

0.025 g an Luteojodid, im Aussehen und in den Eigenschaften übereinstimmend mit dem obigen gelben Salz. Ein anderes Mal konnten aus 0.8 g $\left[\text{Cr} \begin{array}{l} \text{en}_2 \\ \text{(SCN)}_2 \end{array} \right] \text{Br}$, welches mit etwa 24 Tropfen Aethylen-diamin so lange erwärmt wurde, bis alles in Lösung gegangen war (auf freier Flamme), 0.08 g Luteojodid isolirt wurden.

Zürich, Universitätslaboratorium, November 1901.

636. F. Ullmann und A. Marió: Ueber Diaminoacridiniumverbindungen.

[4. Mittheilung über Acridine].

(Eingeg. am 3. December 1901; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

Vor einiger Zeit haben Ullmann und Naef¹⁾ durch Einwirkung von Dimethylsulfat auf das 2'-Methyl-3'-amino-1.2-Naphtacridin, den ersten Farbstoff der Acridiniumreihe dargestellt. Es erschien uns interessant, auch die Einwirkung des Dimethylsulfates auf Diaminoacridine zu studiren. Wir wählten als Ausgangsmaterial das symmetrische 2.7-Dimethyl-3.6-Diamino-Acridin (Acridingelb), sowie das von Biehringer²⁾ bereits untersuchte 3.6-Tetramethyldiamino-Acridin (Acridinorange) und führten dieselben in die entsprechenden Acridiniumverbindungen über. Was speciell die Acridiniumverbindung aus dem Acridingelb anbelangt, so wurde dieselbe sowohl durch Einwirkung von Dimethylsulfat auf das Dimethyl-Diacetaminoacridin und nachherige Verseifung des Acetylderivates, dargestellt, als auch durch directe Anlagerung von Dimethylsulfat an das Dimethyl-Diaminoacridin. In beiden Fällen entsteht ein und dieselbe Verbindung. Es gelang uns nicht, durch Einwirkung von Halogenalkylen (Jodmethyl, Bromäthyl) auf die Base des Acridingelbs direct die entsprechende Diaminoacridiniumverbindung darzustellen. Die Einwirkung verlief, trotz Anwendung eines neutralen Lösungsmittels (Alkohol), hauptsächlich in der Weise, dass die Aminogruppen alkylirt wurden, während die Anlagerung am Acridinstickstoff nur in untergeordnetem Maassstabe erfolgte. Aus diesen Versuchen ist die Verschiedenheit der Wirkungsweise von Dimethylsulfat und Halogenalkylen auf Diaminoacridine klar ersichtlich³⁾.

¹⁾ Diese Berichte 33, 2470 [1900].

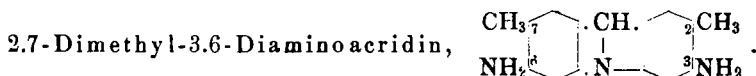
²⁾ Journ. f. prakt. Chem. 51, 244 [1896].

³⁾ Aehnlich dem Dimethylsulfat reagiren auch die Alkylester der Toluolsulfonsäuren, wie ich dies in Gemeinschaft mit Hrn. P. Werner festgestellt habe. (Chem.-Ztg. 44, 479 [1901].

F. Ullmann.

Die Acridiniumfarbstoffe besitzen stark basische Eigenschaften, kohlen-saure Alkalien, Ammoniak sind in der Kälte ohne Einfluss auf ihre wässrige Lösung. Nachdem wir auf diese Weise die Eigenschaften der Diamino- resp. Tetraalkyldiamino-Acridiniumverbindungen kennen gelernt hatten, konnten wir dieselben mit den, nach dem D. R.-P. No. 79703¹⁾ durch directe Alkylierung des Acridingelbs erhaltenen Farbstoffe vergleichen. Hierbei fanden wir, dass die nach genanntem Patent dargestellten Producte, welche in Form ihrer Chlorzinkdoppelsalze unter dem Namen Patentphosphin (R. G. M.) als Lederfarbstoffe vielfach Anwendung finden, keine Acridiniumverbindungen enthalten. Die von Zink befreite wässrige Farbstofflösung wird nämlich durch verdünntes Ammoniak vollständig gefällt, und die genannten Farbstoffe sind daher als in der Amidogruppe alkylirte Diaminoacridine aufzufassen. Da nach der, im D. R.-P. No. 79703 gewählten Arbeitsweise, die Salze der Diaminoacridinverbindungen mittels Alkohol und Salz- resp. Schwefel-Säure oder Halogenalkylen alkylirt werden, so können hierbei die Acridiniumverbindungen kaum entstehen, wegen der stets vorhandenen freien Säure, und die Alkylierung erfolgt daher in den Aminogruppen.

