

Volumengewicht der freien unbekannten Enolalkohole ungefähr 2 Einheiten in der zweiten Dezimale höher, als das der Aldehyde; analoge Regelmäßigkeiten lassen sich bei dem Brechungsexponenten konstatieren, natürlich sind derartige Gesetzmäßigkeiten gewissen Änderungen je nach der Größe und dem Bau des Moleküls unterworfen. Aber diese Regelmäßigkeiten der physikalischen Konstanten geben uns andererseits ein Mittel an die Hand, die auf chemischem Wege geprüfte Konstitution zu bestätigen oder bei nicht stattfindender Übereinstimmung zu revidieren.

3) Die Enolester der Aldehyde gestatten uns ferner, diese Aldehyde durch die Oxydation um die CHO-Gruppe abzubauen, so daß man zu einem um 1 Kohlenstoffatom ärmeren Aldehyd resp. Keton gelangen kann.

4) Die Reaktionsfähigkeit der Aldehyde unter Bildung der Enolester zeigt uns, daß bei der Bestimmung der prozentualen Quantität des etwa vorhandenen Alkohols z. B. in ätherischen Ölen die größte Vorsicht zu gebrauchen ist, da bisher sicherlich dieser prozentuale Alkoholgehalt vielfach zu hoch angegeben sein dürfte.

5) Aus den Enolestern lassen sich die Aldehyde durch Verseifung mit Wasser oder ganz verdünnten anorganischen Säuren regenerieren; bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol entstehen die zu den Aldehyden zugehörigen gesättigten Alkohole, wobei aber immer zum Teil Verharzung auftritt, wie bei dem Freiwerden der Enole, die sich in den meisten Fällen sofort in Aldehyde umwandeln, nicht anders zu erwarten ist.

Berlin, Anfang Februar 1909.

89. A. Kliegl: Neue Bildungsweisen von Acridon.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]
(Eingeg. am 2. Februar 1909; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. C. Mannich.)

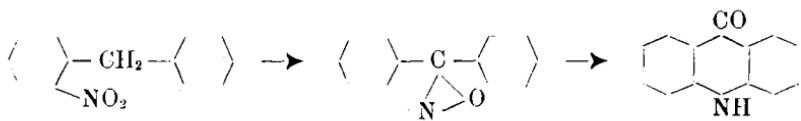
Beobachtungen, die ich beim Fraktionieren und Analysieren von *o*-Nitrophenyl-*p*-tolylmethan gemacht hatte¹⁾), veranlaßten mich, die Zersetzung zu studieren, die *o*-Nitro-diphenylmethan bei höherer Temperatur erleidet. Erhitzt man 10—20 g davon in einer tubulierten, mit Thermometer versehenen Retorte, die höchstens zu ein Drittel gefüllt ist, langsam mit einem Sparbrenner, so tritt gegen 300° eine lebhafte Reaktion ein. Unter beträchtlicher Wärmeentwicklung, der durch

¹⁾ Diese Berichte 41, 1847 (1908).

Eintauchen der Retorte in ein kaltes Sandbad entgegen zu wirken ist, gerät die Substanz ins Sieden; es entweichen Wasserdämpfe, die etwas unverändertes *o*-Nitrodiphenylmethan mit sich führen, während der Inhalt der Retorte bei richtig geleitetem Prozeß alsbald nach Beendigung der Reaktion krystallinisch erstarrt. Destilliert man ihn (Thermometer entfernen!), so geht zunächst etwas *o*-Amido-benzophenon über; sodann folgt als Hauptmenge ein Körper, der durch die fabelhafte Fluorescenz seiner Lösung in Alkohol oder Eisessig auffällig ist, bei der Zinkstaub-Destillation Acridon lieferte und durch Vergleich mit einem nach Graebe und Lagodzinski¹⁾ dargestellten Präparat als 9-Acridon identifiziert werden konnte.

