

Jong, Dr. A. W. K. de, Labor. der Univ., Utrecht (durch
 J. H. van't Hoff und E. Cohen);
 Schreinemakers, Prof. Dr. F. A. H.,
 Univ. Leiden
 Moritz, B., Chem. } Actienges. d. Revaler } (durch J. M. van
 Mag., } Chem. Fabrik } Bemmelen
 Pickardt, Dr. } Rich. Mayer, } und H. W.
 C. von, } Reval } Woudstra).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

106. Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften, begründet von J. Liebig und H. Kopp; herausgegeben von G. Bodländer, W. Kerp und G. Minunni. Für 1895, Heft 7. Braunschweig 1903.
 211. Merck, E., Bericht über das Jahr 1902. Darmstadt 1903.
 26. Fehling, H. v., Neues Handwörterbuch der Chemie, fortgesetzt von C. Hell und C. Haussermann, 93. Lieferung. Braunschweig 1903.
 1679. Hoff, J. H. van't, Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie. Heft 2: Die Chemische Statik, II. Auflage. Braunschweig 1903.
 1680. Reynolds, O., The Sub-Mechanics of the Universe. Cambridge 1903.
 1681. Jones, H. C., Principles of inorganic Chemistry. New York 1903.

Der Vorsitzende:
 C. Liebermann.

Der Schriftführer:
 A. Pinner.

Mittheilungen.

198. F. Ullmann: Ueber Acridinsynthesen aus Aldehyden und aromatischen Basen.

[10. Mittheilung über Acridine.]

(Eingegangen am 14. März 1903.)

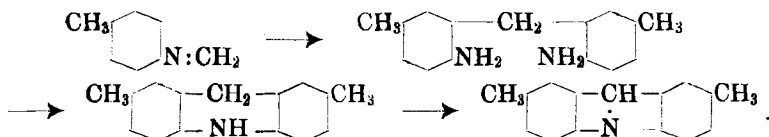
Die beiden, in dem soeben erschienenen Heft der Berichte, befindlichen Abhandlungen von O. Haase über 2,7-Dimethylacridin und Phenyl-hydro- β -naphhtacridin¹⁾, veranlassen mich, über eine vor längerer Zeit²⁾ beobachtete Acridinsynthese zu berichten.

¹⁾ Diese Berichte 36, 589 und 591 [1903].

²⁾ Compt. Rend. de la Soc. de Chimie de Genève. Séance du 9 juin 1898.

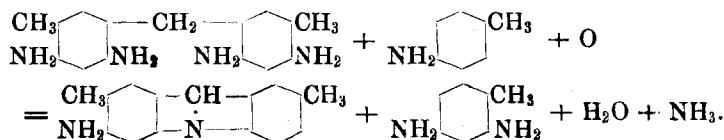
Die Einwirkungsproducte von Aldehyden auf primäre, para-substituirte aromatische Basen reagiren beim Erhitzen mit der gleichen Base und ihrem Chlorhydrat derart, dass sich zuerst die bekannten *o*-Diaminodiphenylmethanderivate bilden, die sich beim stärkeren Erhitzen unter Abspaltung von Ammoniak in die entsprechenden Hydroacridine verwandeln, die dann während der Operation, theilweise zu den entsprechenden Acridinderivaten oxydirt werden.

Unter Verwendung von Formaldehyd und *p*-Toluidin bildet sich auf diese Weise 2.7-Dimethylacridin.

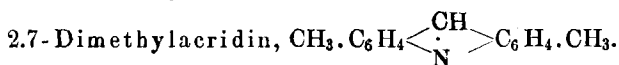


Diese Methode ist allgemeiner Anwendung fähig, indem an Stelle von Formaldehyd, Benzaldehyd und dessen Substitutionsproducte verwendet werden können. Auch das *p*-Toluidin lässt sich durch *m*-Xylidin und *m*-Toluyldiamin ersetzen.

Das aus einem Molekül Formaldehyd und zwei Molekülen *m*-Toluyldiamin sich bildende Tetraaminoditolylmethan spaltet beim Erhitzen mit salzsaurem *p*-Toluidin ein Molekül *m*-Toluyldiamin ab, und es entsteht unter gleichzeitiger Oxydation salzsaures 2.7-Dimethyl-6-aminoacridin¹⁾:



Experimenteller Theil.



