

637. F. Ullmann und A. Marić: Ueber 3'-Dimethylamino-1.2-naphtacridin.

[5. Mittheilung über Acridine.]

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

Genau wie der Eine von uns in Gemeinschaft mit E. Naef<sup>1)</sup> aus *p*-Toluidin, Formaldehyd und  $\beta$ -Naphtol das 2'-Methyl-1.2-naphtacridin erhielt, stellten wir durch Ersatz des *p*-Toluidins durch *m*-Aminodimethylanilin das 3'-Dimethylamino-1.2-naphtacridin her. Auch hier konnten wir leicht feststellen, dass dasselbe Dimethylaminonaphtacridin resp. dessen Leukoverbindung entsteht:

1. Wenn man  $\beta$ -Naphtol auf Tetramethyltetraaminodiphenylmethan einwirken lässt,
2. Durch Behandeln der Anhydroformaldehydverbindung des *m*-Aminodimethylanilins mit  $\beta$ -Naphtol,
3. Aus Dioxidinaphtylmethan und *m*-Aminodimethylanilin,
4. Durch Erhitzen eines Gemenges von  $\beta$ -Naphtol und *m*-Aminodimethylanilin mit Trioxymethylen.

Die Ausbeuten an Dimethylaminonaphtacridin sind bei allen diesen Methoden zufriedenstellend, und die Umsetzungen verlaufen recht glatt. Handelt es sich um die Darstellung grösserer Mengen des Acridinderivates, so wird man diese am besten aus Tetramethyltetraaminodiphenylmethan bereiten, da dieses Amin sich, wie wir in der vorhergehenden Abhandlung gezeigt haben, sehr leicht aus dem technischen Tetramethyldiaminodiphenylmethan darstellen lässt. Auch die Umsetzung der Anhydrobase des *m*-Aminodimethylanilins mit  $\beta$ -Naphtol verläuft recht gut. Jedoch ist die Darstellung des hierzu nothwendigen *m*-Aminodimethylanilins etwas laugwierig.

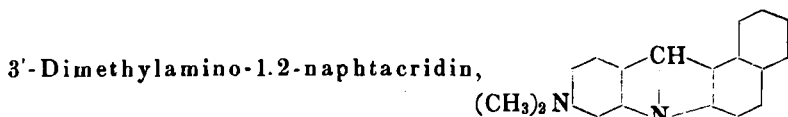
Für die Isolirung und Reinigung des Dimethylaminonaphtacridins erwies sich das Pikrat sehr geeignet. Dasselbe lässt sich nämlich durch Krystallisation aus Anilin ausserordentlich leicht reinigen und liefert bei der darauffolgenden Zersetzung mittels Alkali sehr reine Acridinbase.

Die Einführung von zwei Methylresten in die Aminogruppe des Acridinderivates bewirkt eine Verschiebung der Lösungsfarbe der Salze nach roth. Die Salze des 2-Methyl-3'-amino-1.2-naphtacridins färben z. B. tannirte Baumwolle in gelborangen Tönen an, während mit 3'-Dimethylamino-1.2-naphtacridin rothe Färbungen erzielt werden. Diaminoacridin (Acridingelb) dagegen färbt rein gelb und das entsprechende Tetraalkylproduct (Acridinorange) orange. Jedoch sind die

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 905 [1900].

Diaminoacridine bedeutend stärkere Farbstoffe als die ähnlich constituirten Monaminoderivate.

Dieselben Regelmässigkeiten kehren übrigens bei den entsprechenden Acridiniumverbindungen wieder, indem z. B. die weiter unter beschriebene Acridiniumverbindung des 3'-Dimethylamino-1.2-naphtacridins sehr schön roth, das entsprechende Aminoderivat dagegen orangegebl anfarbt.



a) Aus Tetramethyltetraaminodiphenylmethan und  $\beta$ -Naphtol.

Die Umsetzung der beiden Componenten verläuft äusserst glatt und ohne Bildung von harzigen Nebenproducten. Als erstes Reactionsproduct entsteht das Dimethylaminohydronaphtacridin, das während der Reaction durch Einwirkung des Sauerstoffs der Luft theilweise zur Farbbase oxydirt wird.

