

Versuch 66: Das für diesen Versuch verwendete Vanadinpentoxyd wurde in der folgenden Weise dargestellt. Ammoniummetavanadat wurde im Tiegelofen unter Luftüberleiten etwa 4—5 Stdn. auf 220° erhitzt. Hierbei färbte sich das Reaktionsprodukt tiefschwarzblau. Es wurde dann in Anteilen in strömender Luft im Schiffchen 1 Stde. auf 340° erhitzt und hierbei auf die fünfwertige Stufe aufoxydiert. Erhitzungszeit im Hochvak. 48 Stdn. Farbe wenig verändert.

313.6, 310.1 mg Sbst.: 34.67, 34.38 ccm n_{10} -KMnO₄ = 56.3, 56.5% V.

Versuch 79: Zur direkten Bestimmung des thermisch abgespaltenen Sauerstoffs aus Vanadinpentoxyd wurde versucht, die Gewichtszunahme bei der Reoxydation hierfür heranzuziehen. Für den isothermen Abbau wurde ein Vanadinpentoxyd benutzt, das folgendermaßen dargestellt war: Ammoniummetavanadat wurde in einem Glaskölbchen, dessen Hals nach dem Einfüllen zu einer groben Capillare ausgezogen wurde, bis zur Beendigung der Gasentwicklung auf 310° erhitzt und im Anschluß daran noch einige Stdn. im Luftstrom bei 300° nachoxydiert. Eine Probe davon wurde 9 Stdn. bei $p < 0.001$ mm auf 300° erhitzt (Übergang der Farbe von Orange in Stumpfbraun) und nach dem Erkalten im Hochvak. ein bestimmter Teil davon in einem Platinschiffchen, das in einem luftdicht schließenden Wägegläschen saß, eingewogen und $\frac{1}{2}$ Stde. im Luftstrom auf 340° erhitzt. Bei einer Einwaage von 313.92 mg ergab sich eine Gewichtszunahme von 0.372 mg, das entspricht etwa 0.12%.

Bei 2 weiteren Versuchen dieser Art ergaben sich aber keine reellen Gewichtszunahmen, wohl infolge der schon erwähnten beträchtlichen Feuchtigkeitsempfindlichkeit der im Vak. erhitzten Präparate.

Reduktion von Vanadinpentoxyd durch Naphthalindämpfe bei Raumtemperatur.

Versuch 59: Am Boden eines Exsiccators befindet sich ein Schälchen mit Naphthalin und darüber in etwa 10 cm Abstand eines mit Vanadinpentoxyd. Schon nach einigen Stunden tritt eine Änderung der ursprünglichen Farbe nach Schmutzigbraun ein. Nach mehrtägig. Stehenlassen wird zunächst einige Tage entlüftet, dann mehrere Tage über Phosphorpentoxyd getrocknet.

294.3, 316.2 mg Sbst.: 32.45, 34.93 ccm n_{10} -KMnO₄ = 56.18, 56.28% = korr. 56.61, 56.71% V. Gef. C 0.48%, H 0.10%.

Zum Vergleich die Analyse des benutzten Vanadinpentoxyds:

307.0, 314.3 mg Sbst.: 33.84, 34.71 ccm n_{10} -KMnO₄ = 56.16, 56.27% V.

Die organ. Mikroelementaranalysen wurden von Dr. Schoeller, Berlin, ausgeführt.

193. Siegfried²⁾ Nitzsche: Die Isomeren des *N*-Methyl-acridons und die Oxyacridine.

[Aus dem Institut für Organ. Chemie und Biochemie der Universität Jena.]
(Eingegangen am 18. September 1943.)

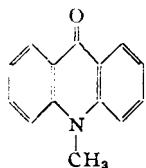
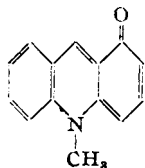
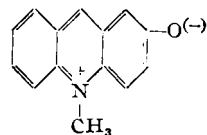
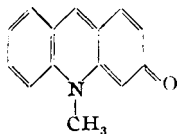
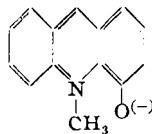
I) Die Isomeren des *N*-Methyl-acridons.

Außer dem bereits von H. Decker und G. Dunant¹⁾ dargestellten *N*-Methyl-acridon (genauer *N*-Methyl-acridon-(9)) sind weitere bisher noch nicht bekannte *N*-Methyl-acridone denkbar²⁾, von denen das 2- und 4-Isomere nicht als Keton, sondern nur als Betain formuliert werden können.

Das Problem in mehrkernigen Heterocyclen die Ketogruppe in den socyclischen Seitenring zu legen ist zwar nicht neu, jedoch ist seine Lösung in vielen Fällen nicht oder nur unvollständig gelungen. Meistens stellte man substituierte Derivate her, am bevorzugtesten solche, die in *ms*-Stellung

¹⁾ B. 42, 1176 [1909].