Experimenteller Theil.



Dasselbe wurde im Wesentlichen nach den Angaben des D. R.-P. No. 52324: Verfahren zur Darstellung eines gelben Farbstoffes der Acridinreihe²⁾ dargestellt und zwar durch Erhitzen des aus Formaldehyd und *m*-Toluyldiamin dargestellten Tetraaminoditolylmethans mit Salzsäure unter Druck und nachherige Oxydation des gebildeten Dimethyl-Diamino-Hydroacridins zum entsprechenden Acridinderivat.

6 g Tetraaminoditolylmethan³⁾ werden in 20 ccm 20-procentiger Salzsäure gelöst und die schwach braun gefärbte Lösung während 3—4 Stunden im Einschlussrohr auf ca. 150° erhitzt, wobei unter Ammoniakabspaltung das correspondirende Hydroacridinderivat ziemlich glatt sich bildet. Nach dem Erkalten wurde der roth gefärbte Röhreninhalt mitsammt den ausgeschiedenen rothen Krystallnadeln in einem Kolben gespült, in ca. 200 ccm Wasser gelöst und die heisse Flüssigkeit so lange vorsichtig mit einer wässrigen Ferrichloridlösung versetzt, bis keine Vermehrung des sich ausscheidenden rothgelben Nieder-

¹⁾ Friedländer, No. IV, 1044 [1894—1897].

²⁾ Friedländer, No. II, 109 [1887—1890].

³⁾ Diese Berichte 33, 915 [1900].

schlags wahrzunehmen war. Das so gebildete Chlorhydrat des Dimethyl-Diamino-Acridins wurde filtrirt, mit sehr verdünnter Salzsäure behufs Entfernung des Eisenchlorids ausgewaschen und getrocknet. Um aus dem salzsauren Salz die freie Base zu erhalten, wurde dieses mit heissem Wasser zu einem Brei angerührt, mit der nöthigen Menge Natronlange versetzt und so lange unter Rühren auf dem Wasserbade erwärmt, bis die rothe Farbe in ein reines Gelb umschlug. Nach beendigter Umsetzung wurde die Base abgesaugt (Leinwandfilter), mit etwas Wasser gewaschen und getrocknet. (Ausbeute 4.5 g.) Zur Reinigung löst man die Rohbase in ca. 50 ccm Anilin in der Siedehitze auf. Beim Erkalten der heiss filtrirten Lösung scheidet sich das Dimethyl-Diamino-Acridin in schönen gelben Nadeln aus, die filtrirt und mit etwas Aether oder Benzol behufs Entfernung des anhaftenden Anilins gewaschen werden.

Die bei 110° getrocknete Substanz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0.1412 g Sbst.: 0.3936 g CO₂, 0.0794 g H₂O. — 0.1862 g Sbst.: 30 ccm N (18°, 730 mm).

C₁₅H₁₅N₃. Ber. C 75.95, H 6.32, N 17.72.

Gef. » 76.04, » 6.29, » 17.78.

Das Dimethyl-Diamino-Acridin löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelbgrüner Farbe und schöner blaugrüner Fluorescenz; verdünnt man diese Lösung mit Eiswasser, so schlägt die Farbe in orange-gelb um. Alkohol löst schwer mit gelber Farbe und blaugrüner, stark leuchtender Fluorescenz. Von Benzol und Ligroin wird die Substanz selbst in der Siedehitze sehr wenig aufgenommen, wogegen Eisessig leicht mit gelber Farbe löst. Beim Verdünnen mit Wasser bleibt die Lösung klar, und auf Zusatz von Ammoniak fällt die Base in Form von mikroskopisch kleinen, gelben Nadeln aus, welche beim Schütteln mit Aether von diesem fast garnicht aufgenommen werden. Wasser löst Spuren der Base auf, wogegen siedendes Anilin oder Nitrobenzol gute Lösungsmittel für dieselbe sind.