In der Absicht, die Ausbeute zu verbessern, habe ich dem *o*-Nitrodiphenylmethan das 6—8-fache Volumen flüssiges Paraffin zugesetzt und dieses Ge- menge in einem Bad mit grobkörnigem Sand erhitzt. Das gebildete Acridon sublimiert zum Teil während der Reaktion an die kälteren Stellen der Retorte und setzt sich dort in schönen langen gelben Nadeln ab, zum Teil krystallisiert es beim Erkalten aus dem Paraffin aus und wird durch Waschen mit Äther von anhaftendem Lösungsmittel befreit. Es ist häufig etwas dunkel gefärbt, enthält auch manchmal geringe kohlige Beimengungen, kann indes leicht durch Umkrystallisieren aus Eisessig oder durch Überführung in sein halogenwasserstoffsaures Salz (s. u. bei 3-Methylacridon) gereinigt werden. Die Ausbeute beträgt ca. 35—38% der Theorie. Solche Ausbeuten lassen sich bei einiger Übung allerdings auch ohne Verdünnungsmittel erzielen, sofern man Mengen von nicht unter 10 g verarbeitet. Immerhin erscheint mir der Zusatz von Paraffin auch hier empfehlenswert, da er einem allzu stürmischen Verlauf der Reaktion, wie er sich sonst trotz aller Vorsicht nicht immer vermeiden läßt, entgegenwirkt. Erwähnt sei auch, daß er es ermöglicht, die Umwandlung des Nitrokohlenwasserstoffs in Acridon mit kleinen Mengen im Reagierglas zu zeigen.

Wie ein Blick auf die nebenstehenden Formelskizzen ergibt, besteht die beschriebene Reaktion in der Abspaltung eines Moleküles Wasser, verbunden mit der Wanderung eines Sauerstoffatoms vom Stickstoff zum Methankohlenstoff:



o-Nitrodiphenylmethan.

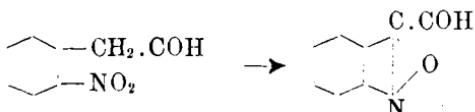
Phenylanthrostan.

Acridon.

Das Bestreben, diesen Vorgang zu erklären, hat mich zu der Annahme veranlaßt, es entstehe dabei als Zwischenprodukt Phenylanthrostan, das den Sauerstoff sowohl an Stickstoff wie an Kohlenstoff gebunden enthält. Dies erschien mir um so wahrscheinlicher, als eine

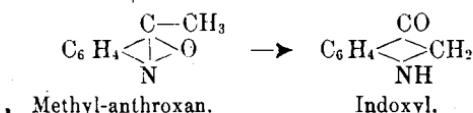
¹⁾ Diese Berichte 25, 1734 [1892]; Ann. d. Chem. 276, 45 [1893].

ganz analoge Wasserabspaltung bereits von Schillinger und Wleügel¹⁾ beobachtet worden ist: Als sie auf Baeyers Veranlassung *o*-Nitrophenyl-oxyacrylsäure mit Wasserdämpfen destillierten, erhielten sie Anthroxanaldehyd statt des erwarteten *o*-Nitrophenyl-essigsäure-aldehyds:



o-Nitrophenyl-essigsäurealdehyd. Anthroxanaldehyd.

Diese Annahme hat allerdings zur Voraussetzung, daß bei der Reaktionstemperatur (280—300°) Phenylanthroxan sich in das isomere Acridon umlagert, was wiederum in der von Bamberger und Elger²⁾ ausgeführten, unter ähnlichen Bedingungen erfolgenden Umwandlung von Methyl-anthrostan zu Indoxyl seine Analogie hätte:



Methyl-anthrostan. Indoxyl.

Tatsächlich konnte nun nicht nur diese Umlagerung verwirklicht werden, sondern es ließen sich auch hier und da bei recht lebhaft durchgeführter Zersetzung von *o*-Nitrodiphenylmethan aus dem während der Reaktion übergegangenen Destillat mit Hilfe einer alkoholischen Quecksilberchloridlösung geringe, aber immerhin noch deutlich erkennbare Mengen Phenyl-anthrostan isolieren.

