

186. Kurt Lehmstedt und Heinrich Hundertmark: Zwei isomere *ms*-Tetrahydro-9.9'-diacridyle (V. Mittel. über Acridin)¹⁾, zugleich Erwiderung auf die gleichnamige Arbeit von E. Bergmann und O. Blum-Bergmann²⁾.

[Aus d. Institut für Organ. Chemie d. Techn. Hochschule Hannover.]

(Eingegangen am 11. April 1930.)

Bei der Herstellung des 9-Cyan-acridans³⁾ und durch Hydrierung des 9.9'-Diacridyls⁴⁾ erhielten wir ein *ms*-Tetrahydro-9.9'-diacridyl vom Schmp. 214⁰, während W. Schlenk und E. Bergmann⁵⁾ für die strukturgleiche Verbindung, welche sie auf metallorganischem Wege gewannen, den Schmp. 279⁰ angeben. Neuerdings halten E. Bergmann und O. Blum-Bergmann⁶⁾ diesen Schmelzpunkt nicht mehr aufrecht und führen einen solchen „schwankend zwischen 260—265⁰“ an.

Vor einiger Zeit hatte uns Frau O. Blum-Bergmann freundlicherweise eine Substanzprobe des Schlenk-Bergmannschen Tetrahydro-diacridyls gesandt, dessen Schmelzpunkt mit 260—261⁰ angegeben war. Diesen Schmelzpunkt konnten wir aber nur dann erreichen, wenn wir die Temperatur des Schmelzbades um 10—12⁰ pro Min. steigerten und das Röhrchen bei 256⁰ eintauchten. Daß bei dieser „Überhitzungs-Methode“ keinerlei Gewähr für einigermaßen gleiche Temperatur von Bad, Thermometer und Substanz besteht, dürfte wohl jedem klar sein. Die Unbrauchbarkeit der Methode wird durch die Abhandlung der Autoren²⁾ bekräftigt: waren sie doch nicht imstande, die niedrigschmelzende Verbindung, die sich bei der Hydrierung des 9.9'-Diacridyls bildet, von der hochschmelzenden zu unterscheiden. Tatsächlich schmilzt unser Tetrahydro-diacridyl vom Schmp. 214⁰, wenn man es nach der „Überhitzungs-Methode“ erwärmt, ungefähr ebenso wie das höher schmelzende Präparat.

Wir suchten auf brieflichem Wege eine Klärung der Schmelzpunkt-Unterschiede herbeizuführen, erhielten aber am 10. Februar d. J. von Hrn. E. Bergmann nur den Bescheid: „die normale Schmelzpunkt-Bestimmung des Organikers führte zum Schmp. 262⁰“.

Da der Schmelzpunkt der beiden Tetrahydro-diacridyle wie bei vielen anderen Acridin-Derivaten in hohem Maße von der Art des Erhitzens abhängt, wählten wir folgende Methode, um gut definierte Punkte und durchsichtige Schmelzen zu bekommen: Niedrigschmelzende Verbindung: Das Schmelzröhrchen wird in das 200⁰ heiße Bad getaucht und die Temperatur um 3⁰ pro Min. gesteigert: Schmp. 214⁰ unter Disproportionierung. — Hochschmelzende Verbindung⁷⁾: Eintauchen bei 230⁰ und Erhitzen wie beim niedrig schmelzenden Isomeren: Schmp. 249⁰ unter Disproportionierung. Die uns zur Verfügung stehende Probe des Schlenk-Bergmannschen Tetrahydro-diacridyls (Aufschrift „Schmp. 260—261“) schmolz unter diesen Bedingungen bei 247⁰. Diese Bestimmungsart liegt sämtlichen Schmelzpunkts-Angaben in dieser Abhandlung zugrunde.

Wir wollen hier nur einige Angaben von E. Bergmann und O. Blum-Bergmann richtigstellen, da wir die anderen Einwände bei der Beschreibung

¹⁾ IV. Mittel.: B. 62, 1065 [1929]; s. a. B. 62, 1742 [1929].

²⁾ B. 63, 757 [1930].

³⁾ K. Lehmstedt u. E. Wirth, B. 61, 2045 [1928].

⁴⁾ B. 62, 1742 [1929].

⁵⁾ A. 463, 300 [1928].

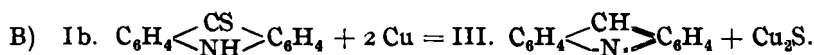
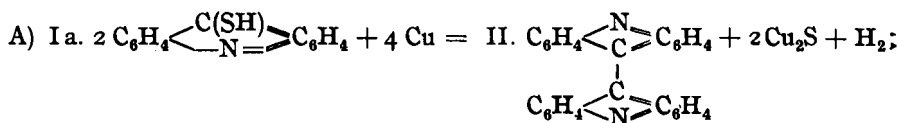
⁶⁾ B. 63, 759 [1930].

⁷⁾ Identisch mit der Verbindung von Schlenk u. Bergmann, s. u.

unserer Versuche besprechen werden. Die beiden Autoren haben beim Nacharbeiten unserer Vorschrift⁴⁾ zur Hydrierung des 9,9'-Diacridyls keine glückliche Hand gehabt. Sie hätten wenigstens unsere Angaben genau durchlesen können; wir haben nämlich das Auskochen des rohen Tetrahydro-diacridyls mit Salzsäure ausdrücklich vorgeschrieben. Bei genauer Innehaltung unserer Arbeitsweise gibt das salzsaure Filtrat mit Ammoniak keine Fällung von unverändertem Diacridyl.

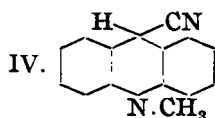
Offenbar ist Hrn. Bergmann und Mitarbeiter die Bereitung des 9-Chlor-acridins⁸⁾ nicht befriedigend gelungen, da sie statt dessen wohl als Hauptprodukt Acridon erhielten. Das Chlor-acridin läßt sich aber ohne Schwierigkeit mit 70—75% d. Th. gewinnen, wenn man, solange Wasser zugegen ist, höhere Temperatur vermeidet und nach dem Auswaschen möglichst schnell bei niedriger Temperatur trocknet. Wenn man das beachtet, führt unser Verfahren zur Herstellung von Diacridyl natürlich viel schneller und besser zum Ziel als das von H. Decker und G. Dunant⁹⁾ mit seinen vielen Nebenreaktionen. Die Kritik der beiden Autoren ist also unangebracht. Sie hätten sich die weitläufige Beschreibung der nach Decker und Dunant und uns⁹⁾ etwas modifizierten Arbeitsweise nebst Analysen-Angaben für längst bekannte Substanzen sparen können.

Da man das 9-Chlor-acridin am bequemsten nach Edinger und Arnold⁸⁾ aus Thio-acridon (I) gewinnt, so versuchten wir, das Zwischenprodukt zu umgehen und das Thio-acridon unmittelbar mit Kupfer in das 9,9'-Diacridyl (II) überzuführen. Das gelang auch in sehr befriedigender Weise. Es spielen sich folgende Umsetzungen ab:



Neben dem Diacridyl (II) wird also noch Acridin (III) erhalten. Die Ausbeute an II — auf Thio-acridon berechnet — beträgt 60%, gegenüber 54% beim früheren Verfahren⁴⁾.

