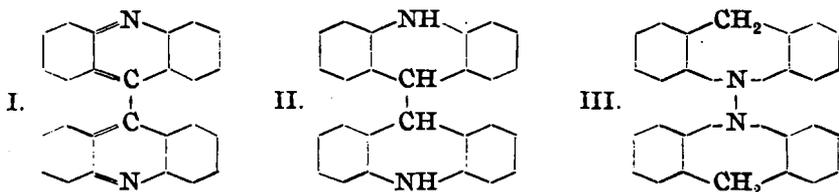


**110. Ernst Bergmann und Otilie Blum-Bergmann:
Zwei isomere *ms*-Tetrahydro-9,9'-biacridyle (Bemerkung zu der
gleichnamigen Arbeit von K. Lehmkstedt¹⁾).**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 3. Februar 1930.)

Vor kurzem hat K. Lehmkstedt¹⁾ berichtet, daß er durch Reduktion von 9,9'-Biacridyl (I) ein Tetrahydro-9,9'-biacridyl (II) vom Schmp. 214⁰ erhalten hat, das er für nicht identisch hält mit dem von Schlenk und Ernst Bergmann²⁾ aus Acridin durch Natrium-Addition und darauf folgende Hydrolyse gewonnenen Tetrahydro-diacridyl. Da Schlenk und Bergmann ihrem Tetrahydro-biacridyl dieselbe Formel (II) zuschreiben



wie Lehmkstedt dem seinigen, die vorliegenden Befunde somit stereochemisches Interesse besitzen, haben wir die in Frage kommenden Objekte einer erneuten Untersuchung unterworfen.

Zunächst wiederholten wir mehrfach die Darstellung und Untersuchung des von Schlenk und Bergmann beschriebenen Tetrahydro-biacridyls und können sie in allen Punkten bestätigen. Die einzige Differenz, die auftrat, bestand darin, daß unsere neuerlichen Produkte statt des früher verzeichneten Schmp. 279⁰ etwas tiefer, nämlich um 265⁰, schmolzen. Das erklärt sich einerseits daraus, daß die Verbindung gleich der von Lehmkstedt bereits bei der Schmelzung sich in Acridin und Dihydro-acridin disproportioniert und dementsprechend der Schmelzpunkt von den Bedingungen abhängt, unter denen die Schmelzung vorgenommen wird. Andererseits halten wir es auch nicht für ausgeschlossen, daß in unserem Falle kleine Mengen dimethylierten oder äthylierten Produktes beigemischt waren, welche wegen ihrer ganz gleichartigen Löslichkeits-Verhältnisse möglicherweise durch alle Reinigungs-Operationen nicht entfernt wurden.

Wir machten nämlich die Beobachtung, daß beim Aufarbeiten der Produkte der Natrium-Addition an das diesmal verwendete Acridin (bezogen von der Gesellschaft für Teerverwertung, Duisburg-Meiderich) neben

¹⁾ B. 62, 1742 [1929].

²⁾ A. 463, 286, 300 [1928].

dem Tetrahydro-biacridyl und Dihydro-acridin in kleinen Mengen noch ein prächtig krystallisiertes Produkt entsteht, welches bei Schlenk und E. Bergmann nicht zugegen war und als Äthyl- oder Dimethyl-dihydro-acridin anzusprechen ist (vergl. den experimentellen Teil).

Die von Schlenk und Bergmann gemachte Annahme, daß in ihrem Tetrahydro-biacridyl die beiden Acridylgruppen durch C—C-Bindung verbunden sind und nicht etwa am Stickstoff entsprechend der Formel III, ist zwar bereits durch experimentelle Befunde der genannten Autoren völlig sichergestellt (Bildung einer *N, N'*-Dicarbonsäure bei der Einwirkung von Kohlendioxyd auf die Natriumverbindung, Bildung einer Dibenzoylverbindung, welche durch Einwirkung alkohol. Kalilauge glatt hydrolysiert wird, Farblosigkeit der Natriumverbindung). Mit der allerdings äußerst geringen Möglichkeit rechnend, daß die zwei Acridylgruppen am Ende an anderen Kohlenstoffatomen als den von Schlenk und Bergmann vermeinten zusammengegangen wären, haben wir versucht, 9,9-Biacridyl der Formel I in das Schlenk-Bergmannsche Tetrahydro-biacridyl zu verwandeln, was sowohl durch Reduktion als auch durch Natrium-Addition und darauffolgende Hydrolyse gelang. Unsere Befunde decken sich also durchaus mit den von Schlenk und Bergmann gemachten Angaben, so daß an der Existenz des hochschmelzenden Tetrahydro-biacridyls kein Zweifel bleiben kann.

