

richten Eakle und Sharwood<sup>1)</sup>. Einen Grund für das Leuchten konnten sie nicht ermitteln. Nach obigen Versuchen dürfte auch bei diesen Mineralien ein Gehalt der Zinkblende an Mangan die Ursache der Phosphorescenz sein.

Zinksulfide mit einem Gehalt an anderen Metallen, z. B. an Kupfer und Uran, zeigten wohl auch diese Art der Phosphorescenz, aber stets in einem weit geringeren Grade.

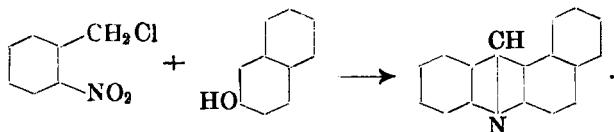
Braunschweig. Laborat. der Chininfabrik Br. Buchler & Co.

**466. Carlo Baezner:** Ueberführung von *o*-Nitro- und *o,p*-Dinitro-Benzylchlorid in Acridinderivate.

(Eingegangen am 27. Juli 1904.)

Vor einiger Zeit haben F. Ullmann und C. Baezner<sup>2)</sup> beobachtet, dass 1.2-Naphtacridin sich durch Verschmelzen von *o*-Aminobenzylalkohol und  $\beta$ -Naphtol bildet. Bei der weiteren Untersuchung dieser Reaktion habe ich die Beobachtung gemacht, dass *o*-Nitrobenzylchlorid unter gewissen Bedingungen sich ebenfalls in Acridinderivate überführen lässt.

Dies gelingt, wenn man in ein Gemisch von  $\beta$ -Naphtol, Zinnchlorid und Salzsäure das in wenig Alkohol gelöste *o*-Nitrobenzylchlorid vorsichtig einträgt:



Die Verwendung des *o*-Nitrobenzylchlorids an Stelle von *o*-Aminobenzylalkohol ist insofern als Fortschritt zu bezeichnen, weil der Aminobenzylalkohol erst durch eine Reihe von Operationen aus dem Nitrobenzylchlorid gewonnen wird. Ausserdem sind die Ausbeuten, je nachdem man *o*-Nitrobenzylalkohol oder *o*-Nitrobenzylchlorid anwendet, ungefähr die gleichen.

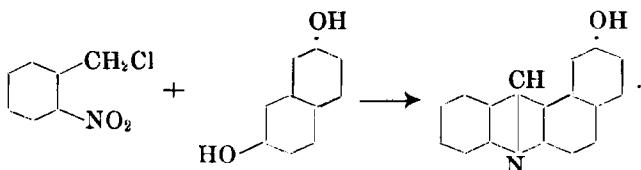
Die vorstehende Acridinsynthese ist allgemeiner Anwendung fähig; an Stelle von  $\beta$ -Naphtol kann man  $\beta$ -Naphtylamin oder Phenyl- $\beta$ -naphtylamin anwenden. Die Hoffnung, mit Phenyl- $\beta$ -naphtylamin die am Stickstoff phenylirte Naphtaeridiniumverbindung zu erhalten, er-

<sup>1)</sup> Eng. and Min. Journal 1904, 77, 1000.

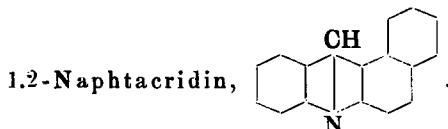
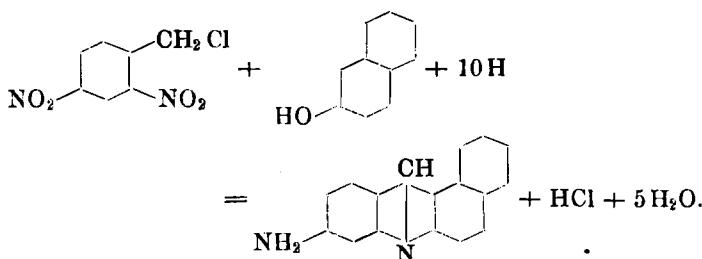
<sup>2)</sup> Diese Berichte 35, 2670 [1902].

füllte sich nicht, da sich während der Reaction Anilin abspaltet und das bekannte 1.2-Naphtacridin entsteht.