In der Fortführung früherer Versuche zur Herstellung von 9-Cyan-acridan³⁾ wurde auch die Umsetzung von Alkalicyanid mit salzsaurem Acridin untersucht. Die Reaktion von Kaliumcyanid mit quaternären Salzen des Acridins in wäßriger Lösung ist der Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen¹⁰⁾. Nach T. M. Lowry¹¹⁾ entsteht zunächst das quaternäre Cyanid, das durch Wanderung des Cyan-Ions nach 9 unter Ausgleich der Ionen-Ladungen das *N*-Methyl-9-cyan-acridan (IV) liefert.



⁸⁾ C. Graebe, K. Lagodzinski, A. 276, 48 [1893]; A. Edinger, W. Arnold, Journ. prakt. Chem. [2] 64, 471 [1901].

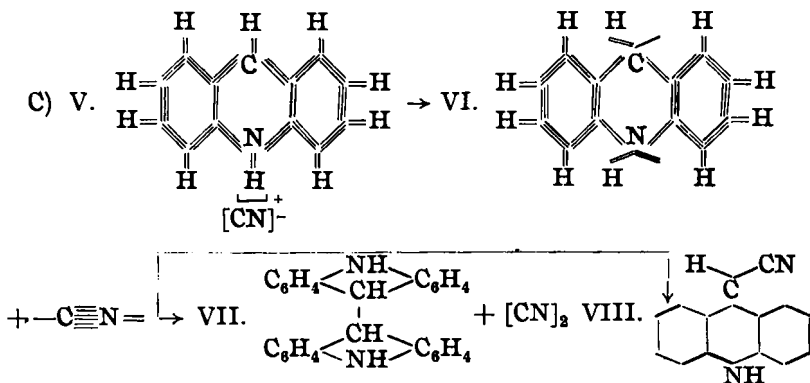
⁹⁾ B. 42, 1176 [1909]; vergl. auch K. Lehmstedt, H. Hundertmark, B. 62, 1065 [1929].

¹⁰⁾ H. Decker, Journ. prakt. Chem. 45, 161 [1892]; A. Hantzsch, M. Kalb, B. 32, 3132 [1899]; A. Kaufmann, A. Albertini, B. 42, 1999 [1909].

¹¹⁾ Philos. Magazine [7] 6, 50 [1928].

Da die *N*-Methyl-acridiniumbase eine sehr starke Base ist, war nicht ohne weiteres anzunehmen, daß das schwach basische Acridin in gleicher Weise reagieren würde. Es trat auch tatsächlich bei der Einwirkung von Kaliumcyanid auf eine wäßrige Lösung von salzsaurem Acridin nur die Bildung von Kaliumchlorid, Acridin und Cyanwasserstoffsäure ein. Wandte man aber ein Lösungsmittel an, welches die Hydrolyse verhindert, wie Alkohol, so gelang die Umsetzung sehr gut. Auch in anderen, nicht hydrolysierenden Lösungsmitteln ließ sich die Reaktion durchführen. Die Geschwindigkeit der Umsetzung hängt in hohem Maße von der Art des Lösungsmittels ab. Wenn man die Bedingungen so abändert, daß man die Blausäure nicht durch doppelte Umsetzung entwickelt, sondern sie als solche anwendet, kann man u. a. Benzol verwenden, das die Reaktion sehr stark verzögert: Während das Acridin in siedender alkohol. Lösung innerhalb $\frac{1}{2}$ Stde. vollständig in 9-Cyan-acridan übergeführt ist, braucht derselbe Prozeß in Benzol eine wesentlich längere Zeit (etwa 6 Stdn.). Bei all diesen Arbeitsweisen bildet sich als Nebenprodukt das *ms*-Tetrahydro-9,9'-diacridyl vom Schmp. 214⁰ (VII), und zwar in weitaus größter Menge bei Verwendung von Benzol.

Eine Umsetzung im Sinne von Lowry ist beim Acridin ebenfalls denkbar, sie erklärt aber nicht, daß neben dem 9-Cyan-acridan immer *ms*-Tetrahydro-9,9'-diacridyl in erheblicher Menge entsteht. Daher scheint uns vielmehr folgender Reaktionsverlauf stattzufinden:



An das Acridin (V) — nach der Oktett-Formulierung geschrieben¹²⁾ — lagert sich die Cyanwasserstoffsäure nach Art eines Ammoniums Salzes an. Da nun beim Acridin das Bestreben besteht, die beiden Seitenkerne benzoid zu vervollständigen, tritt unter Ladungs-Ausgleich der beiden schwachen Ionen eine Bindungs-Verschiebung ein (VI), so daß das 9-C-Atom und das Cyan-C-Atom nur je 7 Elektronen in der Außenschale haben (freie Radikale). Die beiden freien Reste stabilisieren sich durch Vereinigung mit einem gleichen oder einem verschiedenen Radikal. So entstehen einerseits das Tetrahydro-diacridyl (VII) und Dicyan, andererseits das 9-Cyan-acridan (VIII). Die geringe Reaktions-Geschwindigkeit in Benzol (s. o.) erklärt sich wohl durch die Zurückdrängung der Ionen-Spaltung in diesem Lösungsmittel.

¹²⁾ Diese Formel entspricht mit ihren 14 Dreier-Elektronen-Bindungen der Formel von K. v. Auwers u. R. Kraul, B. 58, 543 [1925], mit ihren 7 Doppelbindungen.

Die früher beschriebene³⁾ Bildung der Verbindung VIII aus acridan-9-sulfonsaurem Natrium und Kaliumcyanid ist sicher nicht durch einfachen Austausch der Sulfogruppe gegen die Cyangruppe zu erklären, sondern so zu deuten, daß zunächst neutrales Sulfit und Acridin gebildet werden. Die freigewordene Blausäure wirkt dann auf das Acridin im Sinne des Schemas C ein. Die früher geäußerte³⁾ Vermutung, daß das Tetrahydro-diacridyl aus zwei Molen Cyan-acridan neben Dicyan entstünde, erklärt nicht die Bildung so großer Mengen der Tetrahydroverbindung, wie sie z. B. bei der Einwirkung von Cyanwasserstoffsäure auf Acridin in Benzol eintritt. Beim Erwärmen von 9-Cyan-acridan in organischen Lösungsmitteln bilden sich nämlich nur kleine Mengen Tetrahydro-diacridyl (Schmp. 214⁰).

