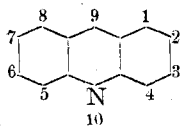


Beim Kochen mit 2-n. Natronlauge schmilzt die Verbindung I und geht langsam unter Gasentwicklung in Lösung. Beim Ansäuern dieser rotbraunen Lösung tritt Cyanwasserstoff auf: Nach kurzem Kochen und Auffangen der Dämpfe in Natronlauge wurde aus dieser in üblicher Weise reichlich Berliner Blau erhalten. Auf welchem Reaktions-Mechanismus diese auffällige Bildung von Cyanwasserstoff beruht, konnte bisher nicht ermittelt werden, da die beim Ansäuern erhaltene, schmutzigbraune Ausscheidung keine definierbaren Produkte ergab.

246. Kurt Lehmstedt: Über Nitro- und Amino-acridine.

(Eingegangen am 9. Mai 1927.)

C. Graebe¹⁾ erhielt bei der Nitrierung des Acridins zwei Mononitroverbindungen, die bei 214° (α) und bei 154° (β) schmolzen. Die Konstitution dieser Substanzen ist bisher unbekannt geblieben. Da das Acridin nach dem Deutsch. Reichs-Pat. 440771 von E. Wirth leicht zugänglich geworden ist, nahm ich mit dessen Unterstützung Graebes Versuche wieder auf.



Bei Betrachtung der nebenstehenden Acridin-Formel kann man von vornherein die Nitrierung im Mittelkern als unwahrscheinlich ausscheiden, da Pyridin-Ringe kaum nitrierbar sind. Es kommen also für die Substitution nur die Stellen 1–4 bzw. 5–8 in Betracht. Um zu entscheiden, welche von den vier Isomeren in den beiden Nitroverbindungen vorliegen, schien es am einfachsten, sie zu den Nitro-acridonen zu oxydieren und diese mit den von Fr. Ullmann und seinen Mitarbeitern synthetisierten Verbindungen zu vergleichen²⁾. α erwies sich als 2-, β als 4-Nitro-acridin.

Beschreibung der Versuche.

Die Nitrierung des Acridins wurde nach Graebe (l. c.) mit Salpeterschwefelsäure vorgenommen.

α -Nitro-acridin: Hellgelbe Blättchen. Schmp. 215.5° (222.5° korr.).

α -Nitro-acridon: 5.6 g α -Nitro-acridin wurden in 200 ccm Eisessig heiß gelöst und langsam unter Schütteln mit einer Lösung von 2 g Chromsäure in 40 ccm Eisessig versetzt. Bald trat Verfärbung in grün und Krystallabscheidung ein. Nach 5 Min. langem Kochen unter Rückfluß wurde erkalten gelassen. Ausbeute 5.2 g (87% d. Th.): Hellgelbe Nadelchen, Schmp. über 300°.

0.1251 g Sbst.: 0.2978 g CO₂, 0.0392 g H₂O.

C₁₃H₈O₃N₂. Ber. C 64.98, H 3.36. Gef. C 64.95, H 3.51.

Für die Nitro-acridone ist das Verhalten ihrer alkohol. Lösungen bzw. Suspensionen gegen Alkalilauge charakteristisch. Während das 1-Nitro-acridon orange Färbung gibt, gehen das 2-, 3- und 4-Isomere mit tieferer Farbe in Lösung. Die α -Verbindung gibt solche rote Lösung, also kann 1 nicht vorliegen; 4 scheidet wegen des niedrigen Schmp. 262° (nach Ullmann) aus. Aus Nitro-benzol krystallisiert das α -Nitro-acridon in Blättchen, wie

¹⁾ A. 158, 275 [1871].

²⁾ A. 355, 312ff. [1907]; B. 40, 4797 [1907].

das 2-Nitro-acridon, während das in 3 substituierte Produkt in Nadeln herauskommt. Alle sonstigen Eigenschaften stimmen mit den von Ullmann für das 2-Nitro-acridon angegebenen überein.

