

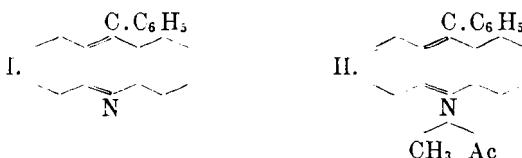
134. F. Kehrmann und A. Danecki:
Über die »Chromoisomerie« der Salze des 9-Phenyl-acridins.

II. Vorläufige Mitteilung über Chromoisomerie von
Onium-Verbindungen.

(Eingegangen am 1. Mai 1916.)

Damit der Leser ein richtiges Bild von der Bedeutung der nachstehend mitgeteilten Tatsachen erhält, möchten wir ihn bitten, vorher die beiden Abhandlungen von A. Hantzsch (B. 44, 1783 [1911] und B. 49, 511 [1916]) durchzulesen.

Hantzsch hat die Beobachtung gemacht, daß viele Salze des 9-Phenyl-acridins (Formel I), sowie des Methyl-phenyl-acridiniums (Formel II) in mehreren verschiedenfarbigen Modifikationen vorkommen.



So beschreibt er unter anderem ein gelbes, grünes und rotes Sulfat, grüne, braune, rotbraune Chloride, Bromide, Jodide usw. des Phenylacridins.

Infolge der Erfahrungen, die uns das Studium der Jodide des Methyl-phenazoniums zu machen gestattet hatte, hatten wir früher die Vermutung geäußert, daß vielleicht in der Acridin-Reihe ähnliche Verhältnisse, wie die in der Azonium-Reihe gefundenen obwalten möchten, daß insbesondere vielleicht die dunkelfarbigen Jodide und Sulfite des Methyl-phenyl-acridiniums Chinhydron-Charakter besäßen, und Versuche darüber in Aussicht gestellt.

Da Hantzsch auch heute noch¹⁾ seine Auffassung aller dieser verschiedenenfarbigen Acridin-Salze als »chromoisomerer« Verbindungen mit äußerstem Nachdruck aufrecht erhält, so sehen wir uns, obwohl unsere Versuche noch nicht abgeschlossen sind, veranlaßt, ein wichtiges Resultat schon heute zu veröffentlichen und unsere Erfahrungen über die Salze des Phenylacridins mitzuteilen. Über die farbigen Derivate des Methyl-phenyl-acridiniums wollen wir später berichten.

Unsere Versuche beweisen mit absoluter Sicherheit, daß die verschiedenen Farben Grün, Rot, Braun usw. der Salze des Phenylacridins nicht auf »Chromoisomerie« beruhen, sondern vielmehr einer denselben anhaftenden und die Krystalle anfärbenden dunkelfarbigen Verunreinigung zuzuschreiben sind, welche sich durch energische Behandlung mit Knochenkohle ohne große Schwierigkeit entfernen läßt.

¹⁾ l. c.

Die Sulfate, Chlorid, Nitrat, Perchlorat sind gelb sowohl in festem wie gelöstem Zustande, das Bromid ist etwas mehr orangestichig, und das Jodid deutlich orangegelb gefärbt.

Ferner ist Phenylacridin selbst eine äußerst schwach farbige Substanz; dicke Krystalle sind hell-schwefelgelb, Pulver und verdünnte organische Lösungen nahezu weiß resp. farblos mit blauer Fluorescenz, konzentrierte Lösungen dagegen deutlich hellgelb.