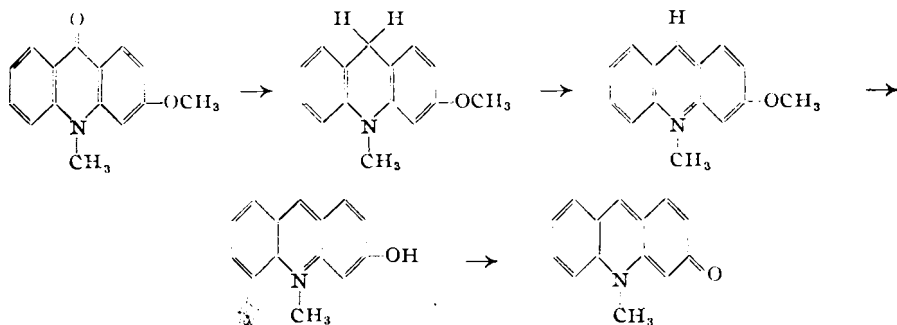
²⁾ S. Nitzsche, Angew. Chem. 52, 517 [1939].

*N*-Methyl-acridon-(9).*N*-Methyl-acridon-(1).*N*-Methyl-acridon-(2).*N*-Methyl-acridon-(3).*N*-Methyl-acridon-(4).

phenyliert sind, also Stoffe, die im gewissen Sinne Triphenylmethanverbindungen entsprechen, wie z. B. das rote 9-Phenyl-xanthon-(3)³⁾, das 9-Phenyl-*N*-methyl-acridon-(3)⁴⁾ und das nicht als Keton formulierbare 2-Isomere⁴⁾. Eine Ausnahme bilden die Untersuchungen von Claus⁵⁾ über Oxychinoline, die aber infolge offensichtlicher Versuchsschwierigkeiten nicht alle möglichen Isomeren beschreiben sowie das in neuerer Zeit von Wrede⁶⁾ dargestellte blaue Pyocyanin, dessen Formel von Michaelis⁷⁾ berichtigt wurde und die in Analogie zu dem in dieser Arbeit beschriebenen *N*-Methyl-acridon-(1) indirekt ihre Bestätigung findet.

In der vorliegenden Untersuchung sind zum ersten Male von einem Grundkörper sämtliche Isomeren dargestellt worden.

Ihre Darstellung erfolgt in der Art, daß man das entsprechende Methoxy-*N*-methyl-acridon⁸⁾ mit Natrium in Amylalkohol zum Methoxy-*N*-methyl-acridan reduziert, dieses zum Acridiniumsalz oxydiert und letzteres entmethoxyliert. Aus dem entstandenen Oxyacridiniumsalz erhält man das isomere *N*-Methyl-acridon durch Versetzen mit Alkali:



³⁾ F. Kehrman u. O. Dengler, B. **41**, 3444 [1908].

⁴⁾ F. Kehrman u. A. Stephanoff, B. **41**, 4133 [1908]; F. Kehrman u. Zd. Matunsky, B. **45**, 3502 [1912].

⁵⁾ A. Claus u. H. Howitz, Journ. prakt. Chem. [2] **47**, 431 [1893]; **42**, 231 [1890]; A. Claus u. Massan, Journ. prakt. Chem. [2] **45**, 238 [1892].

⁶⁾ F. Wrede u. E. Stark, Ztschr. physiol. Chem. **177**, 177 [1928]; **183**, 58 [1929].

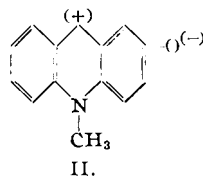
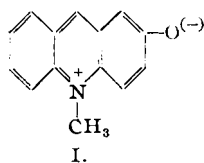
⁷⁾ L. Michaelis, Oxydations-Reduktionspotentiale, S. 183 (Springer-Verlag 1933, 2. Aufl.); s. a. H. Hillemann, B. **71**, 34, 46 [1938].

⁸⁾ K. Gleu u. S. Nitzsche, Journ. prakt. Chem. [2] **153**, 200 [1939].

Die Isomeren des *N*-Methyl-acridons-(9) stellen stark farbige, in Wasser lösliche, neutrale Verbindungen dar, während das *N*-Methyl-acridon-(9) farblos und praktisch wasserunlöslich ist. Gegenüber verdünnter Natronlauge sind das 1- und 3-Isomere sehr beständig, das 2-Isomere weniger und das 4-Isomere am wenigsten. Die wäßrigen Lösungen sind je nach dem Sitz des Carbonyls in 1-, 2-, 3- oder 4-Stellung blau (wenig nach violett neigend), weinrot, orangerot und violett. Sie bilden schön krystallisierende wasserlösliche Salze, die in der gleichen Reihenfolge wie oben: rot, altgold, goldgelb und knallrot aussehen, während das in schönen gelben Nadeln krystallisierende Hydrochlorid des *N*-Methyl-acridons-(9) schon in verdünnter Salzsäure in *N*-Methyl-acridon zerfällt s. a. Tafel I, S. 1194).