E. Bergmann und O. Blum-Bergmann²⁾ wollen nach unserer Arbeitsweise³⁾ kein Tetrahydro-diacridyl erhalten haben. Das ist unverständlich, da aus technischen Gründen viele Versuche angestellt wurden, um bei der Herstellung des 9-Cyan-acridans die Bildung der Tetrahydroverbindung zu unterdrücken. In den günstigsten Fällen gingen immer noch 7% des Acridins in das Diacridyl-Derivat über. Daher würden wir den beiden Autoren für die Übermittlung ihrer Arbeitsweise dankbar sein.

Da die Cyangruppe im 9-Cyan-acridan recht locker gebunden ist, kamen wir auf den Gedanken, durch Einwirkung von Natrium zwei Dihydro-acridin-Ringe nach Art der Fittigschen Reaktion zum Tetrahydro-diacridyl VII zusammenzuschließen. Das gelang nicht in befriedigender Weise. Dagegen hatten wir vollen Erfolg, als wir das Cyan-acridan in alkohol. Lösung mit Natrium-amalgam behandelten. Es entstand in guter Ausbeute das Tetrahydro-diacridyl, das aber überraschenderweise nicht bei 214⁰, sondern bei 249⁰ schmolz.

Es hatte hiernach fast den Anschein, als ob es drei verschiedene *ms*-Tetrahydro-9.9'-diacridyle gäbe, nämlich das von Schlenk und Bergmann⁵⁾ hergestellte vom Schmp. 279⁰ und unsere beiden. Es stellte sich aber heraus, daß unsere hochschmelzende Verbindung mit dem Schlenk-Bergmannschen Produkt identisch war: Das uns zur Verfügung stehende Präparat von O. Blum-Bergmann schmolz — nach unserer Vorschrift erhitzt — bei 247⁰, also 2⁰ tiefer als unsere Substanz, was vielleicht auf Beimengung geringer Mengen einer homologen Verbindung schließen läßt¹³⁾. Beide Tetrahydro-diacridyle (247⁰ und 249⁰) geben mit Schwefelsäure dieselbe Spaltbase (s. u.) und schmelzen unter Zerfall in Acridin und Acridan. Dieser Zerfall wird bei beiden Substanzen durch Anwesenheit geringer Mengen Alkali verhindert, während die Verbindung vom Schmp. 214⁰ diese Erscheinung nicht zeigt. Demnach ist wohl an der Identität der beiden Substanzen nicht zu zweifeln, zumal auch die Kristallformen und die Röntgen-Diagramme übereinstimmen.

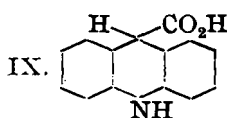
Um nun festzustellen, ob unser hochschmelzendes Tetrahydro-diacridyl Homologe enthielt, da die reine Verbindung nach Schlenk und Bergmann⁵⁾ bei 279⁰ schmelzen soll, reinigten wir unser Acridin, das uns die Chemische Fabrik Dr. H. Nördlinger in Flörsheim a. M. gütigst zur Verfügung gestellt hatte, durch Überführung in das reine *ms*-Dihydro-acridin und Rückoxydation desselben nach H. Jensen und M. Friedrich¹⁴⁾ zu Acridin.

¹³⁾ E. Bergmann, O. Blum-Bergmann, B. 63, 757 [1930].

¹⁴⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 49, 1050 [1927].

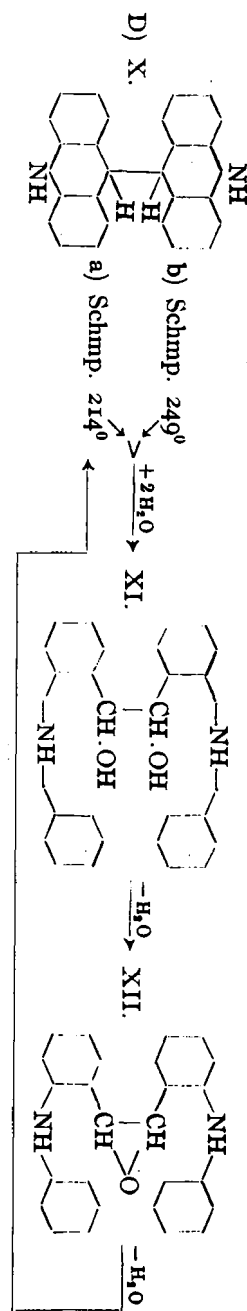
Daß diese Reinigungs-Methode die richtige war, geht aus den neuen Angaben von E. Bergmann und Mitarbeiter hervor, denn die homologen Acridane lösen sich viel leichter als das Acridan selbst, müssen also in die Mutterlauge desselben gehen. Es zeigte sich nun, daß das aus dem so gereinigten Acridin hergestellte hochschmelzende Tetrahydro-diacrididyl ebenfalls bei 249° schmolz; ein Zeichen, daß unser Roh-acridin überhaupt keine Homologen enthielt¹⁵⁾. Hiermit ist bewiesen, daß ein *ms*-Tetrahydro-9,9'-diacrididyl vom Schmp. 279° nicht existiert.

Bei der Behandlung des Cyan-acridans mit Natrium-amalgam erhielten wir als Nebenprodukt infolge der verseifenden Wirkung des alkalischen Mediums die *ms*-Dihydro-acridin-9-carbonsäure (IX). W. Schlenk und E. Bergmann¹⁶⁾ haben eine Säure derselben Strukturformel, aber vom Schmp. 229° ,



beschrieben. Sie erhielten sie auf metallorganischem Wege. Hier zeigt sich eine ähnliche Schmelzpunkts-Differenz wie bei den beiden Tetrahydro-diacrididylen. Es soll deshalb untersucht werden, ob hier analoge Isomerie-Erscheinungen vorliegen.

Es war nun erwünscht, Isomeren einwandfreien Struktur-Beweis für die beiden Isomeren zu erbringen, der es ermöglichte, auch die Konstitution des aus dem Graebeschen¹⁷⁾ „unlöslichen Hydro-acridin“ dargestellten Tetrahydro-diacrididyls¹⁸⁾ zu ermitteln. Dies gelang durch eine Ringspaltungs-Reaktion mittels Schwefelsäure. Daß die Spaltung zwischen dem 9-C-Atom jeden Acridin-Ringes und einem benachbarten Kohlenstoffatom (II bzw. 13) vor sich ginge, schien deshalb wahrscheinlich, weil die 9-C-Atome mit je 2-Phenylkernen und je einem *ms*-Dihydro-acrididyl-Ring belastet sind. Diese Vermutung erwies sich auch als richtig. Aus den beiden Tetrahydro-diacrididylen (X) entstand ein und dieselbe Substanz (XI) $C_{26}H_{24}O_2N_2$, welche keinerlei Eigenschaften eines Acridin-Derivates mehr hat. Im Gegensatz zum nicht-basischen Ausgangsmaterial X ist die neue Verbindung eine zweisäurige Base. Sie gibt leicht 1 Mol. Wasser ab und geht in das Äthylenoxyd XII über. Die Base (XI bzw. XII) schmilzt bei 165° , läßt aber immer ein Skelett von Kristallen zurück, welche aus Tetrahydro-diacrididyl vom



¹⁵⁾ Auch bei anderen Arbeiten wurden keine Anzeichen für Verunreinigungen des Flörshheimer Acridins gefunden. ¹⁶⁾ A. 463, 303 [1928].