Verwendet man 2.7-Dioxynaphthalin, so erhält man das 7-Oxy-1.2-naphtacridin:



*o*-Nitrobenzylchlorid konnte ferner durch *o,p*-Dinitrobenzylchlorid ersetzt werden; letzteres führte zu einem 3'-Amino-1.2-Naphtacridin, welches das einfachste Glied der verschiedenen von F. Ullmann und seinen Schülern aus Aldehyden, *m*-Diamin und  $\beta$ -Naphtol dargestellten Aminonaphtacridinderivate ist.



1.7 g  $\beta$ -Naphtol, 11 g Stannochlorid und 10 ccm concentrirte Salzsäure werden mit 10–12 ccm Alkohol erhitzt; wenn alles in Lösung gegangen ist, so werden 2 g *o*-Nitrobenzylchlorid langsam hinzugefügt, wobei man eine zu heftige Reaction vermeidet. Die mittels Rückflusskühler erhitzte Lösung wird nach und nach dunkler, indem sie eine immer stärkere grüne Fluorescenz annimmt, und es scheiden sich nach kurzer Zeit kleine, gelbe Krystalle eines Zinnsalzes aus, deren Menge rasch zunimmt. Die Krystalle werden heiß abfiltrirt und mit kochendem Alkohol gewaschen. Aus den Mutterlaugen erhält man eine neue Ausscheidung, wenn man sie noch längere Zeit am Rückflusskühler erhitzt unter gleichzeitiger Verdampfung des überschüssigen Alkohols.

Dieses Zinndoppelsalz kann durch siedendes Wasser leicht zerstetzt und das gebildete Zinnhydroxyd abfiltrirt werden. Aus der so

erhaltenen, gelben, fluorescirenden Lösung kann man mit Natronlauge die Base in Freiheit setzen und sie durch Lösen in verdünnter Essigsäure und nachherige Behandlung mit Ammoniak reinigen. Nach dem Umkristallisiren aus Benzol-Ligroin schmilzt das Product bei  $131^{\circ}$  und zeigt alle Eigenschaften des bekannten 1.2-Naphtacridins. Aus 2 g *o*-Nitrobenzylchlorid wurden 1.1 g reiner Base erhalten.

Das Verfahren ist dasselbe, wenn man an Stelle von *o*-Nitrobenzylchlorid den *o*-Nitrobenzylalkohol verwendet, und die Reaction verläuft genau in gleicher Weise. 1.5 g *o*-Nitrobenzylchlorid gaben 2 g von der rohen Base.

0.1459 g Sbst.: 8.3 ccm N ( $20^{\circ}$ , 730 mm).

$C_{17}H_{11}N$ . Ber. N 6.11. Gef. N 6.25.

Wendet man statt  $\beta$ -Naphtol  $\beta$ -Naphtylamin an, so erhält man ebenfalls aus 2 g *o*-Nitrobenzylchlorid 1.1 g Acridinbase.

Nitrat: Löst man 1.2-Naphtacridin in wenig Essigsäure und fügt zu der warmen Lösung ein wenig Salpetersäure zu, so scheiden sich beim Erkalten gelbe, glänzende Krystalle aus, die bei  $217^{\circ}$  schmelzen. Das so erhaltene Nitrat ist in Wasser und Alkohol löslich mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. Concentrirtre Schwefelsäure löst es mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz.

0.1404 g Sbst.: 12.3 ccm N ( $21^{\circ}$ , 733 mm).

$C_{17}H_{12}N_2O_3$ . Ber. N 9.60. Gef. N 9.62.

Chlorhydrat. Das 1.2-Naphtacridin wurde in wenig verdünnter Essigsäure gelöst und Salzsäure hinzugefügt. Das Chlorhydrat scheidet sich als gelbe Nadelchen aus, welche aus Alkohol umkristallisiert werden können. Es löst sich leicht in Alkohol und warmem Wasser mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. Conc. Schwefelsäure löst es mit gelber Farbe und stark grüner Fluorescenz.

0.3401 g Sbst.: 0.1782 g AgCl.

$C_{17}H_{12}NCl$ . Ber. Cl 13.34. Gef. Cl 12.95.

