

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 BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>N.SO<sub>3</sub>H. 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 Methoden<sup>1)</sup> 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  $\beta$ -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 $\beta$ -Naphtol.

Eine Mischung von 5 g  $\beta$ -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

<sup>1)</sup> vgl. die voranstehende Mittheilung.

200° erhitzt wurde, wird das Reactionsproduct auf die in No. 1 beschriebene Weise aufgearbeitet. Die Ausbeute betrug 2.5 g Rohproduct.

Es erübrigt uns noch, die Einwirkung von  $\beta$ -Naphthol auf die verschiedenen Condensationsproducte von *m*-Toluyldiamin und Formaldehyd zu beschreiben.

#### Einwirkung von Formaldehyd auf *m*-Toluyldiamin.

Formaldehyd und *m*-Toluyldiamin reagiren, je nach den Versuchsbedingungen unter Bildung von Anhydroformaldehyd-*m*-Toluyldiamin oder Tetraamidoditolymethan. Das erstere Product entsteht in neutraler, das letztere in saurer Lösung.

##### a) Einwirkung in neutraler Lösung.

Das Einwirkungsproduct von Formaldehyd auf *m*-Toluyldiamin in neutraler Lösung wurde zuerst von Schiff<sup>1)</sup> als farblose, krystallinische, in Wasser unlösliche Substanz beschrieben. Nach den Angaben von Terisse<sup>2)</sup> soll bei der Wechselwirkung beider Substanzen in wässriger oder alkoholischer Lösung ein Diamidotolylalkohol<sup>3)</sup> entstehen, dem wahrscheinlich folgende Formel zukommt<sup>4)</sup>:



Wir stellten nun das Einwirkungsproduct von Formaldehyd nach den drei, im Folgenden beschriebenen Methoden dar, und erhielten in allen drei Fällen ein und dasselbe Product, dessen Analysen und chemisches Verhalten darauf hindeuten, dass eine Schiff'sche Base vorliegt und kein Derivat des Benzylalkohols.

##### 1. Darstellung in alkoholischer Lösung.

12.3 Theile *m*-Toluyldiamin werden in 50 Theilen Alkohol gelöst und mit 7.5 Theilen Formaldehyd (39.8-proc.) bei gewöhnlicher Temperatur versetzt. Nach 12-stündigem Stehen oder kurzem Erwärmen der Flüssigkeit fällt das Reactionsproduct als hellgraues Pulver fast vollständig aus.

Die Analyse No. I wurde mit der bei 100° getrockneten Substanz ausgeführt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 2130.

<sup>2)</sup> Chem. Ztg. 1899, 286.

<sup>3)</sup> Dieselbe Mittheilung machte auch Hr. Bernthsen in der chemischen Section der Naturforscher-Versammlung zu München, gelegentlich meines Vortrages über Synthesen in der Acridinreihe. F. Ullmann.

<sup>4)</sup> Vergl. auch das franz. Patent No. 292099 der Bad. Anilin- und Soda-Fabrik.

## 2. Darstellung in wässriger Lösung.

Ersetzt man in vorstehender Methode den Alkohol durch 100 Theile Wasser und verwendet sonst die gleichen Verhältnisse, so geht die Reaction bedeutend rascher unter schwacher Erwärmung der Flüssigkeit vor sich. Das Condensationsproduct fällt leicht harzig aus, wird aber sehr rasch hart.

Die für Analyse No. II nöthige Substanz wurde über Schwefelsäure bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

3. Darstellung in wässriger Suspension<sup>1)</sup>.

12.3 Theile fein gepulvertes *m*-Toluyldiamin werden mit 2—300 Theilen Wasser gemischt und unter kräftigem Rühren mittels einer Turbine 7.5 Th. (39.8-proc.) Formaldehyd hinzugegeben. Nach 2—3-stündigem Rühren ist in der wässrigen Lösung kein Formaldehyd mehr nachweisbar. Das Reactionsproduct wird filtrirt, gewaschen und an der Luft getrocknet.

1.8404 g Sbst. verloren bei 98° 0.0214 g H<sub>2</sub>O.

Ber. für 1 Mol. H<sub>2</sub>O 11.84, Gef. H<sub>2</sub>O 11.6.

