

57. Kurt Lehmstedt und Heinrich Hundertmark:  
**Die Hydrierung des Acridins mit Natrium-amalgam**  
**(III. Mitteil. über Acridin.)<sup>1)</sup>**

[Aus d. Institut für Organ. Chemie d. Techn. Hochschule Hannover..

(Eingegangen am 7. Januar 1929.)

C. Graebe und H. Caro<sup>2)</sup> erhielten bei der Reduktion des Acridins in alkoholischer Lösung durch Natrium-amalgam zwei Produkte, das 9,10-Dihydro-acridin (Acridan) und das „unlösliche Hydro-acridin“. Das erste ist vielfach untersucht worden; es fiel besonders wegen seines nicht-basischen Charakters auf, der aber durch die Acridin-Formel von v. Auwers und R. Kraul<sup>3)</sup> verständlich geworden ist.

Wir fanden, daß das Acridan große Neigung zur Bildung von Additionsverbindungen zeigt. So giebt es mit Silbernitrat, Quecksilberchlorid und Natriumäthylat schwerlösliche Niederschläge der Zusammensetzung  $C_{13}H_{11}N, AgNO_3$ ,  $C_{13}H_{11}N, HgCl_2$  und  $(C_{13}H_{11}N)_2, NaOC_2H_5$ . Mit salzaurem Acridin vereinigt sich das Dihydro-acridin in alkoholischer Lösung zu einer tiefdunkelgrünen, leichtlöslichen Verbindung, die durch Äther oder Wasser in ihre Bestandteile zerlegt wird. Die tiefen Farbe und die leichte Zersetzung weisen auf eine chinhydrone-artige Struktur der Substanz hin. Der chinoide Charakter des Acridins tritt hier deutlich zutage<sup>4)</sup>.

Das „unlösliche Hydro-acridin“ ist noch nicht näher untersucht worden. Graebe und Caro<sup>2)</sup> analysierten das noch quecksilberhaltige Präparat und fanden 75.45% C neben 5.61% H. Aus diesen Zahlen ergibt sich das Verhältnis C:H = 13:11.6. Sie schlossen hieraus, daß die Verbindung durch weitere Reduktion des Dihydro-acridins,  $C_{13}H_{11}N$ , entstanden sei. Unsere Analysen gaben nun geringere Wasserstoff-Werte ( $C_{13}H_{11.1}$ ) und erwiesen daneben die Anwesenheit von einem Atom Sauerstoff auf 26 Atome Kohlenstoff ( $C_{26}H_{22}ON_2$ ). Es besteht also die merkwürdige Tatsache, daß das Natrium-amalgam hier als Überträger von Sauerstoff wirkt. Ob man das Hydro-acridin oder das Acridin direkt reduziert, ist gleichgültig, da in letzterem Falle zunächst Hydro-acridin gebildet wird. Man könnte hier an eine Oxydationswirkung des Alkalins denken, ähnlich, wie sie kürzlich von G. Lock<sup>5)</sup> gezeigt worden ist. Doch dies trifft nicht zu; das Natriumäthylat gibt mit Acridin lediglich eine Anlagerungsverbindung ( $C_{13}H_{11}N)_2, NaOC_2H_5$ , die leicht wieder in ihre Komponenten zerfällt.

Die Substanz  $C_{26}H_{22}ON_2$  ist ziemlich unbeständig. Beim trocknen Erhitzen oder bei kurzem Erwärmen mit konz. Schwefelsäure zersetzt sie sich nach der Gleichung:  $C_{26}H_{22}ON_2 = C_{13}H_{11}N + C_{13}H_9N + H_2O$ . Es entstehen also gleiche Mole Acridan, Acridin und Wasser. Graebe's Angabe<sup>6)</sup>, daß in letzterem Falle nur Acridin entstehe, stimmt nur begrenzt, da die Schwefelsäure erst bei längerem Erhitzen oxydierend auf das gebildete Dihydro-acridin einwirkt, was sich auch durch das Auftreten von schwefliger Säure zu erkennen gibt.