Auffallend ist, daß auch bei den isomeren *N*-Methyl-acridonen sich die Färbung in der gleichen Reihenfolge ändert, wie wir es bisher bei allen isomeren substituierten Acridin-Derivaten beobachtet haben. Die Analogie zu dem Methyl- und besonders Methoxy-*N*-methyl-thioacridon ist hervorzuheben⁹⁾. Bekanntlich wird das 1-Methoxy-*N*-methyl-thioacridon in dunkel bräunlichgrünen (Lösung in Essigester grün), das 2-Isomere in roten und die 3- und 4-Verbindung in hellroten bzw. rotbraunen Krystallen erhalten. Um die Färbung der Thioacridone zu erklären, hatten wir die verschiedene Polarität der CS-Gruppe herangezogen⁹⁾. Die hellerfarbigen formulierten wir als Ammoniumbetaine, und bei den dunkelfarbigem zogen wir eine Beteiligung der Carbeniumbetain-Grenzform mit in Betracht.

Das Problem der Struktur der Isomeren des *N*-Methyl-acridons tritt besonders dadurch in den Vordergrund, daß das 2- und 4-Isomere nicht chinoid, d. h. nicht als Ketone formuliert werden können. Die Analogie zu den Thioacridonen, besonders die in der gleichen Art sich ändernde Färbung, gibt keinen Anlaß, hier besondere Verhältnisse anzunehmen und die Ähnlichkeit einem Zufall zuzuschreiben. Die für alle Isomeren mögliche Form der Formulierung ist die eines Betains, wobei die Wahl zwischen dem eines Ammoniumbetains I und eines Carbeniums II besteht.

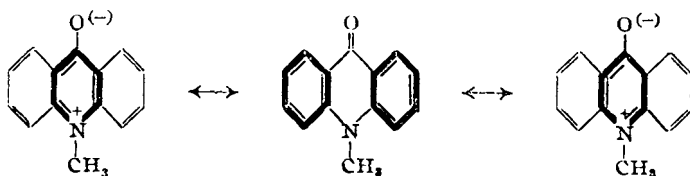


Die chinoid Formulierung sowie die Beteiligung einer solchen an der Beschreibung des Gesamtsystems ist somit, wie der vorliegende Fall zeigt, für das Auftreten von Farbe offensichtlich belanglos. Der naheliegende Schluß, analog wie bei den Thioacridonen, das Auftreten von Farbe in einer Verschiebung von I nach II, d. h. vom Ammoniumbetain zum Carbeniumbetain zu sehen, ist jedoch in dieser allgemeinen Form nicht aufrechtzuerhalten, da, wie neuere Untersuchungen gezeigt haben¹⁰⁾, der Formulierung eines Carbeniumbetains nicht zu große Bedeutung beigemessen werden darf. Für die stark chromophoren Eigenschaften der CS-Gruppe oder der CO-Gruppe im Seitenring können also polare Formulierungen im obigen Sinne allein nicht verantwortlich gemacht werden. Der Mangel dieser Darstellung ist der,

⁹⁾ K. Gleu u. S. Nitzsche, Journ. prakt. Chem. [2] **153**, 225 [1939].

¹⁰⁾ Vergl. Th. Forster, Ztschr. Elektrochem. **45**, 548 [1939].

daß die in den Formeln vorhandenen Doppelbindungen keine besondere Beachtung finden, obgleich sie offensichtlich erst das Auftreten von Farbe hervorrufen, indem sie die zwischen Grund- und Anregungszustand erforderliche geringe Energiedifferenz ermöglichen. Zur Deutung der Farbe der Isomeren *N*-Methyl-acridone würde das folgendes heißen: Im farblosen *N*-Methyl-acridon-(9) ist der Charakter der Ringsysteme weitgehend aromatisch, wie das Verhalten bei der Nitrierung, Sulfurierung und Bromierung zeigt und im wesentlichen durch die drei in Resonanz stehenden Formeln veranschaulicht, wenn man von den weiter möglichen Grenzformeln absieht.



Durch Einrücken der CO-Gruppe in den Seitenring wird das aromatische System weitgehend deformiert und somit den Doppelbindungen die Möglichkeit zum konjugiert Anteiligerwerden¹¹⁾ gegeben, oder mit anderen Worten: Die Verbindung geht immer mehr zum Polymethinfarbstoff über mit der für diese Klasse eigenen Resonanz. Experimentell zeigt sich dies in der größeren Empfindlichkeit gegenüber chemischen Einflüssen. In diesem Sinne würde das *N*-Methyl-acridon-(9) den Typ eines benzoiden Betains (Benzobetain), wie z. B. das Pyridon, Chinolon, Pyron usw., die Isomeren mehr oder weniger den von Polymethinbetainen entsprechen, wie es die folgenden Formeln veranschaulichen, z. B.



Die Verbindungen stellen also — die große Zahl der für jede Klasse möglichen mesomeren Grenzformen anschaulich zusammenfassend — Bastarde zwischen Benzobetain und Polymethinbetain dar, und zwar überwiegt in denen heller Farbe der erstere, in denen tiefer Färbung der letztere Anteil. In der gleichen Art findet die Farberhöhung bei der Salzbildung eine Erklärung, indem das mehr benzoide System des Oxy-*N*-methyl-acridinium-Kations entsteht.