Zur Analyse III wurde die getrocknete Substanz verwendet. Das nach den 3 Methoden dargestellte Reactionsproduct ist ein schwach gefärbtes Pulver, das ganz unscharf zwischen 150° und 180° schmilzt. Dasselbe ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Benzol, spielend leicht löslich dagegen in Chloroform und wird daraus durch Ligroin als Pulver ausgeschieden. Auch in verdünnten Säuren löst sich die Substanz leicht auf, indem sehr schwach gefärbte Lösungen entstehen, aus denen Alkali die unveränderte Verbindung wieder ausscheidet, die Bildung von Tetraamidoditolylmethan tritt nicht ein.

I. 0.1263 g Sbst.: 0.3280 g CO<sub>2</sub>, 0.0860 g H<sub>2</sub>O. — 0.1067 g Sbst.: 20 ccm N (13°, 728 mm).

II. 0.1540 g Sbst.: 0.3894 g CO<sub>2</sub>, 0.1005 g H<sub>2</sub>O. — 0.1176 g Sbst.: 21.2 ccm N (15°, 728 mm).

III.<sup>2)</sup> 0.1502 g Sbst.: 0.3868 g CO<sub>2</sub>, 0.1008 g H<sub>2</sub>O. — 0.0927 g Sbst.: 16.8 ccm N (13°, 734 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O. Ber. C 63.16, H 7.89, N 18.42.

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>. » » 71.64, » 7.46, » 20.90.

Gef. I. » 70.83, » 7.57, » 21.08.

II. » 70.57, » 7.30, » 20.23.

III. » 70.24, » 7.46, » 20.26.

Wie aus vorstehenden Analysen hervorgeht, ist das Einwirkungsproduct von Formaldehyd auf *m*-Toluyldiamin ein sauerstofffreier Körper von der Zusammensetzung C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>, resp. deren Vielfaches.

<sup>1)</sup> Siehe D. R.-P. No. 107 517.

<sup>2)</sup> Die analysirte Substanz war ein aus technischem *m*-Toluyldiamin dargestelltes Product, das 1.5 pCt. Asche beim Verbrennen hinterliess, wodurch die Kohlenstoffbestimmung etwas zu nieder ausfiel.

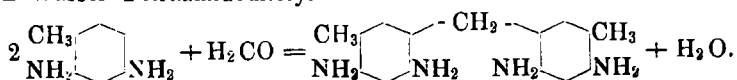
Da aber Anhydroformaldehyd-*m*-Toluyldiamin dieselbe procentuale Zusammensetzung hat wie das Anhydrid des Diamidotolylalkohols, so konnte die Analyse nicht zwischen beiden Formeln entscheiden. Es gelang uns aber mit Hilfe der von Tollens<sup>1)</sup> angegebenen Phloroglucin-Salzsäure-Methode, den Methylenrest, resp. Formaldehyd in den bei 98° getrockneten, vorstehend beschriebenen Substanzen nachzuweisen. Es ist dadurch der Beweis erbracht, dass Formaldehyd auf *m*-Toluyldiamin in neutraler Lösung in normaler Weise unter Bildung einer Schiff'schen Base einwirkt.

Während beim Erwärmen der sauren Lösungen des Anhydroformaldehyd-*m*-Toluyldiamins der Geruch nach Formaldehyd nicht auftritt, gelingt es leicht den abgespaltenen Formaldehyd mit Phloroglucin nachzuweisen. Löst man etwas Phloroglucin in verdünnter 20-proc. Salzsäure, fügt eine geringe Menge einer Lösung der Anhydrobase in Salzsäure hinzu und erwärmt kurze Zeit bis fast zum Sieden, so scheidet sich der äusserst charakteristische Niederschlag von Formaldehyd-Phloroglucid aus, der durch etwas gebildeten Farbstoff schwach gefärbt ist.

Anhydroformaldehyd-*m*-Toluyldiamin verhält sich genau wie die Anhydroformaldehydverbindungen des Anilins, *o*- und *p*-Toluidins u. dergl. Die Tollens'sche Reaction tritt natürlich nicht ein, wie wir uns durch Versuche überzeugt haben, mit den Umlagerungsproducten der Anhydrobasen, den Amidobenzylalkoholen und Diphenylmethanderivaten.

#### b) Einwirkung in saurer Lösung.

Die Reaction zwischen 1 Molekül Formaldehyd und 2 Molekülen *m*-Toluyldiamin bei Gegenwart von Schwefelsäure ist bereits in dem D. R.-P. No. 52324 beschrieben. Es bildet sich unter Abspaltung von Wasser Tetraamidoditolylmethan.



Folgende, etwas abgeänderte Methode gab uns fast quantitative Ausbeuten.