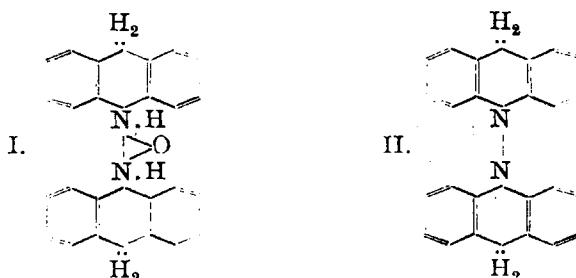
<sup>1)</sup> I. Mitteil.: B. 60, 1370 [1927], II. Mitteil.: B. 61, 2044 [1928].

<sup>2)</sup> A. 158, 278ff. [1871].

<sup>3)</sup> B. 58, 543 [1925].

<sup>4)</sup> vergl. hierzu F. Kehrmann und E. Havas, B. 46, 345, 1220 [1913]; A. Hantzsch, B. 46, 682 [1913]. <sup>5)</sup> B. 61, 2234 [1928]. <sup>6)</sup> I. c., S. 281.

Die leichte Spaltung unter Bildung zweier sauerstoff-freier Acridin-Moleküle macht es wahrscheinlich, daß das Sauerstoff-Atom nicht an Kohlenstoff, sondern oxyd-artig an Stickstoff gebunden ist. Die Formel I des 9.10.9'.10'-Tetrahydro-[10.10'-diacridyl]-10.10'-oxyds scheint uns



mit den Eigenschaften und der Bildungsweise der Verbindung am besten in Einklang zu sein. Ihre Entstehung kann man sich schematisch so vorstellen, daß sich  $\text{H}_2\text{OH}$  an das Stickstoff-Atom des *ms*-Dihydro-acridins anlagert, daß sich dann der nascierende Wasserstoff — vielleicht unter Zwischenbildung einer labilen Verbindung — mit einem Atom Wasserstoff (an N) zu  $\text{H}_2$  vereinigt und sich darauf zwei Acridin-Moleküle bei 10.10' zusammenschließen<sup>7)</sup>. Durch Wasser-Abspaltung der benachbarten Hydroxylgruppen würde dann das Oxyd I entstehen.

Schon A. Bernthsen und F. Bender<sup>8)</sup> haben eine vorläufige Konstitutionsformel für das „unlösliche Hydro-acridin“ aufgestellt, welche die Verknüpfung zweier Acridin-Kerne an den Stickstoff-Atomen vorsah (II). Sie konnte aber, da sie beim Fehlen einer Vollanalyse die Zusammensetzung  $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_2$  voraussetzte, nicht richtig sein.

Bei der Reduktion des Acridins in saurer Lösung ist das Auftreten der unlöslichen Verbindung bisher nicht beobachtet worden.

Aus den Angaben von V. Kaufmann<sup>9)</sup> über die Reduktion des 3,6-Dimethyl-acridins geht hervor, daß die Bildung analoger unlöslicher Hydro-acridine auch bei *Bz*-substituierten Acridin-Derivaten stattfinden kann. Bei der Hydrierung des 9-Phenyl-acridins dagegen haben A. Bernthsen und F. Bender<sup>10)</sup> kein unlösliches Hydroprodukt beobachtet. S. G. Sastry<sup>11)</sup> erwähnt ein solches bei der Darstellung des *ms*-Dihydro-*o*-methyl-acridins ebenfalls nicht.

Wir fanden nun, daß sich das „unlösliche Hydro-acridin“ in siedendem Pyridin löst, und hofften, es aus diesem umkristallisieren zu können. Die ausgeschiedenen, farblosen Prismen hatten aber andere Eigenschaften als das Ausgangsmaterial: Sie schmolzen bei  $220^\circ$  und hatten die Zusammensetzung  $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_2$ , waren also durch Wasser-Abgabe aus der Verbindung  $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{ON}_2$  entstanden. Basische Eigenschaften hatten sie nicht. Beim Schmelzen zerfielen sie — ebenso wie I — in gleiche Teile Acridin und Acridan. Doch gegenüber konz. Schwefelsäure verhielten sich beide Substanzen ganz verschieden: Während I bei 10.10' glatt gespalten wird, ist bei der neuen Verbindung II durch den Übergang der beiden Stickstoff-Atome in den 3-wertigen Zustand der Zusammenshalt beider Ringsysteme

<sup>7)</sup> Über die ganz ähnliche Molekül-Verdoppelung beim *ms*-Dihydro-9-cyan-acridin s. K. Lehmstedt und E. Wirth, B. **61**, 2044 [1928].

<sup>8)</sup> B. **16**, 1973, Ann. [1883].