Die beiden in Benzol löslichen Isomeren, das *N*-Methyl-acridon-(1) und *N*-Methyl-acridon-(3), werden aus ihren rein blauen bzw. rot-orangen stark verdünnten Benzollösungen von gewöhnlichem, nicht vorbehandeltem Al_2O_3 in violetter (aus konz. Lösungen allerdings tiefdunkel) bzw. tiefgelber Farbe absorbiert. Der von E. Weitz¹²⁾ beschriebene Effekt der Farbänderung als

¹¹⁾ Vergl. auch W. König u. W. Regener, Journ. prakt. Chem. [2] **112**, 1 [1925]; E. Weitz, Ztschr. Elektrochem. **34**, 538 [1928]; G. Schwarzenbach u. R. Weber, Helv. chim. Acta **25**, 1628 [1942]; M. Pestemer, Ztschr. Elektrochem. **47**, 20 [1941]; **49**, 361 [1943].

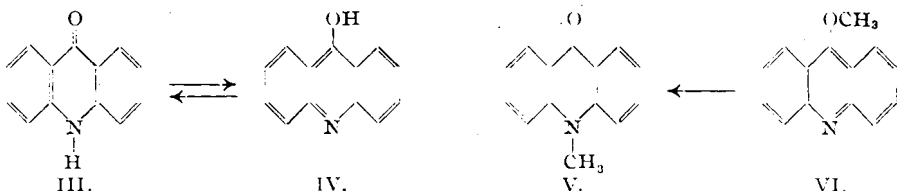
¹²⁾ Ztschr. Elektrochem. **47**, 65 [1941].

Folge der bei der Adsorption von oberflächenaktiven Stoffen auftretenden Polarisation äußert sich also auch hier, zumindest in verdünnter Lösung, in Richtung einer Salz- oder Neutralisation im Sinne von Brönstedt. Es ist vielleicht noch zu erwähnen, daß stark verdünnte wäßrige Lösungen des *N*-Methyl-acridons-(1) ebenfalls deutlich violette Farbe besitzen.

Die Wirkungsweise der Substituenten auf das Aussehen und Verhalten aller Methoxy-thioacridone und anderer Verbindungen würde ebenfalls durch die Annahmen von Zwischenzuständen tieferfarbiger Polymethinbetaine einerseits und farbloser Benzobetaine andererseits eine Erklärung finden.

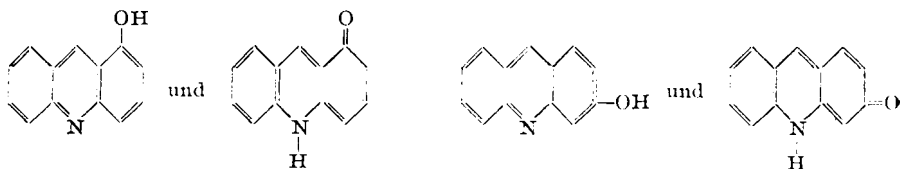
II) Die isomeren Oxyacridine.

Formal betrachtet stehen das Acridon-(9) (III) und das 9-Oxy-acridin (IV) im Verhältnis der Tautomerie



Die Existenz des *N*-Methyl-acridon (9) (V) und des Acridin-9-methyläthers (VI), sowie der Übergang des letzteren in V¹³⁾ geben der Annahme auch die nötigen Versuchsgrundlagen. Aber weder die Formulierung des Acridons als Keton, noch als 9-Oxy-acridin wird dem tatsächlichen Verhalten der Verbindung gerecht und, da diese weder von der einen noch der anderen Form die typischen Reaktionen zeigt, muß man annehmen, daß der tatsächliche Zustand sich zwischen jenen beiden Extremen befindet in der Art, wie es die Vorstellungen der Mesomerie sowie der H-Brückenbindung verdeutlichen.

Nach dem im vorigen Abschnitt erhaltenen Ergebnissen ergibt sich nun die Frage, ob bei den durch Entmethoxylierung der Methoxy-acridine entstehenden Oxyacridinen ebenfalls eine Formulierung als Oxo-Verbindung in Betracht zu ziehen ist. Von vornherein kann man wohl annehmen, daß bei jenen Isomeren, die nicht als Keton, sondern nur als Betain formuliert werden können, also das 2- und 4-Oxy-acridin, die Oxy-Form infolge der großen Beweglichkeit des Wasserstoffs als Proton eine Stabilisierung als benzoides Oxyacridin erfährt und die Oxo-Form überhaupt nicht in Betracht zu ziehen ist. Anders dagegen liegen die Verhältnisse bei dem 1- und 3-Oxy-acridin, die als isomere Acridone formulierbar sind.

