

schluss ausgeführten, leidliche Constanten, wenn man die Versuche nach der Formel

$$K = \frac{1}{t} \left\{ (2a + b) \ln \frac{a}{a-x} - 2x \right\}$$

berechnet. Diese Formel ist analog derjenigen, welche in der dritten Mittheilung für die Farbstoffbildung im heterogenen System abgeleitet wurde. Sie ist unter der Voraussetzung entwickelt, dass der eine der reagirenden Stoffe sich mit dem hydrolytisch gespaltenen Antheil an der Reaction betheiligte, während der andere mit constanter Concentration, die in obiger Formel in K einbezogen wäre, einwirkt. Einstweilen lässt sich aber nicht einsehen, wie in dem von uns studirten Fall derartige Verhältnisse eintreten könnten.

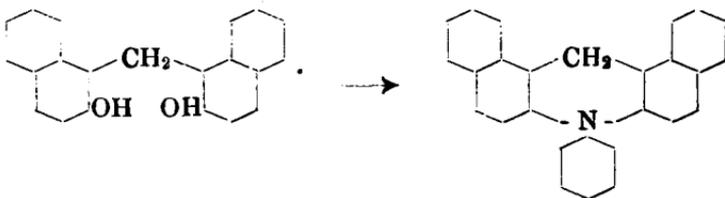
Heidelberg, Universitätslaboratorium.

147. F. Ullmann und E. Naef: Ueber Synthesen in der Naphtacridinreihe. I. 2'-Methyl-1.2-Naphtacridin.

(Eingegangen am 23. März.)

Allgemeiner Theil.

Der Wunsch, die am Acridinstickstoff phenylirten Acridiniumverbindungen darzustellen, bildete die Veranlassung zu den im Folgenden beschriebenen, allgemeinen Synthesen von Naphtacridinderivaten. Von der Voraussetzung ausgehend, dass β, β -Dinaphtol mit Ammoniak unter Bildung von Dinaphtocarbazol in Reaction tritt, mit Anilin dagegen ein am Stickstoff phenylirtes Dinaphtocarbazol bildet¹⁾, ersetzen wir das β, β -Dinaphtol durch β, β -Dioxydinaphtylmethan, welches beim Behandeln mit Anilin in die entsprechende Hydroacridiniumverbindung umgewandelt werden sollte:



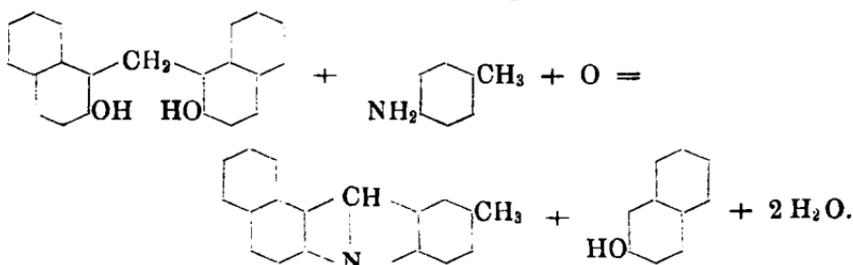
Die Einwirkung von salzsaurem Anilin auf Dioxydinaphtylmethan verlief allerdings nicht in der erwarteten Weise, sondern es erfolgte Bildung von Dinaphtoxanthen und Diphenyldiaminodinaphtylmethan²⁾,

¹⁾ Diese Berichte 15, 2173.

²⁾ D. R.-P. 75755.

neben äusserst geringen Mengen eines Acridinderivates. Das salzsaure Anilin wirkte also theils als wasserentziehendes Mittel, theils in normaler Weise auf das β -Naphtholderivat ein.

Ganz anders geht aber die Reaction vor sich, wenn das salzsaure Anilin durch salzsaures *p*-Toluidin ersetzt wird. Es bildete sich als Hauptproduct ein gelber, basischer Körper von ausgesprochenem Acridincharakter, der ebenfalls nicht die gesuchte Verbindung ist, sondern Methylnaphhtacridin. Das Dioxydinaphthylmethan wird bei der Einwirkung von salzsaurem *p*-Toluidin unter Abspaltung von β -Naphthol zuerst in Methylhydronaphhtacridin verwandelt, das durch Oxydation in das entsprechende Acridinderivat übergeht.