(Bearbeitet von Hrn. M. Waitz.)

Dasselbe entsteht sowohl aus dem von C. Eberhard und Ad. Welter²⁾ dargestellten Methylendiparatolyldiimid, als auch aus dem Anhydroformaldehyd-*p*-toluidin. Jedoch verläuft die Reaction besser mit der Methylenbase.

¹⁾ Die erste derartige Reaction wurde von den HHrn. Terrisse und Darrier aufgefunden, und zwar erhielten sie, laut mir gemachter Mittheilung, den gleichen Farbstoff aus Formaldehyd-*m*-toluyldiamin und salzsaurem *p*-Toluidin. D. R.-P. No. 107517.

²⁾ Diese Berichte 27, 1803, [1894].

20 g Methylendiparatolyldiimid werden in 20 g *p*-Toluidin in der Wärme gelöst, 40—50 g salzsaures *p*-Toluidin hinzugefügt und die Masse im Oelbade auf 200—220° erhitzt. Die Schmelze färbt sich dunkelgelb, nach kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung von Ammoniumchlorid, und nach ca. einer Stunde ist die Umsetzung beendigt. Man macht nun mit Natronlauge alkalisch und treibt das unverbrauchte Toluidin mit Wasserdampf ab. Der Rückstand wird wiederholt mit verdünnter, warmer Salzsäure oder Essigsäure ausgezogen, wobei das Dimethylhydroacridin als schwach gefärbte Krystallmasse zurückbleibt (5.5 g). Aus den sauren, gelben Mutterlaugen scheidet sich das Dimethylacridin bei der Neutralisation in grauen Flocken aus, die bald krystallinisch werden (5.5 g).

Das 2.7-Dimethylhydroacridin wird zu seiner Reinigung aus Benzol krystallisiert und bildet farblose Nadelchen, die bei 218—220° schmelzen. Dieselben sind in heissem Alkohol schwer löslich, Benzol und Eisessig lösen sie dagegen in der Wärme gut auf.

0.2866 g Sbst.: 17.6 ccm N (19°, 722 mm).

$C_{15}H_{15}N$. Ber. N 6.70. Gef. N 6.70.

Das 2.7-Dimethylacridin kann entweder durch Oxydation vorstehender Verbindung mit Ferrichlorid oder verdünnter Salpetersäure und darauffolgende Zersetzung der Salze mit Alkali gewonnen werden, oder man kann das aus der Schmelze isolirte Rohproduct durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol reinigen. Es bildet schwach gelbe Nadelchen, die bei 171° corr. schmelzen und mit dem von O. Haase dargestellten Product identisch sind. Die Lösung in Alkohol fluorescirt schwach blau, warmes Ligroin löst die Verbindung gut auf. Die essigsäure Lösung ist gelb gefärbt und fluorescirt grün.

0.1347 g Sbst.: 0.4298 g CO₂, 0.0794 g H₂O. — 0.2154 g Sbst.: 12.3 ccm N (18°, 723 mm).

$C_{15}H_{13}N$. Ber. C 86.96, H 6.28, N 6.76.

Gef. » 87.01, » 6.53, » 6.74.

Das Nitrat scheidet sich auf Zusatz von wenig Salpetersäure zur warmen Lösung der Base in verdünnter Essigsäure in schönen, gelben Nadeln aus. Dieselben werden von Wasser theilweise dissociirt, Alkohol löst sie dagegen leicht in der Kälte mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz.

0.1622 g Sbst.: 16 ccm N (22°, 726 mm).

$C_{15}H_{14}O_3N_2$. Ber. N 10.37. Gef. N 10.70.

Das Platindoppelsalz stellt ein gelbes, in Wasser und Alkohol unlösliches Krystallpulver dar.

0.3340 g Sbst.: 0.0794 g Pt.

$(C_{15}H_{13}N)_2H_2PtCl_6$. Ber. Pt 23.62. Gef. Pt 23.77.

Das Bichromat bildet ein in Wasser unlösliches, in Alkohol schwer lösliches, dunkelgelbes Krystallpulver.

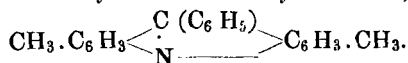
0.1533 g Sbst.: 0.0368 g Cr₂O₃.