<sup>10)</sup> B. **16**, 1972, Ann. 3 [1883].

<sup>9)</sup> A. **279**, 287 [1894].

<sup>11)</sup> Journ. chem. Soc. London **109**, 270 [1916].

so fest geworden, daß keine Zerlegung des Moleküls mehr stattfindet: Es entsteht eine neue Base, die noch eingehender untersucht werden soll. Der Verbindung  $C_{26}H_{20}N_2$  ist nach ihrem ganzen Verhalten die Konstitutionsformel II des 9.10.9'.10'-Tetrahydro-[10.10'-diacridyls] zuzuschreiben. Sie ist ein Isomeres des kürzlich von dem einen von uns beschriebenen Tetrahydro-[9.9'-diacridyls]<sup>7</sup>), welches beim Schmelzen (214°) denselben Zerfall erleidet und durch Schwefelsäure ebenfalls in eine basische Substanz übergeführt wird.

### Beschreibung der Versuche.

Zur Bereitung der beiden Hydro-acridine werden 35.8 g Acridin ( $\frac{1}{5}$  Mol.) in 300 ccm Alkohol (95%) gelöst und mit 640 g Natrium-amalgam (2,34% Na) 6 Stdn. unter Rühren gekocht. Nach dem Erkalten wird der Alkohol abfiltriert und der Rückstand im Soxleth-Apparat mit 300 ccm Alkohol ausgezogen. Das in der Hülse befindliche „unlösliche Hydro-acridin“ wird vom Quecksilber getrennt, zerrieben und nach dem Auskochen mit 150 ccm Alkohol mit Wasser gewaschen. Durch Dekantieren der wäßrigen oder alkoholischen Suspension werden Reste von Quecksilber-Kügelchen entfernt. Ausbeute etwa 20.5 g Dihydro-acridin und 9.5 g „unlösliches Hydro-acridin“. Wenn man zur Herstellung des letzteren vom *m*-Dihydro-acridin ausgeht, setzt sich das Amalgamträger um, so daß man zweckmäßig die Natrium-Konzentration erhöht; lebhafte Wasserstoff-Entwicklung ist zur Bildung des unlöslichen Produktes erforderlich.

Das Acridan gibt mit Silbernitrat einen weißen Niederschlag, der sich bald unter Silber-Ausscheidung dunkel färbt<sup>8</sup>): Kalte, alkoholische Lösungen von je 1 Mol. Dihydro-acridin und Silbernitrat werden schnell vermischt, dann von der Lösung Proben in 2 gleiche Gläser gegossen und die eine Probe mit überschüssiger Silbernitrat-Lösung versetzt. Beide Proben bleiben gleich, während vor Erreichung des Verhältnisses 1:1 die Niederschlags-Bildung zunimmt. Die Additionsverbindung dürfte demnach der Formel  $C_{13}H_{11}N \cdot AgNO_3$  entsprechen.

Beim Vermischen von je einem Centimol Acridan in 120 ccm Alkohol und Quecksilberchlorid in 40 ccm Alkohol fällt ein gelber Niederschlag aus, der sich beim Erwärmen infolge Dehydrierung durch das 2-wertige Quecksilber zersetzt. Daher mußte das mit Alkohol gedeckte Rohprodukt analysiert werden, welches noch etwas Quecksilbersalz okkludiert enthielt.

0.1810 g Sbst.: 0.1238 g AgCl, 0.0993 g HgS.

$C_{13}H_{11}N \cdot HgCl_2$ . Ber. Cl 15.71, Hg 44.39. Gef. Cl 16.92, Hg 47.29.

4 g Natrium werden in 175 ccm Alkohol gelöst und dann mit 9 g Dihydro-acridin unter Rückfluß gekocht. Nach etwa  $1\frac{1}{4}$  Stdn. beginnen sich farblose Prismen abzuscheiden, welche nach 5 Stdn. schnell abgesaugt und sofort in Vakuum über Kalk getrocknet werden. Ausbeute 1.8 g.

0.9349 g Sbst., in Wasser suspendiert, verbrauchten 4.0 ccm  $n/2$ -Säure.

$(C_{13}H_{11}N)_2 \cdot C_2H_5ONa$ . Ber. Na 5.35. Gef. Na 4.92.