Diese völlig unerwartete Spaltung des Dioxydinaphthylmethans veranlasste uns, auf ein Gemenge von β -Naphthol und *p*-Toluidin direct Formaldehyd (Trioxymethylen) einwirken zu lassen, wobei in der That das im Vorstehenden erwähnte Methylnaphhtacridin entsteht.

Da nun Methylnaphhtacridin sich bildet, wenn man

1. Formaldehyd mit β -Naphthol verbindet und auf das Reactionsproduct *p*-Toluidin einwirken lässt;
2. aus einem Gemenge von β -Naphthol, *p*-Toluidin und Formaldehyd,

so lag der Schluss nahe, dass dasselbe Acridin sich auch bilden würde durch Behandeln der aus Formaldehyd und *p*-Toluidin entstehenden Reactionsproducte mit β -Naphthol.

Diese Schlussfolgerung wurde auch durch die Versuche bestätigt, indem

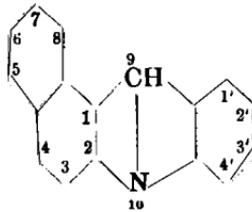
3. Methylendi-*p*-tolyldiimid¹⁾ mit β -Naphthol äusserst glatt dasselbe Acridinderivat giebt, welches auch
4. aus Anhydroformaldehyd-*p*-Toluidin und β -Naphthol sich bildet.

Vorstehende Methoden, die immer ein und dasselbe Methylnaphhtacridin liefern, erwiesen sich, wie die weiteren Untersuchungen gezeigt haben, allgemeiner Anwendung fähig. An Stelle des *p*-Toluidins können andere aromatische Amine, an Stelle des Formaldehyds andere

¹⁾ Diese Berichte 27, 1808.

Aldehyde mittels β -Naphthol in Derivate des Naphtacridins übergeführt werden ¹⁾).

Was die Nomenclatur dieser Acridine anbelangt, so sind dieselben als 1.2-Naphtacridine aufzufassen, unter Benutzung



der von Graebe²⁾ vorgeschlagenen Nomenclatur ringförmiger Naphtalinderivate.

Experimenteller Theil.

1. Einwirkung von *p*-Toluidin auf Dioxydinaphtylmethan.

Ein Gemenge von 3.5 Th. salzsaurem *p*-Toluidin und 1 Th. *p*-Toluidin wird in einem Ballon über freier Flamme auf 120° erwärmt; in die Schmelze werden 5 Th. Dioxydinaphtylmethan³⁾ portionenweise eingetragen und langsam auf 150—160° erhitzt. Hierbei findet lebhaftere Wasserdampfentwicklung statt, und die Masse färbt sich intensiv gelbroth. Zur Beendigung der Reaction wird noch während 1/2 Std. auf 200—220° erhitzt. Die gelbbraun gefärbte, erkaltete Schmelze wird mit verdünnter Natronlauge alkalisch gemacht, unverbrauchtes Toluidin mit Wasserdampf abgeblasen, wobei das gebildete Acridin beim Erkalten als braune, allmählich erstarrende Masse zurückbleibt, die abfiltrirt, gewaschen und getrocknet wird. (Ausbeute 60 pCt. der Theorie.) In der alkalischen Flüssigkeit befindet sich neben Spuren Dioxydinaphtylmethan, das gebildete β -Naphthol. Beim Auskochen des Rohproductes mit verdünnter Essigsäure hinterbleibt das Methylhydronaphtacridin als schwach gefärbte Krystallnadeln vom Schmp. 190—193°, in geringer Menge. Der Rest ist in Folge der hohen Temperatur zum grössten Theil während der Reaction oxydirt worden und befindet sich in der essigsäuren Lösung, aus welcher das Methylnaphtacridin durch Neutralisation mit Ammoniak ausgefällt wird. Dasselbe wird am zweckmässigsten in sehr verdünnter Salzsäure

¹⁾ Ueber die Darstellung von Naphtacridinen aus Anilin, *o*-Toluidin, *m*-Xylidin, Acet-*p*-phenylendiamin, *m*-Toluyldiamin als Amine, Formaldehyd, Benzaldehyd und dessen Substitutionsproducten als Aldehyde, mittels β -Naphthol soll später in Gemeinschaft mit den Herren Naef, Racovitz und Nalband berichtet werden. F. Ullmann.

