

Über eine bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf *o*-Nitrobenzylchlorid und Benzol entstehende Base $C_{13}H_9NO$

von

Karl Drechsler.

Aus dem II. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 22. Jänner 1914.)

Bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Benzol und *o*-Nitrobenzylchlorid hat Moriz Freund¹ im Prager deutschen Universitäts-Laboratorium neben *o*-Nitrodiphenylmethan und einer farblosen Base ein gelbes Nebenprodukt erhalten. Indirekt hatten schon W. Koenigs und J. U. Nef² diesen Körper beobachtet, da sie durch die Behandlung der sauren, stark fluoreszierenden Lösung der in geringer Menge neben *o*-Nitrodiphenylmethan auftretenden basischen Körper mit Natriumnitrit, unter anderem auch »eine noch nicht genauer untersuchte phenolartige Substanz« erhielten, die jedesfalls das Umwandlungsprodukt des gelben Nebenprodukts gewesen ist.

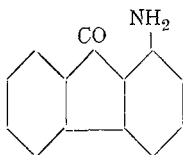
Näher hat sich mit diesem gelben Nebenprodukte erst Freund beschäftigt, der es als solches isolierte. Er stellte mit der geringen Substanzmenge — er verfügte nur über ungefähr 1 g — zunächst fest³, daß dem Körper die Formel $(C_{13}H_9NO)_x$ zukomme, daß er basischer Natur sei und den Schmelzpunkt

¹ Monatshefte für Chemie, 17, 395 (1896).

² Berl. Ber., 19 (2), 2431 (1886).

³ L. c.

169° zeige. Betreffs der Struktur zog Freund die Möglichkeit in Betracht, daß der Körper mit 1-9-Aminofluorenen



identisch sei. Er zögerte aber noch mit ihrer Annahme, denn der Körper reagierte zwar wie ein primäres Amin mit salpetriger Säure unter Bildung eines alkalilöslichen Produkts, gab aber weder die Karbylamin- noch die Senfölsreaktion und bei der Zinkstaubdestillation des alkalilöslichen Produkts ging statt des unter obiger Annahme zu erwartenden Fluorens (Schmelzpunkt 112°) ein weißer, blätterig krystallisierter Körper über, welcher bei einmaliger Krystallisation aus Alkohol bei 168 bis 172° schmolz und ein rotes Pikrat lieferte.

In der Tat hat sich das inzwischen von Prof. Dr. G. Goldschmiedt¹ dargestellte und charakterisierte 1-9-Aminofluorenol als nicht identisch mit der in Rede stehenden Substanz erwiesen.

Auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. G. Goldschmiedt nahm ich die weitere Untersuchung des gelben Nebenprodukts auf.

Ich habe mich an die Untersuchung dieses Körpers nur im Hinblick auf die neueste Errungenschaft der Elementaranalyse — die Mikromethode von Prof. Pregl — heranwagen können, welche die Gefahr behoben hat, daß geringe Substanzmengen schon durch die Analysen ganz verbraucht werden, und habe nach dieser Methode alle in dieser Arbeit angegebenen Elementaranalysen ausgeführt.

Zur Darstellung dieses Körpers führte ich 14 Kondensationen unter verschiedenen Bedingungen aus. Die größte Ausbeute erzielte ich — im Einklange mit der Beobachtung Freund's — immer bei möglichst stürmischer Einwirkung, wenn ich nämlich das Aluminiumchlorid auf einmal zur siedenden Lösung hinzusetzte. Die Abänderung der von R. Geigy und W. Koenigs² angegebenen Mengenverhältnisse brachte

¹ Monatshefte für Chemie, 23, 894 (1902), Note.

² Berl. Ber., 78, 2402 (1885).

keine bessere Ausbeute. Bestenfalls erhielt ich auf 20 g *o*-Nitrobenzylchlorid 1·2 g des gelben Körpers. Und zwar schied sich etwa die Hälfte davon schon beim Eingießen der Benzollösung in kaltes Wasser in beiden Schichten als krystallinische Kruste aus. Stieg beim Übertreiben des *o*-Nitrodiphenylmethans mit gespanntem Wasserdampf die Temperatur des Kolbeninhalts über 170°, so erhielt ich beim Extrahieren des harzigen Rückstands mit verdünnter Salzsäure das Chlorhydrid einer bei 83° schmelzenden farblosen Base statt des Chlorhydrids der bei 169° schmelzenden gelben Base in einer diesem entsprechenden Menge.

Schließlich verfügte ich über 10 g des gelben Körpers und 1·3 g des farblosen. Die von Freund isolierte farblose Base vom Schmelzpunkte 185 bis 190° konnte ich nicht wieder entdecken, das von Koenigs und Nef¹ aufgefundene Akridin dagegen, wenn auch nur in sehr geringer Menge, feststellen.

Die gelbe Base stellt, wie schon Freund beobachtet hat, glänzende hellgelbe Nadeln dar, welche bei 169° unter Zersetzung schmelzen. Der Körper ist kaum löslich in kaltem, wenig löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Benzol, Essigester, Aceton. Er ist gut umkrystallisierbar aus 50%igem Alkohol. Seine Lösungen zeigen grünblaue Fluoreszenz.

I. 8·43 mg Substanz gaben 24·62 mg CO_2 und 3·67 mg H_2O .

II. 6·82 mg Substanz gaben 19·99 mg CO_2 und 2·84 mg H_2O .

III. 5·12 mg Substanz gaben bei $p = 744$ mm und $t = 24^\circ$ 0·32 cm^3 N_2 .

In 100 Teilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_{13}H_9NO$
	I	II	III	Freund ²	
C	79·65	79·92	—	79·64	80·00
H	4·87	4·67	—	4·67	4·61
N	—	—	7·03	7·36	7·18.

¹ Berl. Ber., 19 (2), 2431 (1886). — O. Fischer, Berl. Ber., 28, 1335 (1895).

² Die Entdeckung Herrn Prof. G. Goldschmiedt's, daß in der Analysenangabe Freund's (Monatshefte für Chemie, 17, 396) die Werte für Substanzmenge und CO_2 mit der angegebenen Prozentzahl nicht übereinstimmten, ist der unmittelbare Anlaß zu dieser Arbeit gewesen. An der angegebenen Stelle ist durch ein Versehen des Setzers statt 0·784 (g CO_2) 0·746 g gedruckt worden, was hiemit richtiggestellt sei.

Molekulargewichtsbestimmung durch Siedepunktserhöhung:

I. 0·0964 g Substanz in 10·67 g Benzol: 0·108°.

II. 0·1600 g Substanz in 10·67 g Benzol: 0·177°.

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{13}H_9NO$
Molekulargewicht:	218	220·8	195

Für unendliche Verdünnung erhält man durch graphische Extrapolation den Wert 206, der mit dem aus der Formel $C_{13}H_9NO$ berechneten Wert 195 gut übereinstimmt.

Gegen Alkalien ist der Körper ziemlich beständig. Nach vierstündigem Kochen von 0·5 g in 20 g heißer 2 *n*-Kalilauge konnte ich aus der neutralisierten Flüssigkeit durch Äther nur eine ganz geringe Menge Substanz isolieren, welche beim Alkalischemachen in die wässrige Phase, beim Ansäuern wieder in die ätherische ging. Näher konnte ich dieses Produkt noch nicht untersuchen.