Wenig glücklich waren wir bei der Wiederholung der von Lehmstedt angegebenen Versuche. Reduktion von Biacridyl mit Zinkstaub und Eisessig nach der Vorschrift von Lehmstedt ließ uns nämlich das Lehmstedtsche Produkt vom Schmp. 214⁰ nicht gewinnen. Wohl trat ein Produkt auf, welches um 220⁰, also nicht sehr entfernt von dem Lehmstedtschen schmolz. Mikroskopische Beobachtung der Krystalle ließ uns aber bereits ihre Uneinheitlichkeit erkennen, und Behandlung mit Salzsäure ermöglichte die Trennung in Schlenk-Bergmannsches Tetrahydro-biacridyl und unverändertes Biacridyl.

Desgleichen gelang es uns nicht, das Lehmstedtsche Tetrahydro-biacridyl auf dem von Lehmstedt³⁾ angegebenen Weg über 9-Cyan-acridan zu erhalten. Auch ein von Hrn. Lehmstedt uns gütigst zur Verfügung gestelltes Präparat führte uns nicht zum Ziel.

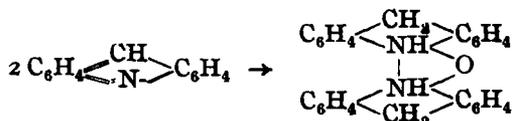
Die von K. Lehmstedt aufgeworfene Frage, welcher Art von Isomerie die Existenz zweier Tetrahydro-9,9'-biacridyle entspricht, kann also erst dann interpretiert werden, wenn Lehmstedts Tetrahydro-biacridyl vom Schmp. 214⁰ als chemisches Individuum bestätigt werden kann, was die bisherigen experimentellen Angaben Hrn. Lehmstedts noch nicht ermöglichen.

In bezug auf den Mechanismus der Natrium-Addition beim Acridin erscheint noch folgende Beobachtung bemerkenswert: Wirkt Natriumpulver in Äther auf Acridin ein, so entsteht zunächst ausschließlich ein farbloses, fast unlösliches Reaktionsprodukt, und erst bei längerer Einwirkung des Metalls tritt tief rotviolette Färbung auf, wobei die farblose Ausscheidung sehr allmählich verschwindet. Die Beobachtung, daß bei der Hydrolyse Tetrahydro-biacridyl und Dihydro-acridin entstehen, erklärt sich nun folgendermaßen: Entsprechend der regelmäßig beobachteten Eigenschaft

³⁾ Lehmstedt u. Wirth, B. 61, 2044 [1928].

doppelt gebundenen Stickstoffs, Natrium leichter aufzunehmen als doppelt gebundener Kohlenstoff, erfolgt die Addition an das Acridin primär ausschließlich am Stickstoff, so daß zunächst nur Dinatrium-tetrahydro-9,9'-biacridyl gebildet wird, eine Verbindung, von welcher man Farblosigkeit voraussetzen muß. Die Bildung des violetten Körpers ist eine sekundäre Reaktion, bestehend in einer Spaltung der genannten Natriumverbindung an den 9,9'-Kohlenstoffatomen unter Aufnahme von Natrium, ein Vorgang, welcher in Parallele steht mit den von Schlenk und Marcus⁴⁾ und den von Ziegler und Thielmann⁵⁾ beobachteten Spaltungen von hocharylierten Athanen mittels Natriums.

In Anbetracht der Eigenschaft des Azomethin-Stickstoffs, nicht nur der Alkali-Addition, sondern auch der Wasserstoff-Addition (Reduktion) leichter zugänglich zu sein, können wir uns übrigens der Deutung Lehmstedts⁶⁾ für den Reaktionsverlauf bei der Reduktion von Acridin mit Natrium-amalgam⁶⁾ nicht anschließen. Abgesehen davon, daß der Zusammentritt zweier Ring-Stickstoffatome im Sinne der Lehmstedtschen Formulierung:



ein Unikum wäre, halten wir den gleichzeitigen Zutritt von Sauerstoff an die Verbindung für geradezu ausgeschlossen.

Beschreibung der Versuche.

Tetrahydro-9,9'-biacridyl.

Als Krystallisationsmittel für Tetrahydro-biacridyl eignet sich, wie wir fanden, weitaus am besten Benzonnitril. Die Verbindung löst sich zwar auch in diesem Lösungsmittel nur in geringen Mengen, krystallisiert aber daraus beim Erkalten sehr schön in feinen Stäbchen. Der Schmelzpunkt der Substanz wurde schwankend zwischen 260⁰ und 265⁰ beobachtet.