Die Verbindung schmilzt bei 170°. Wenn man sie in siedendem Alkohol löst, so krystallisiert beim Erkalten reines Dihydro-acridin aus. Sie ist also nur bei einer gewissen Alkoholat-Konzentration der Lösung existenzfähig.

Eine Lösung von einem Centimol Acridan (1.81 g) in 120 ccm Alkohol gibt beim Vermischen mit einem Centimol salzsaurer Acridin,  $C_{13}H_9N \cdot HCl + H_2O$  (2,34 g) in 20 ccm Alkohol eine tiefgrüne Lösung. In der Durchsicht ist die Farbe violett, beim Erhitzen wird sie braun, um beim Abkühlen wieder in violett umzuschlagen. Die Farbe

ähnelt sehr der des Pinakrytolgrüns, das als Desensibilisator gebraucht wird. Die Substanz ist sehr leicht löslich. Erst beim Abdampfen des Alkohols krystallisiert sie in grünschwarzen Prismen aus, die beim Erhitzen verkohlen. Beim Versuch, sie umzukrystallisieren, änderte sich die Farbe und wurde in der Durchsicht braun. Daher wurde das Rohprodukt analysiert.

0.1611 g Sbst.: 0.4395 g CO<sub>2</sub>, 0.0820 g H<sub>2</sub>O, . . . 0.2687 g Sbst.: 0.0869 g AgCl.

C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>N, C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>N, HCl + 1<sup>1/2</sup>H<sub>2</sub>O. Ber. C 73.65, H 5.71, Cl 8.37.

Gef., ., 74.40, ., 5.70, ., 8.02.

Die grüne Lösung wird durch Wasser-Zusatz unter Abscheidung von Acridan sofort entfärbt; ebenso wirkt Äther, welcher salzaures Acridin ausfällt. Die Substanz zeigt also die leichte Zersetzung der Chinchydron. Beim Lösen des Acridins mit Acridan in Eisessig tritt ebenfalls dunkelgrüne Farbe auf.

#### „Unlösliches Hydro-acridin“.

Da noch keine Flüssigkeit gefunden wurde, welche diese Verbindung ohne chemische Veränderung auflöst, war sie nicht frei von anorganischen Beimengungen zu erhalten.

0.1454 g, 0.1592 g Sbst.: 0.4335 g, 0.4635 g CO<sub>2</sub>, 0.0765 g, 0.0790 g H<sub>2</sub>O, 0.0030 g, 0.068 g Asche (carbonat-frei). — 0.3225 g Sbst. (5 % Asche-Gehalt): 20.30 ccm N (18°, 760 mm).

C<sub>26</sub>H<sub>22</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. C 82.50, H 5.87, N 7.41.  
Gef., ., 83.02, 82.95, ., 6.01, 5.80, ., 7.45.

Graebe und Caro<sup>2)</sup> geben an, daß die Substanz beim trocknen Erhitzen in Acridan und Acridin übergeht. Hierbei verkohlt immer ein Teil der Substanz. Wir fanden nun, daß man durch Eintauchen der Schmelz-Capillare in ein Bad von 280° ein allmähliches, glattes Schmelzen erzielt. Beim Abkühlen erstarrt die Schmelze und schmilzt dann bei 119–123°, genau wie eine Schmelze gleicher Mole Acridin und Dihydro-acridin. Das geschmolzene unlösliche Hydro-acridin, in Alkohol gelöst und mit einer Spur Salzsäure versetzt, giebt die charakteristische Grünfärbung.

Um zu sehen, ob Schwefelsäure denselben Zerfall bewirkt, wurde 1.0 g „unlösliches Hydro-acridin“ in einem Gemisch von 3 ccm konz. Schwefelsäure mit 1 ccm Wasser 20 Min. auf dem Wasserbade erhitzt. Dann wurde gekühlt und mit 15 ccm Wasser verdünnt. Die Apparatur war so eingerichtet, daß keine schweflige Säure entweichen konnte. Diese wurde durch 12 ccm n/10-Jodlösung oxydiert, welche 0.109 g Dihydro-acridin entsprechen. Außerdem wurden noch 0.388 g Acridan isoliert (wohl etwas Acridin-Sulfat enthaltend, Schmp. 167°). Demnach wurden 0.497 g Dihydro-acridin gefunden, anstatt ber. 0.476 g. Das Filtrat wurde mit Ammoniak gefällt. Die ausgefallenen Nadeln (0.51 g) waren Acridin (Schmp. 110°).