²⁾ Diese Berichte 27, 3066. ³⁾ Diese Berichte 25, 3478; 27, 2412.

heiss gelöst; aus der von etwas Harz abfiltrirten gelben Lösung scheidet sich beim Erkalten das Chlorhydrat in Form von gelben Nadeln aus, das nach dem Verreiben mit Ammoniak fast reine Base vom Schmp. 155° giebt. Durch einmalige Krystallisation aus einem Gemenge von Benzol und Ligroïn erhält man reines Methylnaphtacridin, das scharf bei 158° schmilzt.

2. Einwirkung von Trioxymethylen auf ein Gemenge von β -Naphtol und p -Toluidin.

Die Acridinbildung mittels Trioxymethylen, β -Naphtol und p -Toluidin verläuft äusserst glatt und ist daher für die Darstellung des Methylnaphtacridins zu empfehlen.

Auch hier bildet sich zuerst die Leukoverbindung, die bei der Isolirung des Acridins (Destillation) vollständig oxydirt wird.

Da wässrige Formaldehydlösung auf eine alkoholische Lösung von β -Naphtol und p -Toluidin sowohl in der Kälte als auch in der Wärme hauptsächlich unter Bildung von Anhydroformaldehyd- p -Toluidin einwirkt, das sich beim Siedepunkt des Alkohols nicht in ein Acridinderivat umlagert, so wurde zur Ausführung der Reaction polymerisirter Formaldehyd, das Trioxymethylen, verwendet, das erst gegen 150° schmilzt.

Nachfolgende Verhältnisse haben sich als vortheilhaft erwiesen.

14.4 g β -Naphtol und 10.7 g p -Toluidin werden in einem Destillirballon auf 150° erhitzt und in die geschmolzene Masse 4 g Trioxymethylen nach und nach eingetragen. Unter lebhafter Wasserdampfentwicklung und gleichzeitiger Gelbfärbung der Schmelze löst sich das Trioxymethylen leicht auf. Nachdem die Hauptreaction vorüber ist, erhitzt man langsam bis 200° und schliesslich zur Vollendung der Reaction ca. 20 Minuten auf 220 – 230° . Zur Isolirung und Reinigung des gebildeten Methylnaphtacridins unterwirft man das Reactionsproduct der fractionirten Destillation.

I. Fraction	200–300 ^o	5.0 g (2.5 g β -Naphtol, 2.5 g p -Toluidin).
II. »	300–460 ^o	17.5 g
Rückstand		3.3 g.

Fraction II wird zur Entfernung des β -Naphtols wiederholt mit verdünnter Natronlauge ausgekocht, wobei das halbfeste, zum Theil glasartig erstarrte, braungelbe Destillationsproduct in eine graue, völlig krystallinische Masse verwandelt wird, die filtrirt, mit Wasser gewaschen und getrocknet wird (12.5 g). Zur völligen Reinigung kann man das Rohproduct entweder durch das Chlorhydrat oder durch Krystallisation aus Benzol-Ligroïn reinigen, wobei man 11 g reines Methylnaphtacridin vom Schmp. 158° erhält.

3. Einwirkung von β -Naphthol auf Methylendi-*p*-tolyl-diimid.

Auch die Umsetzung des nach den Angaben von Eberhardt und Welter¹⁾ dargestellten Methylendi-*p*-tolyl-diimids mit β -Naphthol geht recht glatt vor sich und eignet sich besonders zur Isolirung des Hydroderivates.