4,820 mg Sbst.: 15,325 mg CO₂, 2,46 mg H₂O. — 2,851, 3,057 mg Sbst.: 0,197, 0,208 ccm N (22°, 765 mm).

C₁₈H₁₀N₂. Ber. C 86,7, H 5,6, N 7,7. Gef. C 86,7, H 5,7, N 8,0, 7,9.

Athyl- oder Dimethyl-dihydroacridin.

10 g käufliches⁷⁾ Acridin wurden 3 Monate mit Natriumpulver geschüttelt, sodann in der von Schlenk und Bergmann angegebenen Weise aufgearbeitet.

Es wurde nur eine geringe Menge Tetrahydro-9,9'-biacridyl dabei gewonnen (Schmp. roh 259–260⁰). Das Hauptprodukt war im Äther gelöst und hinterließ als feste Masse, die mit Alkohol angerieben, abgesaugt und mit demselben Lösungsmittel nachgewaschen wurde. Das Produkt, das auffallend unscharf schmolz (95–122⁰), wurde aus Benzin umkrystallisiert.

⁴⁾ Dissertat., Jena 1914; vergl. B. 56, 2453 [1923]. ⁵⁾ B. 56, 1740 [1923].

⁶⁾ Lehmstedt u. Hundertmark, B. 62, 414, 1743 [1929].

⁷⁾ Versuche, Acridin über das charakteristische Pikrat zu reinigen, führten nicht zum Ziel, da ein Zerlegen des Pikrates in größerem Maßstabe infolge seiner enormen Schwerlöslichkeit unmöglich ist; vergl. R. Anschütz, B. 17, 438 [1884].

Dabei wurde ein Gemisch von langen, zu Büscheln vereinigten, glasklaren, prismatischen Stäben und weißen Krystalldrusen erhalten, die auf Grund ihres verschiedenen spezifischen Gewichts voneinander getrennt werden konnten. Die prismatischen Stäbchen wurden noch 2-mal aus Propylalkohol umkrystallisiert und so in Form von Prismen mit aufgesetzten Pyramiden erhalten, die durch Schmelzpunkt und Mischprobe ($170-171^{\circ}$) als Dihydro-acridin erwiesen wurden. Die weißen Krystalldrusen bestanden aus Nadeln; sie waren erheblich leichter löslich als das Dihydro-acridin und wurden zur Reinigung wiederholt aus Petroläther (Sdp. $40-60^{\circ}$) umkrystallisiert. Biegsame, zentimeterlange Nadeln vom Schmp. $112-113^{\circ}$, die sich in konz. Schwefelsäure völlig farblos auflösen; beim Erwärmen tritt gelbe Farbe und grüne Fluoreszenz auf. Eine weitere Menge desselben Körpers wurde in dem zum Waschen des Rohproduktes verwendeten Alkohol aufgefunden.

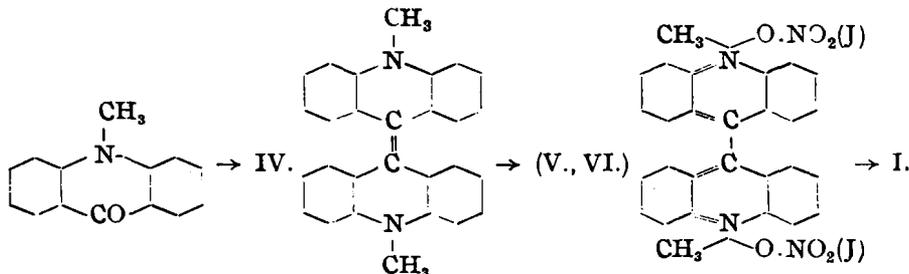
4.589 mg, 0.100 g Sbst.: 14.490 mg, 0.3157 g CO_2 , 3.09 mg, 0.0656 g H_2O . — 3.153 mg Sbst.: 0.188 ccm N (23° , 750 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}$. Ber. C 86.1, H 7.2, N 6.7. Gef. C 86.1, 86.1, H 7.5, 7.3, N 6.8.

Die Zusammensetzung $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}$ entspricht einem Methyl- oder Dimethyldihydroacridin. Daß tatsächlich ein Dihydro-acridin-Derivat vorliegt, geht aus dem Verhalten der Verbindung gegen konz. Schwefelsäure, sowie aus der Beobachtung hervor, daß beim Mischen der Substanz mit Acridin (Schmp. $109-110^{\circ}$, Mischprobe aber $90-95^{\circ}$) eine tiefe Gelbfärbung auftritt. Es bildet sich eine chinhydron-artige Verbindung, wie solche von der einen von uns kürzlich⁸⁾ beschrieben worden sind.

