

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.

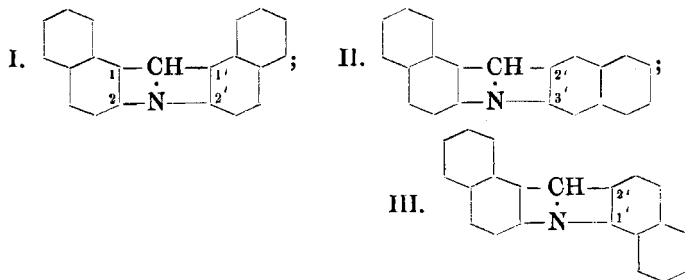
199. F. Ullmann und A. Fetvadjian:
Ueber Dinaphtacridine.

[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.

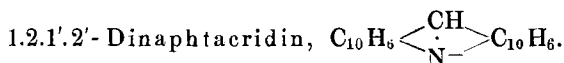
¹⁾ Diese Berichte 33, 905 [1900].

²⁾ Diese Berichte 27, 3066 [1894].

³⁾ Diese Berichte 34, 4146 [1901].

⁴⁾ Diese Berichte 35, 4165 [1902].

Das von Strohbach gleichfalls als β -Naphtacridin bezeichnete Derivat (Formel II) ist als 1.2.2'.3'-Dinaphtacridin aufzufassen, und der in vorliegender Arbeit beschriebene Körper ist das 1.2.2'.1'-Dinaphtacridin. (Da der Kohlenstoff das kleinere Atomgewicht hat, so geht er dem Stickstoff voran.)



Vorstehende Verbindung kann auf dreierlei Weise gewonnen werden. Man kann entweder a) molekulare Mengen von β -Naphtol und β -Naphtylamin mit Trioxymethylen erhitzen, oder b) das aus Formaldehyd und β -Naphtol entstehende Dioxydinaphtylmethan mit β -Naphtylamin verschmelzen und schliesslich c) Methyl- β -naphtylamin mit β -Naphtol in Reaction bringen.

Da die Ausbeute nach der ersten Methode am besten ist, so führen wir nur diese genauer an.

5 g β -Naphtol und 5 g β -Naphtylamin werden zusammenschmolzen und bei 160° allmählich 1.5 g Trioxymethylen hinzugefügt. Dasselbe löst sich sofort unter kräftiger Wasserdampfentwicklung auf, und die Schmelze färbt sich gelb. Hierauf erhitzt man noch ca. eine Stunde auf 200—250°, giesst dann die Schmelze in warme, verdünnte Natronlauge und kocht auf. Hierbei scheidet sich das Dinaphtacridin als gelbe, körnige Masse ab, die filtrirt, gewaschen und getrocknet wird (8.5 g). Durch Krystallisation aus Toluol erhält man schöne, lange, hellgelbe Nadeln, die bei 216° schmelzen und die von Reed¹⁾ angegebenen Eigenschaften besitzen.

0.1588 g Sbst.: 0.5282 g CO₂, 0.0731 g H₂O. — 0.2223 g Sbst.: 9.9 ccm N (16°, 727 mm).

C₂₁H₁₃N. Ber. C 90.32, H 4.65, N 5.01.

Gef. » 90.61, » 5.00, » 5.03.

Das Dinaphtacridin löst sich schwer in siedendem Alkohol mit schwach gelber Farbe und blauer Fluorescenz. Auch die Benzollösung fluorescirt intensiv dunkelblau. Englische Schwefelsäure löst mit gelber Farbe und blaugrüner Fluorescenz.

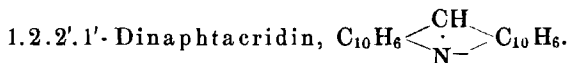
Das Nitrat bildet sich durch Zusatz von verdünnter Salpetersäure zur Lösung der Base in Eisessig. Es bildet gelbe, in Wasser unlösliche Nadelchen.

0.1563 g Sbst.: 11.3 ccm N (19°, 726 mm).

C₂₁H₁₄O₃N₂. Ber. N 8.18. Gef. N 8.02.

Aus 8 g ungereinigtem Methyl- β -naphtylamin und 8 g β -Naphtol entstanden 10 g reines 1.2.1'.2'-Dinaphtacridin.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 35, 317 [1887].



Dasselbe bildet sich nach den gleichen Methoden wie das soeben beschriebene Isomere, unter Verwendung von α -Naphthylamin.

Gute Ausbeuten liefert auch die Umsetzung von Dioxydinaphthylmethan¹⁾ mit α -Naphthylamin.

Ein Gemenge von 5 g α -Naphthylamin und 10 g Dioxydinaphthylmethan wird während einer Stunde auf 200° erhitzt. Die dunkel gefärbte Schmelze wird hierauf erst mit dünner Natronlauge, dann mit Alkohol ausgekocht und schliesslich aus Toluol umkrystallisirt (6 g).

10 g β -Naphthol, 10 g α -Naphthylamin und 1.5 g Trioxymethylen lieferten 7.5 g Dinaphtacridin, und schliesslich gaben 8 g Methyl- α -naphthylamin und 8 g β -Naphthol, 6.2 g reines Acridinderivat.

