I daher durch das Symbol II zu ersetzen sei.



Der Beweis dafür läßt sich auf spektrochemischem Wege ähnlich wie für das Anthracen<sup>1)</sup> erbringen. Wäre im Molekül des Acridins eine *para*-Bindung vorhanden, so sollte sich der Körper optisch wie sein *meso*-Dihydroderivat (III) verhalten. Daß dies nicht der Fall ist, geht bereits aus Beobachtungen von Pellini und Loi<sup>2)</sup> hervor, jedoch ziehen diese Forscher nicht den entsprechenden Schluß hinsichtlich der Konstitution des Acridins, sondern suchen eine andere Erklärung. Auch sind ihre Bestimmungen in benzolischer Lösung angestellt, ohne daß geprüft wurde, ob das spektrochemische Verhalten der untersuchten Verbindungen durch dieses Mittel nicht geändert wird.

Um diese Unsicherheit zu beseitigen, haben wir das Acridin und einige Abkömmlinge von ihm teils in geschmolzenem Zustand, teils in Chinolin

<sup>1)</sup> Auwers, B. 53, 941 [1920].

<sup>2)</sup> G. 82, II 197 [1902].

untersucht und gefunden, daß dieses von Krollpfeiffer empfohlene Lösungsmittel auch bei dieser Körpergruppe ohne Bedenken angewendet werden kann. Darauf haben wir *ms.*-Dihydro-acridin und zum Vergleich auch Diphenylamin und einige seiner Derivate in dem gleichen Mittel spektrochemisch geprüft. Die Einzelheiten dieser Untersuchung sollen an anderer Stelle veröffentlicht werden; hier geben wir nur in der folgenden Zusammenstellung das Zahlenmaterial wieder, das für die Frage nach der Struktur des Acridins in Betracht kommt.

|                          | $R\Sigma_{\alpha}$ | $R\Sigma_D$ | $R(\Sigma_{\beta}-\Sigma_{\alpha})$ |
|--------------------------|--------------------|-------------|-------------------------------------|
| Diphenylamin . . .       | + 1.42             | + 1.55      | + 102 %                             |
| Dihydro-acridin . . .    | + 1.57             | + 1.71      | + 81 %                              |
| Acridin { Formel I . . . | + 4.09             | + 4.34      | + 162 %                             |
| { Formel II . . .        | + 3.41             | + 3.64      | + 157 %                             |

Man sieht, daß das Dihydro-acridin, wie zu erwarten war, optisch dem Diphenylamin ähnlich ist, wenn auch das Zerstreuungsvermögen durch den Ringschluß eine merkliche Veränderung erlitten hat. Ähnliche Exaltationen müßte auch ein Acridin nach Formel I haben. In Wirklichkeit berechnen sich aber für diese Formel aus den Beobachtungen Exaltationen von so unmöglicher Höhe, daß dadurch die Unrichtigkeit dieses Schemas zweifellos erwiesen ist. Dagegen sind die für die Formel II berechneten Überschüsse des Brechungs- und Zerstreuungsvermögens mit diesem Symbol im Einklang und annähernd so groß wie die des Anthracens; daraus folgt, daß man auch im Molekül des Acridins ein System von 7 Doppelbindungen anzunehmen hat.

Beiläufig sei bemerkt, daß auch der chemische Charakter des Acridins für die Formel II spricht. Denn wäre es nach Schema I gebaut, so würde es, wie die *meso*-Dihydroverbindung, ein Derivat des Diphenylamins sein und sollte daher gleichfalls eine sehr schwache Base sein. Bekanntlich ist es aber erheblich stärker basisch als das Dihydro-acridin, was durch die Verschiedenartigkeit der Formeln II und III ohne weiteres erklärt wird.

Marburg, Chemisches Institut.

## 112. Sigmund Fränkel, Charlotte Tritt, Mathilde Mehrer und Otto Herschmann: Über das Chinin-amin.

[Aus d. Laborat. d. Ludwig-Spiegler-Stiftung, Wien.]

(Eingegangen am 26. Januar 1925.)

In unseren früheren Untersuchungen über Chinin-Derivate<sup>1)</sup> haben wir die Darstellung von Chininchlorid beschrieben, welche es ermöglichen sollte, in guter Ausbeute durch Umsetzung zu einem Chinin-amin zu gelangen, das an Stelle des alkoholischen Hydroxyls eine Aminogruppe trägt.

Es sind schon vielfach Versuche gemacht worden, Aminogruppen in das Chinin einzuführen. Giemsa und Halberkann<sup>2)</sup> haben das Cuprein und Hydro-cuprein aminiert. Aus dem Cuprein stellten sie zuerst durch Wechselwirkung molekularer Mengen von Cuprein und diazotiertem Anilin

<sup>1)</sup> Sigmund Fränkel, Otto Herschmann und Charlotte Tritt, B. 56, 433 [1923].

<sup>2)</sup> B. 52, 906 [1919].