12.5 g *m*-Toluyldiamin werden in einem Gemisch von 5 g concentrirter Schwefelsäure (96-procentig) und 40 ccm Wasser in der Wärme gelöst, und in das, zu einem dicken Krystallbrei von Toluyldiaminsulfat erstarrte Gemisch 3.77 g Formaldehyd (39.8-procentig), verdünnt mit 10 ccm Wasser, unter Rühren bei ca. 60° hinzugegeben. Die Krystalle gehen sofort wieder in Lösung, und nach einigen Augenblicken beginnt die Ausscheidung von feinen, silberglänzenden Nadeln des schwefelsauren Salzes von Tetraamidoditolylmethan. Nach dem Erkalten werden dieselben filtrirt und mit etwas kaltem Wasser ge-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 2841.

waschen. In der braungefärbten Mutterlauge befinden sich bei gut geleiteter Operation nur Spuren einer dunklen harzigen Substanz.

Das noch feuchte Sulfat wird durch Verreiben mit Ammoniak und gelindem Erwärmen in die Base übergeführt. Ausbeute 11.5—12 g.

Das Tetraamidoditolylmethan bildet in ungereinigtem Zustand ein schwach grau gefärbtes Krystallpulver. Dasselbe ist sehr schwer löslich in Alkohol, Toluol und siedendem Wasser, woraus es in weissen, langen, lancettförmigen Blättchen krystallisiert, welche bei 203—204° unter Bräunung schmelzen.

Zur Analyse wurde die aus Toluol krystallisierte Substanz bei 125° getrocknet.

0.1662 g Sbst.: 0.4313 g CO<sub>2</sub>, 0.1193 g H<sub>2</sub>O. — 0.1009 g Sbst.: 20.1 ccm N (21°, 735 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 70.30, H 7.81, N 21.88.

Gef. » 70.80, » 8.03, » 21.95.

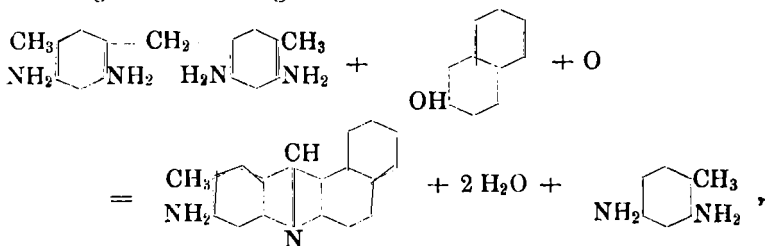
### 3. Einwirkung von β-Naphtol auf Anhydroformaldehyd-*m*-Toluyldiamin<sup>1)</sup>.

Die Acridinbildung aus beiden Componenten verläuft auch nach dieser Methode, bei Zusatz von Natriumacetat, glatt.

2.8 Th. β-Naphtol, 0.8 Th. Natriumacetat und 1.4 Th. Anhydroformaldehyd-*m*-Toluyldiamin werden gemischt und das Gemenge unter beständigem Rühren langsam auf 160—180° erhitzt. Aus der braungelb gefärbten Schmelze wird das Amidomethylnaphtacridin auf die bekannte Weise isoliert. Neben der Leukoverbindung wurde in äusserst geringer Menge ein in Alkohol schwer löslicher Körper vom Schmp. 210° gewonnen.

### 4. Einwirkung von β-Naphtol auf Tetraamidoditolylmethan.

Die im Nachfolgenden beschriebene Reaction eignet sich sowohl zur Darstellung der Leukoverbindung als auch zur Gewinnung des Methyl-Amido-Naphtacridins vortrefflich. Die Umsetzung, welche sich nach folgender Gleichung vollzieht:



<sup>1)</sup> In dem Amer. Patent No. 644324, eingereicht am 1. Sept. 1899, beschreiben die HH. P. Julius und W. Reess die gleiche Reaction unter Zusatz von Eisenchlorid zur Schmelze.

wird besonders interessant durch den Umstand, dass nur Methyl-Amido-Naphtacridin entsteht. Das Tetraamidoditolylmethan geht also nicht wie zu erwarten wäre, unter Verlust von Ammoniak in das symmetrische Diamido-dimethylacridin über, sondern erleidet unter dem Einfluss von  $\beta$ -Naphtol, eine Abspaltung von *m*-Toluyldiamin, unter gleichzeitiger Bildung des Naphtacridinderivates.