Mit Sublimat in alkoholischer Lösung bildet die Base eine in goldgelben glänzenden Blättchen krystallisierende Doppelverbindung, welche im direkten Sonnenlichte vollkommen beständig ist und bei 225 bis 232° unter Dunkelfärbung schmilzt.

0·1755 g Doppelverbindung — zersetzt nach Carius — gaben durch Elektrolyse 0·0748 g Hg.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für
		$C_{13}H_9NO \cdot Hg Cl_2$
Hg.....	42·62	42·92

Die Base gibt kein schwerlösliches Pikrat.

Das Chlorhydrid krystallisiert in etwas blasser gelb gefärbten Nadeln als die freie Base und schmilzt bei 169° unter Zersetzung. Es zerfällt schon durch heißen Alkohol in seine Komponenten.

Für die Erkenntnis der Konstitution des gelben Nebenkörpers schien mir die Feststellung seines Einwirkungsprodukts mit salpetriger Säure und dessen Reduktionsprodukts durch Zinkstaub sehr wichtig und bequem zu sein. Darum ging ich den bereits von Freund eingeschlagenen Weg neuerdings. Während Freund jedoch mit der Diazotierungsvorschrift von Graebe und Schestakov¹ eine fast quantitative Ausbeute erzielt hatte, kam ich mit ihr bei meinen Versuchen nicht zu diesem Ziele. Obwohl ich das Ausgangsmaterial in sehr feiner Verteilung herstellte und die Reaktion durch vielstündiges Rühren unterstützte, erhielt ich so nur eine Ausbeute von 2% der angewendeten Menge Ausgangssubstanz. Daran mag die vielleicht doch noch immer zu grobe Verteilung schuld gewesen sein.

Durch Ausführung der Reaktion in gekühlter Eisessiglösung gelang es mir dagegen, zu dem von Freund erhaltenen phenolartigen Produkte in guter Ausbeute zu kommen, wobei ich aber die doppelte berechnete Menge Natriumnitrit verbrauchte.

0.5 g gelbe Base wurden in 100 cm^3 Eisessig kalt gelöst und mit Eiswasser gekühlt. Tropfenweise wurde nun zehnpromzentige Nitritlösung zugesetzt. Erst nach Zusatz der doppelten berechneten Menge trat die Jodreaktion schnell ein.

a) Beim langsamen Erwärmen dieser Reaktionsflüssigkeit auf 65° begann die Gasentwicklung, wie sie bei der Diazotierung eines primären Amins auftritt, und auf Zusatz von 200 cm^3 Wasser schieden sich gelbe Flocken aus, welche sich, wie schon Freund beobachtet hatte, in kalter 2 *n*-Kalilauge fast völlig mit blutroter Farbe lösten. Nach dem Ausfällen der reinen Lösung mit Salzsäure wurde die überstehende Flüssigkeit farblos. Ausbeute 0.45 g.

Bei schnellem Erhitzen über 65° war der von kalter 2 *n*-Kalilauge ungelöste Rest viel größer. (Darauf komme ich auf p. 543 M [61 S] zu sprechen.)

b) Wurde nach dem Zusatz der salpetrigen Säure, ohne vorher zu erwärmen, die Flüssigkeit mit 200 cm^3 Wasser

¹ Annalen, 284, 315 (1894).

versetzt, so fiel quantitativ die Ausgangssubstanz vom richtigen Schmelzpunkte 169° aus. Dieses Verhalten spricht dafür, daß die salpetrige Säure auf andere Weise als bei einer Diazotierung einwirkt.

Das oben erhaltene alkalilösliche Produkt ist wohl die von Koenig's und Nef erhaltene »phenolartige Substanz« und deckt sich vollkommen mit dem von Freund durch salpetrige Säure erhaltenen Körper. Hinzuzufügen ist noch: Der Körper stellt gelbe, mikrokristallinische, kurze Nadeln vom Schmelzpunkte 365° dar. Er löst sich in Nitrobenzol, Essigester, Aceton wenig, in Äther, Benzol und Chloroform noch weniger, in Alkohol mäßig leicht, sehr leicht aber in diesem auf Zusatz einer Spur Alkali.

Eine beträchtliche Schwierigkeit bot die Trennung von dem immer, je nach den Bedingungen in sehr verschiedener Menge auftretenden Nebenprodukte, da dieses sich in allen versuchten Lösungsmitteln in annähernd gleichem Grade wie der »phenolartige Körper« löst und auch in kalter verdünnter Kalilauge merklich löslich ist. Die Trennung gelang mir erst dadurch, daß ich das Reaktionsprodukt wiederholt in sehr verdünnter kalter Kalilauge löste und mit verdünnter Salzsäure wieder ausfällte, bis die überstehende Flüssigkeit keine Fluoreszenz mehr zeigte. Das nach jedem Ausfällen abfiltrierte Produkt wurde mit heißem Wasser oftmals nachgewaschen. Das gereinigte Endprodukt war aber gelatinös und ließ sich aus Alkohol nur unbequem umkrystallisieren, weil es sich erst in einer großen Menge heißen Alkohols löst und erst ausfällt, wenn die Lösung wieder auf ein sehr kleines Volum eingengt wird.

Im Vakuum bis zur Konstanz getrocknet und darauf durch 8 Stunden auf 80° erhitzt, zeigte auch das gelatinöse Produkt keinen Gewichtsverlust.

- | | | | | | |
|------|------------------|-------|--------------------------|---------------------------------------------------|--------------------------------------|
| I. | 6·98 mg Substanz | gaben | 15·06 mg CO ₂ | und | 2·59 mg H ₂ O. |
| II. | 6·635 mg | » | » | 14·23 mg CO ₂ | » 2·66 mg H ₂ O. |
| III. | 4·20 mg | » | » | 8·98 mg CO ₂ | » 1·72 mg H ₂ O. |
| IV. | 6·52 mg | » | » | 13·85 mg CO ₂ | » 2·66 mg H ₂ O. |
| V. | 2·17 mg | » | » | (bei $p=745\cdot5\text{ mm}$ und $t=25^{\circ}$) | $0\cdot202\text{ cm}^3\text{ N}_2$. |
| VI. | 5·16 mg | » | » | (» $p=746\text{ mm}$ und $t=25^{\circ}$) | $0\cdot480\text{ cm}^3\text{ N}_2$. |

In 100 Teilen:

	Gefunden						Berechnet für $C_{13}H_{11}N_2O_4$
	I	II	III	IV	V	VI	
C	58·84	58·49	58·31	57·93	—	—	60·00
H	4·15	4·48	4·58	4·56	—	—	4·60
N	—	—	—	—	10·45	10·46	10·80

Die Substanz für die Analysen I und II war aus salzsaurer Lösung, für die Analysen III bis VI aus essigsaurer Lösung gewonnen. Ich konnte den Körper mit keinem in der Literatur angegebenen identifizieren. Am nächsten kamen seine Analysenzahlen der Formel $C_{13}H_{11}N_2O_4$.

Die Reduktion dieses alkalilöslichen Produkts, durch verschiedene Reduktionsmittel bewirkt, führte immer zu Akridin (beziehungsweise Dihydroakridin).