In 10 g auf 120° erwärmtes Naphthol werden 10 g der Methylene-*p*-tolyl-diimid-Verbindung eingetragen und ohne Umrühren mit eingesenktem Thermometer auf 180–200° erhitzt. Auch hier macht sich gegen 160° die eingetretene Reaction durch Auftreten von Wasserdampf und Färbung der Masse bemerkbar. Die auf ca. 100° abgekühlte gelbe Schmelze wird mit ca. 50 ccm Alkohol verdünnt und zum Sieden erwärmt. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich die Leukoverbindung in schwach gefärbten Nadeln aus, die gegen 190° unscharf schmelzen.

Aus der alkoholischen Mutterlauge wird mittels Pikrinsäure (10 g) das gelbe, in siedendem Alkohol unlösliche Pikrat des Methylnaphthoacridins ausgefällt, aus dem durch Zerlegen mit verdünntem, wässrigem Ammoniak das Acridin isolirt wird, das nach dem Reinigen bei 158° schmilzt.

Zur Reinigung der Leukoverbindung wird dieselbe aus Benzol umkrystallisirt, wobei man feine, weisse Nadeln erhält, die unscharf zwischen 190° und 193.5° schmelzen. (Das die Substanz enthaltende Röhrchen wurde kurz vor dem Schmelzpunkt in das Bad gegeben.)

Das Methylhydronaphthacridin ist leicht löslich in heissem, fast unlöslich in kaltem Benzol zum Unterschied von dem betreffenden Acridinderivat. Auch Alkohol, Aceton, Aether und Chloroform nehmen selbst in der Siedehitze relativ wenig auf.

Die Substanz reducirt alkoholisch-ammoniakalische Silberlösung leicht in der Hitze und zeigt keinerlei basischen Charakter.

Verdünnte Säuren lösen sie erst bei langem Kochen auf, indem allmählich Oxydation eintritt.

0.1415 g Sbst.: 6.7 ccm N (18°, 730 mm).

$C_{18}H_{15}N$. Ber. N 5.71. Gef. N 5.30.

4. Einwirkung von Anhydroformaldehyd-*p*-toluidin auf β -Naphthol.

Bei den ersten Versuchen zur Darstellung von Methylnaphthoacridin durch Verschmelzen von 5 g Anhydroformaldehyd-*p*-toluidin und 10 g β -Naphthol bei ca. 160° wurde das gebildete Acridin durch

¹⁾ Diese Berichte 27, 1808.

fractionirte Destillation des Reactionsproductes gereinigt, wobei 5 g Rohproduct erhalten wurden, die nach zweimaligem Umkrystallisiren scharf bei 158° schmolzen. Bei den weiteren Versuchen wurde das Gemenge von 20 g Anhydroformaldehyd-*p*-toluidin und 25 g β -Naphtol zuerst auf 160° , wobei die mehrfach erwähnte Reaction eintritt, und schliesslich kurze Zeit (20 Minuten) auf 200° erhitzt. Die gelbbraune Masse wird mit 60—70 ccm Alkohol verdünnt, während einer Stunde am Rückflusskühler zum Sieden erwärmt, heiss abgesaugt und mit wenig heissem Alkohol ausgewaschen. Es hinterbleiben 7 g einer gelb gefärbten, gegen 280° schmelzenden Substanz von basischem Charakter, die Sauerstoff enthält und deren Analysen am besten auf die Formel $C_{28}H_{21}NO$ stimmen.

0.1987 g Sbst.: 0.6325 g CO_2 , 0.0968 g H_2O . — 0.1432 g Sbst.: 4.9 ccm N (22° , 732 mm).

$C_{28}H_{21}NO$. Ber. C 86.82, H 5.42, N 3.64.
Gef. » 86.81, » 5.41, » 3.73.

Bei der Destillation zerfällt die Substanz in Methylnaphtacridin und β -Naphtol, wodurch erklärlich wird, dass wir dieselbe bei unseren ersten Versuchen nicht aufgefunden haben¹⁾.

