

$C_{13}H_{11}NS$. Ber. C 73.20, H 5.16, N 6.57, S 15.02.
 Gef. » 72.28, 72.24, » 5.22, 5.30, » 6.81, » 15.54.
 (Summe im Mittel 98.87.)

In der gleichen Weise wurden noch folgende Verbindungen dargestellt:

Thiobuttersäureanilid, $C_6H_5.NH.CS.CH_2.CH_2.CH_3$, aus Phenylsenföl und *n*-Propylmagnesiumbromid, weisse Nadeln vom Schmp. 32–33° aus verdünnter Essigsäure, schwer löslich in heissem Wasser, leicht in Chloroform, Benzol, Alkohol, Aether, Eisessig und Ligroin.

0.1564 g Subst.: 10.4 ccm N (20.5°, 765 mm).

$C_{10}H_{13}NS$. Ber. N 7.82. Gef. N 7.66.

Thioisovaleriansäureanilid, $C_6H_5.NH.CS.CH_2.CH(CH_3)_2$, aus Phenylsenföl und Isobutylmagnesiumbromid. Weisse Nadeln aus 50-procentiger Essigsäure, Löslichkeit wie beim vorigen Körper.

0.2072 g Subst.: 13.1 ccm N (18°, 761 mm.)

$C_{11}H_{15}NS$. Ber. N 7.25. Gef. N 7.35.

Thioisocaproonsäureanilid, $C_6H_5.NH.CS.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$, aus Phenylsenföl und Isoamylmagnesiumbromid. Weisse Nadeln vom Schmp. 63°. Eigenschaften wie bei den vorangehenden Verbindungen.

0.1328 g Subst.: 0.3385 g CO_2 , 0.0953 g H_2O .

$C_{12}H_{17}NS$. Ber. C 69.56, H 8.21.

Gef. » 69.52, » 8.03.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

108. C. Haase: Ueber 2.7-Dimethylacridin.

[Mittheilung aus dem Laboratorium für Farbenchemie und Färbereitechnik der Technischen Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 9. Februar 1903.)

Bisher sind zwei Dimethylacridine bekannt. Einerseits das durch Reduction von 2.4-Dimethylacridon gewonnene 2.4-Dimethylacridin¹⁾, andererseits das aus Phenyl-*p*-toluidin und Eisessig mit Chlorzink entstehende 2.9-Dimethylacridin²⁾.

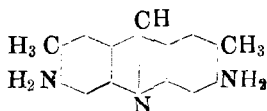
Ein drittes, das 2.7-Dimethylacridin, habe ich durch Abbau des aus Tetramidoditolylmethan gewonnenen 3.6-Diamido-2.7-dimethylacridins erhalten.

¹⁾ Kaufmann, Ann. d. Chem. 279, 286 [1894].

²⁾ Bonna, Ann. d. Chem. 239, 63 [1887].

Das aus Formaldehyd und *m*-Toluyldiamin in neutraler Lösung entstehende Methylen-*m*-toluyldiamin (Anhydroformaldehyd-*m*-toluyldiamin) und das in saurer Lösung gebildete Tetramidoditolylmethan sind schon von Ullmann und Naef¹⁾ beschrieben worden. Ich habe ihren Angaben nichts hinzuzufügen.

3.6-Diamido-2.7-dimethylacridin,



Zur Darstellung dieser Base wurde in Anlehnung an die Angaben der D. R.-P. Nr. 52324 folgendermaassen verfabren:

3 g Tetramidoditolylmethan wurden mit 10 g concentrirter Salzsäure und 60 ccm Wasser im Autoclaven während 2 Stunden unter 5 Atmosphären Druck erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Autoclaveninhalt, eine braune Lösung, filtrirt und zu der zum Sieden erhitzten Flüssigkeit zur Oxydation intermediär gebildeten Diamidodimethylhydroacridins Eisenchloridlösung so lange hinzugefügt, als noch Fällung gelber Krystalle des Acridineisendoppelsalzes stattfand. Letztere wurden nach dem Abfiltriren wieder in kochendem Wasser gelöst. Durch allmähliches Zugeben verdünnter Salzsäure wurde das Eisensalz zerlegt und das in der Technik unter dem Namen Acridingelb bekannte Chlorhydrat in orangegelben Nadeln abgetrennt.