(C₁₅H₁₄N₂)₂Cr₂O₇. Ber. Cr 16.49. Gef. Cr 16.44.

Bei Verwendung von Anhydroformaldehydtoluidin sind die Ausbeuten geringer. Aus 10 g Schiff'scher Base wurden nur 1.7 g Hydroderivat und 1.9 g Dimethylacridin gewonnen.

Die Darstellung des 2.7-Dimethylacridins ist besonders nach der ersten Methode bedeutend einfacher, als das von O. Haase ausgeführte Verfahren (Entamidierung des Diaminomethylacridins, Acridingelb). Ich möchte bei dieser Gelegenheit auch erwähnen, dass ich das Acridingelb bereits eingehend untersucht und beschrieben habe¹⁾, was Hrn. Haase allem Anschein nach entgangen ist.

9-Phenyl-2.7-Dimethylacridin,



(Bearbeitet von Hrn. N. Weintraub²⁾).

Die vorstehende Substanz wurde vor einiger Zeit aus dem zugehörigen Diaminoprodukt (Benzoflavin) von R. Meyer dargestellt³⁾. Viel einfacher und in vorzüglicher Ausbeute lässt sie sich aus Benzaldehyd, *p*-Toluidin und dessen Chlorhydrat erhalten. Man kann hierzu erst nach der Methode von C. Ullmann⁴⁾ Diaminoditolyphenylmethan darstellen und dieses mit salzsaurem *p*-Toluidin auf höhere Temperatur erhitzen. Aber noch zweckmässiger ist es, die drei Substanzen direct zu dem Acridinderivat zu verschmelzen, wobei man die Isolirung des Triphenylmethanderivates umgehen kann.

10 g Benzaldehyd, 15 g *p*-Toluidin und 15 g Chlorhydrat werden auf die bei dem Dimethylacridin angegebene Weise auf 200–220° erhitzt und die Schmelze auch auf dieselbe Art aufgearbeitet, wobei ein Gemenge (15 g) von Phenylhydrodimethylacridin und der entsprechenden Acridinbase zurückbleibt. Dasselbe liefert beim Behandeln mit 2-procentiger heisser Salzsäure 3.5 g Hydrobase und 6.5 g Acridinderivat.

Das in der verdünnten, warmen Säure unlösliche 2.7-Dimethyl-9-phenyl-hydroacridin wird am besten aus Benzol oder 50-procentiger Essigsäure umkrystallisirt. Es bildet farblose, glänzende, lange Nadeln, die in Alkohol und Aether wenig, in Ligroin unlöslich

¹⁾ Diese Berichte **34**, 4308 [1901]. ²⁾ Thèse, Genève 1900.

³⁾ Diese Berichte **32**, 2363 [1899].

⁴⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] **36**, 246 [1887].

sind. Die Leukoverbindung besitzt keinerlei basische Eigenschaften und reducirt alkoholische, ammoniakalische Silbernitratlösung.

0.1085 g Sbst.: 0.3420 g CO₂, 0.0660 g H₂O. — 0.1347 g Sbst.: 5.7 ccm N (20°, 730 mm).

C₂₁H₁₉N. Ber. C 88.42, H 6.66, N 4.92.

Gef. » 88.48, » 6.45, » 4.91.

Der gelbe, stark fluorescirende, salzsaure Auszug wird mit Kochsalz versetzt, wobei das salzsaure Salz des Phenyl-dimethylacridins in gelben Flocken ausfällt, die sich harzartig zusammenballen und alsbald krystallinisch werden. Durch Auflösen in Alkohol und Hinzugabe von Ammoniak scheidet sich das 9-Phenyl-2.7-dimethylacridin in langen, glänzenden, schwach gelben Nadeln ab, die bei 170° schmelzen und nach nochmaligem Umkrystallisiren den scharfen Schmelzpunkt von 172° zeigen. (R. Meyer giebt 167° an).

0.1547 g Sbst.: 0.4756 g CO₂, 0.0824 g H₂O. — 0.1980 g Sbst.: 8.9 ccm N (19°, 735 mm).

C₂₁H₁₇N. Ber. C 89.05, H 6.00, N 4.95.