Die Umlagerung von Phenylanthroxan, die mit verhältnismäßig geringen Quantitäten (3—5 g) unter Zusatz von flüssigem Paraffin vorgenommen wurde, lieferte annähernd dieselben Ausbeuten an Acridon wie *o*-Nitrodiphenylmethan. Auch hier entstand regelmäßig etwas *o*-Amidobenzophenon. Auf analoge Weise wurde aus *p*-Tolyl-anthrostan das noch unbekannte 3-Methyl-9-acridon dargestellt, dessen Reinigung über das salzaure Salz erfolgte³⁾:

Zu einer heißen Suspension von 1 g Methylacridon in 10 ccm Eisessig fügt man 1 ccm konzentrierte Salzsäure; es tritt sofort Lösung ein, und beim Erkalten krystallisiert das Salz in feinen, gelblichen Nadeln aus, die schon beim Liegen an der Luft allmählich Chlorwasserstoff abgeben und durch heißes Wasser vollständig in Methylacridon zurückverwandelt werden. Ebenso leicht

¹⁾ Diese Berichte 16, 2222 [1883]. ²⁾ Diese Berichte 36, 1624 [1903].

³⁾ Die Angabe von Graebe u. Lagodzinsk (diese Berichte 25, 1735 [1892]; Ann. d. Chem. 276, 45 [1893]), Acridon scheide sich aus der Lösung in konzentrierter Salzsäure oder Jodwasserstoffsäure unverändert wieder aus, beruht offenbar auf einem Versehen.

läßt sich ein Bromid oder Jodid gewinnen (30 ccm Eisessig und 2 ccm Bromwasserstoffsäure bzw. 50 ccm Eisessig und 3 ccm Jodwasserstoffsäure auf 1 g Acridon).

3-Methyl-9-acridon zeigt in Bezug auf Löslichkeitsverhältnisse und Fluorescenz große Ähnlichkeit mit Acridon. Zu Büscheln vereinigte, mikroskopische Nadelchen (aus Eisessig).

0.1876 g Sbst.: 0.5521 g CO₂, 0.0925 g H₂O. — 0.1743 g Sbst.: 10.95 ccm N (22.5°, 718.5 mm).

C₁₄H₁₁ON. Ber. C 80.38, H 5.26, N 6.70.

Gef. » 80.26, » 5.48, » 6.86.

Wie mir Hr. Bamberger im Dezember 1908 mitteilte, hat auch er, allerdings nach mir, aber ohne von meinen Versuchen Kenntnis zu haben, die Umlagerung von Arylanthraniilen in Acridone ausgeführt und zwar auf ganz anderem Wege. Wir kamen überein, unsere Arbeiten Ende Januar gleichzeitig an die Redaktion dieser Berichte zuzenden, aber eine Erkrankung, die Hrn. Bamberger in den ersten Tagen 1909 befiel, hat die Ausführung dieses Planes verhindert. Hr. Bamberger wird, sobald er gesundheitlich in der Lage ist, seine Publikation nachfolgen lassen.

90. A. Bach: Zur Kenntnis der Tyrosinase.

(Eingegangen am 2. Februar 1909.)

Die Tatsache, daß Hydroperoxyd bei der Oxydation von drei verschiedenen Körperlklassen (Phenolen, aromatischen Aminen und Jodwasserstoffsäure) durch Peroxydase aktiviert wird, läßt in letzterer die Existenz von drei verschiedenen, spezifisch wirkenden Enzymen vermuten. Trotz aller Bemühungen ist es aber bisher noch nicht gelungen, die vermutlichen Enzyme von einander zu trennen, bzw. eine der Funktionen der Peroxydase aufzuheben, ohne dabei auch die übrigen zu vernichten¹⁾. Bei dem gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse sind wir also zu der Annahme berechtigt, daß für das Zustandekommen des Aktivierungsprozesses nicht die chemische Natur der durch Hydroperoxyd oxydierbaren Körper, sondern die Anwesenheit von labilen Wasserstoff in ihnen maßgebend ist. Mit anderen Worten, die Peroxydase verhält sich als ein nicht spezifisches Enzym. Bei der vollen Gleichwertigkeit des Systems Peroxydase-Hydroperoxyd

¹⁾ Vergl. A. Bach, diese Berichte **40**, 230, 3186 [1907]; **41**, 2349 [1908].