Zur Darstellung werden in ca. 20 Theile auf  $150^{\circ}$  erwärmtes  $\beta$ -Naphtol portionenweise 20 Theile Tetraamidoditolylmethan eingetragen, das sich sofort unter schwachem Aufschäumen (Entwicklung von Wasserdampf) auflöst. Nachdem ruhiger Fluss eingetreten ist, wird die Schmelze noch kurze Zeit ( $\frac{1}{2}$  Stunde) auf  $180$ – $200^{\circ}$  erhitzt und die auf ca.  $100^{\circ}$  abgekühlte Masse mit ca. 60–80 Theilen Alkohol verdünnt, aufgeköcht, wobei die entstandene Leukoverbindung sofort ausfällt, die filtrirt, mit Alkohol gewaschen und schliesslich getrocknet wird. Aus der Mutterlauge wird das Acridinderivat in bekannter Weise isolirt.

Das Methyl-Amino-Hydronaphtacridin bildet ein fast weisses Krystallpulver, das fast unlöslich in warmem Alkohol und Aether ist, sich leicht dagegen in Benzol und Eisessig in der Siedehitze fast farblos löst; aus letztgenannten Solventien fallen beim Erkalten wenig gefärbte Blättchen vom unscharfen Schmp.  $195$ – $198^{\circ}$  aus.

Zur Analyse wurde die aus Benzol krystallisirte Substanz bei  $120^{\circ}$  getrocknet.

0.1100 g Sbst.: 10.4 ccm N ( $12^{\circ}$ , 721 mm).

$C_{19}H_{16}N_2$ . Ber. N 10.77. Gef. N 10.62.

Das Leukoderivat oxydirt sich bereits langsam beim Liegen an der Luft, rascher beim Erwärmen mit verdünnten Säuren in Gegenwart von Oxydationsmitteln zum zugehörigen Acridinderivat.

Will man dagegen die Isolirung der Leukoverbindung umgehen, so wird die nach vorstehender Methode erhaltene Schmelze direct in sehr verdünnte Natronlauge gegossen und das ausgefällte Product mehrmals damit ausgeköcht, um alles  $\beta$ -Naphtol zu entfernen.

Die gelbe, vollständig krystallinisch erstarrte Base wird in der berechneten Menge äusserst verdünnter Salzsäure suspendirt und die Leukoverbindung in der heissen Lösung entweder durch Hindurchleiten von Luft oder mittels Eisenchlorid oxydirt. Die filtrirte Lösung wird mit Kochsalz versetzt, wodurch das salzsaure Salz als ölige, bald krystallinisch erstarrende, rothe Masse ausgefällt wird. Durch Zerlegung des abfiltrirten und mit Kochsalz gewaschenen Chlorhydrates mittels Ammoniak erhält man das Methyl-Amino-Naphtacridin in einem hohen Grade von Reinheit (Ausbeute 80–85 pCt. der Theorie).

Zur völligen Reinigung kann man dasselbe aus Xylol umkrystallisiren, wobei schöne gelbe Nadeln oder dicke, braungelbe, xylolhaltige Krystalle entstehen, die bei  $244^{\circ}$  corr. schmelzen.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 140° getrocknet.

0.1128 g Sbst.: 0.3473 g CO<sub>2</sub>, 0.0582 g H<sub>2</sub>O. — 0.1006 g Sbst.: 9,8 ccm N (14°, 731 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 83.72, H 5.41, N 10.85.  
Gef. » 83.97, • 5.77, • 10.97.

**Eigenschaften.** Das Methyl-Amino-Naphtacridin löst sich leicht in heissem Alkohol mit orangegelber Farbe und gelbgrüner Fluorescenz. In Aether, Benzol, Toluol löst es sich sehr schwierig mit gelber Farbe und blaugrüner Fluorescenz. Die Lösungen in Eisessig und concentrirter Schwefelsäure sind gelborange resp. gelbgrün gefärbt und fluoresciren sehr schön grün. Beim Verdünnen mit Wasser wird die Lösung gelb.

Mit Mineralsäuren bildet das Methyl-Amino-Naphtacridin roth gefärbte, in Wasser lösliche Salze, die tannirte Baumwolle in orangegelben, sehr klaren Tönen anfärben.

Das Chlorhydrat, durch Lösen der Base in warmer concentrirter Salzsäure dargestellt, krystallisirt beim Erkalten der Flüssigkeit in rothen Nadeln aus. Dieselben lösen sich in Wasser mit gelboranger Farbe leicht, Alkohol nimmt sie besonders in der Wärme auf, mit orangerother Farbe und sehr intensiver grüner Fluorescenz.