Gef. » 88.80, » 5.93, » 4.90.

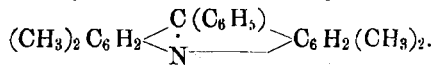
Zu den von R. Meyer angegebenen Eigenschaften habe ich wenig hinzuzufügen. Die Base löst sich leicht in Benzol mit schwach gelber Farbe; die gleich gefärbte alkoholische Lösung fluorescirt intensiv blau. Die Lösung in Eisessig ist intensiv gelb gefärbt, zeigt stark grüne Fluorescenz und bleibt beim Verdünnen mit Wasser klar.

Das Bichromat scheidet sich in orangegelben Krystallen aus, wenn man die Lösung des Phenyl-dimethylacridins in verdünnter, warmer Essigsäure mit Kaliumbichromat fällt. Das Salz ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in heissem Alkohol.

0.2424 g Sbst.: 0.0454 g Cr₂O₃.

(C₂₁H₁₈N)₂Cr₂O₇. Ber. Cr 13.33. Gef. Cr 12.91.

9-Phenyl-2.4.5.7-tetramethylacridin,



Die Umsetzung von Benzaldehyd mit *m*-Xylidin und dessen Chlorhydrat gelingt weniger glatt als die soeben beschriebene Reaction mit *p*-Toluidin. Der nach dem Abtreiben des unverbrauchten *m*-Xylidins hinterbleibende barzige Rückstand von rohem Phenyltetramethylacridin wird der Destillation mit überhitztem Wasserdampf unterworfen, wobei die gesuchte Base als schwach gelb gefärbtes Oel übergeht, das alsbald krystallinisch erstarrt. Durch Krystallisation aus heissem, verdünntem Alkohol erhält man das 9-Phenyl-2.4.5.7-tetramethylacridin in Form von schwach gelben Nadelchen, die bei 152° schmelzen. Dieselben sind in Alkohol, Aether und Benzol leicht

löslich, unlöslich in Wasser. Die gelbe Lösung in Eisessig fluorescirt grün und auf Zusatz von Wasser scheidet sich das Phenyltetramethylacridin wieder aus.

0.1650 g Sbst.: 0.5371 g CO₂, 0.1021 g H₂O. — 0.1270 g Sbst.: 5.2 ccm N (17°, 728 mm).

C₂₃H₂₁N. Ber. C 88.75, H 6.74, N 4.52.

Gef. » 88.76, » 6.85, » 4.51.

Bei der Einwirkung von *p*-Nitrobenzaldehyd auf *p*-Toluidin entsteht in neutraler Lösung *p*-Nitrobenzyliden-*p*-toluidin, das bei höherer Temperatur und bei Gegenwart von salzsaurem *p*-Toluidin in 4-Nitro-2².2³-diamino-5².5³-dimethyltriphenylmethan übergeht.

Das *p*-Nitrobenzyliden-*p*-toluidin bildet sich beim Vermischen der concentrirten alkoholischen Lösungen von äquimolekularen Mengen von *p*-Nitrobenzaldehyd und *p*-Toluidin. Es bildet gelbe Krystallblättchen, die bei 124.5° schmelzen, wenig in kaltem, leicht in heissem Alkohol, ferner in Benzol und Aether gut löslich sind. Diese Benzylidenverbindung lässt sich durch Behandeln mit Säuren sehr schwer spalten, unterscheidet sich dadurch von den gewöhnlichen Benzylidenderivaten und ähnelt also darin den aus *p*-Dimethylamino-benzaldehyd und Aminen darstellbaren Benzylidenverbindungen.

0.1946 g Sbst.: 21 ccm N (17°, 722 mm).

C₁₄H₁₂O₂N₂. Ber. N 11.67. Gef. N 11.66.

Das *p*-Nitrobenzylidentoluidin ist völlig identisch mit dem sogenannten *p*-Nitrophenyldiamino-*p*-tolylmethan, das Bischler¹⁾ aus *p*-Nitrobenzaldehyd, *p*-Toluidin und englischer Schwefelsäure dargestellt hat. Die Bischler'sche Verbindung ist demnach als Triphenylmethanderivat aus der Literatur zu streichen.