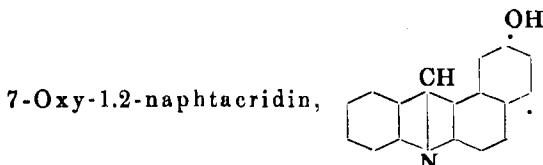
Verfährt man in analoger Weise bei der vorher beschriebenen Condensation, indem man statt  $\beta$ -Naphtol oder  $\beta$ -Naphtylamin, Phenyl- $\beta$ -naphtylamin verwendet, so erhält man ebenfalls das bekannte 1.2-Naphtacridin. Die so erhaltenen, bei  $131^{\circ}$  schmelzenden Nadelchen gaben bei der Analyse folgende Zahlen:

0.1994 g Sbst.: 11.2 ccm N ( $17^{\circ}$ , 736 mm).

$C_{17}H_{11}N$ . Ber. N 6.11. Gef. N 6.31.

Bei diesen Condensationen mit Phenyl- $\beta$ -naphtylamin konnte ich die Anwesenheit von Anilin in den Mutterlaugen nachweisen. Die Ausbeuten sind ungefähr dieselben, je nachdem man *o*-Nitrobenzylchlorid oder *o*-Nitrobenzylalkohol verwendet. 2 g des Ersten gaben

mit der berechneten Menge an Phenyl- $\beta$ -naphtylamin 1.1 g der Naphtacridinbase; 1.6 g des Zweiten gaben 1 g.



Das durch Umkristallisiren aus Wasser gereinigte 2,7-Dioxy-naphthalin wird mit Zinnchlorid und conc. Salzsäure gelöst; zu der warmen Lösung wird die berechnete Menge *o*-Nitrobenzylalkohol oder *o*-Nitrobenzylchlorid, in wenig Alkohol gelöst, langsam hinzugefügt, indem man eine zu starke Reaction verneidet. Die am Rückflusskühler kurze Zeit erhitzte Lösung wird dunkler und zeigt eine flaschengrüne Farbe. Es scheidet sich bald ein reichlicher Niederschlag dunkelröthlicher Krystalle des Zinndoppelsalzes der Acridinbase aus, welches heiss abfiltrirt, mit siedendem Alkohol gewaschen und mit kochendem Wasser versetzt wird. Diese Behandlung des trocknen Salzes mit heissem Wasser muss in sehr verdünnten Lösungen geschehen, damit man eine leicht filtrirbare Lösung des 7-Oxy-1,2-naphtacridinchlorhydrates erhält. Das braune, grünschimmernde Filtrat giebt, mit Natronlauge versetzt, einen gelben Niederschlag, der sich zum grössten Theil in einem Ueberschuss der Alkalien mit rother Farbe löst. Es pflegt sich nicht alles zu lösen, denn es bildet sich hier in kleiner Menge ein Nebenproduct, das ich gelegentlich beschreiben werde. Es besitzt die Eigenschaften eines Acridinderivates und ist wahrscheinlich ein Naphtodiacridin.

Durch kurzes Sieden der alkalischen Lösung nimmt der unlösliche Rückstand krystallinische Structur an.

Aus der orangerothen Lösung wird die Base zunächst mit Essigsäure ausgefällt, indem man so wenig wie möglich von der Säure verwendet, da das 7-Oxy-1,2-naphtacridin in verdünnter Essigsäure leicht löslich ist. Aus 12.4 g *o*-Nitrobenzylalkohol erhielt ich 22.2 g Zinndoppelsalz und 12.5 g von der rohen Base.

Aus 2 g *o*-Nitrobenzylchlorid erhielt ich 1.1 g von der aus Nitrobenzol umkristallisierten Acridinbase.

Das 7-Oxy-1,2-naphtacridin ist in heissem Nitrobenzol leicht löslich und bildet beim Erkalten gelbbraune, bronceglänzende Nadelchen, die bei 322° schmelzen. Es löst sich schwierig in Alkohol und ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, wie Aether und Benzol, unlöslich. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit gelber Farbe und

sehr schwacher, grüner Fluorescenz. Verdünnte Essigsäure löst es mit schön orangerother Farbe. Die Base bildet gut krystallisirende rothe Salze.