Das aus Alkohol krystallisirte, bei 120° getrocknete Chlorhydrat gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0.2381 g Sbst.: 0.1168 g AgCl.

C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>Cl. Ber. Cl 12.05. Gef. Cl 12.13.

Das Platindoppelsalz fällt aus Zusatz von Platinchlorwasserstoffsäure zur wässrigen Lösung des Chlorhydrates als gelbbrauner, in Wasser unlöslicher Niederschlag aus.

Die Acetylverbindung des Methyl-Amido-naphtacridins lässt sich sehr leicht darstellen durch Kochen des Methyl-Amido-Naphtacridins (1 Theil) mit (2.3 Theilen) Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von entwässertem Natriumacetat (0.5 Theilen) während 2—3 Stunden. Das dunkelbraun gefärbte Reactionsproduct wird in Wasser gegossen, durch Neutralisation mit Ammoniak das unverbrauchte Essigsäureanhydrid zerstört und die braune, krystallinisch erstarrte Masse filtrirt. Das so erhaltene Rohproduct wird durch 2-maliges Auskochen mit Alkohol gereinigt, wobei das reine Acetylderivat als schwach grau gefärbtes Krystallpulver zurückbleibt.

Aus den stark braun gefärbten, alkoholischen Auszügen lassen sich nur noch sehr geringe Mengen unreiner Acetylverbindung isoliren. Die vorstehende Substanz ist leicht löslich in heissem Nitrobenzol und krystallisirt daraus in fast farblosen Prismen vom Schmp. 320—321° corr. (unter Bräunung). Sie ist fast unlöslich in siedendem Alkohol, Aether, Benzol.

0.1021 g Sbst.: 9.0 ccm N (17.5°, 724 mm).

$C_{20}H_{16}N_2O$ . Ber. N 9.23. Gef. N 9.62.

Concentrirte Schwefelsäure und Eisessig lösen das Acetylproduct mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz; die Lösungen bleiben beim Verdünnen mit Wasser klar und gelb gefärbt.

Verdünnte Salzsäure nimmt dasselbe schwierig mit gelber Farbe in der Kälte auf; erwärmt man die Lösung zum Sieden, so färbt sich dieselbe orange-gelb, das Acetylderivat wird hierbei verseift.

Das rohe Methyl-Amino-Naphtacridin lässt sich mit Hilfe des Acetylderivates äusserst leicht und vollständig reinigen, was besonders bei Verarbeitung grösserer Mengen der Reinigung durch Krystallisation vorzuziehen ist.

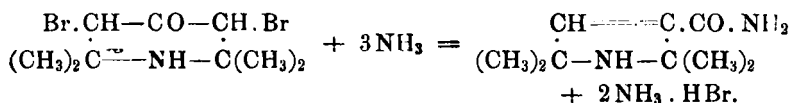
Genf, März 1900. Universitätslaboratorium.

#### 149. Hermann Pauly und Carl Boehm: Einwirkung von Aminen auf Dibromtriacetonamin.

[II. Mittheilung über Pyrrolin- und Pyrrolidin-Derivate aus Triacetonamin.]

(Eingegangen am 28. März.)

Wässriges Ammoniak und Dibromtriacetonamin reagiren, wie Pauly und Rossbach<sup>1)</sup> nachgewiesen haben, in der Weise auf einander, dass der Piperidonring des Triacetonamins sich in den Pyrrolinring umwandelt unter Ausschaltung des Carbonyls, welches letzteres sich mit anwesendem Ammoniak zur Säureamidgruppe verbindet. Der Verlauf dieses Processes findet seinen Ausdruck in folgender Gleichung<sup>2)</sup>:



Methylamin in wässriger Lösung wirkt in dem gleichen Sinne ein wie Ammoniak und führt zu dem entsprechenden, in der Säureamidgruppe methylirten Körper  $C_9H_{14}N \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$ .

Wir haben diese bisher analytisch nur durch eine Goldbestimmung ihres Chloraurates definirte Substanz von Neuem dargestellt und theilen unten deren vollständige Analyse mit. Ausserdem bringen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 2000.

<sup>2)</sup> Wir schreiben auch an dieser Stelle, wie das bereits früher geschehen ist, die zwar noch nicht bewiesene, aber doch sehr wahrscheinliche symmetrische Formel des Dibromids.