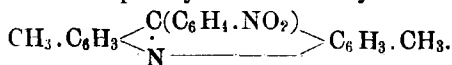
Das 4¹-Nitro-2².2³-diamino-5².5³-dimethyltriphenylmethan bildet sich in vorzüglicher Ausbeute, beim Erhitzen gleicher Theile *p*-Nitrobenzylidentoluidin und salzsaurem *p*-Toluidin auf 150–160°. Nach ca. 30 Minuten löst sich bereits eine Probe völlig klar in verdünnter Salzsäure auf und die Umsetzung ist beendet. Aus der Schmelze entfernt man nach dem Alkalischemachen das unverbrauchte Toluidin mittels Wasserdampf und krystallisirt den gelben, krystallinischen Rückstand aus Alkohol um. Man erhält so das Triphenylmethanderivat in schwach gelben Krystallnadeln, die bei 172° schmelzen und mit dem von Bischler als α -*p*-Nitrophenyldiaminoditolylmethan beschriebenen Product identisch sind.

Bei der Ueberführung vorstehender Verbindung, oder des *p*-Nitrobenzylidentoluidins in das zugehörige Acridinderivat, entsteht ein Ge-

¹⁾ Diese Berichte 21, 3215 [1888].

menge von Nitrophenyldimethylacridin und der entsprechenden Amino-
verbindung, welch' letztere durch intramolekulare Reduction des primär
gebildeten Nitrophenylhydrodimethylacridins entstanden ist.

3''-Nitro-9-phenyl-2.7-dimethylacridin,



Gleiche Theile *p*-Nitrobenzyliden-*p*-toluidin, *p*-Toluidin und salz-
saurer *p*-Toluidin, werden auf 200—210° erhitzt, bis sich eine Probe
in verdünnter, alkoholischer Salzsäure mit intensiv gelber Farbe und
grüner Fluorescenz löst, was nach ca. 2—3-stündigem Erhitzen der
Fall ist. Aus der alkalisch gemachten Schmelze wird das unver-
brauchte *p*-Toluidin mit Dampf abgeblasen, der halbfeste Rück-
stand filtrirt, gewaschen und mit 2-proc. warmer Salzsäure mehrmals
ausgezogen. Der unlösliche Rückstand wird nach dem Behandeln mit
Alkali aus einem Gemenge von Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff
umkrystallisirt, wobei man ihn in Form brauner Blättchen erhält, die
bei 265° schmelzen und gut in Alkohol mit dunkelgelber Farbe löslich
sind. Schwefelsäure löst mit der gleichen Farbe, die Lösung bleibt
beim Verdünnen mit Wasser klar. Aus der orange gelben, essigsaurer
Lösung wird das Nitroderivat durch Zusatz von Wasser in Form
kleiner, gelber Kryställchen vollständig wieder abgeschieden.

0.1310 g Sbst.: 0.3660 g CO₂, 0.0580 g H₂O. — 0.1565 g Sbst.: 11.2 ccm
N (18°, 722 mm).

C₂₁H₁₆O₂N₂. Ber. C 76.36, H 4.88, N 8.54.

Gef. » 76.20, » 4.92, » 8.29.

Das 3''-Amino-9-phenyl-2.7-dimethylacridin wird aus dem
salzsauren Auszug des Rohproductes durch partielles Ausfällen mit
Ammoniak gewonnen. Die ersten Fällungen enthalten gewöhnlich
noch etwas Nitroderivat, während die letzten reines Aminoproduct sind.
Dasselbe wird entweder aus Alkohol oder besser noch aus Benzol
umkrystallisirt. Es bildet gelbe Nadeln, die bei 268° schmelzen und
sich gut in Alkohol, etwas schwieriger in siedendem Benzol mit gelber
Farbe lösen. Eisessig nimmt mit rother Farbe auf, beim Verdünnen
mit Wasser wird die Lösung orange und bleibt klar. Ammoniak fällt
daraus die Base in gelben Flocken aus, die sich in Aether mit gelber
Farbe und schwach grüner Fluorescenz lösen. Die Lösungen des
Aminophenyldimethylacridins in verdünnten Mineralsäuren sind orange-
gelb gefärbt.

0.1182 g Sbst.: 0.3060 g CO₂, 0.0642 g H₂O. — 0.1042 g Sbst.: 9.5 ccm
N (20°, 740 mm).