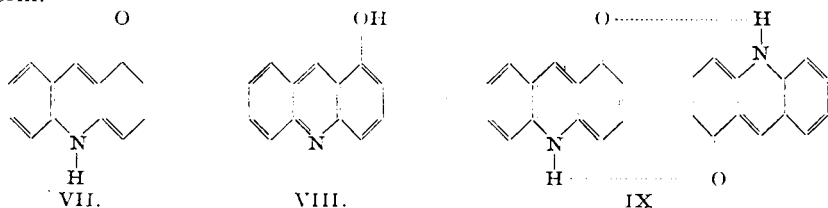


Das 1-Oxy-acridin, welches bisher noch nicht bekannt war, wurde analog der Isomeren aus dem 1-Methoxy-acridin¹⁴⁾ durch Erhitzen mit Aluminium-

¹³⁾ K. Lehmstedt, B. **68** 1404 [1935].

¹⁴⁾ S. M. Scherlin u. Mitarbb., C. **1939** I, 4325.

chlorid in Xylol erhalten und ist wie das schon lange bekannte 3-Oxy-acridin¹⁵⁾ farbig, und zwar krystallisiert das erste aus wäßrigem Alkohol in grünlich-gelben, sich beim Aufbewahren oliv färbenden, das andere in orange-gelben Nadeln, während die 2- und 4-Oxy-acridine in blaßgelben bzw. blaßgoldgelben Krystallen erhalten werden (s. Tafel 2, S. 1195). Interessant ist das Verhalten der Lösung dieser Verbindungen in Pyridin beim Versetzen mit Wasser. Das 2- und 4-Oxy-acridin zeigt keinerlei Farbeffekte und fällt bei größerer Verdünnung aus. Die orangerote Lösung des 3-Oxy-acridins vertieft sich bei Wasserzusatz nach Rot, die gelb-olivgrüne des 1-Oxy-acridins nach Durchschreiten dunkeloliv und grün nach Violett. Nach einiger Zeit scheiden sich dann aus der Lösung die gelblich-grünoliven Krystalle ab. Einen anderen eigenartigen Effekt zeigt das Hydrochlorid des 1-Oxy-acridins beim Versetzen mit verdünntem Alkali oder Natriumacetat. Zunächst scheidet sich unter Dunkelfärbung ein dunkler Niederschlag ab, der nach wenigen Augenblicken krystallin wird und die grünlichgelbe Farbe der reinen Verbindung annimmt. Die überstehende Lösung zeigt schwach violette Farbe. Die theoretische Deutung dieser Effekte kann wohl dahin gegeben werden, daß man das 2- und 4-Oxy-acridin als reine Oxy-Verbindungen auffaßt. Das 3-Isomere entspricht weitgehend dem knallroten *N*-Methyl-acridon-(3). Schwieriger liegen die Verhältnisse bei der Deutung des 1-Oxy-acridins. Man könnte bei dieser Verbindung versucht sein anzunehmen, daß in der violetten Lösung die Oxo-Form VII in der gelbgrün-oliven und im festen Stoff die Oxy-Form VIII vorliegt. Es besteht aber auch die Möglichkeit, die Verbindung immer als isomeres Acridon aufzufassen. In der violetten Lösung würde man die monomere Form u. U. hydratisiert in der gelben dagegen durch Wasserstoffbrücken assoziiert annehmen können, wie es die Formel IX veranschaulicht. Diese Formulierung entspricht schon weitgehend einer Oxy-Form.



Die Tatsache also, daß das 1- und 3-Oxy-acridin farbig sind, macht daher die Annahme wahrscheinlich, daß bei diesen beiden Isomeren in Analogie zu den *N*-methyl-acridonen eine Oxo-Form in Betracht zu ziehen ist und die Überlegungen zur Deutung der Farbe der isomeren *N*-Methyl-acridone auch hier anzuwenden sind. Der Unterschied zu den Isomeren des *N*-Methyl-acridons ist derart¹⁶⁾, wie wir es früher als Regel gefunden haben, daß die *N*-Methyl-Derivate die tieferfarbigen sind.

Während bei den Oxyacridinen ein beträchtlicher Unterschied zwischen 1- und 3-Isomeren einerseits und 2- und 4-Isomeren andererseits im Vergleich zu den Isomeren des *N*-Methyl-acridons besteht, ist bei den Hydrochloriden dieser Verbindungen völlige Analogie vorhanden. In der gemeinsamen Formulierung als Oxyacridiniumsalze findet diese Ähnlichkeit auch ihren formel-

¹⁵⁾ E. Besthorn u. W. Curtmann, B. 24, 2042 [1891].

¹⁶⁾ K. Gleu u. S. Nitzsche, Journ. prakt. Chem. [2] 153, 200 [1930].

mäßigen Ausdruck, und zwar sind auch hier die NH-Verbindungen im Vergleich zu den N.CH₃-Verbindungen die hellerfarbigen (s. II). Schließlich ist noch hervorzuheben, daß die Oxyacridiniumsalze mit einem Mol. Wasser, die *N*-Methyl-Verbindungen mit 2 Mol. Wasser krystallisieren. Eine Ausnahme bilden die wasserreicheren 4-Derivate, die allgemeine Regelmäßigkeit bestätigend, indem sie sich durch große Löslichkeit auszeichnen.