α -Amino-acridon: 1.2 g α -Nitro-acridon (feingepulvert) wurden in 10 ccm 2-mol. Zinnchlorür-Eisessig-Lösung³⁾ eingetragen und am folgenden Tage filtriert. Das Zinndoppelsalz wurde durch Lauge zerlegt und das erhaltene Amino-acridon durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt. Bräunlichgelbe Nadeln. Die Substanz (0.75 g = 71% d. Th.) zeigte alle Eigenschaften des 2-Amino-acridons⁴⁾ (Schmp. 298⁰), insbesondere gab die salzsaure Lösung mit Fe(III)-Chlorid Grünfärbung. Die gelbe, alkohol. Lösung fluorescierte blaugrün⁵⁾.

0.2131 g Sbst.: 0.5797 g CO₂, 0.0935 g H₂O.

C₁₃H₁₀ON₂. Ber. C 74.25, H 4.80. Gef. C 74.19, H 4.91.

Das α -Nitro-acridon wurde nach Ullmann, Bader und Labhardt⁶⁾ mit *N*-Dimethyl-anilin kondensiert. Nach den genannten Autoren soll sich das 2-Nitro-acridon in siedendem Dimethyl-anilin (1:7.5) lösen. Das tut es aber ebensowenig wie die α -Verbindung. Der Schmp. des erhaltenen 2-Nitro-9-[*p*-dimethylamino-phenyl]-acridins liegt bei 225⁰, anstatt bei 255⁰, wie an genannter Stelle angegeben ist.

Das β -Nitro-acridin ist nur unter großen Verlusten durch vielfaches Umkrystallisieren aus Alkohol zu reinigen. Die unreineren Fraktionen krystallisieren in zu Büscheln verwachsenen Nadeln. Schließlich erhält man Fraktionen, die in rötlichgelben, einheitlichen Tafelchen krystallisieren (Schmp. 154⁰) und die deshalb wohl von Graebe für rein gehalten wurden. Man fraktioniert diese Krystalle am besten mit Methylalkohol weiter, indem man mit reinem Material impft und die Lösungen nicht länger als 1 Stde. auskrystallisieren läßt. Die reine Substanz — silberglänzende Blättchen — schmilzt bei 167⁰ (172⁰, korr.) und gibt mit dem von F. Mayer und B. Stein hergestellten 4-Nitro-acridin⁷⁾ keine Schmelzpunkts-Erniedrigung.

Das β -Nitro-acridon wurde wie die α -Verbindung hergestellt, aber unter Verwendung der halben Menge Eisessig. Ausbeute 74% d. Th. Orange Nadeln aus Toluol, Schmp. 259⁰, wie von Mayer und Stein angegeben (nach Ullmann⁸⁾: 262⁰).

0.1230 g Sbst.: 0.2933 g CO₂, 0.0383 g H₂O.

C₁₃H₈O₃N₂. Ber. C 64.98, H 3.36. Gef. C 65.05, H 3.48.

Das β -Amino-acridon wurde wie die α -Verbindung gewonnen. Es zeigte alle Eigenschaften des 4-Amino-acridons⁹⁾.

Das in den Mutterlaugen vom β -Nitro-acridin enthaltene Nitroprodukt scheint die in 1 substituierte Verbindung zu enthalten; wenigstens deutet das Verhalten des daraus hergestellten Amino-acridons darauf hin (in Alkohol keine Fluoreszenz, diese zeigt sich erst beim Zusatz von Salzsäure¹⁰⁾; möglicherweise liegt auch ein Gemisch von 1- und 3-Nitro-acridin vor.

Ob das von Graebe hergestellte Dinitro-acridin¹¹⁾ einheitlich ist, erscheint fraglich, da die drei oder vier Mononitroverbindungen kein einheit-

³⁾ Nach Thiele und Dimroth, A. **305**, 114 [1899], hergestellt.

⁴⁾ Fr. Ullmann, A. **355**, 335 [1907]. ⁵⁾ Derselbe, *ibid.* S. 319.

⁶⁾ B. **40**, 4797 [1907]. ⁷⁾ B. **50**, 1306 [1917].