Das Chlorhydrat des Dimethyl-Diamino-Acridins wird hergestellt durch Zusatz von Salzsäure zur Lösung der Base in verdünnter Essigsäure, wobei dasselbe als mikrokrystallinisches, roth gefarbt Pulver ausfällt. Es ist leicht in heissem Wasser mit orange-gelber Farbe und grüner Fluorescenz löslich; selbst die sehr stark verdünnte, schwach gelb gefärbte, wässrige Lösung zeigt noch die charakteristische grüne Fluorescenz. Alkohol nimmt das Chlorhydrat sehr schwer auf, die Lösung ist gelb und fluorescirt grün.

Für die Analyse wurde das Salz bei 100° getrocknet.

0.3272 g Sbst.: 0.1746 g AgCl.

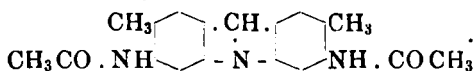
C₁₅H₁₅N₃Cl. Ber. Cl 12.98. Gef. Cl 13.19.

Das Chloroplatinat bildet sich auf Zusatz von Kaliumplatinchlorid zu einer wässrigen Lösung des Chlorhydrats. Es stellt ein orange gefärbtes, krystallinisches, in Wasser unlösliches Pulver dar.

0.1804 g Sbst.: 0.0392 g Pt.

(C₁₅H₁₆N₃)₂PtCl₆. Ber. Pt 22.09. Gef. Pt 21.73.

2.7-Dimethyl-3.6-Diacetamino-Acridin,



Die Acetylierung des Dimethyl-Diamino-Acridins wurde in üblicher Weise mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat vorgenommen.

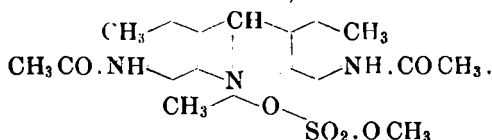
8 g Base wurden mit ca. 20 ccm Essigsäureanhydrid und ca. 2 g Natriumacetat während 1—1½ Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt, der grösste Theil der gebildeten Essigsäure und des unverbrauchten Anhydrids abdestillirt und der Rückstand in heissem Wasser gelöst. Nachdem man von geringen Mengen harziger Substanzen abfiltrirt hat, wird aus dem klaren Filtrat das Acetylderivat mit Ammoniak als schwach gefärbte Krystallmasse ausgefällt, die filtrirt, gewaschen und getrocknet wird. (Ausbeute 8 g.) Durch Umkrystallisiren aus Anilin erhält man das Product analysenrein, in Form schwach gelb gefärbter Krystallnadeln. Dieselben lösen sich in concentrirter Schwefelsäure mit orangegelber Farbe und blaugrüner Fluorescenz. Durch Kochen der mit etwas Wasser verdünnten gelben Lösung werden die Acetylgruppen abgespalten und die Farbe wird mehr orangestichig. Siedender Alkohol löst sehr schwer mit gelber Farbe, Eisessig löst dagegen sehr leicht mit derselben Farbe, die Lösung bleibt beim Verdünnen mit Wasser klar und scheidet auf Zusatz von Ammoniak die in Aether unlösliche Base aus.

0.1268 g Sbst.: 0.3285 g CO₂, 0.0636 g H₂O.

C₁₉H₁₉N₃O₂. Ber. C 71.03, H 5.92.

Gef. » 70.67, » 5.61.

2.7.10-Trimethyl-3.6-Diacetamino-Acridinium-Methylsulfat,



6 g Dimethyl-Diacetamino-Acridin werden in ca. 150 ccm Nitrobenzol gelöst. Die Flüssigkeit wird hierauf kurze Zeit zum Sieden erhitzt, um Spuren von Feuchtigkeit zu verjagen, und bei ca. 190° mit 3 g Dimethylsulfat versetzt. Es fällt sofort das Methylsulfat der

Acridiniumbase als schöner, rothgelber, krystallinischer Niederschlag aus. Derselbe wird nach dem Erkalten abfiltrirt, mit etwas Benzol oder Aether ausgewaschen und getrocknet (Ausbeute 8 g).

Für die Analyse wurde das Rohproduct mit Benzol ausgekocht, um die letzten Spuren Nitrobenzol zu entfernen und bei 110° getrocknet.

0.1306 g Sbst.: 11.8 ccm (21°, 741 mm).

$C_{21}H_{25}O_6N_3S$. Ber. N 9.40. Gef. N 10.04.