C₂₁H₁₈N₂. Ber. C 84.59, H 6.02, N 9.37.

Gef. » 84.45, » 6.08, » 9.20.

Auch in Bezug auf die aus *m*-Nitrobenzaldehyd und *p*-Toluidin sich bildenden Condensationsproducte sind die Bischler'schen Angaben unrichtig. Das sogenannte β -*m*-Nitrophenyldiamino-*p*-tolylmethan ist *m*-Nitrobenzyliden-*p*-toluidin und das α -Derivat ist das wirkliche Triphenylmethanderivat. Jedoch sind die von Bischler angegebenen Schmelzpunkte beider Verbindungen zu niedrig.

Das *m*-Nitrobenzyliden-*p*-Toluidin entsteht durch Vermischen der heissen, alkoholischen Lösungen der beiden Componenten. Es bildet schwach gelbe Nadeln, die bei 96° schmelzen, wenig in kaltem Alkohol, leicht in Benzol löslich sind.

0.2385 g Sbst.: 25.6 ccm N (20°, 730 mm).

$C_{14}H_{12}O_2N_2$. Ber. N 11.67. Gef. N 11.74.

Das 3¹-Nitro-2².2³-diamino-5².5³-dimethyltriphenylmethan wurde auf die beim entsprechenden para-Derivat beschriebene Art und Weise gewonnen und zu seiner Reinigung wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. Es bildet gelbliche bei 183° schmelzende Nadeln (Bischler giebt 123° an), die wenig in kaltem Alkohol, besser in Benzol und Aether löslich sind. Verdünnte Mineralsäuren lösen die Substanz leicht auf.

0.1886 g Sbst.: 20 ccm N (17°, 728 mm).

$C_{21}H_{21}O_2N_3$. Ber. N 12.10. Gef. N 12.04.

Das 2''-Nitro-9-phenyl-2.7-dimethylacridin, das sowohl aus der Benzylidenverbindung, als auch aus dem soeben beschriebenen Triphenylmethanderivat durch Erhitzen mit *p*-Toluidin und dessen Chlorhydrat entsteht und auf die beim Paraderivat beschriebene Art und Weise von der gleichzeitig sich bildenden Aminoverbindung getrennt wird, bildet nach der Krystallisation aus Alkohol bräunliche Nadeln, die bei 268° schmelzen. Die Lösung in Schwefelsäure und Eisessig ist orange gefärbt, jedoch weniger intensiv als die der entsprechenden *p*-Verbindung.

0.0905 g Sbst.: 7 ccm N (18°, 728 mm).

$C_{21}H_{16}O_2N_2$. Ber. N 8.54. Gef. N 8.59.

Das 2''-Amino-9-phenyl-2.7-dimethylacridin schmilzt bei 273°. Es bildet gelbe Nadeln, die dieselben Löslichkeitsverhältnisse zeigen wie das Paraderivat. Die Lösungsfarbe der Base in Essigsäure und verdünnten Mineralsäuren ist jedoch gelbstichiger.

0.1355 g Sbst.: 0.4150 g CO₂, 0.0810 g H₂O. — 0.1342 g Sbst.: 10.8 ccm N (18°, 730 mm).

$C_{21}H_{18}N_2$. Ber. C 84.59, H 6.02, N 9.37.

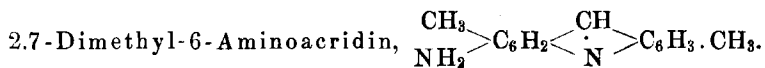
Gef. » 84.31, » 6.03, » 9.10.

Das 2''-Acetamino-9-phenyl-2.7-dimethylacridin wird durch kurzes Kochen vorstehenden Aminoderivates mit Essigsäure-

anhydrid und wenig Natriumacetat gewonnen. Nach beendigter Umsetzung fällt man das Acetylderivat aus der, mit Wasser verdünnten Lösung mit Ammoniak aus und krystallisiert dasselbe aus Alkohol um. Es bildet schwach gelb gefärbte Nadeln, die bei 280° schmelzen, gut in siedendem Alkohol und nicht löslich in Aether sind. Die Lösung des Acetylderivates in Eisessig ist gelb gefärbt.