0.5 g der unlöslichen Verbindung wurden 5 Stdn. mit 20 ccm Salzsäure (20%) unter Rückfluß gekocht. Die ungelöst gebliebene Substanz wurde dann abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Es wurden 0.42 g zurück erhalten. Trotzdem keine äußere Veränderung des Materials vor sich gegangen war, schmolz es jetzt bei 220° und zeigte sich identisch mit dem Tetrahydro-[10.10'-diacridyl] (s. u.). Aus dem Filtrat fielen mit Natronlauge 0.07 g Acridin aus. Offenbar ist die geringe, in der Säure gelöste Menge C<sub>26</sub>H<sub>22</sub>ON<sub>2</sub> gespalten und durch Luft-Oxydation ganz in Acridin übergeführt worden.

*ms-Tetrahydro-[10.10'-diacridyl].*

1 g „unlösliches Hydro-acridin“ wird in 100—120 ccm heißes Pyridin eingetragen, welches etwa 1 Min. zum Sieden erhitzt wird. Dann wird sofort vom Ungelösten abgesaugt und abgekühlt. Es scheiden sich kleine, farblose Prismen aus. Sie schmelzen bei 220°, wenn man die Schmelz-Capillare bei 205° in das vorgewärmte Bad taucht. Bei langsamem Anheizen schmelzen sie unter Dunkelfärbung und nach vorherigem Sintern bei 208—210°.

4.739, 5.456 mg Sbst.; 14.950, 17.260 mg CO<sub>2</sub>, 2.32, 2.67 mg H<sub>2</sub>O, 0.018, 0.017 mg Asche. ~ 2.900 mg Sbst.; 0.200 ccm N (22°, 766 mm).

C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 86.62, H 5.60, N 7.75.  
Gef. „ 86.39, 86.54, „ 5.50, 5.49, „ 8.04.

Die Substanz ist in organischen Lösungsmitteln unlöslich. Wie alle *ms*-Hydro-acridine hat sie keinen basischen Charakter.

Da sich zeigte, daß die erstarnte Schmelze bei nochmaligem Erhitzen schon bei 119—123° schmolz, lag die Vermutung nahe, daß die Verbindung in gleiche Moleküle Acridan und Acridin zerfallen war, deren Gemisch bei derselben Temperatur schmilzt. Eine Mischprobe bestätigte dies. Ferner trat beim Lösen der Schmelze in Alkohol und Hinzufügen von etwas Salzsäure die grüne Chinhydron-Farbe auf.

Die Substanz wurde in Schwefelsäure (3 ccm : 1 ccm Wasser) 2 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt und dann in Wasser gegossen. Ammoniak fällt aus der klaren gelben Lösung eine farblose Base aus, die beim langsamen Erhitzen verkohlte, aber beim Eintauchen in ein 250° heißes Bad schmolz.

In heißem Nitro-benzol löste sich die Verbindung II. Es entstand neben Acridin durch Oxydation des primär gebildeten Acridans Anilin.

**58. O. Hinsberg:****Über die Einwirkung von aromatischen Aldehyden auf Phenole.**

(Eingegangen am 5. Januar 1929.)

Die Reaktion zwischen aromatischen Aldehyden und Phenolen bei Gegenwart von Kondensationsmitteln verläuft nach den bisherigen Forschungen auf diesem Gebiet fast ausnahmslos unter Bildung von Triphenyl-methan-Derivaten, wobei 2 Mol. Phenol mit 1 Mol. Aldehyd unter Wasser-Austritt reagieren.

Wie die vorliegende Abhandlung zeigt, läßt sich die Reaktion aber auch in eine andere Richtung lenken, wenn man nämlich äquivalente Mengen eines Phenols und eines aromatischen Aldehyds bei Gegenwart von Säuren (Eisessig — Salzsäure) unter Druck erwärmt. Es entstehen dabei wahrscheinlich Abkömmlinge des 9.10-Diphenyl-9.10-dihydro-anthracens.

Der einfachste Fall dieser Art — Wechselwirkung von Phenol und Benzaldehyd — wird im Folgenden näher beschrieben werden. Er verläuft unter Bildung eines Gemisches zweier orts-isomerer Formen des Dioxy-diphenyl-dihydro-anthracens (Ia und b).