Zur Darstellung von 9,9'-Biacridyl.

Für die Gewinnung von Biacridyl, das wir für die Nacharbeitung der Lehmstedtschen Vorschriften benötigten, empfiehlt Lehmstedt⁹⁾ die Enthlogenierung von 9-Chlor-acridin mit Kupferbronze. Abgesehen von der mühsamen Darstellung des 9-Chlor-acridins stört bei dieser Methode die große Neigung des Chlor-acridins zur Rückbildung von Acridon (durch Hydrolyse). Wir griffen deshalb auf die älteren Angaben von Dunant und Decker¹⁰⁾ zurück und stellten Biacridyl dar durch Reduktion von *N*-Methyl-acridon zu *N,N'*-Dimethyl-biacriden (IV) und Überführung des letzteren in das Bis-Jodmethylat VI des Biacridyls, das durch Erhitzen in Jodmethyl und den gesuchten Körper zerlegt wird:



⁸⁾ B. 62, 881 [1929]; vergl. Lehmstedt u. Hundertmark, B. 62, 414 [1929].

⁹⁾ Lehmstedt u. Hundertmark, B. 62, 1065 [1929].

¹⁰⁾ B. 42, 1176 [1909]; vergl. Lehmstedt u. Hundertmark, l. c.

Die etwas komplizierte Reaktionsfolge bietet bei ihrer Durchführung in keinem Teil wesentliche Schwierigkeiten. Da die Angaben der genannten Autoren nicht detailliert sind, teilen wir Vorschriften mit, die sich in unserer Arbeit bewährt haben.

N-Methyl-acridon¹¹⁾: 100 g Acridin und 150 g Jodmethyl werden 4 Stdn. am Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt, dann wird die rote Masse in eine Dampfschale übergeführt, am Dampfbafe noch kurze Zeit erwärmt und gepulvert. Ausbeute 140 g Acridin-Jodmethylat. Dann werden zu 1 l 20-proz., auf 50° erwärmter Natronlauge, in der 370 g fein gepulvertes Kaliumferricyanid suspendiert sind, 120 g Acridin-Jodmethylat portionsweise zugesetzt, wobei mit neuem Eintragen gewartet wird, bis alles bereits zugesetzte Jodmethylat verschwunden ist. Man läßt über Nacht stehen, löst gegebenenfalls abgeschiedenes Kaliumferrocyanid durch gelindes Erwärmen auf, saugt ab, trocknet die bröckelige, gelbbraune Masse auf Ton und krystallisiert sie 2-mal aus Alkohol um. Schmp. 200–202°, Ausbeute etwa 45 g.

N, N'-Dimethyl-biacriden (IV): 20 g *N*-Methyl-acridon werden in 400 ccm siedendem Eisessig im Laufe einer halben Stde. mit 40 g Zinkstaub versetzt, wobei heftige Reaktion stattfindet, und sodann noch 5 Stdn. gekocht. Nach dem Erkalten wird abgesaugt, einige Zeit mit ammoniakalischer Salmiak-Lösung stehen gelassen und neuerdings abgesaugt. Aus dem noch etwas Zink enthaltenden, zur Weiterverarbeitung jedoch reinen Produkt erhält man ein analysen-reines Präparat durch Krystallisation aus Anisol. Briefumschlag-ähnliche, leuchtend gelbe Krystalle, die erst oberhalb 300° schmelzen.

4.916 mg Sbst.: 15.590 mg CO₂, 2.54 mg H₂O. — 3.117 mg Sbst.: 0.195 ccm N (20°, 754 mm).

C₂₈H₂₂N₂. Ber. C 87.0, H 5.7, N 7.5. Gef. C 86.2, H 5.8, N 7.2.

9,9'-Biacridyl: Das noch zinkhaltige Dimethyl-biacriden, das aus dem vorigen Versuch stammt, wird mit verd. Salpetersäure am Wasserbade erwärmt. Die durch Glaswolle filtrierte Lösung scheidet beim Abkühlen auf 0° 6 g Biacridyl-bis-Methylnitrat (V) ab, die abgesaugt, in 100 ccm warmem Wasser gelöst und mit einer Auflösung von 10 g Jodkalium in 20 ccm Wasser versetzt werden. Nach 12-stdg. Stehen wird das als Krystallbrei ausgeschiedene Bis-Jodmethylat des Biacridyls (VI) abgesaugt, oberflächlich getrocknet und durch 4-stdg. Erhitzen auf 300° in 9,9'-Biacridyl verwandelt. Aus viel Anisol 3.5 g braungelbe Oktaeder, die zur Analyse 2 Stdn. bei 100° (siedendes Wasser) getrocknet wurden. Schmp. oberhalb 300°.