Reduktion des alkalilöslichen Körpers.

a) Reduktion durch Zinkstaubdestillation.

Beim Erhitzen des innigen Gemisches von 0·58 g Substanz mit 12 g Zinkstaub auf 300 bis 350° im Wasserstoffstrome ging zunächst eine ganz geringe Menge weißer krystallinischer Substanz über, welcher bald in reichlicher Menge eine gelbe, ebenfalls krystallinische folgte. Das Rohprodukt — 0·35 g — zeigte den Schmelzpunkt 156 bis 160°. (Freund beobachtete nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol 168 bis 172°.) Nach mehrtägigem Stehen an der Luft betrug der Schmelzpunkt nur mehr 95 bis 100°, der durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol auf 105° stieg.

Sämtliche Eigenschaften dieses Körpers drängten zu einem Vergleiche mit Akridin: ¹ Der Körper stellt farblose Nadelchen vom Schmelzpunkte 105° dar. Er löst sich wenig in kochendem Wasser, schmilzt darin und ist leicht mit dem Dampfe flüchtig. Er reizt zu Tränen und zum Niesen und ruft heftiges Brennen auf der Gesichtshaut hervor. In allen organischen Lösungsmitteln löst sich der Körper leicht, in heißer verdünnter Salz-

¹ C. Graebe und H. Caro, *Annalen*. 158, 265 (1871): Berl. Ber., 13, 99 (1880); A. Bernthsen und F. Bender, Berl. Ber., 16, 1802 (1883).

säure zu einem in gelben Nadeln krystallisierenden Chlorhydrid. Die verdünnten Lösungen zeigen schöne blaue Fluoreszenz.

I. 8·84 *mg* Substanz gaben 28·16 *mg* CO₂ und 4·30 *mg* H₂O.

II. 8·53 *mg* Substanz gaben bei $p = 740\cdot5$ *mm* und $t = 25^\circ$: 0·613 *cm*³ N₂.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	C ₁₃ H ₉ N
C	86·80	—	87·10
H	5·44	—	5·08
N	—	8·13	7·90

Mischschmelzpunkt mit einem bei 106° schmelzenden Vergleichspräparat: 105 bis 106°. Unter dem Mikroskope gleiches Aussehen.

Vergleichsreaktionen: Die Chlorhydride geben beide:

orangefarbenes Bichromat,
gelbe HgCl₂-Doppelverbindung,
braunrotes Jod-Jodkalium-Additionsprodukt.

Dieses Resultat scheint durchaus nicht dem Ergebnisse zu widersprechen, welches Freund bei seiner Zinkstaubdestillation erhielt. Sein Produkt vom Schmelzpunkt 168 bis 172° ist wohl identisch mit Dihydroakridin,¹ welches bei 169° schmilzt. Ich erhielt ein Gemisch von Akridin und Dihydroakridin, welches bei 156 bis 160° schmolz und nachdem es mehrere Tage leicht bedeckt an der damals stark salzsäurehaltigen Laboratoriumsluft gestanden war, sich vollständig in Akridin umgewandelt hatte.

b) Reduktion durch Na-Amalgam.²

Die siedende Lösung von 0·162 *g* phenolartigen Körpers in 40 *cm*³ Alkohol wurde nach Maßgabe des Verbrauchs mit Stückchen zehnpromzentigen Na-Amalgams versetzt. Schon nach einer halben Stunde hellte sich die anfangs blutrote Flüssigkeit

¹ C. Graebe und H. Caro, *Annalen*, 158, 265 (1871); A. Bernthsen und F. Bender, *Berl. Ber.*, 16, 1818 (1883).

² Jedenfalls würde die Anwendung von Natrium in Alkohol oder Amylalkohol schneller zum Ziele führen.

merklich auf und nach weiteren 2 Stunden war die Rotfärbung ganz verschwunden. Aus der heiß filtrierten Lösung schieden sich langsam gelbliche Nadelchen aus, welche getrocknet den Schmelzpunkt 125 bis 135° zeigten. Nach mehrtägigem Stehen war der Schmelzpunkt auf 96 bis 100° gesunken. Einige Vergleichsreaktionen ergaben die Identität mit Akridin. Ausbeute 0·14 g.

c) Reduktion durch Zinn und Salzsäure.

In das siedende Gemisch von 30 g konzentrierter Salzsäure und 0·33 phenolartigen Körpers wurde granuliertes Zinn nach Maßgabe der Auflösung eingetragen. Die ungelöst auf der Flüssigkeit schwimmende Substanzkruste färbte sich allmählich bis schwarzbraun und nahm langsam in ihrer Menge ab. Nach 2 Stunden begannen sich an der unbenetzten Kolbenwandung immer höher wandernd gelbbraune Schüppchen abzuscheiden. Schließlich bedeckte sich das Kühlrohr innen mit weißen Nadelchen und Schüppchen. Nach 8 Stunden nahm die Menge des Ungelösten nicht mehr ab und die der weißen Kryställchen nicht mehr zu. Die Reaktion wurde nunmehr unterbrochen und der Kolbeninhalt heiß durch Glaswolle abgegossen. Die ungelöste Kruste gab mit Kalilauge verrieben keine Rotfärbung mehr, wurde aber nicht weiter untersucht.

Die Kryställchen aus dem Kühler zeigten getrocknet den Schmelzpunkt 133 bis 145°. Die Ausbeute daran betrug 0·10 g. Sie erwiesen sich zum größeren Teile als Dihydroakridin, da sie sich in verdünnter Salzsäure nur zum geringen Teile lösten. Von der Analyse des umkrystallisierten Reduktionsprodukts sah ich ab, weil es sich in jedem Punkte als identisch mit dem Reduktionsprodukt erwies, das die beiden vorgenannten Methoden geliefert hatten.

Der saure Kolbeninhalt gab mit Wasserdampf behandelt nichts ab. Durch Zink entzinnt und alkalisch gemacht, ging noch eine sehr geringe Menge Akridin über. Schließlich wurde der Kolbeninhalt mit Äther ausgeschüttelt, der eine stark gelbe Farbe mit schöner smaragdgrüner Fluoreszenz annahm. Zur Reinigung leitete ich in die trockene ätherische Lösung der Base trockenes Salzsäuregas ein. Sofort fiel das dunkelrote

Chlorhydrid aus, das abgesaugt und mit trockenem Äther nachgewaschen wurde. Bereits in ungetrocknetem Äther löst es sich merklich. Ausbeute 0·035 g Chlorhydrid. Auf die dunkelrote wässrige Lösung des Chlorhydrids wirkt salpetrige Säure ein, doch habe ich diese Reaktion noch nicht weiter verfolgt. In kochendem Wasser scheint sich die Base zu zersetzen, weil ich im kondensierten Dampfe Akridin nachweisen konnte. Ich habe die — gelb gefärbte — Base bisher weder analysiert noch eingehendere Versuche mit ihr angestellt.

Durch obige Reduktionen war über den phenolartigen Körper eine enge Beziehung der gelben Freund'schen Base zu Akridin gefunden. Nunmehr untersuchte ich das Verhalten der gelben Base selbst gegenüber Reduktionsmitteln und gelangte hier direkt zum Akridin.

Reduktion der gelben Base vom Schmelzpunkt 169°.

a) Reduktion durch Zinkstaubdestillation.