¹⁷⁾ C. Graebe, H. Caro, A. 158, 278 [1871].

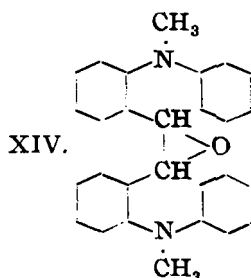
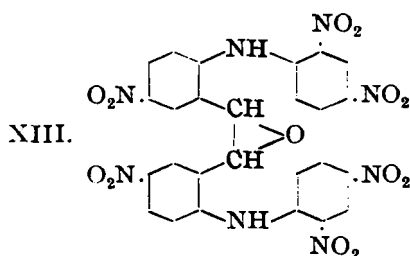
¹⁸⁾ K. Lehmstedt, H. Hundertmark, B. 62, 418 [1929].

Schmp. 214⁰ bestehen. Beim Erhitzen verliert also die Base XII ein zweites Molekül Wasser und schließt die beiden mittleren Ringe des Tetrahydro-diacridyls wieder. Der Ringschluß läßt sich schon durch längeres Erwärmen auf 105⁰ oder auch durch Kochen in Eisessig herbeiführen. Es ist zu betonen, daß so stets nur das niedrigschmelzende Isomere entsteht.

Die Spaltbase geht beim Erhitzen mit Schwefel in Thio-acridon C₁₃H₉NS (I) über, da das als Zwischenprodukt gebildete Tetrahydro-diacridyl in 2 Mol. Acridin und Schwefelwasserstoff zerlegt wird. Das Acridin wird dann durch den überschüssigen Schwefel weiter in Thio-acridon umgewandelt¹⁹⁾.

Es gelang nicht, eine Nitrosoverbindung von XI herzustellen. Eben- sowenig ließen sich die beiden Alkoholgruppen zu einem Diketon oxydieren. Der wenig glatte Verlauf der Oxydation ist nicht zu verwundern, wenn man sich vergegenwärtigt, in wie komplizierter Weise schon das Diphenylamin mit Oxydationsmitteln reagiert²⁰⁾.

Die Einwirkung von Salpetersäure führte neben Oxydationsprodukten, welche nicht einheitlich waren, zu einem Hexanitro-Derivat, dem die Formel XIII zuzuschreiben sein dürfte.



Die Methylierung ließ sich nach dem etwas abgeänderten Verfahren von E. Fischer und A. Windaus²¹⁾ mittels Methyljodids und Magnesiumoxyds durchführen. Es wurde die tertiäre Base XIV erhalten.

Es drängt sich nun die Frage auf, worauf die Isomerie der beiden Tetrahydro-diacridyle beruht? Aus der Bildungsweise und der Aufspaltung beider Verbindungen zu derselben Base XI ergibt sich zweifellos für beide die gleiche Strukturformel X. Das Gemisch beider Substanzen gibt, wie auch E. Bergmann und O. Blum-Bergmann²²⁾ angeben, keine deutliche Depression. Es tritt nach unserer Erhitzungs-Methode teilweises Schmelzen bei 214⁰ ein, wobei die zweite Verbindung (Schmp. 249⁰) zunächst ungeschmolzen bleibt und erst bei höherer Temperatur — über 240⁰ — der längeren Erhitzungs-Dauer entsprechend schmilzt. Wir vermuteten, daß das Ausbleiben der Schmelzpunkts-Erniedrigung darauf zurückzuführen sei, daß die Schmelze, welche aus den Zerfallsprodukten von Xa, Acridin und Dihydro-acridin, besteht, sich gegenüber dem höherschmelzenden Isomeren wie eine indifferente, nicht lösende Flüssigkeit verhalte, daß aber bei molekularer Verteilung in Mischkrystallen eine Depression eintreten werde. Diese Ansicht fanden wir bestätigt, als wir beide isomorphe (s. u.) Isomere zugleich in

¹⁹⁾ A. Edinger, W. Arnold, Journ. prakt. Chem. [2] **64**, 187, 471 [1901].

²⁰⁾ Beilstein, IV. Aufl. ²¹⁾ B. **33**, 1968 [1900]. ²²⁾ B. **63**, 762 [1930].

Benzonitril lösten und auskristallisieren ließen. Die Mischkristalle 1 : 1 schmolzen dann bei 215° (bei 200° eingetaucht), die aus 2 Tln. Xa und 1 Tl. Xb bei 195° (bei 180° eingetaucht, Temperatur um 3° pro Min. gesteigert). Hiernach liegen sicher zwei verschiedene Verbindungen vor.

Wir lassen die krystallographische Untersuchung folgen, welche Hr. Dr. W. Faber dankenswerterweise ausführte:

„Es wurden drei Präparate untersucht: 1) vom Schmp. 249°, 2) vom Schmp. 214°, 3) Mischkristalle beider (1 : 1) vom Schmp. 215°. Alle drei Substanzen haben dieselbe Kristallform (sehr kleine Stäbchen bis Nadeln, etwa von den Größenverhältnissen $0.003 \times 0.003 \times 0.05$ mm). Die Kristalle des Präparates 1) sind im Durchschnitt etwas größer als die des Präparates 2). Dies wird aber eine Folge der Kristallisations-Bedingungen sein. Die drei Proben sind nicht nur der äußeren Form nach gleich, sondern auch in ihren optischen Verhältnissen.

„Die Untersuchung ergab: Die Kristalle gehören dem rhombischen System an; der Längsrichtung der Stäbchen kommt der Brechungsindex n_{β} zu; Brechung und Doppelbrechung sind ziemlich hoch. Durch Einbettungsmethode wurde ermittelt (weißes Licht): n_{α} : zwischen 1.67 und 1.68. n_{β} : 1.714. n_{γ} : sicher ziemlich viel höher als 1.80, etwa 2.0.

„Zu dem vorliegenden Problem ist auf Grund dieser Feststellungen vom krystallographischen Standpunkt aus zu sagen: Die drei Substanzen sind in bezug auf krystallographisches System und Optik sehr wahrscheinlich identisch. Daraus folgt mit großer Wahrscheinlichkeit, daß sie auch strukturell identisch sind, und daß wir es nicht mit Polymorphie zu tun haben.“

Da auch Polymerie wegen der sehr nahe aneinanderliegenden Löslichkeiten der beiden Tetrahydro-diacridyle kaum als Erklärung für die Unterschiede derselben in Frage kommt, so glaubten wir, die Möglichkeit einer Schlenk-Bergmannschen Isomerie immerhin in Betracht ziehen zu müssen. In diesem Falle würden die Ringebenen der einzelnen Kerne räumlich zueinander angeordnet sein und dadurch die Verschiedenheit der beiden Isomeren verursachen. Zur Klärung dieser Angelegenheit zogen wir Röntgen-Diagramme heran, für deren Anfertigung wir Hrn. Dr. K. Meisel zu Dank verpflichtet sind. Er berichtet über die Untersuchung der Tetrahydro-diacridyle vom Schmp. 214°, 249° und 247°²³⁾:

„Zur Prüfung, ob die Schmelzpunkt-Verschiedenheiten der 3 Präparate durch verschiedene Anordnung im Kristallbau verursacht würden, wurden Röntgen-Aufnahmen herangezogen. Es wurde von jedem Präparat eine Debye-Aufnahme mit CuK -Strahlung gemacht. Die erhaltenen Filme sind in allen 3 Fällen völlig gleich.