Aus der alkoholischen Mutterlauge scheiden sich beim Erkalten 3 g Methylhydronaphtacridin (Schmp. 190°) und aus der von der Leukoverbindung getrennten Lösung bei genügender Concentration und längerem Stehen 14 g Methylnaphtacridin ab, das nach genügender Reinigung bei 158° schmilzt.

Die folgenden Analysen (I, II, III und IV) sind mit dem nach den verschiedenen Methoden (I, II, III, IV) dargestellten Methylnaphtacridin ausgeführt.

Die Substanz wurde immer bei 120° getrocknet.

I. 0.1246 g Sbst.: 7.7 ccm N (19° , 730 mm). — II. 0.2036 g Sbst.: 0.6616 g CO_2 , 0.1030 g H_2O . — III. 0.1500 g Sbst.: 0.4886 g CO_2 , 0.0735 g H_2O . — IV. 0.2015 g Sbst.: 10.2 ccm N (15° , 730 mm).

$C_{18}H_{13}N$. Ber. C 88.88, H 5.35, N 5.76.
Gef. I. » — » — » 5.96.
II. » 88.64, » 5.66, » —
III. » 88.85, » 5.42, » —
IV. » — » — » 5.68.

Die Analysen, sowie das ganze chemische Verhalten des nach den vorstehenden vier Methoden dargestellten Acridinderivates deuten darauf hin, dass immer ein und dasselbe Methylnaphtacridin entsteht.

¹⁾ Die Untersuchung dieses Körpers, sowie der aus den Anhydroformaldehyd-Verbindungen des Anilins und *o*-Toluidins entstehenden analogen Substanzen ist in Gemeinschaft mit Hrn. Nalband ausgeführt worden.

Eigenschaften. Das Methylnaphtacridin krystallisirt recht gut, wenn man es in wenig Benzol löst und die Lösung vorsichtig mit Ligroïn bis zur beginnenden Trübung versetzt, wobei sich fast weisse, sternförmig gruppirte Nadeln langsam ausscheiden, vom Schmp. 158°. Sein Siedepunkt liegt 12° höher als der des Schwefels, also bei 460°. Alkohol, Aether, Aceton, Chloroform nehmen es in der Wärme auf. Die schwach gefärbte alkoholische Lösung zeigt eine intensive blaue Fluorescenz. Eisessig und concentrirte Schwefelsäure lösen das Acridin mit schwach gelber Farbe und blaugrüner Fluorescenz. Beim Verdünnen der Lösung mit Wasser bleibt dieselbe klar und gelb gefärbt, erst auf Zusatz von viel Alkohol erscheint wieder die sehr starke blaugrüne Fluorescenz.

Die Salze des Methylnaphtacridins sind hübsch krystallisirte, gelb gefärbte Verbindungen, die sich in Wasser unter theilweiser Dissociation und Ausscheidung der freien Base lösen.

Das Chlorhydrat, durch Lösen des Acridins in heisser, verdünnter, wässriger Salzsäure dargestellt, scheidet sich beim Erkalten der Flüssigkeit in gelben Nadeln aus, die schwer in Wasser, leicht in Alkohol mit gelber Farbe und blaugrüner Fluorescenz löslich sind.

Beim Trocknen bei 100° verliert die Substanz etwas Salzsäure.
0.3000 g Sbst.: 0.1487 g Ag Cl.

$C_{18}H_{13}N.HCl$. Ber. Cl 12.70. Gef. Cl 12.38.

Das Nitrat, durch Lösen der Base in der berechneten Menge warmer, verdünnter Salpetersäure dargestellt, ist ebenfalls gelb gefärbt und zeichnet sich durch seine geringe Löslichkeit in Wasser aus (1 : 150 ca.). Es ist unlöslich in verdünnter Salpetersäure. Zur Analyse wurde die Substanz bei 120° getrocknet.

0.1500 g Sbst.: 12.1 ccm N (15°, 741.5 mm).

$C_{18}H_{13}N.HNO_3$. Ber. N 9.15. Gef. N 9.20.