Durch Erhitzen des Gemisches von 0·86 g Substanz und 10 g Zinkwolle + Zinkstaub auf 300 bis 350° im Wasserstoffstrome erhielt ich in einer Ausbeute von 0·49 g = 62% ein Reduktionsprodukt vom Schmelzpunkt 79 bis 81°, das sich gereinigt als identisch mit Akridin erwies.

b) Reduktion durch Na-Amalgam.

0·49 g Substanz wurden in 50 cm^3 Alkohol durch zehnpromzentiges Natriumamalgam binnen 3 Stunden reduziert, der Alkohol darauf bis auf 10 cm^3 abdestilliert; durch die fünffache Menge Wasser wurde ein gelblicher flockiger Niederschlag abgeschieden. Abfiltriert, gewaschen und getrocknet, zeigte er den Schmelzpunkt 85 bis 93°, der sich durch wiederholtes Umkrystallisieren auf 104 bis 105° erhöhte. Auch die Vergleichsreaktionen ergaben Identität mit Akridin.

Den so gefundenen konstitutionellen Zusammenhang zwischen der gelben Freund'schen Base und dem Akridin bestätigten folgende Beobachtungen:

Beim Versuche, durch Azetylieren mittels Essigsäureanhydrid einen Anhaltspunkt darüber zu gewinnen, ob das

Stickstoffatom der gelben Base primär, sekundär oder tertiär sei, erhielt ich anstatt einer Acetylverbindung quantitativ Akridon, später sogar schon durch kochende 1 : 10 verdünnte Essigsäure.

I. 6·925 mg Substanz gaben 20·33 mg CO_2 und 3·05 mg H_2O .

II. 4·19 mg Substanz gaben bei $p = 743$ mm und $t = 25\cdot5^\circ$: 0·279 cm^3 N_2 .

In 100 Teilen:

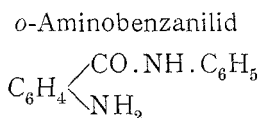
	Gefunden		Berechnet für	
	I	II	$C_{13}H_9NO$ Akridon	$C_{15}H_{11}NO_2$ Acetylpr.
C	80·07	—	80·00	75·95
H	4·93	—	4·61	4·68
N	—	7·44	7·18	5·91

Alle Eigenschaften, darunter die prachtvoll blauviolette Fluoreszenz der Lösungen des Körpers, die Löslichkeit in alkoholischer Kalilauge mit orangeroter Farbe, der Mischschmelzpunkt mit einem aus Akridin dargestellten Vergleichspräparat und die Reduktion zu Akridin setzten die Identität des Körpers mit Akridon außer Zweifel.

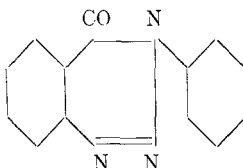
Desgleichen erwies sich das bei der Behandlung der gelben Freund'schen Base mit salpetriger Säure in essigsaurer Lösung entstehende Nebenprodukt (siehe p. 537 M [55 S]) als Akridon.

Auch das in siedender salzsaurer Lösung durch gasförmige salpetrige Säure auftretende Nebenprodukt war Akridon: Zur siedenden Lösung von 1·6 g der gelben Base in 6 g konzentrierter Salzsäure und 70 cm^3 Wasser wurden 1 g Natriumnitrit (im Überschusse genommen, weil N_2O_5 entweicht) in zehnpromentiger Lösung zutropfen gelassen. Sogleich nach jedem Tropfen fiel ein braungelber Niederschlag aus, der in verdünnter Kalilauge nur ungefähr zur Hälfte löslich war. Aus dieser Lösung schied Salzsäure das bereits besprochene phenolartige Produkt aus. Der ungelöste Anteil war gelbbraun und mikrokristallinisch und erwies sich nach wiederholtem Umkrystallisieren aus konzentrierter Salzsäure als identisch mit Akridon. Ausbeute 0·60 g.

bisher noch nicht dargestellt worden, trotzdem es an Versuchen dazu nicht fehlte. So versuchten König und Reissert¹ aus dem schon von Pictet und Gouset² dargestellten



über das Phentriazin der Formel



zum *N*-Phenylantranil zu gelangen, doch verlief der Versuch erfolglos. Ebenso wenig ist bis jetzt die Anhydrierung der *N*-Phenylantranilsäure gelungen. Das steht im Einklang damit, daß bisher die Anthranilsäure selbst auch nicht anhydriert werden konnte.³ Immerhin mag die Anhydrierung ihres *N*-Phenylderivats durchführbar sein im Hinblick darauf, daß Anschütz, Schmidt und Greifenberg⁴ die *N*-Acetylantranilsäure in Acetylantranil übergeführt haben. Auch die Möglichkeit, durch direkte Synthese vom Anthranil zum *N*-Phenylantranil zu gelangen, ist deshalb nicht von der Hand zu weisen, weil eine Anzahl von *N*-substituierten Abkömmlingen schon bekannt ist (welche allerdings E. Bamberger, gegenwärtig wohl der beste Kenner des Anthranils, nicht als direkte Derivate auffaßt⁵ und zwar mit Benzoyl, Acetyl und Formyl substituiert. Diesen schloße sich Phenyl als zwar schwächer an den *N* strebender Substituent an.

Für die Identität der gelben Freund'schen Base mit *N*-Phenylantranil sprechen auch die Eigenschaften des Körpers,

¹ Berl. Ber., 32, 790 (1899); R., Berl. Ber., 32, 1161 (1899).

² Zblt. 1897, I, 413.

³ Anschütz, Schmidt, Greifenberg, Berl. Ber., 35, 3476 (1902); Mohr und Köhler, 40, 998 (1907).

⁴ L. c.

⁵ E. Bamberger, Berl. Ber., 36, 821 (1903); Berl. Ber., 42, 1651 (1909).

welche auf ein Diphenylaminderivat hinweisen, so die sehr leichte Hydrolysierbarkeit des Chlorhydrids, dann die gelbe Farbe der HgCl_2 -Doppelverbindung analog denen des Mono- und Dimethylaminobenzaldehyds¹ und Akridins gegenüber den weißen HgCl_2 -Doppelverbindungen der *l**z*-Anthranilderivate (siehe Tabelle p. 548). Der Körper gibt die bekannte Diphenylaminreaktion zwar nicht, jedoch die folgende, welche an sie erinnert. In konzentrierter Schwefelsäure tritt grüne Fluoreszenz ein. Auf Zusatz einer Spur Salpetersäure zu dieser Lösung färbt sie sich purpurrot. Durch Verdünnen verschwindet diese Färbung.

4. meso-Oxyakridin

scheint durch die neuesten Untersuchungen von A. Kliegl und A. Fehrle² entdeckt zu sein, nachdem es »bisher für unbeständig und nicht isolierbar gehalten worden ist.« Leider ist bisher nur ein kurzer Auszug eines Vortrags über diese Arbeit erschienen, der mir nicht erlaubt, einen Vergleich zwischen dem Akridol und dem Freund'schen Körper zu treffen. Die in der angezogenen Stelle erwähnte Umlagerung zu Akridon durch Essigsäureanhydrid findet auch bei dem hier vorliegenden Körper statt, doch spricht dessen Unlöslichkeit in Alkalien gegen den phenolartigen Charakter, welchen die Identität mit Akridol verlangt. Daher neige ich der Strukturformel 3 zu.