0.1955 g Sbst.: 0.1081 g AgCl.

$C_{15}H_{16}N_3Cl$. Ber. Cl 12.82. Gef. Cl 13.15.

Die freie Base wurde durch Erwärmen des salzsauren Salzes mit Natronlauge erhalten. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt sie in gelben Täfelchen, welche oberhalb 300° schmelzen.

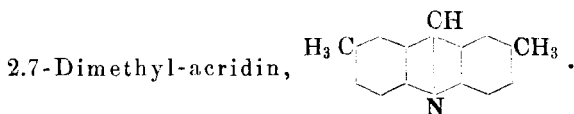
0.2603 g Sbst.: 0.7240 g CO_2 , 0.1477 g H_2O . — 0.1263 g Sbst. 20.4 ccm N (25°, 749 mm).

$C_{15}H_{15}N_3$. Ber. C 75.95, H 6.32, N 17.73.

Gef. » 75.86, » 6.30, » 17.77.

Das 3.6-Diamido-2.7-dimethylacridin ist leicht löslich in Alkohol, Aceton und Pyridin, schwer löslich in heissem Wasser, Benzol, Chloroform und Eisessig, unlöslich in Aether und Ligroin. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz.

¹⁾ Diese Berichte 33, 912 [1900].



Zur Entamidirung des Diamidodimethylacridins wurde dasselbe in der zwanzigfachen Menge concentrirter Schwefelsäure gelöst und in die gekühlte Lösung, deren Temperatur von ungefähr 10° auch nach unten nicht erheblich überschritten werden darf, weil die Flüssigkeit sonst erstarrt, ein Strom gasförmiger, salpetriger Säure aus Nitrit eingeleitet. Nach halbstündigem Einleiten zeigte eine mit Wasser verdünnte Probe keine Fluorescenz mehr. Das Einleiten wurde daher unterbrochen und zur Verdrängung des absorbirten Salpetrigsäuregases unter fortdauernder Kühlung ein lebhafter, trockner Luftstrom durch die Lösung gesaugt. Als nach drei Stunden der Geruch nach Salpetrigsäure nicht mehr wahrnehmbar war, wurde die schwefelsaure Lösung allmählich in die hundertfache Gewichtsmenge siedenden Alkohols eingegossen. Dabei trat lebhafte Stickstoffentwicklung und starker Aldehydgeruch auf. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wurde die Lösung in überschüssige verdünnte Natronlauge gegossen. Dabei schied sich das rohe Acridin in bräunlichen Flocken aus, welche sich zusammenballten und eine harzige Masse bildeten. Diese wurde der Destillation mit überhitztem Wasserdampf unterworfen. Das Dimethylacridin ging nun mit diesem über und erschien in der Vorlage in der Form farbloser Nadelchen. Diese wurden aus verdünntem Alkohol mehrfach umkrystallisirt und schmolzen alsdann constant bei 176° .

0.1124 g Sbst.: 0.3590 g CO_2 , 0.0669 g H_2O . — 0.4289 g Sbst.: 27 ccm N (20° , 754 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}$. Ber. C 86.96, H 6.28, N 6.76.
Gef. » 87.18, » 6.61, » 7.09.

Das 2.7-Dimethylacridin ist leicht löslich in Alkohol, Benzol und Pyridin. Die Lösungen fluoresciren grün. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe und leuchtend grüner Fluorescenz, in verdünnten Säuren mit schwach gelber Farbe und bläulich-grüner Fluorescenz.

Die Synthese des 2.7-Dimethylacridins aus *p*-Ditolylamin und Ameisensäure oder Chloroform zu bewerkstelligen, ist mir trotz mehrerer Versuche nicht gelungen.