Wir begannen unsere Versuche mit einem schön krystallisierten, stark gelb gefärbten Präparat von Phenylacridin, welches nach dem Verfahren von Berthsen aus Diphenylamin und Benzoësäure dargestellt worden war und dem Aussehen nach recht rein zu sein schien. Als wir es mit verdünnter Schwefelsäure erhielten, erhielten wir eine dunkle, schmutzig rötliche, etwas trübe Lösung, welche beim Erkalten grüne Krystalle abschied. Wir kochten daher während einiger Minuten mit Tierkohle, filtrierten heiß und erhielten jetzt eine vollkommen klare, verdünnt grünlichgelbe, konzentriert dagegen in der Durchsicht rote Lösung, welche wir mit wäßrigem Ammoniak ausfällten. Den abgesaugten, gewaschenen und getrockneten Niederschlag des Phenylacridins krystallisierten wir aus Benzol um und erhielten so schön gelbe, vollkommen einheitliche Krystalle, die wir zunächst für rein ansahen. Wir konnten damit in schönster Weise die von Hantzsch beobachteten farbigen Salze darstellen, insbesondere konnten wir bestätigen, daß bei Gegenwart von nicht zu viel freier Schwefelsäure häufig ein ungefähr ziegelrotes Sulfat krystallisiert, welchem sich über kurz oder lang olivengrüne Krystalle anderer Form beimischen, so daß häufig Verwachsungen beider Formen beobachtet wurden. Bei Gegenwart von etwas mehr Schwefelsäure krystallisierte häufig das rote Salz allein aus.

Wurde verdünnte Schwefelsäure heiß mit Phenylacridin-Base gesättigt, so krystallisierte während des Erkaltens ein drittes Salz in schmutzig grün-grau-braunen, dicken, einheitlichen Formen ausschließlich aus. Auch mit Salzsäure erhielten wir immer mehr oder weniger gelb-braune oder rötlich-braune Krystalle, deren Aussehen je nach den Bedingungen der Darstellung etwas wechselte.

Insbesondere das Aussehen des grün-grauen dritten Sulfats erweckte in mir¹⁾ den Verdacht, daß hier doch vielleicht noch Verunreinigungen, im Spiele sein könnten, und die folgenden Versuche haben dann dieses zur Gewißheit erhoben.

Als nämlich eine Lösung der Base in verdünnter Schwefelsäure, welche während des Erkaltens ein Gemisch roter und grüner Krystalle

¹⁾ Kehrmann.

absetzte, nochmals kurze Zeit mit Tierkohle gekocht und filtriert worden war, fiel es sofort auf, daß die Farbe viel weniger rötlich war. Die dieses Mal erhaltenen Krystalle waren hellorange-rot und gelblich-grün, beide viel heller im Ton als vorher. Daher wurde nochmals 5 Minuten mit frischer Tierkohle gekocht und heiß filtriert und »siehe da«, das Filtrat erschien rein kanariengelb. Es setzte nach dem Erkalten wieder zweierlei Krystalle ab, allein sie waren beide gelb; die einen, der Form nach diejenigen, die früher rot gewesen waren, erschienen jetzt goldgelb, die anderen früher grünen, etwas heller im Ton, mehr rein gelb. Damit schien die Erage nun entschieden.

Es wurde daher der ganze Vorrat von gelber, aus Benzol erhaltenen Acridin-Base in heißer, verdünnt-schwefelsaurer Lösung so lange mit Tierkohle (Knochenkohle) behandelt, bis eine Probe des Filtrats jeden roten Schimmer verloren hatte und durch nochmalige Behandlung mit erneuter Tierkohle keine Änderung des Tones mehr zu konstatieren war. Dann wurde filtriert, die Kohle zweimal mit kochender sehr verdünnter Schwefelsäure ausgezogen, die vereinigten rein gelben Filtrate mit Ammoniak gefällt und der nunmehr fast weiße Niederschlag der Rohbase aus siedendem Alkohol umkristallisiert. Hierbei blieb etwas Calciumphosphat ungelöst und die noch etwas rötliche Lösung ergab nach dem Erkalten schöne, lange, ganz hellgelbe, spießige, schief-abgeschnittene Prismen. Durch nochmaliges Umkristallisieren aus Alkohol verschwand nun auch der Rosa-Schimmer der Lösung, und die Krystalle änderten ihr Aussehen nicht mehr. Der Schmelzpunkt wurde bei 184° gefunden. 10 g goldgelbes rohes Phenylacridin ergaben so über 9 g vollkommen reines Produkt. Die Menge der Verunreinigung, die so entfernt worden war, ist jedenfalls ganz gering. Ich werde den Versuch machen, die Substanz aus der Kohle wieder herauszuholen, um womöglich mit ihrer Hilfe die Erscheinungen der »Chromoisomerie« zu reproduzieren¹⁾.