Angenommen, die gelbe Freund'sche Base sei tatsächlich identisch mit *N*-Phenylanthranil, so wäre ihre Bildung neben *o*-Nitrodiphenylmethan bei der Kondensation von Benzol und *o*-Nitrobenzylchlorid mit Aluminiumchlorid etwa folgendermaßen zu erklären:

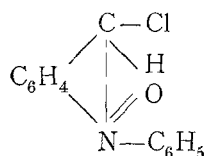
Bei dem; wie eingangs erwähnt, möglichst stürmisch geleiteten Reaktionsverlaufe tritt alles verfügbare Benzolaluminiumchlorid, weil gleichzeitig, förmlich unter Druck in Reaktion und greift daher das *o*-Nitrobenzylchlorid auch am *N*-Atome an,³ wo

¹ G. Heller, Berl. Ber., 36, 4185 (1903); E. Bamberger, Berl. Ber. 37, 966 (1904).

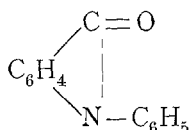
² A. Kliegl und A. Fehrle, Chem. Ztg., 1913, p. 1006.

³ Herrn Prof. Dr. G. Goldschmiedt danke ich die Mitteilung, daß ein Fall von Kondensation von C an N durch Aluminiumchlorid von R. Stümmer im Prager deutschen Universitätslaboratorium tatsächlich beobachtet worden ist. Monatshefte für Chemie, 28, 411 (1907).

mit Hilfe der *o*-ständigen Chlorbenzylgruppe aus der Nitrogruppe sehr leicht die reaktionsfähigere Pseudonitrogruppe gebildet wird. Es entstünde so die Zwischenverbindung



jedoch der noch vorhandene Nitrososauerstoff oxydiert sofort die Chlorbenzylgruppe,¹ so daß



N-Phenylanthranil entsteht.

Wie ich bereits erwähnt habe, tritt unter den Kondensationsprodukten von Benzol, *o*-Nitrobenzylchlorid und Aluminiumchlorid auch Akridin auf. Die Ausbeute richtet sich ganz nach den Reaktionsbedingungen: »Wird das Gemisch von Benzol, *o*-Nitrobenzylchlorid und Aluminiumchlorid direkt erwärmt, so können aus dem übergegangenen *o*-Nitrodiphenylmethan durch konzentrierte Salzsäure bis zu 8% Akridin extrahiert werden. Arbeitet man dagegen nach dem Vorschlage W. Staedel's² in der Kälte, so wird nur sehr wenig Akridin gebildet (etwa 2%)«. ³ Das Auftreten des Akridins könnte nun, im Hinblick auf seine vorerwähnte (p. 548) enge Beziehung zu der gelben Freund'schen Base als ein Beweis für den Eintritt der Diphenylaminbindung (und somit für die Gültigkeit der Strukturformel des *N*-Phenylanthranils) angesehen werden. Nach

¹ Bezüglich der hier angenommenen intramolekularen Oxydation weise ich auf die schöne Arbeit R. Scholls hin (Monatshefte für Chemie, *34*, 1011 [1913]), worin der genannte Forscher den Mechanismus derartiger Umlagerungen — durch Kalilauge bewirkt — klarlegt und eine umfangreiche bezügliche Literatur angibt. Siehe auch ³.

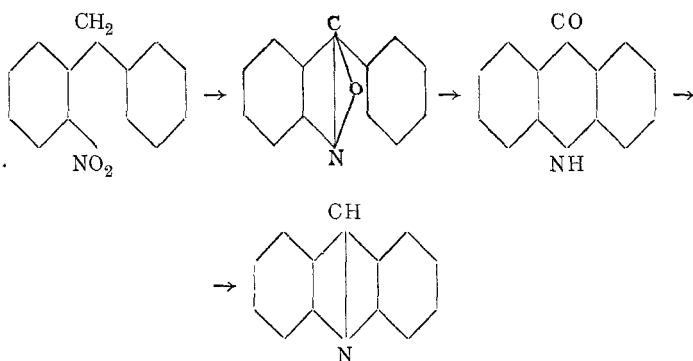
² Annalen, *283*, 157 (1894).

³ O. Fischer, Berl. Ber., *28*, 1335 (1895).

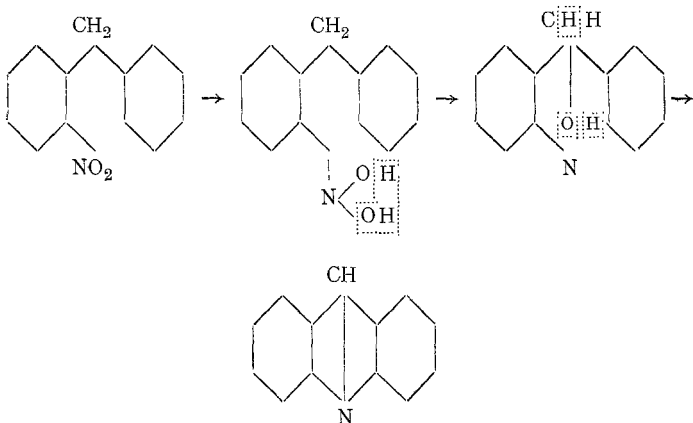
		Anthranil	Iz-CH ₃ -Anthranil	Iz-Phenyl-anthranil
Farbe		farblos	farblos	blaßgelb
Schmelzpunkt		unter 18°	unter — 10°	52—53°
Löslichkeit in	H ₂ O kalt	kaum löslich	kaum löslich	nicht merkbar
	H ₂ O heiß	ziemlich löslich	ziemlich löslich	«
	Mineralsäure	konzentriert leicht	konzentriert leicht	
	Kalilauge	kalt langsam, heiß schnell	kalt langsam, heiß schnell	
	Alkohol	leicht löslich	leicht löslich	leicht löslich
	Äther	»	»	»
	Benzol	»	»	»
	Chloroform	»	»	»
	Ligroin	»	»	»
	Essigsäure			
Verhalten gegen Wasserdampf		sehr leicht flüchtig	leicht flüchtig	etwas flüchtig
HgCl ₂ =Doppelverbindung		+ weiß 1 : 1, Schmelz- punkt 178°	+ weiß 1 : 1½, Schmelz- punkt 169°	+ weiß
Acetylverbindung		+		
Pikrat				+ gelb
PtCl ₄ =Doppelverbindung		+ gelb, leicht zersetzt	+ schwach- gelblich	
CaCl ₂ =Doppelverbindung		+ weiß, wasserlöslich		