10 g Tetramethyltetraaminodiphenylmethan werden in 10 g geschmolzenes  $\beta$ -Naphtol bei ca. 110—120° eingetragen und das Gemisch allmählich auf 180—200° erhitzt. Hierbei entwickelt sich lebhaft Wasserdampf, und die Masse färbt sich dunkelroth. Nach ca. einstündigem Erhitzen wird die warme Schmelze mit heissem Alkohol verdünnt, in welchem ein Theil derselben mit rother Farbe löslich ist. Der ungelöst bleibende Antheil, der aus der Leukobase besteht, wird abgesaugt, mit warmen Alkohol gewaschen, bis dieser nur noch schwach gefärbt abläuft, und getrocknet (Ausbeute 5.5 g). Für die Analyse wurde das Rohproduct aus Benzol umkrystallisirt, aus welchem man schwach gelb gefärbte (in Folge theilweiser Oxydation) Blättchen erhält, die in Alkohol und Aether fast unlöslich sind und unscharf zwischen 202—207° schmelzen.

Das bei 110° getrocknete Dimethylaminohydronaphtacridin gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0.1444 g Subst.: 13.3 ccm N (16°, 728 mm).

C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>. Ber. N 10.22. Gef. N 10.28.

Aus der von der Leukobase filtrirten, rothen, alkoholischen Lösung lässt sich das, neben unverändertem  $\beta$ -Naphtol und gebildetem *m*-Aminodimethylanilin, darin enthaltene Dimethylaminonaphtacridin leicht durch Pikrinsäure abscheiden. Fügt man nämlich zu der heissen, rothen Lösung eine siedende alkoholische Pikrinsäurelösung hinzu, so bildet sich sofort ein dicker, rother Niederschlag, der heiss abgesaugt und mit Alkohol gewaschen wird (Ausbeute 9 g). Das Pikrat wird

zur Reinigung einmal aus siedendem Anilin umkrystallisirt, wobei man schöne, rothe, glänzende Krystalle erhält, die mit Alkohol zu einem Brei verrieben und unter Zusatz der nöthigen Menge Natronlauge so lange auf dem Wasserbade erwärmt werden, bis die Masse rein gelb gefärbt erscheint. Das Reactionsproduct wird nun mit heissem Wasser verdünnt, wobei sich das Dimethylaminonaphtacridin in kleinen, gelben Nadeln ausscheidet, die filtrirt und durch Waschen mit Wasser von pikrinsaurem Natrium befreit werden (Ausbeute 5 g). Nach dem Umkrystallisiren der getrockneten Base aus einem Gemenge von Benzol und Ligroin erhält man dieselbe in schönen, gelbrothen, grossen, sternförmig gruppirten Nadeln oder dicken quadratischen Tafeln, die aber beide beim Zerreiben gelb werden und scharf bei 185.5° corr. schmelzen.

Dasselbe Dimethylaminonaphtacridin kann auch aus der entsprechenden Leukoverbindung durch Oxydation mittels Ferrichlorid dargestellt werden. Zu diesem Zwecke wird die Hydrobase in siedendem Alkohol suspendirt, durch Zusatz einiger Tropfen Salzsäure in Lösung gebracht und so lange mit Eisenchloridlösung versetzt, bis keine Vermehrung des sich ausscheidenden rothen Chlorhydrates wahrzunehmen ist. Dasselbe wurde filtrirt, in Wasser gelöst und aus der klaren Flüssigkeit mittels Salzsäure nochmals ausgeschieden. Um schliesslich aus dem Chlorhydrat die Base in Freiheit zu setzen, fällt man am Besten die wässrige Lösung desselben mit Ammoniak, wobei das Acridinderivat in gelben, rasch krystallinisch werdenden Flocken ausfällt. Der Schmelzpunkt der aus Benzol-Ligroin umkrystallisirten Substanz wurde ebenfalls bei 185.5° gefunden.

0.1345 g Sbst.: 0.4128 g CO<sub>2</sub>, 0.0725 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 83.82, H 5.88.

Gef. » 83.72, » 6.03.

b) Aus Formaldehyd-*m*-Aminodimethylanilin und  $\beta$ -Naphthol.

3 g *m*-Aminodimethylanilin werden in 20 ccm Alkohol gelöst, mit der nöthigen Menge (ca. 1.5 ccm 30-procentiger Lösung) Formaldehyd versetzt und aufgeköcht. Das gebildete Condensationsproduct scheidet sich als dunkelgefärbtes, bald erstarrendes Oel nach einigem Stehen ab. Man giesst hierauf die klare alkoholische Flüssigkeit ab, fügt 5 g  $\beta$ -Naphthol hinzu und erhitzt während  $\frac{3}{4}$  Stunden auf ca. 200°. Das roth gefärbte Reactionsproduct wurde auf die bereits beschriebene Weise aufgearbeitet, wobei wir 3 g Leukoverbindung erhielten, die durch Oxydation reines, bei 185.5° schmelzendes Dimethylaminonaphtacridin gab.