„Damit erscheint es unmöglich, wesentlich verschiedene Anordnungen für die Kohlenstoff- und Stickstoffatome anzunehmen. Wenn eine Stereoisomerie vorliegt, so kann sie voraussichtlich nur in verschiedener Lagerung von Wasserstoffatomen bestehen. In diesem Fall würden bei dem zu vernachlässigenden Streuvermögen der Wasserstoffatome für Röntgen-Strahlen gleiche Bilder zu erwarten sein.“

Hiernach kommt also eine Stereoisomerie im Sinne von Schlenk und Bergmann kaum in Frage.

Dichte-Messungen, die wir nach dem Verfahren von W Biltz und E. Birk²⁴⁾ vornahmen, ergaben für die Tetrahydroverbindung vom Schmp. 214° $d = 1.41$ und die vom Schmp. 249° $d = 1.37$.

²³⁾ Das letzte Präparat wurde von Frau O. Blum-Bergmann auf metallorganischem Wege hergestellt.

²⁴⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 134, 130 [1924].

Da die Versuchs-Ergebnisse auf eine verschiedene räumliche Anordnung von Wasserstoffatomen hinweisen, könnte man die Ursache der Isomerie in dem räumlichen Bau der Stickstoffatome suchen. Da aber die neueren Arbeiten von J. Meisenheimer²⁵⁾, L. Orthner²⁶⁾ und E. Wedekind²⁷⁾ eine solche Annahme als recht gewagt erscheinen lassen, soll erst das Ergebnis weiterer Versuche abgewartet werden, ehe eine bestimmte Ansicht geäußert wird.

W. Schlenk und E. Bergmann⁵⁾ haben ihr Tetrahydro-9.9'-diacridyl für identisch mit dem Graebeschen „unlöslichen Hydro-acridin“ gehalten. Wir haben nun oben gezeigt, daß das Bergmannsche Diacridyl-Derivat sich mit Schwefelsäure zur Base XI aufspalten läßt. Das „unlösliche Hydro-acridin“ gibt aber keine Spaltbase, sondern nur Acridin, und schmilzt auch anders als die Schlenk-Bergmannsche Verbindung²⁸⁾. Wir haben durch Verbrennung verschiedener Präparate die Formel $C_{26}H_{22}ON_2$ für die Graebesche Substanz festgestellt.

Wenn man das „unlösliche Hydro-acridin“ aus Pyridin oder Benzotrinitril umkrystallisiert, so erhält man das *ms*-Tetrahydro-9.9'-diacridyl, $C_{26}H_{20}N_2$, vom Schmp. 214^0 (s. Versuchs-Teil), dessen Konstitution wir durch die Überführung in die Base XI festlegen konnten. Die beiden Acridin-Ringe sind in dieser Verbindung also nicht, wie wir früher vermuteten, an den Stickstoffatomen verknüpft, sondern an den 9.9'-Kohlenstoffatomen.

Beschreibung der Versuche.

9.9'-Diacridyl: Ein inniges Gemisch von 21 g Thio-acridon (1 Dezimol) mit der gleichen Gewichtsmenge Naturkupfer C wird, nachdem die Luft in der Apparatur durch Kohlensäure verdrängt worden ist, in einem Metallbade 2 Stdn. lang auf 280^0 erhitzt. Die schwarze Schmelze wird dann unter Luft-Abschluß abgekühlt, möglichst fein zerrieben und mit 2-n. Salzsäure heiß ausgezogen. Aus dem heißen Filtrat scheiden sich beim Erkalten die salzsauren Salze des Diacridyls und des Acridins aus (Gleichung A und B). Das Filtrat hiervon wird unter Zusatz von Salzsäure wieder zum Ausziehen der Schmelze benutzt, bis sich nichts mehr löst. Dann werden die Salze im letzten Filtrat — nötigenfalls unter Zusatz verd. Salzsäure — heiß gelöst und bei etwa 70^0 mit Ammoniak gefällt. Das so erhaltene Basengemisch wird nun zur Entfernung des Acridins mit Natrium-bisulfit-Lösung²⁹⁾ gekocht und heiß filtriert. Das Filtrat gibt, mit Ammoniak gefällt, 4,5 g Acridin vom Schmp. 109^0 , entspr. 25.3% d. Th.

Das ungelöst gebliebene Diacridyl wiegt 10.5 g, entspr. 59% d. Th., und erweist sich in allen Eigenschaften als übereinstimmend mit dem nach anderen Methoden⁹⁾ hergestellten Präparaten. Insbesondere gibt es das charakteristische rote Jodid³⁰⁾ und das *ms*-Tetrahydro-9.9'-diacridyl vom Schmp. 214^0 ⁴⁾. Zur Analyse wurde die Substanz über das salzsaure Salz gereinigt.

0.1445 g Sbst.: 0.4654 g CO_2 , 0.0605 g H_2O .

$C_{26}H_{16}N_2$ (356.2). Ber. C 87.57, H 4.52. Gef. C 87.84, H 4.68.

²⁵⁾ A. 462, 301 [1929]. ²⁶⁾ A. 456, 225 [1927]. ²⁷⁾ A. 471, 73 [1929].

²⁸⁾ Nach unserer Vorschrift für Xb erhitzt, verkohlt es; vergl. B. 62, 417 [1929].

²⁹⁾ K. Lehmstedt, E. Wirth, B. 61, 2044 [1928].

³⁰⁾ H. Decker, G. Dunant, B. 42, 1176 [1909].

Entsprechend der Gleichung A müßte die Menge des Wasserstoffs der Menge des gewonnenen Diacridyls entsprechen. Sie ist aber immer viel geringer und beträgt nur etwa 20% der berechneten Menge und weniger. Da beim Extrahieren der Schmelze kein Wasserstoff entweicht, ist anzunehmen, daß er in den restlichen 25% der organischen Substanzen enthalten ist, welche aus dem Schwefelkupfer nicht extrahiert werden können. Diese organischen Verbindungen sind offenbar bei der hohen Versuchs-Temperatur in teerartige Massen übergegangen.

Salzsaures 9.9'-Diacridyl: 3.6 g Base werden in 120 ccm heißer 2-n. Salzsäure gelöst. Beim Erkalten fällt das Salz in glänzenden, gelben Blättchen aus.

0.2100 g Sbst.: 0.1398 g AgCl.