⁸⁾ A. **355**, 328 [1907]. ⁹⁾ *ibid.* S. 329, 319.

¹⁰⁾ *ibid.* S. 319; das 3-Amino-acridon ist noch unbekannt.

¹¹⁾ A. **158**, 277 [1871].

liches, in Eisessig schwer lösliches Dinitroderivat geben werden. Beim Nitrieren von 2- und 4-Nitro-acridin werden aus jeder Verbindung eine in Eisessig schwerlösliche und eine leichtlösliche Verbindung erhalten. Letztere schmelzen über 200° und sind verschieden voneinander, während die ersteren vielleicht identisch sind. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Das α -, also 2-Amino-acridin, ist von R. Anschütz¹²⁾ hergestellt worden.

4-Amino-acridin: 2.24 g fein zerriebenes 4-Nitro-acridin wurden in 20 ccm 2-mol. Zinnchlorür-Eisessig-Lösung eingetragen. Das gelbe Zinndoppelsalz wurde am folgenden Tage abfiltriert, in heißem Wasser gelöst und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Aus dem kalten Filtrat wurde die Base mit der eben hinreichenden Menge Ammoniak gefällt und unter möglichstem Luft-Abschluß filtriert und getrocknet. Das feuchte 4-Amino-acridin oxydiert sich an der Luft schnell. Mit Methylalkohol gereinigt. Gelbe Nadeln vom Schmp. 125°.

0.1535 g Sbst.: 0.4511 g CO₂, 0.0720 g H₂O. — 0.1432 g Sbst.: 17.85 ccm N (18°, 759 mm).

C₁₃H₁₀N₂. Ber. C 80.37, H 5.20, N 14.44. Gef. C 80.15, H 5.25, N 14.60.

Die Salze mit Mineralsäuren krystallisieren in roten Nadeln, die sich in Wasser leicht lösen. Das dunkelrote Pikrat (Prismen) ist sehr schwerlöslich in Wasser.

Der I.-G. Farbenindustrie A.-G., Werk Leverkusen, sei für freundliche Überlassung von *o*-Chlor-benzaldehyd bestens gedankt.

Aus dem Techn.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule zu Hannover.

247. Otto Zeitschel und Harry Schmidt: Über die beiden raumisomeren Dihydro- α -terpineole; Vorkommen der *trans*-Form im amerikanischen Pine-Öl.

[Aus d. Laborat. d. Firma Anton Deppe Söhne in Hamburg-Billbrook.]

(Eingegangen am 13. Mai 1927.)

Seit etwa 20 Jahren gelangt unter der handelsüblichen Bezeichnung „Pine-Öl“ ein amerikanisches Holz-Terpentinöl¹⁾ auf den Markt, das heute fast ausschließlich als Ausgangsmaterial für die Terpeneol-Fabrikation dient. Das Pine-Öl siedet oberhalb 200° und enthält in der Hauptsache die sauerstoff-haltigen Bestandteile des ursprünglichen Holz-Terpentinöls, unter denen das α -Terpineol mit etwa 50–60% die Hauptrolle spielt.

Bei der betriebsmäßigen Verarbeitung dieses amerikanischen Pine-Öls auf Terpeneol über das Terpinhydrat hinweg werden große Mengen von Abfallprodukten erhalten, die durch fraktionierte Destillation in unterhalb 200° siedende und in oberhalb 200° siedende Anteile zerlegt werden können. Während die ersteren in der Hauptsache aus Terpenen bestehen, enthalten die höher siedenden Fraktionen die sauerstoff-haltigen Körper, von denen in Holz-Terpentinöl schon vor längerer Zeit Campher, Fenchylalkohol, Borneol, Methyl-chavicol und Terpeneol nachgewiesen

¹²⁾ B. 17, 437 [1884].

¹⁾ vergl. Gildemeister und Hoffmann: Die ätherischen Öle, 2. Aufl., II., S. 102. Ber. von Schimmel & Co., April 1910, S. 102.