Base vom Schmelzpunkt 169°	Mono- und Dimethyl- <i>o</i> -aminobenzaldehyd	Akridin	Base vom Schmelzpunkt 83°
gelb	gelb	farblos	farblos
169°		106°	83°
nicht merkbar	ziemlich löslich	kaum löslich	kaum löslich
wenig löslich		wenig löslich	wenig löslich
konzentriert leicht		konzentriert leicht	konzentriert leicht
unlöslich	wird nicht angegriffen	unlöslich	unlöslich
leicht löslich	leicht löslich	leicht löslich	leicht löslich
»	»	»	»
»	»	»	»
»	»	»	»
»	»	»	»
konzentriert leicht	sehr wenig	konzentriert leicht	
nicht merkbar flüchtig		sehr leicht, flüchtig	nicht merkbar flüchtig
+ gelb 1 : 1, 223–233°	+ gelb 1 : 1, 105°	+ gelb	+ gelb, unbeständig
—			+ weiß, 213°
		+ rot	
	+ quittengelb	+ gelb	
+ weiß, wasserlöslich			

den Beobachtungen A. Kliegl's ¹ kann jedoch das Akridin über über *Is*-Phenylanthranil und Akridon aus dem *o*-Nitrodiphenylmethan entstehen:



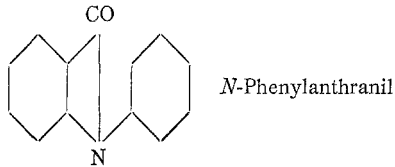
Man kann es auch folgendermaßen daraus entstanden denken:



Es dürfte daher auch in dieser Kondensation sein direkter Abkömmling sein. Die je nach den Arbeitsbedingungen wechselnde Ausbeute bewiese dann nur, daß es sich nicht erst beim Übertreiben des *o*-Nitrodiphenylmethans bildet. Immerhin ist es nicht ausgeschlossen, daß Akridin zum Teile auch aus der gelben Base entsteht.

¹ Berl. Ber., 42, 591 (1909).

Die durch alle bisherigen Feststellungen (Analyse, Eigenschaften, Reduktionen usw.) wahrscheinlich erscheinende Strukturformel der gelben Base



erweist natürlich ihre Brauchbarkeit nur dann, wenn von ihr ausgehend, Licht in folgende noch unaufgeklärte Fragen gebracht wird:

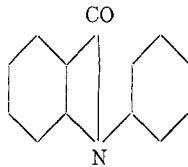
1. Die Umlagerung des gelben Körpers zu Akridon, welche durch $NOOH$ und CH_3COOH , nicht aber durch HCl bewirkt werden kann.

2. Die Konstitution des phenolartigen Körpers und seine Beziehung zu Akridon.

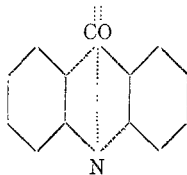
3. Die Reaktion der gelben Base mit salpetriger Säure in siedender alkoholischer Lösung.

Diese Fragen glaube ich im folgenden auf Grund der angenommenen Formel beantworten zu können:

1. Ein Körper mit der Strukturformel

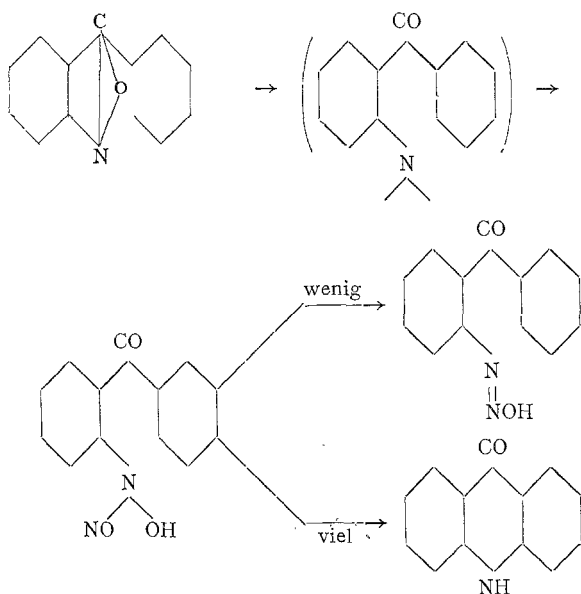


hat offenbar große Neigung zur Bildung des Akridin-(Akridon-)rings, welcher für alle Verbindungen des Typus



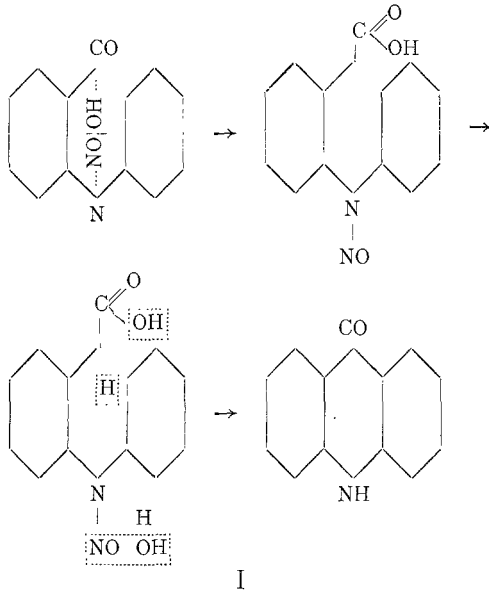
die beständigste erreichbare Form darstellt. Und zwar ist die Angriffsstelle an diesem Körper seine schwache Laktambindung.

Ob er nun mit den von mir benützten Reagenzien leicht reagiert, hängt von deren Fähigkeit ab, diese Bindung zu sprengen. Dies vermögen salpetrige Säure und Essigsäure wegen ihrer Neigung, dreiwertige *N*-Verbindungen zu bilden, nicht aber Salzsäure, welche den Körper selbst in siedender Lösung unverändert läßt, weil sie diese Neigung in weit geringerem Grade besitzt. Die Anlagerung der beiden erstgenannten Säuren sprengt die Laktambindung beim Erwärmen. Die so gebildete *N*-Nitrosophenylanthranilsäure (beziehungsweise *N*-Acetylphenylanthranilsäure) strebt in das stabilere Akridon überzugehen. Jedoch erhält erst bei noch stärkerem Erwärmen die Neigung zum Ringschlusse das Übergewicht über die vorhandenen Bindekräfte. Den Versuch, ob der Ringschluß durch ein stark wasserentziehendes Mittel schon in der Kälte bewirkt werden kann, wie E. Bamberger¹ beim *l**z*-Phenylanthranil beobachtet hat, habe ich noch nicht gemacht. Dort verläuft die Einwirkung von Natriumnitrit und konzentrierter Schwefelsäure nach dem genannten Autor unter Eiskühlung nach dem Schema:

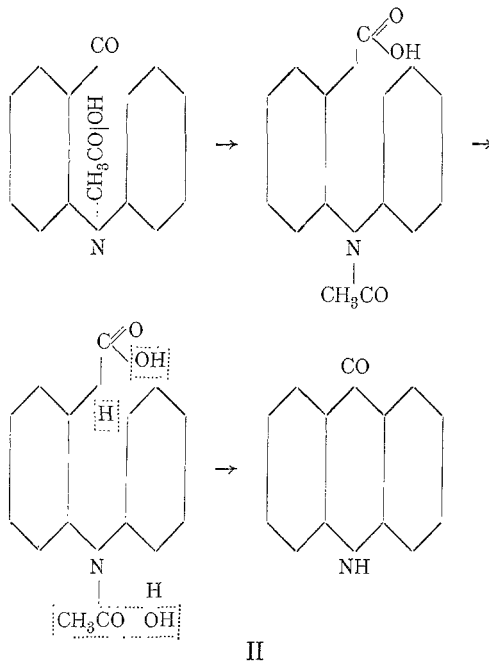


¹ Berl. 42, 1718 (1909).