$C_{26}H_{16}N_2$, 2HCl. Ber. Cl 16.53. Gef. Cl 16.47.

9.9'-Diacridyl-Pikrat: 0.9 g Diacridyl werden in 30 ccm heißem Nitro-benzol gelöst und mit einer Lösung von 1.3 g Pikrinsäure in 10 ccm Nitro-benzol vermischt. Nach längerem Stehen wird abfiltriert und mit Äther gewaschen: Derbe, gelbe Krystalle, die beim Erhitzen verkohlen und in organischen Flüssigkeiten, sowie in Wasser unlöslich sind.

0.1178 g Sbst.: 0.2433 g CO_2 , 0.0305 g H_2O .

$C_{26}H_{16}N_2$, 2 $C_6H_3O_3N_3$. Ber. C 56.00, H 2.72. Gef. C 56.33, H 2.90.

9.10-Dihydro-9-cyan-acridin: Zu einer Lösung von 23.4 g salzsaurem Acridin, $C_{13}H_9N$, HCl, H_2O , in 100 ccm Alkohol läßt man bei 20–30° eine konz. wäßrige Lösung von 10 g Kaliumcyanid einfließen und erhitzt dann unter öfterem Schütteln auf dem Wasserbade. Nach 20 bis 30 Min. langem Kochen filtriert man die heiße Flüssigkeit vom gebildeten Kochsalz und Tetrahydro-diacridyl (Schmp. 214°) ab. Der Rückstand liefert beim Zerlegen mit Wasser 1.3–1.8 g Tetrahydroverbindung. Das Filtrat, welches das 9-Cyan-acridin enthält, kann gleich auf das hochschmelzende Tetrahydro-diacridyl weiter verarbeitet werden (s. u.). Will man das 9-Cyan-acridin herstellen, so befeuchtet man die Krystalle der Dihydroverbindung mit 5-proz. Natronlauge; breitet sie einen Tag lang an der Luft aus und krystallisiert sie nach Waschen mit Wasser und Trocknen aus Alkohol oder Benzol um. Ausbeute 85% d. Th. Das Ende der Dehydrierung läßt sich dadurch feststellen, daß man eine Probe in Alkohol löst und nach dem Abkühlen etwas konz. Salzsäure zugibt. Tritt Grünfärbung ein, so wird noch merichinoides Salz³¹⁾ gebildet. Die Dehydrierung ist in diesem Falle also noch nicht beendet³²⁾.

Anstatt die Blausäure durch doppelte Umsetzung zu entwickeln, kann man auch folgendermaßen verfahren: 44.75 g Acridin ($\frac{1}{4}$ Mol.), in 200 ccm Alkohol gelöst, werden mit 20 ccm 40-proz. alkohol. Blausäure-Lösung 20 Min. unter Rückfluß gelinde gekocht und heiß vom abgeschiedenen Tetrahydro-diacridyl (Schmp. 214°), etwa 3.3 g, abfiltriert. Aus dem Filtrat scheiden sich 29.5 g flache, bräunliche Nadeln aus, die bei 144° schmelzen und aus Dihydro-cyan-acridin bestehen. Durch Einengen der Mutterlauge werden noch 14.5 g Cyan-acridin gewonnen, die etwas Cyan-acridin enthalten. Gesamtausbeute an Cyanid 86% d. Th.

ms-Tetrahydro-9.9'-diacridyl vom Schmp. 249° und 9.10-Dihydro-acridin-9-carbonsäure: Das alkohol. Filtrat, welches das Cyan-

³¹⁾ K. Lehmstedt, H. Hundertmark, B. **62**, 414, 417 [1929].

³²⁾ vergl. auch die ältere Vorschrift B. **61**, 2046, 2048 [1928].

acridan enthält (s. die beiden voranstehenden Versuche), wird mit Natrium-amalgam³³⁾ behandelt, das innerhalb 3 Stdn. eingetragen wird. Der Rückflußkühler ist mit einem U-Rohr verschlossen, das mit etwas Wasser beschickt ist. Lange Zeit wird der Wasserstoff verbraucht, erst nach 6 Stdn. entweicht er lebhafter durch das U-Rohr, wodurch das Ende der Reaktion angezeigt wird. Da die heiße alkalische Lösung schlecht filtrierbar ist, läßt man erkalten und saugt dann den Rückstand A ab, der mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen mit Alkohol erschöpfend ausgekocht wird. Die zurückbleibenden Prismen erweisen sich als Tetrahydro-acridyl (6.5—7 g) vom Schmp. 249⁰. Die Substanz ist in den üblichen Lösungsmitteln, auch in Säuren, unlöslich. Sie löst sich nur wenig in siedendem Dekalin, Pyridin und Benzonitril. Über das Umkrystallisieren aus Benzonitril³⁴⁾ gilt das bei der niedrigschmelzenden Verbindung Gesagte. Der Schmelzpunkt ändert sich durch das Umkrystallisieren nicht.

Die aus Pyridin umgelöste Substanz wurde analysiert:

4.837 mg Sbst.: 15.140 mg CO₂, 2.53 mg H₂O (0.042 mg Rückstand).

C₂₆H₂₀N₂ (360.2). Ber. C 86.62, H 5.60. Gef. C 86.10, H 5.90.

Die alkohol. Mutterlauge von A wird eingengt. So gewinnt man noch etwa 6 g *ms*-Dihydro-acridin und durch weiteres Abdampfen und Verdünnen mit Wasser noch eine weitere kleine Menge. Das wäßrige Filtrat gibt mit verd. Salzsäure einen Niederschlag, 2.5—3 g, der aus etwa 80 ccm 35-proz. Alkohol umkrystallisiert wird. Gelbliche Nadeln vom Schmp. 208⁰ unter Decarboxylierung (bei 170⁰ eingetaucht). Bei der Bestimmung im geschlossenen Rohr ändert sich der Schmelzpunkt nicht¹⁶⁾. Die Substanz löst sich leicht in Alkohol, Aceton und Eisessig.

0.1317 g Sbst.: 0.3601 g CO₂, 0.0620 g H₂O.

C₁₄H₁₁O₂N (225.1). Ber. C 74.63, H 4.93. Gef. C 74.57, H 5.27.

Nach Formel und Bildungsweise liegt die *ms*-Dihydro-acridin-9-carbonsäure (IX) vor. Eine Probe wurde durch Eintauchen in ein 220⁰ heißes Bad decarboxyliert. Der Rückstand wurde aus Alkohol umkrystallisiert und erwies sich durch seinen Schmp. 170⁰ als *ms*-Dihydro-acridin (Mischprobe unverändert). Das in Wasser leicht lösliche Natriumsalz krystallisiert in farblosen Nadeln.