Die Löslichkeit der isomeren Oxyacridine in Alkali schließt die Auffassung der 1- und 3-Isomeren als Resonanzhydride von Oxy- und Oxo-Verbindungen keinesfalls aus. Die Thioacridone, bei denen gleiche Verhältnisse vorliegen, lösen sich ebenfalls in Alkali unter Bildung hellgelber Salze. Die orangefarbene Lösung des 3-Oxy-acridins bzw. Acridons-(3) geht beim Versetzen mit Alkali in ein gelbes Salz über; die 1-Verbindung bildet ein rotes Anion. Auch hier ist also die 1-Verbindung am tiefsten gefärbt.

Für die Förderung sowie für das Arbeit entgegengebrachte Interesse möchte ich meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Prof. Dr. Karl Gleu, meinen besten Dank aussprechen.

Beschreibung der Versuche.

A) Die Darstellung der Isomeren des *N*-Methyl-acridons.

1) Die *N*-Methyl-methoxyacridane: Die *N*-Methyl-methoxyacridane erhält man durch Reduktion der entsprechenden *N*-Methyl-methoxyacridone mit der 3-fachen Gewichtsmenge Natrium in Amylalkohol, der nach beendeter Reaktion, kenntlich am Verschwinden der Fluoreszenz, mit Wasserdampf abgeblasen wird. Die Krystallisation des 4-Isomeren gelang nicht. Das *N*-Methyl-1-methoxy-acridan krystallisiert aus wäbr. Alkohol in weißen, sich an der Luft rasch verfärbenden Blättchen, das *N*-Methyl-2-methoxy-acridan in gelblichen Blättchen, die bei 84° schmelzen, das 3-Isomere in großen, farblosen, flachen Krystallen vom Schmp. 76—77°.

N-Methyl-1-methoxy-acridan:

C₁₅H₁₅ON (225.3). Ber. C 79.97, H 6.71. Gef. C 79.12, H 6.69.

N-Methyl-2-methoxy-acridan:

C₁₅H₁₅ON (225.3). Ber. C 79.97, H 6.71. Gef. C 78.92, H 6.58.

N-Methyl-3-methoxy-acridan:

C₁₅H₁₅ON (225.3). Ber. C 79.97, H 6.71. Gef. C 79.95, H 6.55.

2) Die Oxy-*N*-methyl-acridiniumsalze: Zur Darstellung des *N*-Methyl-acridons-(2), wie auch der anderen Isomeren oxydiert man die entsprechenden *N*-Methyl-methoxyacridane mit einem geringen Überschuß mittels verd. Salpetersäure oder mit 2-*n*.Bichromat-Schwefelsäure in Eisessig; das letztere Verfahren muß bei der 1- und 4-Verbindung angewendet werden, da sonst Nitrierung eintritt. Die leicht löslichen *N*-Methyl-methoxyacridiniumsalze werden durch Versetzen mit starker Zinkchloridlösung als Zinkchlorid-Doppelsalze ausgefällt. Um die Methoxygruppe abzuspalten, kann man die Doppelsalze mit konz. Bromwasserstoffsäure im Bombenrohr 3 bis 4 Stdn. auf 140° erhitzen oder kurz mit der 2- bis 3-fachen Gew.-Menge AlCl₃ in Xylol kochen. Das Xylol wird nach dem Erkalten mit Wasserdampf abgeblasen. Für das 1- und 4-Isomere ist nur das letztere Verfahren anwendbar.

Das *N*-Methyl-acridon-(1) läßt sich bereits in guten Ausbeuten gewinnen, wenn man das Reduktionsprodukt, welches bei der Reduktion von Methyl-1-methoxy-acridon mit Natrium erhalten wurde, in Xylol aufnimmt,

Tafel 1.

Schmp.	Farbe d. fest. Subst.	Wäsr. Lösung	Alkohol. Lösung	Chloroform	Hydrochlorid Formel
$N\text{-CH}_3\text{-Acridon-(1)}$ 145° Sintern, 280° Aufschäumen	blau- schwarz	blau, nach violett neigend	blau	blau	$C_{14}H_{11}ON, HCl$ $+ 2H_2O$
$N\text{-CH}_3\text{-Acridon-(2)}$ 133° Sintern, 188° Aufschäumen	schwarz	weinrot	carmin	—	desgl.
$N\text{-CH}_3\text{-Acridon-(3)}$ 157° Subst. zersetzt.	rot schwarz	orangegelb violett	orange gelb blau	orange blau	desgl. $4(C_{14}H_{11}ON, HCl),$ $ZnCl_2 + 6H_2O$

tieftrote Nadeln, stark zum
Niefen reizend.
hellbraune Nadeln; färben
sich an der Luft dunkel-
goldbraun.
gelbe Nadeln.
hellrote Blättchen, stark
den Rachen reizend.