0.1702 g Sbst.: 12.6 ccm N (18° , 740 mm).

$C_{23}H_{20}ON_2$. Ber. N 8.23. Gef. N 8.20.



(Bearbeitet von Hrn. B. Mühlhauser¹⁾).

Dieses Aminoacridin bildet sich in ziemlich guter Ausbeute durch Verschmelzen von Tetraamidoditolylmethan²⁾ mit *p*-Toluidin und dessen Chlorhydrat. Es wird also merkwürdigerweise ein Molekül *m*-Toluyldiamin abgespalten, und es entsteht Triaminoditolylmethan als Zwischenproduct, das unter dem Einfluss des salzsauren *p*-Toluidins in ein Monaminoacridinderivat übergeht. Verwendet man an Stelle von salzsaurem *p*-Toluidin salzsaures Anilin, so ist nur die Bildung von Diaminodimethylacridin (Acridingelb) zu beobachten. Auch das Phenyltetraaminoditolylmethan liefert beim Verschmelzen mit den Chlorhydraten von Anilin oder *p*-Toluidin nur eine Diaminoacridinverbindung. In den beiden Fällen haben also die salzsauren Salze nur condensirend gewirkt.

In 60 g geschmolzenes *p*-Toluidin trägt man 24 g Tetraaminoditolylmethan ein und fügt dann 36 g salzsaures *p*-Toluidin hinzu. Die Schmelze wird unter zeitweisem Umrühren im Oelbade auf $160\text{--}170^{\circ}$ erhitzt, wobei Rothfärbung und Abscheidung von Ammoniumchlorid auftritt. Wenn nach 2—3 Stunden keine Zunahme der Farbstoffbildung mehr wahrzunehmen ist, so treibt man das unverbrauchte *p*-Toluidin mit Wasserdampf ab, trennt die rothe Farbstofflösung von wenig unlöslichem Harz durch Filtration und fällt den Farbstoff schliesslich mittels Kochsalz aus. Die anfangs harzige Masse wird nach einiger Zeit fest und krystallinisch. Ausbeute 19 g (69 pCt. der Theorie).

Behufs Darstellung der freien Base löst man einen Theil des Chlorhydrates in warmem, verdünntem Alkohol und fügt die nöthige Menge Ammoniak hinzu, wobei sich die Base beim Erkalten in gelben Krystallkörnern ausscheidet, die zweimal aus siedendem Toluol umkrystallisiert werden. Man erhält das 2.7-Dimethyl-6-amino-acri-

¹⁾ Dissertation, Basel 1902.

²⁾ Diese Berichte 33, 913 [1900].

din in dicken, gelbbraunen Krystallen, die beim Zerreiben gelb werden. Dieselben schmelzen bei 244°, sind in Alkohol mit gelber Farbe und grüner, leuchtender Fluorescenz gut löslich. Benzol löst die Base bedeutend schwieriger. Die Lösung ist schwach gelb gefärbt und fluorescirt blaugrün. Verdünnte Essigsäure löst mit orangegelber Farbe und schön grüner Fluorescenz; auf Zusatz von Ammoniak scheidet sich die gelbe Base aus, die mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz von Aether leicht aufgenommen wird.

0.1261 g Sbst.: 0.3755 g CO₂, 0.0750 g H₂O. — 0.1332 g Sbst.: 15.6 ccm N (20°, 718 mm).

C₁₅H₁₄N₂. Ber. C 81.08, H 6.31, N 12.61.
Gef. » 81.20, » 6.58, » 12.68.

Die Darstellung des Chlorhydrates ist bereits erwähnt worden. Behufs Reinigung krystallisirt man das rohe Salz aus Alkohol unter Zusatz von etwas Thierkohle um, wobei man schöne, rothe, seidenglänzende Nadeln erhält. Dieselben lösen sich gut in warmem Wasser mit orangegelber Farbe.

0.1355 g Sbst.: 0.0762 g AgCl.

C₁₅H₁₅N₂Cl. Ber. Cl 13.73. Gef. Cl 14.07.