0,1238 g Sbst.: 11.7 ccm N (21°, 729 mm).

C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>. Ber. N 10.30. Gef. N 10.33.

Des weiteren konnte aus der, von der Leukobase getrennten, alkoholischen Lösung noch 1 g Farbbase mittels Pikrinsäure isolirt werden.

### 3. Aus Dioxydinaphtylmethan und *m*-Aminodimethylanilin.

1 Theil *m*-Aminodimethylanilin und 1 Theil seines Chlorhydrates werden mit 2 Theilen Dioxydinaphtylmethan verschmolzen. Bei 110° beginnt die Reaction unter stürmischer Wasserdampfentwicklung und Dunkelrothfärbung der Schmelze; bei 200° ist sie beendet. Das Reactionsproduct löst sich vollständig in Alkohol mit rother Farbe (die Leukobase war bereits vollständig oxydirt) und giebt auf Zusatz von Pikrinsäure einen dicken, rothen, krystallinischen Niederschlag. Dieses Pikrat durch Umlösen aus Anilin gereinigt, gab bei der Zersetzung reines Dimethylamino-Naphtacridin.

### 4. Aus *m*-Aminodimethylanilin, $\beta$ -Naphtol und Trioxymethylen.

Die Wechselwirkung dieser drei Componenten verläuft nicht sehr glatt, indem durch Bildung harziger Nebenproducte die Reinigung des Acridins erschwert wird.

3 g *m*-Aminodimethylanilin werden mit 5 g  $\beta$ -Naphtol verschmolzen und zu dem Gemisch bei ca. 150° 1 g Trioxymethylen in kleinen Portionen hinzugefügt. Dasselbe geht sofort unter lebhafter Reaction in Lösung, und man erhitzt noch schliesslich kurze Zeit auf 200°. Die dunkel gefärbte Schmelze wird mit verdünnter Natronlauge ausgekocht und der harzige, unlösliche Rückstand nach dem Trocknen mit Benzol extrahirt. Durch Zusatz von Pikrinsäure lässt sich aus der Benzollösung das Pikrat abscheiden, welches nach dem Reinigen und Zersetzen Dimethylamino-Naphtacridin liefert.

Die nach den verschiedenen Methoden dargestellten Dimethylamino-Naphtacridine sind, wie bereits erwähnt, unter sich identisch: orange Krystalle, die bei 185.5° schmelzen und sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz lösen; die Lösung wird auf Zusatz von Wasser orangeroth. Kalter Alkohol löst mit orange-gelber Farbe und stark leuchtender grüner Fluorescenz. Auf Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure schlägt die Farbe in orangeroth um. Essigsäure löst mit rother Farbe, beim Verdünnen mit Wasser bleibt die Lösung klar, auf Zusatz von Ammoniak scheidet sich die gelbe Base aus, die in Aether oder Benzol leicht mit gelber Farbe und blau-grüner Fluorescenz löslich ist.

Das Chlorhydrat, durch Versetzen der Lösung der Base in verdünnter Essigsäure, mit Kochsalz und wenig Salzsäure erhalten, bildet nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol schöne, dunkelroth-

braune Nadeln, die sich gut in Wasser und Alkohol mit orangerother Farbe lösen. Die alkoholische Lösung fluorescirt grün.

0.3938 g Sbst.: 0.1836 g AgCl.

$C_{19}H_{17}N_2Cl$ . Ber. Cl 11.51. Gef. Cl 11.53.

Das Nitrat, analog dem Chlorhydrat dargestellt, bildet schöne rothe Nadeln, die in kaltem Wasser schwer, leicht in heissem Alkohol löslich sind. Aus der wässrigen Lösung kann es auf Zusatz sehr geringer Mengen Salpeter leicht und vollständig abgeschieden werden.

0.1460 g Sbst.: 16.3 ccm N (19°, 722 mm).

$C_{19}H_{17}N_3O_3$ . Ber. N 12.54. Gef. N 12.20.

Das Bichromat, aus dem Chlorhydrat durch Ausfällen mit Kaliumbichromat dargestellt, bildet ein dunkelrothes, in Wasser und Alkohol unlösliches Pulver.

0.3804 g Sbst.: 0.0763 g  $Cr_2O_3$ .

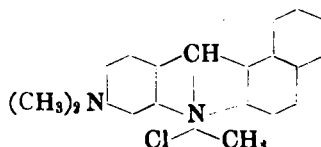
$(C_{19}H_{16}N_2)_2H_2Cr_2O_7$ . Ber. Cr 13.69. Gef. Cr. 13.73.