Wie bereits erwähnt, war es unmöglich, dieselben an den aus reinem Phenylacridin dargestellten Salzen wieder zu beobachten, jedoch zeigte sich, daß die meisten Salze die Neigung haben, in verschiedenen Formen zu kristallisieren, je nachdem, ob sie aus heißen oder kalten, verdünnten oder konzentrierten, mehr oder weniger sauren Flüssigkeiten erhalten werden. Besonders auffällig ist dieses bei den Sulfaten, und es ist höchst merkwürdig, wie die beiden verschiedenen Formen durch die dunkle Verunreinigung in optisch entgegengesetzter Weise nahezu komplementär angefärbt werden.

¹⁾ Ist inzwischen geschehen.

Der Verdacht wird nun immer stärker, daß vielleicht noch weitere Fälle von Chromoisomerie in die Kategorie der ungenauen Beobachtungen gehören.

Lausanne, 27. April 1916. Org. Laboratorium der Universität.

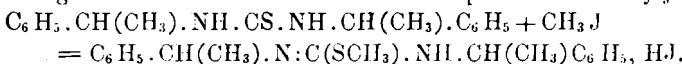
135. Erik Ohlsson: Die Additionsprodukte der Diphenäthyl-thiocarbamide mit Methyljodid.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Lund.]

(Eingegangen am 2. Mai 1916.)

In einer früheren Mitteilung¹⁾ haben J. M. Lovén und Verfasser gezeigt, daß bei Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf α -Phenäthylamin sowohl *racem.* als *meso*-Diphenäthyl-thiocarbamid entstehen, die durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol von einander getrennt werden können. Das von Michaelis und Linow²⁾ erhaltene inaktive Diphenäthylthiocarbamid vom Schmp. 163° stellte sich als durch Mesoform etwas verunreinigte Racemform, Schmp. 165.5—166°, heraus. Auch die beiden optisch-aktiven Formen wurden von uns beschrieben. Auf Veranlassung von Prof. Lovén habe ich die Untersuchung dieser Stoffe fortgesetzt. Im Folgenden wird über die Additionsprodukte der verschiedenen Diphenäthylthiocarbamide mit Methyljodid und einigen daraus erhaltenen Substanzen berichtet.

Methyljodid wird schon bei Zimmertemperatur addiert, die Reaktion beansprucht jedoch dann mehrere Tage. Sie verläuft aber vollständig binnen einer Stunde bei der Siedetemperatur des Methyljodids:



Die entstandenen Produkte sind jodwasserstoffsäure Salze von Phenäthylimido-phenäthyl-thiocarbaminsäure-methylestern oder *N*, *N'*-Di- α -phenäthyl-*S*-methyl-pseudoschwefelharnstoffen.

Die Basen dieser Salze sind ganz unerwartet stabil und leicht zu isolieren. Sie sind feste, farblose und gut krystallisierende Substanzen von alkalischer Reaktion, während die Salze neutral reagieren. Im festen Zustand sind die freien Basen unbegrenzt haltbar; in wäßrigem Alkohol gelöst, werden sie jedoch langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Wasseraufnahme gespalten. Es entsteht dabei wahrscheinlich zuerst Carbobiphenäthylimid und Methylmercaptan. Jenes geht aber sogleich unter Aufnahme von einem Molekül Wasser in Diphenäthylbarnstoff über³⁾:

¹⁾ B. 47, 1534 [1914]. ²⁾ B. 26, 2168 [1893].

³⁾ Vergl. über die entsprechenden Phenylverbindungen: Will, B. 14 1485 [1881].