Analysen der isomeren *N*-Methyl-acridone und deren Hydrochloride.

	Berechnet						Gefunden								
	C	H	N	Cl	Zn	C	H	N	Cl	Zn	C	H	N	Cl	Zn
$N\text{-Methyl-acridon-(1)}$, $C_{14}H_{11}ON$ (209.2)	80.37	5.30	6.70	—	—	79.8	5.1	6.7	—	—	79.8	5.1	6.7	—	—
$N\text{-Methyl-acridon-(2)}$, $C_{14}H_{11}ON$ (209.2)	80.37	5.30	6.70	—	—	79.3	5.3	6.4	—	—	79.3	5.3	6.4	—	—
$N\text{-Methyl-acridon-(3)}$, $C_{14}H_{11}ON$ (209.2)	80.37	5.30	6.70	—	—	79.7	5.3	6.8	—	—	79.7	5.3	6.8	—	—
$N\text{-Methyl-acridon-(4)}$, $C_{14}H_{11}ON$ (209.2)	80.37	5.30	6.70	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$N\text{-Methyl-acridon-(1)-hydrochlorid}$, $C_{14}H_{11}ON, HCl + 2H_2O$ (281.8)	59.69	5.73	4.97	12.59	—	59.6	5.7	5.0	12.9	—	59.6	5.7	5.0	12.9	—
$N\text{-Methyl-acridon-(2)-hydrochlorid}$, $C_{14}H_{11}ON, HCl + 2H_2O$ (281.8)	59.69	5.73	4.97	12.59	—	59.69	5.73	4.97	12.59	—	59.69	5.73	4.97	12.59	—
$N\text{-Methyl-acridon-(3)-hydrochlorid}$, $C_{14}H_{11}ON, HCl + 2H_2O$ (281.8)	59.69	5.73	4.97	12.59	—	59.69	5.73	4.97	12.59	—	59.69	5.73	4.97	12.59	—
$4(C_{14}H_{11}ON, HCl), ZnCl_2 + 6H_2O$ (1227.2)	54.84	4.93	4.56	17.33	5.33	54.5	5.2	4.6	17.1	5.39	54.5	5.2	4.6	17.1	5.39

kurz mit Aluminiumchlorid kocht und wie erwähnt aufarbeitet. Nach dem Entfernen des Xylols scheidet sich bei Zusatz von verd. Salzsäure das Hydrochlorid des *N*-Methyl-acridons-(1) in schönen roten Nadeln ab. Bei der 4-Verbindung erhält man das $ZnCl_2$ -Doppelsalz in schönen hellroten Blättchen. Die Bombenrohrenansätze der 2- und 3-Isomeren enthalten nach beendeter Reaktion die Zinkchlorid-Doppelsalze in schönen, sehr großen braunen bzw. goldigbraunen Blättchen.

3) Die isomeren *N*-Methyl-acridone: Um das freie *N*-Methyl-acridon-(1) bzw. -(3) darzustellen, versetzt man die Lösung der Salze mit verd. Natronlauge in geringem Überschuß und nimmt die ausgeschiedenen Verbindungen — das 1-Isomere ist meist schon krystallin — durch mehrmaliges Ausschütteln mit Chloroform auf, wobei sich das eine mit blauer und das andere mit orangeroter Farbe löst. Nach dem Verdampfen des Chloroforms bleiben die vollkommen reinen Stoffe zurück. Mit 0.5-*n*. bzw. 1-*n*. HCl geben sie schöne Nadeln der Hydrochloride. Da sich das *N*-Methyl-acridon-(2) nicht in Chloroform löst, versetzt man die konz. wäbr. Lösung des $ZnCl_2$ -Doppelsalzes mit festem $NaHCO_3$ und, nachdem sich das Betain gebildet hat, mit Alkohol. Aus der filtrierten klaren Lösung läßt sich das Betain mit Äther als stark konz. wäbr. Lösung ausfällen, welches mit 1-*n*. HCl schöne hellbraune Nadeln des Hydrochlorids liefert. Zur Analyse des *N*-Methyl-acridons-(2) wurde das Chlorid mit frisch gefälltem Silberoxyd verrieben, abfiltriert und im Vak. über P_2O_5 eingengt. Hierbei erhält man das Betain vollkommen rein und unzersetzt. Das *N*-Methyl-acridon-(4) löst sich in Chloroform mit blauer Farbe auf, leider sind jedoch die Lösungen — auch die wäßrigen — nicht beständig, und nach dem Einengen erhält man wasserunlösliche oder nur teilweise lösliche Produkte (Eigenschaften siehe Tafel 1).

B) Die Darstellung der Oxyacridine.

Zur Darstellung der Oxyacridine geht man analog von den entsprechenden Methoxyacridinen aus¹⁷⁾. Die Methoxyacridine werden

Tafel 2.