0.1743 g Sbst.: 9 ccm N (18°, 730 mm). — 0.1821 g Sbst.: 0.5484 g CO<sub>2</sub>, 0.0782 g H<sub>2</sub>O. — 0.1990 g Sbst.: 0.6082 g CO<sub>2</sub>, 0.0786 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>11</sub>NO. Ber. N 5.72, C 83.23, H 4.52.  
Gef. » 5.72, » 82.14, 83.36, » 4.80, 4.42.

Die umkristallisirte Substanz enthält immer noch Spuren von Asche, von welchen sie schwierig völlig befreit werden kann. Ich erhielt eine befriedigende Analyse erst nach viermaligem Umkristallisiren aus Nitrobenzol und wenig Toluol.

**Chlorhydrat:** Löst man die Base in Essigsäure und fügt zu der orangerothen Lösung wenig Wasser und Salzsäure bei Siedehitze hinzu, so scheiden sich beim Erkalten schöne rothe Krystalle aus, welche leicht in Wasser, schwieriger in Essigsäure löslich sind. Die alkoholischen Lösungen zeigen eine schöne rothe Farbe. Concentrirtre Schwefelsäure löst mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz; beim Verdünnen mit Wasser wird die gelbe Lösung roth.

0.3221 g Sbst.: 0.1585 g AgCl.

C<sub>17</sub>H<sub>11</sub>NOCl. Ber. Cl 12.59. Gef. Cl 12.2.

**Chlormethylat:** Das 7-Oxy-naphtacridiniumchlormethylat bildet sich beim Behandeln der Oxy-naphtacridinbase mit Methylsulfat in heißer Nitrobenzollösung. Es scheiden sich beim Erkalten granatrote Nadelchen des Methylsulfomethylates aus. Versetzt man die alkoholische Lösung dieses Salzes in der Wärme mit Salzsäure, so erhält man beim Erkalten das Chlormethylat als rothe Nadeln, die aus Alkohol gut umkristallisiert werden können. Das 7-Oxy-naphtacridiniumsalz ist in Wasser, Essigsäure, Alkohol mit rother Farbe löslich. Concentrirtre Schwefelsäure löst es mit gelber Farbe; die Lösung wird beim Verdünnen mit Wasser roth.

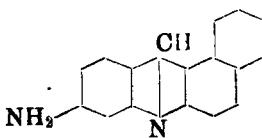
0.2472 g Sbst.: 0.1196 g AgCl.

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>NOCl. Ber. Cl 11.88. Gef. Cl 11.95.

Bemerkenswerth ist, dass dieses Salz mit Alkalien ein bei 227° schmelzendes unlösliches Product giebt, das als dunkelviolette Krystalle erscheint.

Wendet man bei vorstehender Condensation statt 2,7-Dioxy-naphthalin das 2,7-Oxynaphthylphenylamin an, so erhält man das gleiche, bei 322° schmelzende 7-Oxy-1,2-Naphtacridin.

## 3'-Amino-1,2-naphtacridin,



2.2 g Dinitrobenzylchlorid — genau nach dem Verfahren von Friedländer und Cohn<sup>1)</sup> dargestelltes, bei 34° schmelzendes Product — wurden mit 15 g Stannochlorid, 15 ccm concentrirter Salzsäure und 10—12 ccm Alkohol bei Gegenwart von 1.4 g  $\beta$ -Naphtol vorsichtig reducirt. Man verfährt so, dass man eine concentrirte alkoholische Lösung des Chlorids langsam dem reducirenden Mittel hinzufügt. Nach kurzer Zeit entsteht in dem am Rückflusskühler erhitzten Kolben ein voluminöser Niederschlag von granatrothen Krystallen, die heiss abfiltrirt und mit salzsäurehaltigen Alkohol gewaschen werden. Das gut getrocknete Salz (5.2 g) wird mit viel Wasser ausgekocht. Es bildet sich eine schön rothe Lösung des Chlorhydrates des 3'-Aminonaphthacridins, welche durch Filtrieren von dem gebildeten Zinnhydrat getrennt werden kann. Durch Natronlauge werden 1.3 g der Base in Freiheit gesetzt; die Ausbeute beträgt also 57—58 pCt. der theoretischen Menge.