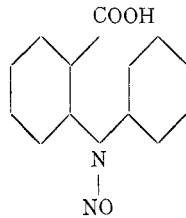
Hier nehme ich den Verlauf der Einwirkung von Natriumnitrit + Essigsäure oder Salzsäure unter Erwärmen folgendermaßen an:



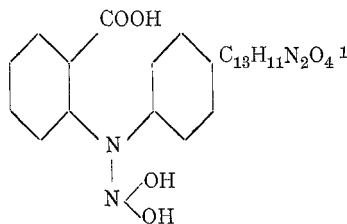
Den Verlauf der Einwirkung von Essigsäure allein:



2. Mit der in I als Reaktionsphase angenommenen Nitroso-phenylantranilsäure



können nun die Analysenwerte des phenolartigen Produkts und seine Eigenschaften leidlich in Einklang gebracht werden, wenn man außer dem noch $1\text{H}_2\text{O}$ an die Nitrosogruppe gebunden annimmt: So gelangt man zur Formel



In 100 Teilen:

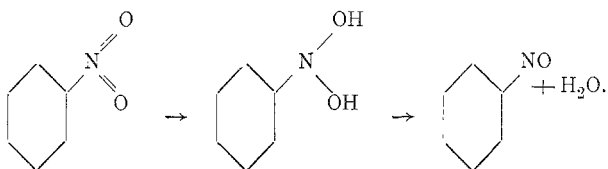
	Gefunden			Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_4$
	I	II	III	
C	58·84	58·49	58·31	60·00
H	4·15	4·48	4·58	4·60
N	—	—	10·45	10·80

Die Differenz mit den für die Nitroso-phenylantranilsäure berechneten Zahlen beträgt allerdings auch dann noch im Kohlenstoff mindestens $1\frac{1}{4}\%$, aber zur Erklärung dafür kann vielleicht dienen, daß der Körper, weil nur in sehr kleiner Menge zur Verfügung stehend, nur sehr schwer gereinigt werden kann.

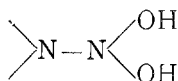
Was nun die Bindung von H_2O an die Nitrosogruppe betrifft, so wurde die intermediäre Bildung der Gruppe $-\text{N}\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$

¹ Vgl. diesbezüglich auch E. Bamberger, Berl. Ber., 39, 4253 (1906).

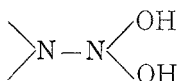
z. B. zur Erklärung des Reduktionsverlaufs Nitrobenzol → Anilin herangezogen: ¹ Daß nämlich Nitrobenzol zunächst zu der sehr unbeständigen Zwischenstufe Phenylhydroxylamin reduziert wird, welches gleich zu Nitrosobenzol und Wasser zerfällt:



Hier nehme ich umgekehrt die gleiche Gruppierung durch Hydratisierung an, weil ich glaube, ihr hier eine viel festere Form zuschreiben zu können: In Analogie zu Chloralhydrat, Glyoxylsäure, Mesoxalsäure und Dioxyweinsäure — wo ja der Einfluß der benachbarten stark negativen Gruppen so mächtig ist, daß das gebundene Molekül Wasser ohne Zersetzung des Trägers in der Mehrzahl der Fälle nicht mehr abgegeben wird — bringen hier die negativen Gruppen C₆H₅ und C₆H₄COOH die Gruppierung



zustande, was die Beständigkeit des Körpers verständlich machen könnte. Während sonst Nitrosamine durch Erwärmen mit verdünnter Säure wieder zum sekundären Amin zurückgebildet werden, wird der vorliegende Körper auch durch siedende konzentrierte Salzsäure oder Essigsäure nur zum Teil in Akridon verwandelt. Im Momente aber, wo die COOH-Gruppe durch Akridonringschluß verschwindet, verliert auch die Gruppe



ihren Halt. Diese Bildung von Hydroxylgruppen stimmt auch zur Leichtlöslichkeit des Körpers in verdünnten kalten Alkalien.

Im obigen Abschnitte ist bereits die Frage mitbeantwortet, warum bei allmählichem Erwärmen der NOOH enthaltenden

¹ Holleman, Org. Chemie, 10. Aufl. (1912), p. 335 oben.

Reaktionsflüssigkeit fast nur »phenolartiger Körper«, bei raschem stärkeren Erhitzen jedoch daneben viel Akridon entsteht.

Für die auffällige Erscheinung, daß die Bildung des »phenolartigen Körpers« unter Umständen verläuft, welche sonst bei der Überführung eines primärenamins in das entsprechende Phenol durch salpetrige Säure auftreten, konnte ich keine so natürliche Erklärung finden, daß ich sie hier geben dürfte. Denn ich verfügte leider nicht über so viel Material, um die dazu noch nötigen Versuche anstellen zu können.

3. Die Einwirkung von salpetriger Säure auf die gelbe Freund'sche Base in siedender alkoholischer Lösung.

In die siedende Lösung von 0.51 g Substanz in 30 cm³ 96⁰/₁₀igem Alkohol wurde gasförmige salpetrige Säure eingeleitet, bis eine Probe der Flüssigkeit mit verdünnter Kalilauge keinen Niederschlag mehr gab, sondern sich rot färbte. Dauer der Einwirkung 15 Minuten. Die Flüssigkeit wurde durch ein Faltenfilter abgegossen und erkalten gelassen. Dabei schieden sich braungelbe bis zu 2 cm lange Nadeln in sehr kleiner Menge ab. Ich habe diese Krystalle noch nicht untersucht. Die überschüssige salpetrige Säure wurde durch Hindurchsaugen eines kräftigen Luftstroms entfernt, der Alkohol bis auf 10 cm³ abdestilliert, worauf fast plötzlich das Ganze zu einem Brei sehr feiner, glänzend gelber Nadelchen erstarrte. Ausbeute 0.42 g. Das Produkt zeigte getrocknet den Schmelzpunkt 223 bis 233° unter Dunkelfärbung. Es ist in verdünnter Kalilauge mäßig leicht löslich, ebenso in kaltem Alkohol, sehr leicht in heißem.

