

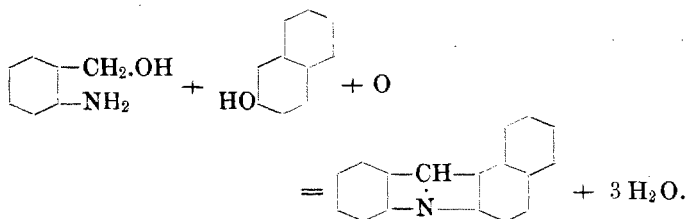
442. F. Ullmann und C. Baezner:
 Ueber Acridinsynthesen mittels *o*-Aminobenzylalkohol.

[8. Mittheilung über Acridine.]

(Eingegangen am 10. Juli 1902.)

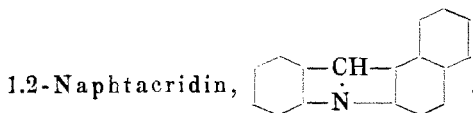
Bei dem weiteren Studium der von dem Einen von uns aufgefundenen Acridinsynthese¹⁾ aus aromatischen primären Aminen, Aldehyden und β -Naphtol haben wir die Beobachtung gemacht, dass der *o*-Aminobenzylalkohol resp. seine Derivate sich ausserordentlich leicht in Acridine überführen lassen.

Beim Behandeln mit β -Naphtol oder β -Naphtylamin entsteht 1.2-Naphtacridin:



Mit Resorcin entsteht das von Besthorn und Curtmann²⁾ bereits beschriebene Oxyacridin neben einem anderen in Alkali unlöslichen Acridinderivat. Aus Diäthyl-*m*-aminophenol bildet sich das Diäthylaminonaphtacridin. Auch die Derivate des Aminobenzylalkohols, wie *o*-Aminobenzylsulfid, das entsprechende Rhodanür, sind zur Bildung von Acridinderivaten befähigt; jedoch verlaufen die Reactionen nicht so glatt als bei Verwendung des Alkohols.

Die Arbeit ist noch nicht völlig abgeschlossen. Wir sehen uns veranlasst, durch eine vorläufige Mittheilung uns das Recht zur weiteren Fortsetzung zu wahren, da Hr. P. Friedländer³⁾ ebenfalls über Condensationen von Aminobenzylalkoholen arbeitet.



Dasselbe entsteht am besten aus *o*-Aminobenzylalkohol und β -Naphtol. Die intermediär sich bildende Leukobase oxydirt sich während der Ausführung der Schmelze.

1 g *o*-Aminobenzylalkohol (1 Mol.), 1.8 g Naphtol (1.5 Mol.) werden in einem Reagenstrohe im Schwefelsäurebad erwärmt. Die

¹⁾ Diese Berichte 33, 905 [1900]. ²⁾ Diese Berichte 24, 2097 [1891]

³⁾ Zeitschr. für angew. Chem. 15, 660 [1902].

beiden Substanzen schmelzen zu einer klaren, gelben Flüssigkeit zusammen, die bei stärkerem Erhitzen erst dunkler wird, sich aber allmählich wieder aufhellt. Gegen 185° beginnt dann eine lebhafte Wasserdampfentwicklung und man steigert die Temperatur langsam bis auf 200–210°. Die Umsetzung ist nach ungefähr einer Stunde beendet, man löst die heisse Schmelze in siedendem Alkohol auf und fügt ca. 1.5 g Pikrinsäure hinzu. Die Lösung färbt sich intensiv roth und nach einigen Augenblicken scheidet sich das Pikrat in Form eines dicken, gelben Niederschlages aus, der heiss filtrirt, mit siedendem Alkohol gewaschen und getrocknet wird. (Ausbeute 3.2 g.) Das Pikrat wird durch Erwärmen mit 5-proc. Natronlauge zersetzt, das krystallinisch ausgeschiedene Naphtacridin filtrirt, wiederholt mit verdünnter Natronlauge, dann mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. (1.5 g.) Dasselbe ist fast völlig rein, sein Schmelzpunkt liegt bei 130°. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol oder Benzol-Ligroin erhält man es in schwach gelben Nadeln oder dicken Krystalldrusen, die scharf bei 131° schmelzen. Dasselbe ist in allen seinen Eigenschaften völlig identisch mit dem von Nalband¹⁾ aus Formaldehyd, Anilin und β -Naphtol dargestellten Product.

0.1715 g Sbst.: 9.6 ccm N (23°, 730 mm).