Einwirkung von Blausäure auf Acridin in Benzol: 53.7 g (3 Dezimole) Acridin werden in 270 ccm Benzol gelöst und 30 ccm 40-proz. benzolische Blausäure zugegeben. Dann wird ganz gelinde auf dem Wasserbade erhitzt, so daß der Rückflußkühler eben tropft. Der Kühler ist durch ein mit etwas Schwefelsäure beschicktes U-Rohr verschlossen. Nach 2 Stdn. werden noch 20 ccm Blausäure-Lösung und nach weiteren 3 Stdn. nochmals 15 ccm zugegeben. Nachdem das Gemisch dann noch 2 Stdn. in schwachem Sieden erhalten worden ist, wird von den ausgeschiedenen farblosen Prismen heiß abfiltriert und mit heißem Benzol nachgewaschen. Die Krystalle werden mit Alkohol ausgekocht. Ausbeute 18—20 g *ms*-Tetrahydro-9,9'-diacridyl vom Schmp. 214⁰. Da das Acridin jetzt billig zu haben ist, ist diese Darstellungs-Methode den anderen vorzuziehen. Die Substanz läßt sich aus

³³⁾ Auf 1 Dezimol Acridin 70 g 5-proz. Amalgam.

³⁴⁾ Zuerst von E. Bergmann und O. Blum-Bergmann, B. 63, 759 [1930], vorgeschlagen.

Pyridin oder Benzonnitril (etwa 1:100) umkrystallisieren. Da sie in Lösung leicht in Acridin und Acridan zerfällt, löst man sie in dem vorher zum Sieden erhitzten Lösungsmittel, saugt schnell vom Ungelösten ab und läßt schnell erkalten.

Aus dem Benzol-Filtrat scheiden sich beim Abkühlen Nadeln des 9-Cyan-acridans aus. Man filtriert sie ab und engt die Lösung bis auf etwa 60 ccm ein. Die dann noch erhaltenen Krystalle des 9-Cyan-acridans vereinigt man mit der ersten Portion und löst sie in 250 ccm Alkohol. Die weitere Behandlung erfolgt wie beim vorigen Versuch unter Verwendung von 130 g 5-proz. Natrium-amalgam. Man erhält 13–15 g Tetrahydro-diacridyl vom Schmp. 249°. Daneben lassen sich natürlich Acridan und *ms*-Dihydro-acridin-9-carbonsäure (s. o.) isolieren.

Bei der Bestimmung des Schmelzpunktes des Tetrahydro-diacridyls (249°) machten wir die Beobachtung, daß die aus Pyridin umkrystallisierte Substanz keine Disproportionierung zeigte, während die aus Benzonnitril abgeschiedenen Krystalle unter Zerfall in Acridin und Acridan schmolzen. Da die durch Pyridin gereinigte Substanz beim Verbrennen Asche hinterließ, die aus Benzonnitril erhaltene dagegen nicht, glaubten wir, daß dies Verhalten vielleicht auf die Anwesenheit von Spuren von Alkali zurückzuführen sei.

Um diese Vermutung nachzuprüfen, übergossen wir in einem Schälchen 0.2 g feingepulverte, aus Benzonnitril umkrystallisierte Substanz mit 0.5 ccm methylalkoholischer Natronlauge (0.2 g in 100 ccm) und dunsteten zur Trockne ein. Die so vorbereitete Substanz schmolz dann bei 249°, zerfiel aber nicht in Acridin und Acridan, sondern schmolz beim nochmaligen Erhitzen in der vorgeschriebenen Weise unverändert. Falls das Schmelzen unter Disproportionierung erfolgt, tritt beim nochmaligen Erhitzen das Schmelzen bei 118–123° ein³⁵⁾, auch ist dann die Chinhydrone-Probe³¹⁾ positiv.

Das durch Frau O. Blum-Bergmann hergestellte Tetrahydro-diacridyl vom Schmp. 247° zeigt gegenüber Alkali genau dasselbe Verhalten.

Aufspaltung der *ms*-Tetrahydro-9,9'-diacridyle: 10 g Tetrahydro-diacridyl (Schmp. 214°) werden mit einem Gemisch von 22.5 ccm konz. Schwefelsäure mit 7.5 ccm Wasser übergossen und unter öfterem Umrühren $\frac{1}{2}$ Stde. im siedenden Wasserbade erhitzt. Es tritt größtenteils Lösung ein, und es macht sich der Geruch nach Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff bemerkbar. Man verdünnt dann das abgekühlte Gemisch mit 60 ccm Wasser und läßt erkalten. Nach einigem Stehen saugt man den bräunlichen Rückstand ab und deckt ihn mit wenig Wasser und Alkohol. Das Filtrat gibt mit Ammoniak nur eine harzige Fällung und wird nicht weiter verarbeitet. Der Rückstand wird mit 150 ccm Wasser ausgekocht und heiß filtriert. Das ungelöst gebliebene ist unangegriffenes Tetrahydro-diacridyl (etwa 1.1 g).

Das Filtrat wird mit Ammoniak gefällt und nach längerem Stehen filtriert. Der Niederschlag enthält Acridin und wird zur Entfernung desselben mit Natrium-bisulfit-Lösung gekocht. Der Rückstand (4–4.5 g) ist dann frei von Acridin, das sich aus dem Filtrat durch Ammoniak ausfällen läßt (etwa 1.3 g). Das Rohprodukt wird aus Alkohol umkrystallisiert. Die erhaltenen Krystalle sind farblos und stark lichtbrechend. Sie bilden derbe

³⁵⁾ Schmelztemperatur des äquimolekularen Gemisches von Acridin und Acridan.

Tafeln und schmelzen bei 165°. Die Schmelze ist von einem Krystall-Skelett erfüllt (Tetrahydro-diacridyl vom Schmp. 214°).

Die luft-trockne Substanz wurde analysiert: 5.484 mg Sbst.: 15.830 mg CO₂, 2.91 mg H₂O. — 3.061 mg Sbst.: 0.190 ccm N (21°, 757 mm).

C₂₆H₂₄O₂N₂ (396.2). Ber. C 78.19, H 6.07, N 7.07. Gef. C 78.13, H 5.94, N 7.12.

Das Tetrahydro-diacridyl vom Schmp. 249° wurde genau wie das niedriger schmelzende Isomere behandelt und lieferte annähernd dieselben Mengen Spaltbase und Acridin.

Die Substanz wurde im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1450 g, 4.729 mg Sbst.: 0.4355 g, 14.240 mg CO₂, 0.0840 g, 2.48 mg H₂O.

C₂₆H₂₂ON₂ (378.2). Ber. C 82.48, H 5.86. Gef. C 81.82, 82.13, H 5.91, 5.87.

Es ist ratsam, stets die Äthylenoxyd-Form der Base (XII) zu analysieren, da XI Neigung zur Wasser-Abspaltung hat, so daß unter Umständen Mittelwerte zwischen XI und XII gefunden werden. Die beiden Formen der Basen haben gleiche Löslichkeiten. Sie lösen sich ziemlich schwer in Alkohol, Aceton, Benzol, noch schwerer in Ligroin, fast gar nicht in Äther.