0.1010 g Sbst.: 0.3237 g CO₂, 0.0406 g H₂O.

C₂₆H₁₆N₂. Ber. C 87.6, H 4.5. Gef. C 87.4, H 4.5.

Reduktion von Biacridyl mit Zink und Eisessig.

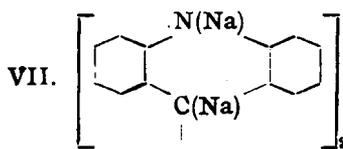
Biacridyl wurde nach der Vorschrift von Lehmstedt¹⁾ mit Zink und Eisessig reduziert und das erhaltene Produkt mit Pyridin ausgekocht. Ein großer Teil blieb dabei ungelöst (unverändertes Biacridyl). Beim Erkalten schied sich ein Niederschlag ab, der unscharf bei 220° schmolz und auch nach dem mikroskopischen Befund aus gelben Oktaedern und farblosen Krystallen bestand. Beim Erwärmen mit konz. Salzsäure blieben nur die

¹¹⁾ vergl. Decker, Journ. prakt. Chem. [2] 45, 193 [1892].

letzteren ungelöst; sie wurden aus Benzonitril in Form von Stäbchen erhalten, die bei 262° schmolzen und durch Mischprobe als das Schlenk-Bergmannsche Tetrahydro-biacridyl identifiziert wurden. Der salzsaure Auszug lieferte beim Ammoniakalisch-machen einen geringen Niederschlag, der nach dem Umkrystallisieren aus Anisol an dem hohen Schmelzpunkt und der charakteristischen Oktaeder-Gestalt als Biacridyl erkannt wurde.

Natrium-Addition an 9,9'-Biacridyl.

1 g Biacridyl wurde in 250 ccm Äther in der üblichen Weise mit Natriumpulver geschüttelt. Infolge der großen Schwerlöslichkeit des Biacridyls setzte die Reaktion erst nach 3 Wochen ein, ging dann aber glatt zu Ende. Die erhaltene blauviolette Lösung des Natrium-Additionsproduktes wurde möglichst vollständig vom überschüssigen Metall unter Stickstoff abdekantiert und mit Alkohol hydrolysiert. Dabei schied sich ein schwach gelblich gefärbter, voluminöser Niederschlag ab, der mit Wasser durchgearbeitet, abgesaugt und auf Ton getrocknet wurde. Aus Benzonitril fast farblose Stäbchen vom Schmp. 265°, die durch Mischprobe als das Schlenk-Bergmannsche Tetrahydro-biacridyl identifiziert wurden. Die Ausbeute betrug 0.8 g, was in Anbetracht der bei unserer Methode unvermeidlichen Verluste einer vollständigen Umsetzung des Biacridyls entspricht.



Die Reaktion verläuft also so, daß das Biacridyl 4 Atome Natrium aufnimmt unter Bildung der Verbindung VII. Seine violette Farbe verdankt der Körper den Natrium-Atomen, die an die 9-ständigen Kohlenstoff-Atome gebunden sind.

111. Paul Pfeiffer und Ernst Lübbe: Über Benzoyl-fluorene.

(Eingegangen am 6. Februar 1930.)

Im Jahre 1906 wurde von A. Werner¹⁾ ein 9-Benzoyl-fluoren (II) vom Schmp. 138° beschrieben, welches er durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Fluoren und Benzoesäure-äthylester erhielt. 1929 erschien dann eine Arbeit von W. Schlenk und E. Bergmann²⁾, nach der aus Benzoylchlorid und Fluoren-lithium ein 9-Benzoyl-fluoren vom Schmp. 180° entsteht. Schlenk und Bergmann halten die beiden Benzoyl-fluorene für stereoisomer und glauben, ein neues Beispiel für die Stereoisomerie polycyclischer aromatischer Verbindungen in den Händen zu haben.

Da der eine von uns mit der Wernerschen Arbeit von Zürich her vertraut war, so interessierte uns dieser eigenartige Isomerie-Fall, und wir beschlossen, ihn näher zu untersuchen.

Der Werner-Körper ließ sich leicht nach den vorliegenden Angaben erhalten. Er krystallisierte aus Methylalkohol, Eisessig oder Benzol-Petrol-

¹⁾ B. 89, 1287 [1906].

²⁾ B. 62, 746 [1929].