Das Pikrat, durch Vermischen warmer alkoholischer Lösungen von Methylnaphtacridin und Pikrinsäure dargestellt, bildet ein gelbes, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln fast unlösliches Pulver.

Methylnaphtacridinsulfosäure. Die Sulfonirung des Methylnaphtacridins gelingt äusserst leicht bei gewöhnlicher Temperatur durch Eintragen von 1 Theil der Base in 10 Theile 4-procentiger rauchender Schwefelsäure, wobei letztere braungelb gefärbt wird und starke blaugrüne Fluorescenz annimmt. Sobald eine herausgenommene Probe in Ammoniak völlig löslich ist, wird die schwefelsaure Lösung in kaltes Wasser gegossen, wobei die gebildete Sulfosäure als hellgelber Niederschlag ausfällt, der filtrirt, mit heissem Wasser gewaschen und getrocknet wird. Ausbeute fast quantitativ.

Die Methylnaphtacridinsulfosäure ist ein mattgelbes Pulver, das unlöslich in heissem Wasser ist und sich auch in siedendem Alkohol

nur sehr wenig löst. Wässrige Alkalien nehmen dieselbe leicht unter Bildung farbloser Lösungen auf.

Nach der Schwefelbestimmung liegt eine Monosulfosäure vor.

0.2383 g Subst.: 0.1690 g BaSO₄.

C₁₈H₁₃N.SO₃H. Ber. S 9.74. Gef. S 9.91.

Genf, März 1900. Universitätslaboratorium.

148. F. Ullmann und E. Naef: Ueber Synthesen in der Acridinreihe. II. 2'-Methyl-3'-Amido-1.2-Naphtacridin.

(Eingegangen am 23. März.)

In der folgenden Arbeit beschreiben wir die zum Methyl-Amido-Naphtacridin führenden Wege; dasselbe lässt sich genau nach den für das Methylnaphtacridin ausgearbeiteten Methoden¹⁾ darstellen, unter Ersatz des *p*-Toluidins durch *m*-Toluyldiamin, das sich bekanntlich in vielen Reactionen wie *p*-Toluidin verhält. Für die Bildung des Acridinderivates ist es ebenfalls gleichgültig, in welcher Reihenfolge man die verschiedenen, zwischen β -Naphtol, Formaldehyd und *m*-Toluyldiamin möglichen Umsetzungen vornimmt. Das Endproduct ist immer Methyl-Amido-Naphtacridin.

1. Einwirkung von *m*-Toluyldiamin auf Dioxydinaphtylmethan.

Ein Gemisch von 2 Th. Dioxydinaphtylmethan, 1 Th. *m*-Toluyldiamin und 1 Th. salzsaurem *m*-Toluyldiamin wird langsam in einem Ballon, unter Rühren, in einem Oelbade auf 160° und schliesslich noch kurze Zeit auf 200° erhitzt. (Dauer der Operation ca. 45 Minuten.) Die noch heisse Schmelze wird hierauf in Alkohol gelöst, aus welchem beim Erkalten die Leukoverbindung des Methyl-Amino-*m*-Naphtacridins auskrystallisirt. Schmp. ca. 195°. Die stark concentrirte, gelbgrün gefärbte, alkoholische Lösung wird in verdünnte Natronlauge gegossen, wodurch das gebildete Methyl-Amido-Naphtacridin als braungelbe, allmählich krystallinisch erstarrende Masse abgeschieden wird, die man durch Umkrystallisiren aus Toluol reinigt. Schmp. 245° (corr.).

2. Einwirkung von Trioxymethylen auf ein Gemenge von *m*-Toluyldiamin und β -Naphtol.

Eine Mischung von 5 g β -Naphtol und 5 g *m*-Toluyldiamin wird auf 150° erhitzt und 1 g Trioxymethylen eingetragen. Sofort beginnt die Entwicklung von Wasserdampf und die Schmelze färbt sich gelbroth. Nachdem zur Beendigung der Reaction kurze Zeit auf

¹⁾ vgl. die voranstehende Mittheilung.