Das uns durch Frau O. Blum-Bergmann überlassene Tetrahydro-diacridyl (Schmp. 247°) von Schlenk und Bergmann lieferte ebenfalls die Base. Sie wurde durch Mischprobe bei der Schmelzpunkts-Bestimmung und den Übergang in die Tetrahydroverbindung Xa beim Kochen in Eisessig identifiziert.

Salzsaures Salz: 0.6 g Base werden in 20 ccm Alkohol gelöst und mit 0.7 ccm Salzsäure (36 %) vers tzt. Nach kurzer Zeit fallen schwach gelbliche Tafeln aus, welche nach längerem Stehen filtriert und mit Alkohol und Äther gedeckt werden.

0.1485 g Sbst.: 0.3615 g CO₂, 0.0747 g H₂O. — 0.1610 g Sbst.: 0.0986 g AgCl.

C₂₆H₂₄O₂N₂, 2HCl (469.2). Ber. C 66.49, H 5.59, Cl 15.11. Gef. C 66.37, H 5.63, Cl 15.16.

In Wasser wird das Salz hydrolysiert.

Verhalten beim Schmelzen: 1 Zentimol der Base XI wurde im Schwefelsäure-Bade von 180° 10 Min. erhitzt. Die Substanz schäumt beim Schmelzen auf, verliert 0.019 g an Gewicht. Die Schmelze wird mit 40 ccm Alkohol gekocht und heiß filtriert. Es werden 0.33 g Base wiedergewonnen, der Rest besteht aus kleinen, farblosen Prismen, welche die Eigenschaften des Tetrahydro-diacridyls vom Schmp. 214° haben.

4.835 mg Sbst.: 15.340 mg CO₂, 2.48 mg H₂O.

C₂₆H₂₀N₂ (360.2). Ber. C 86.62, H 5.60. Gef. C 86.53, H 5.74.

Verhalten gegen Eisessig: 0.5 g Base wurden mit 5 ccm Eisessig 3 Min. gekocht. Die im Anfang klare Lösung wurde bald trübe, und es fielen Prismen aus, die heiß abfiltriert und heiß nachgewaschen wurden. Die Substanz schmolz bei 214° und war mit dem niedrigschmelzenden Tetrahydro-diacridyl identisch. Ausbeute 10—15 % d. Th.

Einwirkung von Schwefel: 0.4 g Base werden mit 0.1 g Schwefelblumen innigst gemischt und 4 Stdn. auf 190—200° gehalten. Die so erhaltene Schmelze wird zerkleinert und 5-mal mit je 13 ccm 2-n. Natronlauge ausgekocht. Die vereinigten Filtrate werden mit Essigsäure ausgefällt. Man erhält 0.3 g Thio-acridon vom Schmp. 275° (Mischprobe).

Es wurde versucht, die Base nach Schotten-Baumann zu benzoylieren; sie blieb aber unverändert. Die Behandlung mit Benzoylchlorid in

Pyridin lieferte Tetrahydro-diacridyl vom Schmp. 214° neben Ausgangsmaterial.

Methylierung: Ein inniges Gemisch von 1 g Base mit 1 g Magnesiumoxyd wird mit 3.3 g Methyljodid im Bombenrohr 24 Stdn. auf 80–85° gehalten. Das Reaktionsprodukt wird durch Waschen mit Äther vom Methyljodid befreit und dann mit Wasser ausgekocht. Aus dem Filtrat fällt ein gelber Niederschlag aus (0.45 g), der aus 45 ccm Methylalkohol umkrystallisiert wird. Gelbe Nadeln vom Schmp. 220° (Röhrchen bei 190° eingetaucht).

4.881 mg, 5.490 mg Sbst.: 8.670 mg, 9.650 mg CO₂, 2.02 mg, 2.24 mg H₂O. — 3.143 mg Sbst.: 0.113 ccm N (22°, 747 mm). — 3.273 mg Sbst.: 1.199 mg AgJ. — 4.864 mg Sbst.: bei 100° im Vakuum über P₂O₅ 0.259 mg Verlust.

C₂₈H₂₈ON₂, 2HJ, 2H₂O (700.1). Ber. C 47.98, H 4.90, N 4.00, J 36.25.
Gef. „ 48.44, 47.94, „ 4.64, 4.57, „ 4.09, „ 36.64.

Aus der wäßrigen Lösung des Jodids fällt Natriumbicarbonat nichts aus. Natronlauge fällt die Base in Form grauer Flocken.

Nitrierung: 1 g Base werden mit 8 ccm Salpetersäure (*d* = 1.4) 2 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Es entweichen rote Dämpfe, und bald beginnt die Abscheidung gelber Krystalle, deren Menge beim Abkühlen noch zunimmt. Sie werden durch ein Nitro-Filter abfiltriert und mit Salpetersäure gewaschen: 0.35 g. Durch Umkrystallisieren aus 45 ccm 66-proz. Essigsäure erhält man die Substanz in schönen, gelben Prismen, die beim Erhitzen verkohlen. Die Verbindung löst sich leicht in Aceton, دشwerer in Alkohol, Benzol und Chloroform. In Sodalösung entsteht ein tiefrotes Natriumsalz.

4.528 mg Sbst.: 7.990 mg CO₂, 0.83 mg H₂O, 0.010 mg Rückstand. — 2.795 mg, 0.0696 g Sbst.: 0.408 ccm N (21°, 747 mm), 10.0 ccm N (23°, 769 mm).

C₂₈H₁₈O₁₃N₈ (648.2). Ber. C 48.12, H 2.49, N 17.29.
Gef. „ 48.23, „ 2.06, „ 16.70, 16.79.

Die Spaltbase XI kuppelt nicht mit Benzoldiazoniumchlorid, weder in essigsäurem noch alkalischem Medium. Ihre alkohol. Lösung gibt mit Eisen(III)-chlorid keine Färbung.

Hydrierung des Acridins mit Natrium-amalgam: In einer früheren Abhandlung¹⁸⁾ haben wir berichtet, daß Graebes „unlösliches Hydro-acridin“ beim Umkrystallisieren ein Tetrahydro-diacridyl gibt, das — bei 205° eingetaucht — bei 220° unter Disproportionierung schmilzt. Wenn man es bei 200° in das Bad taucht und nach unserer Vorschrift (am Anfang dieser Arbeit) erwärmt, so schmilzt es bei 214°.

Unterwirft man es genau derselben Behandlung mit Schwefelsäure wie die beiden Tetrahydro-diacridyle Xa und Xb, so erhält man eine Base, die nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 165° schmilzt (Skelett-Bildung). Sie gibt mit der Base XII keine Schmelzpunkts-Erniedrigung. Die Substanz wurde im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

5.013 mg Sbst.: 15.150 mg CO₂, 2.64 mg H₂O.

C₂₈H₂₂ON₂ (378.2). Ber. C 82.48, H 5.86. Gef. C 82.15, H 5.89.

Hrn. Prof. A. Skita sind wir für sein lebhaftes Interesse an der Arbeit zu Dank verpflichtet.