Das Acetylderivat wird durch Kochen der Base oder des Chlorhydrates mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat bereitet und zu seiner Reinigung aus Benzol krystallisirt. Man erhält so das 2.7-Dimethyl-6-acetaminoacridin als schwach gelb gefärbtes Krystallpulver, das bei 258° schmilzt. Es ist schwer löslich in Alkohol. Eisessig nimmt dasselbe leicht mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz auf. Setzt man zur gleichgefärbten, schwefelsauren Lösung etwas Wasser und kocht kurze Zeit, so wird die Lösung orange, indem Verseifung eintritt.

0.0910 g Sbst.: 9.1 ccm N (16°, 716 mm).

C₁₇H₁₆ON₂. Ber. N 10.61. Gef. N 10.96.

An den verschiedenen, in vorliegender Arbeit beschriebenen Aminoacridinen kann man sehr schön den Einfluss der Stellung der Aminogruppe auf die Lösungsfarbe der entsprechenden Aminoacridinsalze feststellen. Das 3''-Amino-9-phenyl-2.7-dimethylacridin löst sich z. B. in verdünnter Essigsäure mit orangerother Farbe, jedoch wird tannirte Baumwolle nur sehr schwach in rötlichen Tönen angefärbt. Das analog constituirte 2''-Amino-9-phenyl-2.7-dimethylacridin giebt schwächer gefärbte Salze und die Farbstoffnatur ist noch weniger ausgeprägt.

Das 2.7-Dimethyl-6-aminoacridin aber, das die Aminogruppe in *m*-Stellung zum Acridinstickstoff enthält, ist ein richtiger Farbstoff, der tannirte Baumwolle in schönen, klaren, orangegelben Tönen an-

färbt. Die Nuance der mit diesem Monaminoacridin erzeugten Ausfärbungen ist rothstichiger als die des symmetrisch constituirten 2.7-Dimethyl-3.6-diaminoacridins (Acridingelb), das ja bekanntlich in rein gelben Tönen anfärbt. Jedoch ist das Diaminoderivat ein bedeutend stärkerer Farbstoff als die Monaminoverbindung.

Genf, März 1903. Universitätslaboratorium.

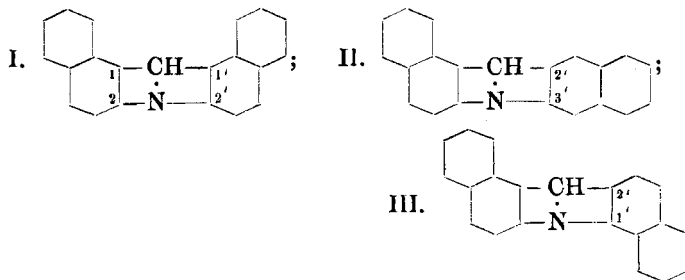
199. F. Ullmann und A. Fetvadjian:
Ueber Dinaphtacridine.

[11. Mittheilung in der Acridinreihe.]

(Eingegangen am 14. März 1903.)

Die vor einigen Jahren von dem Einen¹⁾ von uns aufgefundene Acridinsynthese aus Aldehyden, Aminen und β -Naphthol verläuft, wie wir gefunden haben, besonders glatt unter Verwendung der beiden Naphtylamine. Die auf diese Weise gewonnenen Dinaphtacridine leiten sich sowohl vom 2.2-Dinaphtylamin, als auch von dem 1.2-Derivat ab.

Was die Bezeichnung dieser verschiedenen Derivate anbelangt, so ist diesbezüglich eine ziemliche Verwirrung eingetreten, indem z. B. mit dem Namen β -Naphtacridin zwei verschiedene Acridine belegt werden. Wir wenden deshalb die von C. Graebe²⁾ vorgeschlagene Nomenclatur ringförmiger Naphtalinderivate auch für die Dinaphtacridine an. Wir halten dieselbe für zweckmässiger als die von E. Strohbach³⁾, sowie von R. Möhlau⁴⁾ vorgeschlagene Bezeichnung mit α , β etc.



Formel I kommt der von Reed dargestellten, als β -Naphtacridin aufgeführten Verbindung zu, die als 1.2.1'.2'-Dinaphtacridin zu bezeichnen ist.

¹⁾ Diese Berichte 33, 905 [1900].

²⁾ Diese Berichte 27, 3066 [1894].

³⁾ Diese Berichte 34, 4146 [1901].

⁴⁾ Diese Berichte 35, 4165 [1902].