Das Pikrat, dessen Darstellung gelegentlich der Isolirung des Dimethylamino-Naphtacridins besprochen wurde, bildet, aus Anilin krystallisirt, rothe Blättchen, die in Alkohol, Aether und Benzol unlöslich sind.

0.1992 g Sbst.: 12.4 ccm N (22°, 733 mm).

$C_{19}H_{16}N_2 + C_6H_3N_3O_7$ . Ber. N 13.97. Gef. N 13.67.

### 3'-Dimethylamino-10'-Methyl-1,2-Naphtacridinium-Chlorid.



Dasselbe wird am Besten aus dem entsprechenden Methylsulfat dargestellt. Die Anlagerung von Dimethylsulfat an die Base verläuft recht glatt in Xylollösung (Sdp. 140—150°).

4.8 g Dimethylamino-Naphtacridin werden in ca. 50 ccm Xylol gelöst und in der Siedehitze mit 3 g Dimethylsulfat versetzt, wobei sich sofort schöne rothe Krystalle des Methylsulfates abscheiden, die, filtrirt mit Aether, gewaschen und getrocknet werden (Ausbeute 5.5 g). Durch Auflösen derselben in Wasser und Ausfällen mit Kochsalz bildet sich das entsprechende Chlorid, das zu seiner Reinigung aus Alkohol umkrystallisirt wird.

0.4212 g Sbst.: 0.1854 g AgCl.

$C_{20}H_{19}N_2Cl$ . Ber. Cl 11.01. Gef. Cl. 10.89.

Das Chlorid bildet rothe Krystallnadeln, welche in Wasser und Alkohol mit rother Farbe und grüner Fluorescenz löslich sind. Die sehr stark verdünnte, alkoholische Lösung erscheint im auffallenden

Lichte blauröth. Die intensiv bitter schmeckende, wässrige Lösung wird durch Ammoniak oder Natriumcarbonat nicht verändert. Selbst verdünnte Natronlauge bewirkt keinerlei Farbenänderung, und sogar die Fluorescenz bleibt bestehen. Concentrirte Schwefelsäure löst mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz; fügt man Wasser hinzu, so färbt sich die Lösung orangeröth.

Das Bichromat stellt ein rothes, krystallinisches Pulver dar, das in Wasser und Alkohol unlöslich ist, leicht dagegen von Eisessig aufgenommen wird.

0.1959 g Sbst.: 0.0386 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . — 0.1552 g Sbst.: 10.1 ccm N (20°, 724 mm).

$(\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_2)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Ber. Cr 13.20, N 7.09.  
Gef. » 13.49, » 7.09.

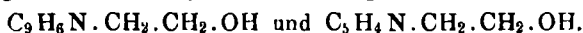
Genf, November 1901. Universitätslaboratorium.

### 638. Wilhelm Koenigs: Ueber Condensationen von Formaldehyd mit Verbindungen der Chinolin- und Pyridin-Reihe.

[Mittheilung aus d. chem. Laborat. d. kgl. Akad. d. Wissensch. zu München.]

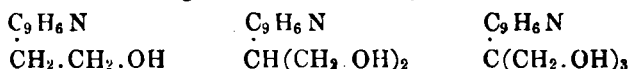
(Eingegangen am 11. December 1901).

Derartige Versuche sind zuerst von Ladenburg und seinen Schülern beim Chinaldin und beim  $\alpha$ -Pikolin ausgeführt worden. Es hatte sich dabei ein Molekül Formaldehyd angelagert an die reactionsfähige  $\alpha$ -Methylgruppe unter Bildung der »Alkine«



Ich beobachtete dann, dass sich auch mehr als ein Molekül Formaldehyd — je nach den Umständen und der Stellung der reactionsfähigen Methylgruppen 2—3 Moleküle Formaldehyd — zu addiren vermögen, namentlich dann, wenn man die Condensation durch längeres Erhitzen mit überschüssiger vierzigprocentiger Lösung im geschlossenen Rohre im Wasserbade ausführt.

So liessen sich im  $\alpha$ -Methylchinolin (Chinaldin) die drei Wasserstoffatome des Methyls nach einander durch Methylol ( $\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ ) vertreten unter Bildung der Condensationsproducte<sup>1)</sup>:



welche man wohl am zweckmässigsten als Mono-, Di- und Tri-Me-

<sup>1)</sup> Königs, diese Berichte 32, 223 [1899] (vergl. auch Methner, ibd. 27, 2689 [1894]).