	Schmp.	Farbe		NaOH	Hydrochlorid		Literatur
1-Oxy-acridin	230° dunkel- farben, bei 250° zersetzt	grünlich- gelbe Krystalle	in wäbr. Pyridin violett	rot	$C_{13}H_9ON$, HCl + H_2O	bläulich- rote Nadeln	diese Arbeit
2-Oxy-acridin	282—284°	hellgelbe Nadeln	keine Farb- effekte	gelb	desgl.	goldgelbe Nadeln	S. M. Scherlin u. Mit- arbb. ¹⁷⁾
3-Oxy-acridin	292°	orange Nadeln	in wäbr. Pyridin rot	gelb	desgl.	knall- gelbe Nadeln	E. Besthorn u. W. Curtmann ¹⁸⁾
4-Oxy-acridin	116—117°	blaß- goldgelbe Blättchen	keine Farbeff. (bildet wie Oxin Komplexe)	gelb	$C_{13}H_9ON$, HCl + $3H_2O$	orange- rote nadelfeine Krystalle	S. M. Scherlin u. Mit- arbb. ¹⁷⁾

¹⁷⁾ S. M. Scherlin, C. 1939 I, 4325.

durch Erhitzen mit der doppelten Gewichtsmenge Aluminiumchlorid in Xylol entmethoxyliert, mit verd. Salzsäure versetzt, das Xylol mit Wasserdampf abgeblasen und das Hydrochlorid zur Krystallisation gebracht. Beim Versetzen der Hydrochloride mit Natriumacetat scheiden sich die freien Basen ab. In der Tafel 2 sind die Eigenschaften der isomeren Oxyacridine zusammengestellt.

Von diesen Verbindungen sind bisher noch nicht dargestellt das 1-Oxyacridin und sämtliche Hydrochloride der beschriebenen Verbindungen.

$C_{13}H_9ON$ (211.1). Ber. C 73.92, H 4.30. Gef. C 73.9, H 4.30.

$C_{13}H_9ON.HCl + H_2O$ (249.7). Ber. C 62.51, H 4.85, N 5.61, Cl 14.20.
 Gef. „ 61.03, „ 4.79, „ 5.58, „ 14.10 1-Verb.
 „ „ 62.62, „ 4.79, „ 5.71, „ 14.36 2-Verb.
 „ „ 62.77, „ 4.62, „ 5.85, „ 14.27 3-Verb.

$C_{13}H_9ON.HCl + 3H_2O$ (285.7). Ber. C 55.64, H 5.65, N 4.90, Cl 12.41.
 Gef. „ 55.0, „ 5.82, „ 5.09, „ 12.5 4-Verb.

194. Ernst Späth, Rudolf Lorenz und Else Freund: Zur Kenntnis der wichtigeren aliphatischen Aldole (XI. Mittel. über Derivate des Aldols und des Crotonaldehyds).*)

(Aus d. II. Chem. Laborat. d. Universität Wien).

(Eingegangen am 9. November 1943.)

Durch die 1872 erfolgte Entdeckung des Acetaldots legte A. Wurtz¹⁾ den Grundstein zur Erforschung der interessanten und wichtigen Körperklasse der Aldole. 1896 bis etwa 1906 hat sich namentlich ein Arbeitskreis am II. Chem. Universitäts-Laborat. in Wien, an dem Adolf Franke wesentlichen Anteil hatte, um die Untersuchung der Aldole besondere Verdienste erworben. Hier wurden auch die meisten der bekannten Aldole dargestellt. Zur Kondensation gelangten z. Tl. einheitliche Aldehyde, z. Tl. Aldehydgemische, wobei einfache oder gemischte Aldole gebildet wurden. Die Gesetzmäßigkeiten, nach denen diese Aldolkondensationen verlaufen, wurden zuerst von A. Lieben²⁾ erkannt und ausgesprochen. In neuerer Zeit haben sich V. Grignard³⁾ und seine Schüler, sowie M. Backès⁴⁾ mit diesem Arbeitsgebiet näher befaßt und es durch synthetische Arbeiten und kritische Betrachtungen weiter gefördert.

Wir haben in jüngster Zeit eine Anzahl von Beiträgen zur Kenntnis der Aldole veröffentlicht, von denen sich vor allem die Aufklärung der Konstitution des Paraldots⁵⁾ für die Bearbeitung weiterer Probleme fruchtbar erwiesen hat. Sie führte zur Auffindung der neuen Körperklasse der Aldoxane, die durch Anlagerung von Aldehyden an Aldole dargestellt werden können.

*) Hrn. Univ.-Prof. Dr. Adolf Franke, Wien, zum 70. Geburtstag zugeeignet.

¹⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **74**, 1361 [1872].

²⁾ Monatsh. Chem. **22**, 289 [1901].

³⁾ Bull. Soc. chim. France [4] **1**, 114 [1907], [4] **7**, 638 [1910], [4] **37**, 425 [1925]; Compt. rend. Acad. Sciences **193**, 556 [1930].

⁴⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **196**, 277 [1933]; Bull. Soc. chim. France [5] **9**, 60, 69 [1942].

⁵⁾ E. Späth u. H. Schmid, B. **74**, 859 [1941].