Das Methylsulfat löst sich spielend leicht in kaltem Wasser auf. Die gelbe, stark bitter schmeckende Lösung wird durch verdünntes Ammoniak etwas röther gefärbt, nach einigem Stehen trübt sich die Lösung unter Ausscheidung eines schwach gefärbten Krystallpulvers. Concentrirte Schwefelsäure löst mit gelber Farbe und grüner, stark leuchtender Fluorescenz; beim Verdünnen mit Eiswasser bleibt die Lösung gelb und klar. In Alkohol ist das Product selbst in der Siedehitze mit gelber Farbe sehr schwer löslich.

Das Chlorid fällt auf Zusatz von Kochsalz und wenig Salzsäure zur wässrigen Lösung des Methylsulfates als gelber, krystallinischer Niederschlag aus. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol, in welchem das Chlorid sehr schwer löslich ist, erhält man es in Form schöner, kleiner, gelber Nadeln, welche dieselben Reactionen zeigen wie das entsprechende Methylsulfat.

0.3698 g Sbst.: 0.1312 g AgCl

$C_{20}H_{22}N_3O_3Cl$. Ber. Cl 9.5. Gef. Cl 8.77.

Das Nitrat entsteht auf Hinzugabe von verdünnter Salpetersäure zur wässrigen Lösung des Methylsulfats. Dasselbe bildet ein orangegelbes, in Wasser leicht, in Alkohol sehr schwer lösliches Krystallpulver.

Für die Analyse wurde dasselbe bei 110° getrocknet.

0.1349 g Sbst.: 17.6 ccm N (21°, 733 mm).

$C_{20}H_{22}N_4O_5$. Ber. N 14.07. Gef. N 14.33.

Das Bichromat scheidet sich beim Versetzen der heissen wässrigen Methylsulfat- oder Chlorid-Lösung mit Kalumbichromat, als voluminöser, gelber Niederschlag aus. Derselbe wurde filtrirt und mit Wasser, in welchem er völlig unlöslich ist, gewaschen. Aus Eisessig erhält man das Bichromat in gelben Krystallen.

0.3434 g Sbst.: 0.0590 g Cr_2O_3 .

$(C_{20}H_{22}N_3O_2)_2Cr_2O_7$. Ber. Cr 11.74. Gef. Cr 11.76.

Versetzt man die verdünnte, wässrige Lösung des Methylsulfates oder des Chlorides vorstehender Acridiniumverbindung mit verdünntem Ammoniak in der Kälte, so färbt sich die gelbe Lösung zuerst roth und scheidet nach einiger Zeit ein schwach gefärbtes Krystallpulver aus, wobei sich die Flüssigkeit wieder fast entfärbt. Dasselbe ist fast unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln; siedendes Ni-

trobenzol jedoch löst mit rother Farbe, welche beim Erkalten in Gelb umschlägt. Concentrirte Schwefelsäure, sowie Eisessig lösen mit gelber Farbe und schwach grüner Fluorescenz.

Die Einwirkung von Ammoniak auf diese Acridiniumverbindung verläuft wahrscheinlich in der Weise, dass zuerst die wirkliche Acridiniumbase entsteht, die sich dann in die Carbinolbase umwandelt, wie dies Decker¹⁾ und Hantzsch²⁾ zuerst für die einfachsten Acridiniumderivate nachgewiesen haben. Jedoch besteht das von uns untersuchte Rohproduct nicht aus einer Carbinolbase, denn es lässt sich durch verdünnte Säuren nicht mehr vollständig in das Ausgangsmaterial zurückverwandeln, sondern enthält noch geringe Mengen einer schwächer basischen Substanz (Acridinderivat).

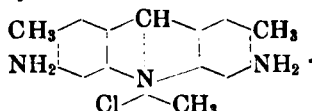
Die Analyse des Rohproductes gab Zahlen, die ungefähr auf $C_{20}H_{23}N_3O_3$ stimmen.

0.1402 g Sbst.: 0.3477 g CO_2 , 0.0854 g H_2O . — 0.1010 g Sbst.: 11.8 cem N (24^0 , 732 mm).

$C_{20}H_{23}N_3O_3$. Ber. C 67.99, H 6.52, N 11.90.

Gef. » 67.65, » 6.81, » 12.50.