$C_{17}H_{11}N$. Ber. N 6.11. Gef. N 6.02.

Das 1.-2-Naphtacridin löst sich leicht in Alkohol mit schwach gelber Farbe und schön blauer Fluorescenz auf. Die farblosen Lösungen in Benzol und Aether fluoresciren ebenfalls sehr schwach blau. Ligroin löst sehr wenig und in Wasser ist die Substanz unlöslich. Eisessig löst mit gelber Farbe und schön blaugrüner Fluorescenz, die Lösung bleibt gelb und klar beim Verdünnen mit Wasser. Die gleichfalls gelb gefärbte Lösung in englischer Schwefelsäure fluorescirt grün.

Auch beim Verschmelzen von 1 g *o*-Aminobenzylalkohol, 0.5 g Naphtylamin und 1 g seines Chlorhydrates findet bei ungefähr 130° eine lebhafte Reaction statt, die durch Erhitzen auf 200° zu Ende geführt wird.

Aus der Schmelze lässt sich das Naphtacridin durch Pikrinsäure als Pikrat abscheiden. Dasselbe liefert 1 g Naphtacridin, das mittels seines schön krystallisirenden Chlorhydrates gereinigt wird. Die daraus frei gemachte Base schmilzt bei 131° und ist mit der oben beschriebenen Base identisch.

0.1366 g Sbst.: 7.8 ccm N (22°, 732 mm).

$C_{17}H_{11}N$. Ber. N 6.11. Gef. N 6.22.

¹⁾ Recherches dans la Série de la Naphtacridine. Genève 1900.

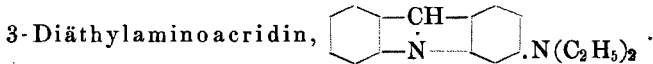
Als erstes Einwirkungsproduct entsteht bei dieser Reaction wohl das *o*-Aminobenzyl-naphtylamin, das sich dann weiter umlagert. Die genaueren diesbezüglichen Versuche sind im Gange.

Die Umsetzung des *o*-Aminobenzylsulfides mit β -Naphthol verläuft nicht so gut als die des *o*-Aminobenzylalkohols. Aus 1.3 g Sulfid und 3 g Naphthol wurde durch einstündiges Erhitzen auf 250° 1 g Naphtacridin mittels des Pikrates isolirt, das auf die oben angegebene Weise gereinigt bei 131° schmilzt.

0.1297 g Sbst.: 7.4 ccm N (22°, 730 mm).

$C_{17}H_{11}N$. Ber. N 6.11. Gef. N 6.06.

Das *o*-Aminobenzylrhodanid liefert beim Verschmelzen mit β -Naphthol nur sehr geringe Mengen Naphtacridin, das durch seinen Schmelzpunkt und seine übrigen Eigenschaften mit dem nach anderen Methoden erhältlichen Producte identificirt wurde.



Dasselbe bildet sich beim Erhitzen von 0.5 g *o*-Aminobenzylalkohol mit 1 g Diäthyl-*m*-aminophenol im Kohlensäurestrom. Bei ungefähr 200° beginnt eine geringe Gasentwicklung (Wasserdampf). Nach zweistündigem Erhitzen auf 210° ist die Umsetzung beendet. Das rothe Reactionsproduct wird in Aether gelöst, die grün fluorescirende Lösung mit Natronlauge gewaschen, getrocknet und verdunstet. Es hinterbleibt ein gelber Syrup, der in wenig Alkohol gelöst und siedend heiss mit Pikrinsäure versetzt wird. Hierbei färbt sich die Lösung roth und es scheidet sich das Pikrat des Diäthylaminoacridins in orangen Nadeln aus, die filtrirt mit heissem Alkohol gewaschen und getrocknet werden (0.4 g).

0.1023 g Sbst.: 14 ccm N (22°, 735 mm).

$C_{23}H_{21}N_5O_7$. Ber. N 14.63. Gef. N 15.00.

Durch Zersetzung des Pikrates mit verdünnter Natronlauge erhält man die gelbe Acridinbase, die leicht in Aether und Benzol mit orangegelber Farbe und grüner Fluorescenz löslich ist. Englische Schwefelsäure löst mit gelber Farbe, die Lösung wird beim Verdünnen mit Wasser roth.

Die Untersuchung soll auf die verschiedenen Derivate des Aminophenols, Dioxynaphtaline, sowie *o*-Aminobenzylalphylamine ausgedehnt werden.

Genf, Juli 1902. Universitätslaboratorium.