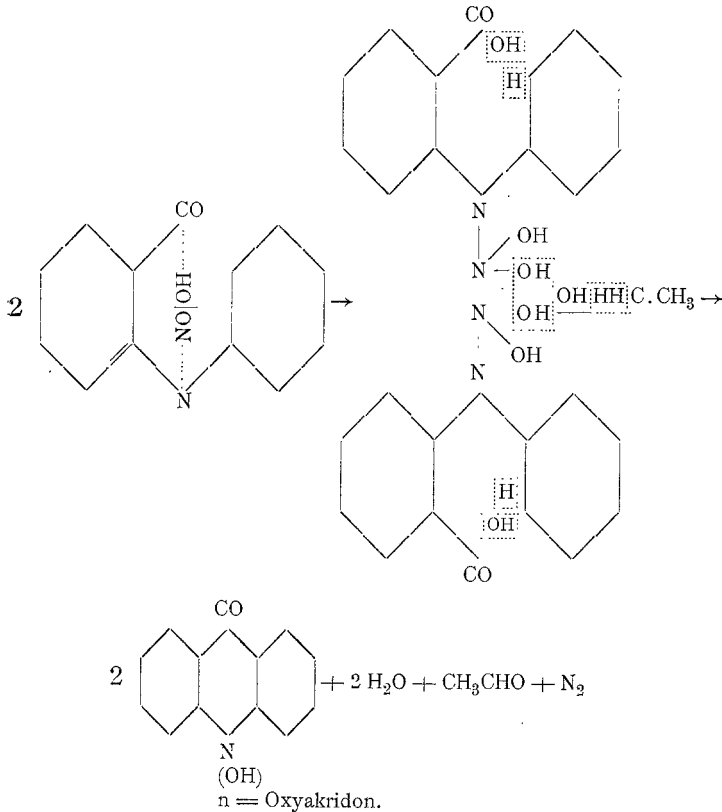
- I. 7.36 mg Substanz gaben 19.89 mg CO₂ und 2.83 mg H₂O.
 II. 9.79 mg Substanz gaben bei $p = 745 \text{ mm}$ und $t = 25^\circ$: 0.598 cm³ N₂.¹
 III. 11.30 mg Substanz gaben bei $p = 745 \text{ mm}$ und $t = 25^\circ$: 0.696 cm³ N₂.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für C ₁₃ H ₉ NO ₂
	I	II	III	
C	73.70	—	—	73.90
H	4.30	—	—	4.31
N	—	6.83	6.91	6.63

¹ Ausgeführt von Dr. B. Bregant.

Auf Grund dieser Analysenzahlen ist die Identität mit dem jüngst von A. Kliegl¹ und A. Fehrle¹ dargestellten *N*-Oxyakridon nicht ausgeschlossen. Die Entscheidung darüber wird wohl der ausführliche Bericht der beiden Forscher bringen. Sollte die Identität sich tatsächlich herausstellen, so wäre der Reaktionsverlauf etwa der folgende:



Es ist also auch zur Aufhellung dieser Reaktion die Strukturannahme des *N*-Phenylanthranils für die gelbe Freund'sche Base geeignet.

Darin, daß keine der oft überraschenden Tatsachen, die mir im Laufe meiner Untersuchung des gelben Körpers vom Schmelzpunkte 169° begegneten, der Strukturannahme des *N*-Phenylanthranils direkt widerspricht, vielmehr diese die

¹ Chem. Ztg., 1913, p. 1006

einzigste ist, mit der ich alle bisherigen Beobachtungen unter einen Hut bringen kann, erblicke ich für diese Annahme zumindest einen Wahrscheinlichkeitsbeweis. Dem Körper jetzt schon die Bezeichnung *N*-Phenylantranil zu geben, hindert mich das Bewußtsein, öfter zu gewagten Überlegungen gegriffen zu haben, die noch der Bestätigung durch weitere Tatsachen harren. Abgesehen von der sichergestellten Beziehung zu Akridin und Akridon fehlt z. B. noch jeder direkte Beweis. Ursache dieser großen Lücken ist der Mangel an Substanz. Sobald ich ein neues Quantum der gelben Base dargestellt haben werde, gedenke ich ihre Untersuchung weiterzuführen.

Die eingangs erwähnte farblose Base wurde durch Ausfällen mit Ammoniaklösung aus der Chlorhydridlösung gewonnen und stellte nach wiederholtem Umkrystallisieren aus 50%igem Alkohol sehr feine, seidige, fast farblose Nadelchen dar.

Elementaranalyse:

- I. 7·85 mg Substanz gaben 24·90 mg CO₂ und 3·90 mg H₂O.
- II. 9·22 mg Substanz gaben 29·44 mg CO₂ und 4·89 mg H₂O.
- III. 3·69 mg Substanz gaben 11·73 mg CO₂ und 1·98 mg H₂O.
- IV. 5·59 mg Substanz gaben 17·13 mg CO₂ und 2·83 mg H₂O.
- V. 3·26 mg Substanz gaben bei $p = 745\cdot5$ mm und $t = 24^\circ$: $0\cdot215$ cm³ N₂.

In 100 Teilen:

	Gefunden					Berechnet für	
	I	II	III	IV	V	C ₁₃ H ₉ N	C ₁₃ H ₁₁ N
C	86·51	87·06	86·62	86·97	—	87·1	86·2
H	5·56	5·94	6·01	5·66	—	5·0	6·1
N	—	—	—	—	7·44	7·9	7·7

Diese Analysenzahlen sprechen unter Zugrundelegung von C₁₃N . . . am ehesten für C₁₃H₁₁N.

Der Körper ist in kaltem Wasser unlöslich, in heißem wenig (krystallisiert daraus in farblosen Nadeln), leicht in Alkohol, Äther und Benzol. Die Lösungen zeigen keine Fluoreszenz. Die Base gibt kein schwerlösliches Pikrat. Mit Essigsäureanhydrid

erhitzt, bildet sie eine Acetylverbindung, weiße Nadelchen vom Schmelzpunkt 212 bis 213°. In alkoholischer Lösung entsteht mit $HgCl_2$ eine gelbe Doppelverbindung, welche im direkten Sonnenlichte rasch dunkel wird, im Dunkel aufbewahrt aber beständig ist.

Das Chlorhydrid kristallisiert in schönen, fast farblosen, seidigen Nadelchen vom Schmelzpunkte 205 bis 208°, durch kochendes Wasser wird es zerlegt.

Zur Analyse wurde das aus sehr verdünnter Salzsäure mehrmals umkristallisierte Chlorhydrid einige Tage über gebranntem Kalk bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

I. 0·1758 g Chlorhydrid gaben 0·0850 g AgCl.

II. 0·2105 g » » 0·0948 g AgCl.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I	II	$C_{13}H_9N \cdot HCl$	$C_{13}H_{11}N \cdot HCl$
HCl	12·30	11·46	16·92	16·76

Da das Salz durch Zerlegung sehr leicht wieder die unveränderte bei 83° schmelzende Base liefert (z. B. schon durch kochendes Wasser), so dürfte beim Stehen über Kalk ein Teil des HCl weggegangen sein und so die große Verschiedenheit zwischen den berechneten und gefundenen Werten zu erklären sein. Der von vornherein unscharfe Schmelzpunkt des Chlorhydrids bot keinen sicheren Anhaltspunkt dafür, ob nach dem mehrtägigen Stehen über Kalk noch alles in Form von salzsaurem Salz vorhanden sei.

Das Sulfat ist schwer löslich in heißer sehr verdünnter Schwefelsäure und dadurch leicht von dem Sulfat der gelben Freund'schen Base zu trennen.

Ich konnte die farblose bei 83° schmelzende Base mit keinem der in der Literatur beschriebenen Körper identifizieren. Der Mangel an Beobachtungstatsachen erlaubt mir auch nicht, eine bestimmte Vermutung über die Struktur dieser Verbindung aufzustellen.

Zum Schlusse erfülle ich die angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. Guido Goldschmidt meinen aufrichtigsten Dank für die Liebenswürdigkeit auszusprechen, mit welcher er mich jederzeit in der Ausführung dieser Arbeit unterstützte. Meinen verbindlichsten Dank spreche ich den beiden Herren Assistenten Dr. E. Philippi und Dr. B. Bregant dafür aus, daß sie mich in der Elementaranalyse nach Pregl unterwiesen und die Ausführung einzelner Analysen selbst übernahmen.