2.7.10-Trimethyl-3.6-Diamino-Acridinium-Chlorid,



Dasselbe entsteht sowohl aus dem bereits beschriebenen Diacetyl-derivat durch Verseifung mittels Salzsäure, als auch durch Ueberführung des aus Dimethylsulfat und Dimethyl-Diamino-Acridin erhältlichen Methylsulfates in das Chlorid.

Behufs Darstellung aus dem Methylsulfat des Trimethyldiacetamino-Acridiniums, löst man dieses in wenig heissem Wasser auf, versetzt mit etwa dem gleichen Volumen reiner, concentrirter Salzsäure und erhitzt ungefähr eine Stunde unter Rückfluss zum Sieden. Die anfangs gelb gefärbte Flüssigkeit färbt sich allmählich tief roth und scheidet alsbald (hier und da erst beim Erkalten) schöne, rothe Krystallnadeln des gebildeten Chlorides aus. Dieselben wurden für die Analyse aus Alkohol, unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure, umkrystallisirt und bei 110^0 getrocknet.

0.4176 g Sbst.: 0.2070 g AgCl.

$C_{16}H_{18}N_3Cl$. Ber. Cl 12.35. Gef. Cl 12.26.

Das Chlorid bildet schöne, rothe Krystallnadeln, die sich leicht in Wasser mit oranger Farbe und grüner Fluorescenz lösen. Ein Zusatz von Ammoniak bewirkt weder eine Aenderung der Lösungsfarbe,

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 45, 161 [1892].

²⁾ Diese Berichte 32, 3124 [1899].

noch der Fluorescenz. Englische Schwefelsäure löst mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz; verdünnt man die Lösung mit Wasser, so färbt sich dieselbe mehr orange, und beim Neutralisiren mit Ammoniak kommt die schöne, grüne Fluorescenz wieder zum Vorschein. Fügt man verdünnte Natronlauge zur wässrigen Lösung des Chlorides, so ändert diese anfangs die Farbe nicht, erst beim Erwärmen färbt sich die Lösung schwach röthlich; schüttelt man hierauf mit Aether aus, so färbt sich derselbe schwach orange.

Für die directe Alkylierung des Dimethyl-Diamino-Acridins haben wir folgende Verhältnisse als brauchbar gefunden.

2 g Acridingelbbase werden in ungefähr 50—60 ccm Nitrobenzol in der Siedehitze gelöst und sofort mit 2 g Dimethylsulfat versetzt. Nach kurzer Zeit scheidet sich ein dunkelrother Niederschlag aus, der filtrirt und mit Aether gewaschen wird. (Ausbeute 2.5 g.) Das so erhaltene Rohproduct wurde in heissem Wasser gelöst, geringe Mengen unveränderter Acridinverbindung durch Zusatz einiger Tropfen Natriumcarbonatlösung ausgefällt und aus dem Filtrat das Chlorid nach dem Ansäuern mit Salzsäure mittels Kochsalz abgeschieden. Nach dem Abfiltriren und Trocknen wurde dasselbe aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, wobei man es in schönen, rothen Krystallnadeln erhält, die theilweise zu Drusen vereinigt sind.

0.3746 g Sbst.: 0.1862 g AgCl.

$C_{16}H_{18}N_3Cl$. Ber. Cl 12.35. Gef. Cl 12.29.

Das auf diese Weise dargestellte Chlorid erwies sich in all' seinen Eigenschaften und Reactionen als identisch mit dem aus dem entsprechenden Diacetylderivat erhaltenen Product.

Das Nitrat, aus dem Chlorid mittels verdünnter Salpetersäure dargestellt, bildet rothe Krystallnadeln, die leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich sind und dieselben Reactionen zeigen, wie das soeben beschriebene Chlorid. Das aus Alkohol krystallisirte Product wurde für die Analyse bei ca. 105° getrocknet.

0.1593 g Sbst.: 0.3567 g CO₂, 0.0848 g H₂O.

$C_{16}H_{18}N_4O_3$. Ber. C 61.14, H 5.73.

Gef. » 61.08, » 5.95.

Das Bichromat, durch Fällen der heissen, wässrigen Chloridlösung mittels Kaliumbichromat bereitet, bildet ein in Alkohol und Wasser unlösliches, orangerotes Pulver.

0.3382 g Sbst.: 0.0762 g Cr₂O₃.