**Eigenschaften:** Das 3'-Amino-1,2-naphtacridin löst sich leicht in verdünnten Säuren mit orangerother Farbe und grüner Fluorescenz. Die gelbe ätherische Lösung zeigt eine schöne grüne Fluorescenz.

Es kann aus Toluol oder aus verdünntem Alkohol gut umkristallisiert werden und bildet dann gelbe bronceglänzende Nadelchen, die bei 270° schmelzen. Die orangegelben Lösungen im Alkohol zeigen eine stark gelbgrüne Fluorescenz. Die orangerothen Lösungen in Essigsäure zeigen eine grüne Fluorescenz; beim Verdünnen mit Wasser bleibt die Lösung klar. Concentrirte Schwefelsäure löst mit gelber Farbe und stark grüner Fluorescenz; die Lösung färbt sich, auf Zusatz von Wasser orangeroth.

0.1501 g Sbst.: 0.4591 g CO<sub>2</sub>, 0.0684 g H<sub>2</sub>O. — 0.1796 g Sbst.: 19.6 ccm N (24°, 731 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 88.55, H 4.92, N 11.55.

Gef. » 83.41, » 5.10, » 11.79.

**Chlorhydrat:** Die Base wird in wenig Alkohol und Essigsäure gelöst. Zu der warmen Lösung werden einige Tropfen Salzsäure hinzugefügt; es scheiden sich beim Erkalten schöne rothe Nadelchen ab, die in Wasser, Säuren und Alkohol mit orangerother Farbe und grüner Fluorescenz löslich sind.

<sup>1)</sup> Monatshefte für Chem. 23, 546 [1902].

0.2476 g Sbst.: 0.1265 g AgCl.

$C_{17}H_{13}N_3Cl$ . Ber. Cl 12.63. Gef. Cl 12.63.

Das Pikrat bildet gelbrothe Nadelchen, in Aether und Benzol unlöslich, löslich in Anilin und Nitrobenzol.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

Genf. Universitätslaboratorium.

**467. A. Werner: Untersuchungen in der Phenanthrenreihe.**

Antwort an Hrn. Julius Schmidt.

(Eingegangen am 16. Juli 1904.)

In einer Reihe von Publicationen hat Hr. Julius Schmidt<sup>1)</sup> die Resultate von Untersuchungen mitgetheilt, die sich mit dem Phenanthrenchinon und seinen Derivaten beschäftigen. Durchliest man die Schmidt'schen Publicationen, so erkennt man sehr bald, dass der Verfasser davon überzeugt ist, wie wichtig es war, dass sich endlich ein genauer Arbeiter dieses Gebietes der Phenanthrenchemie bemächtigte. Hr. J. Schmidt zeigt dies, indem er durch möglichst häufige Gegenüberstellung sogenannter Irrthümer in den Arbeiten früherer Forscher und der exacten Resultate seiner eigenen, den durch diese erzielten Fortschritt ins richtige Licht zu stellen sucht. Ein ganz besonderes Augenmerk hat Hr. J. Schmidt dabei den Schmelzpunktsangaben früherer Forscher gewidmet, von denen auch nicht eine vor seinen eingehenden Untersuchungen die exacte Probe bestehen konnte.

Da ich nun leider mit meinen Mitarbeitern einen Theil des experimentellen Materials geliefert habe, welches Hr. J. Schmidt berichtigen musste, so sah ich mich verauasst, unsere betreffenden Angaben nachzuprüfen, weil ich befürchten musste, dass durch die von Hrn. J. Schmidt an ziemlich Nebensächlichem geübte Kritik das Vertrauen in die Resultate unserer, z. Th. langwierigen Untersuchungen in der Phenanthrenreihe gefährdet werden könnte.

Ueber die Art, wie Hr. Schmidt in seinen Kritiken verfährt, wird das Folgende zur Genüge orientiren.

Um dieser Kritik aber vollkommen gerecht zu werden, sei einleitend darauf hingewiesen, dass, entgegen meiner vorläufigen und

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 8251 [1900]; 34, 1461 und 3531 [1901]; 35, 3117 und 3129 [1903]; 36, 3726—3752 [1904].