$(C_{16}H_{18}N_3)_2Cr_2O_7$. Ber. Cr 14.48. Gef. Cr 14.56.

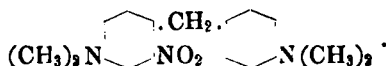
Für die Darstellung des 3.6-Tetramethyldiamino-Acridins, das im D. R.-P. No. 59179 beschrieben und von Biehringer¹⁾ bereits untersucht ist, hielten wir es für zweckmässig, vom Tetramethyldiamino-

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 54, 243 [1896].

diphenylmethan auszugehen, dasselbe durch Nitrirung und darauf folgende Reduction in das Tetramethyltetraaminodiphenylmethan zu verwandeln und dieses schliesslich durch Erhitzen mit Salzsäure und nachfolgende Oxydation zu dem Tetramethyldiamino-Acridin zu condensiren.

Bei dieser Gelegenheit haben wir auch das Mononitro- und Mono-amido-Product des Tetramethyldiaminodiphenylmethans untersucht.

2-Nitro-4.4'-Tetramethyldiaminodiphenylmethan,



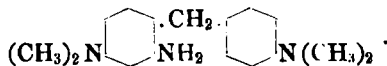
Dasselbe wurde nach den Angaben des D. R.-P. No. 79250¹⁾ dargestellt, jedoch konnte die Bildung des Dinitroproductes nicht vollständig vermieden werden.

25.4 g Tetramethyldiaminodiphenylmethan wurden in ca. 200 g concentrirter Schwefelsäure gelöst, die Flüssigkeit auf -5° abgekühlt und bei einer 0° nicht überstiegender Temperatur mittels eines Gemenges von 10.6 g 64-proc. Salpetersäure und 20 g Schwefelsäure nitrirt. Nach 12-stündigem Stehen wurde das Reactionsproduct auf Eis gegossen und mit Soda neutralisirt, wobei sich ein ziegelrothes Pulver ausschied. Dasselbe besteht aus einem Gemenge von Mono- und Di-Nitroproduct, das durch Behandeln mit siedendem Alkohol, in welchem nur das Mononitroderivat löslich ist, leicht getrennt werden kann. Beim Erkalten des stark concentrirten, alkoholischen Auszuges schied sich das Mononitro-Tetramethyldiaminodiphenylmethan in schönen, ziegelrothen Nadeln aus, die bei 95° schmolzen und leicht in warmem Benzol, Alkohol und Eisessig, wenig in Ligroin mit gelber Farbe löslich waren.

0.1696 g Sbst.: 21.8 ccm N (19° , 722 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_2$. Ber. N 14.05. Gef. N 14.08.

2-Amino-4.4'-Tetramethyldiaminodiphenylmethan,



Dasselbe bildet sich glatt aus dem Nitroproduct durch Reduction mit Stannochlorid.

5 g Nitrokörper werden in 20 g concentrirter Salzsäure gelöst und zu einer Lösung von 12 g Zinnchlorür in wenig verdünnter Salzsäure langsam hinzugefügt. Nach Verlauf einer Stunde ist die Reduction beendet; das gebildete Amin wird durch Eingiessen der Flüssigkeit in kalte, verdünnte Natronlauge ausgefällt, abfiltrirt, mit

¹⁾ Friedländer, No. IV, S. 203.

Wasser gewaschen, getrocknet und schliesslich aus einem Gemenge von Aether und Ligroin umkrystallisirt. Man erhält auf diese Weise schwach rosa gefärbte Krystallblättchen, die leicht in Alkohol, Eisessig und Benzol, schwer in Ligroin löslich sind und scharf bei 96° schmelzen.

0.1775 g Sbst.: 25.6 ccm N (19°, 712 mm).

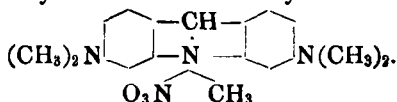
$C_{17}H_{23}N_3$. Ber. N 15.61. Gef. N 15.54.

Das Dinitro-Tetramethyldiaminodiphenylmethan wurde im Wesentlichen nach den Angaben von J. Pinnow¹⁾ dargestellt, jedoch arbeiteten wir in etwas verdünnterer Lösung. Da ferner Biehringer²⁾ relativ schlechte Ausbeuten (ca. 30 pCt.) erhielt, so wollen wir die von uns eingeschlagene Methode genauer angeben, da wir sofort ein sehr reines Product in vorzüglicher Ausbeute (98 pCt. der Theorie) erzielten.

50 g Tetramethyldiaminodiphenylmethan wurden in 100 g² concentrirter Schwefelsäure gelöst und bei einer 0° nicht übersteigenden Temperatur mit einer Lösung von 39.8 g Kalisalpeter in 150 g concentrirter Schwefelsäure nitriert. Das Reactionsproduct wurde noch ca. 3—4 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur gerührt, dann auf Eis gegossen, mit Ammoniak unter Vermeidung einer beträchtlichen Temperaturerhöhung das Dinitroderivat ausgefällt, filtrirt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute 65 g. Schmp. 194°. Beim Umkrystallisiren einer kleinen Probe aus Eisessig stieg derselbe auf 195° corr. (Pinnow giebt 191.5° uncorr. an.)

Für die Reduction mit Stannochlorid wurde das Rohproduct verwendet und das Tetramethyltetraaminodiphenylmethan direct mit Natronlauge ausgefällt, wie dies bei dem entsprechenden Mononitroderivat beschrieben wurde. Aus der noch feuchten zinnhydrathaligen Rohbase wird das Amin mit siedendem Alkohol ausgezogen, aus welchem man schöne, fast farblose Krystallnadeln erhält, die bei 141—142° schmelzen und alle von Pinnow angegebenen Eigenschaften besitzen. Das so gewonnene Tetramethyltetraaminodiphenylmethan wurde schliesslich genau nach den Angaben von Biehringer in das bei 182° schmelzende Tetramethyldiamino-Acridin übergeführt.

3.6-Tetramethyldiamino-10-methyl-acridinium-nitrat,



Die Alkylierung des Tetramethyldiamino-Acridins gelingt sehr glatt mittels Dimethylsulfat in Toluollösung. Das gebildete Methylsulfat wurde in das schön krystallisirende Nitrat verwandelt.

¹⁾ Diese Berichte 27, 3162 [1894].

²⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 54, 241 [1896].

3.8 g Tetramethyldiamino-Acridin wurden in 50 ccm wasserfreiem Toluol gelöst und in der Siedehitze mit 2 g Dimethylsulfat versetzt. Es schied sich sofort das Methylsulfat des Tetramethyldiamino-methyl-acridiniums als dicker, rother, krystallinischer Niederschlag aus, der von der fast farblosen Mutterlauge durch Filtration getrennt, mit Aether gewaschen und getrocknet wurde. (Ausbeute 4.3 g.)

Das Nitrat wurde aus dem Methylsulfat mittels Salpeter hergestellt. Damit die Ueberführung eine vollständige ist, muss die Fällung der wässrigen Lösung zweimal wiederholt werden, wobei man schliesslich äusserst feine, rothe, verfilzte Krystallnadeln erhält, die nochmals aus Alkohol umkrystallisirt werden. Die Krystallisation der alkoholischen Lösung geht relativ langsam vor sich und kann durch Zusatz einer sehr geringen Menge Salpetersäure und einiger Tropfen Aether beschleunigt werden. Man erhält auf diese Weise das Tetramethyldiamino-methyl-Acridinumnitrat in sehr schönen, langen, dunkelrothen, stahlglänzenden Nadeln. Dieselben lösen sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz; beim Verdünnen der Lösung mit Wasser färbt sich dieselbe orangeroth. Dieselbe Farbe besitzt auch die stark bitter schmeckende, grün fluorescirende, wässrige Lösung, die weder durch Ammoniak noch durch Natronlauge verändert wird. Alkohol nimmt das Nitrat selbst in der Siedehitze schwierig auf; die Lösung ist orange gefärbt und fluorescirt grün.

0.1470 g Sbst.: 0.3381 g CO₂, 0.0843 g H₂O. — 0.1360 g Sbst.: 20.4 ccm N (24°, 728 mm).

C₁₈H₂₂N₄O₃. Ber. C 63.16, H 6.43, N 16.37.
Gef. » 62.74, » 6.42, » 16.17.

Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Acridiniumverbindungen färben tannirte Baumwolle sehr leicht in alkalischen Tönen an. Der Tanninlack des Diaminoderivates ist rein gelb, derjenige des entsprechenden Tetramethyldiaminoproductes schön orangeroth gefärbt.

Genf, November 1901. Universitätslaboratorium.