Die nach den verschiedenen Methoden dargestellten 1.2.2'.1'-Dinaphtacridine sind identisch. Schwach gelb gefärbte, grosse Nadeln oder Krystallblättchen, die bei 228° schmelzen. Dieselben lösen sich selbst in siedendem Alkohol nur schwer mit schwach gelber Farbe und intensiv blauer Fluorescenz auf. Die eisessigsäure Lösung ist gelb gefärbt und fluorescirt schön blaugrün, auf Zusatz von Wasser scheidet sich die Base wieder aus. Die Benzollösung ist schwach gelb gefärbt und fluorescirt blauviolett. Englische Schwefelsäure löst mit gelber Farbe und blaugrüner Fluorescenz.

Das Nitrat scheidet sich auf Zusatz von verdünnter Salpetersäure zur Lösung der Base in Eisessig in Form von orangefelben Nadeln aus. Dieselben sind in Wasser unlöslich, werden aber gut von siedendem Alkohol mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz aufgenommen.

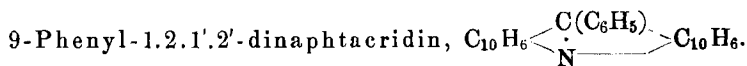
0.1397 g Sbst.: 10.2 ccm N (14°, 712 mm).

$C_{21}H_{14}O_3N_2$. Ber. N 8.18. Gef. N 8.13.

Das Chlorhydrat bildet kleine, gelbe Nadelchen, die dieselben Eigenschaften wie das Nitrat besitzen.

0.2534 g Sbst.: 0.1139 g AgCl.

$C_{21}H_{14}NCl$. Ber. Cl 11.25. Gef. Cl 11.08.



(Bearbeitet von Hrn. N. Racovitza²⁾).

Dasselbe entsteht sehr leicht bei der Einwirkung von Benzaldehyd auf β -Naphthylamin und darauf folgendem Verschmelzen der Benzylidenverbindung mit β -Naphthol. Das so gebildete Phenylhydrodinaphtacri-

¹⁾ Diese Berichte 26, 84 [1893].

²⁾ Thèse, Genève 1900.

din wird am besten mittels Brom oxydirt und die Base schliesslich auf bekannte Weise daraus gewonnen.

In einem kleinen Porzellanbecher werden 5.5 g Benzaldehyd und 7.5 g β -Naphtylamin mit eingesenktem Thermometer auf 100–110° im Oelbade erhitzt, wobei sich die Masse unter Wasserdampfentwicklung verflüssigt. Man fügt nun 9 g β -Naphtol hinzu und erhitzt auf 200–210°, wobei unter nochmaliger Entwicklung von Wasserdampf die Schmelze sich intensiv gelb färbt. Nach ungefähr zehn Minuten ist die Umsetzung beendet; man lässt etwas abkühlen, versetzt mit wenig Alkohol, verreibt die Schmelze schliesslich mit 30–40 ccm Alkohol und saugt das unlösliche Phenyl-hydrodinaphtacridin ab (13 g).

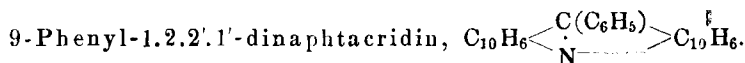
Für die Analyse wird ein Theil aus siedendem Benzol oder Eissig umkrystallisirt, wobei man es in grossen, fast farblosen, perlmutterglänzenden Nadeln erhält, die bei 230° schmelzen und mit dem von Haase ¹⁾ dargestellten Product übereinstimmen. Jedoch ist dasselbe nicht, wie Haase angiebt, leicht in Alkohol löslich, sondern ausserordentlich schwer.

0.1360 g Sbst.: 0.4490 g CO₂, 0.0666 g H₂O. — 0.2606 g Sbst.: 9.3 ccm N (19°, 730 mm).

C₂₇H₁₉N. Ber. C 90.76, H 5.32, N 3.92.

Gef. » 90.24, » 5.48, » 3.94.

Für die Oxydation löst man 13 g Leukobase in 70 ccm Benzol und fügt in der Siedehitze eine Lösung von 2 ccm Brom in 15 ccm Benzol hinzu. Unter kräftiger Bromwasserstoffsäureentwicklung scheidet sich das Bromhydrat des Phenylidinaphtacridins in gelben Kryställchen ab, die beim Zersetzen mit Alkali 12.5 g Base liefern. Dieselbe wird durch Krystallisation aus wenig siedendem Anilin rein erhalten; sie schmilzt bei 297° corr. und zeigt die von Claus ²⁾, sowie von Ris ³⁾ angegebenen Eigenschaften.



Für die Herstellung dieses Acridinderivates dient genau die bei dem isomeren 9-Phenyl-1.2.1'.2'-dinaphtacridin angegebene Methode, jedoch unter Verwendung von α -Naphtylamin. Die Schmelze färbt sich in diesem Falle bedeutend dunkler; man kocht die Masse mit Alkohol aus, der die harzigen Substanzen auflöst und das 9-Phenyl-1.2.2'.1'-hydrodinaphtacridin fast nicht aufnimmt. Es bildet nach dem Umkrystallisiren aus Toluol fast farblose Nadeln, die bei

¹⁾ Diese Berichte 36, 591 [1903].

²⁾ Diese Berichte 17, 1595 [1884].

³⁾ Diese Berichte 17, 2030 [1884].

240° unscharf schmelzen. Siedender Alkohol und kochendes Benzol nehmen dieselben sehr wenig auf, die Lösungen fluoresciren blauviolett. Englische Schwefelsäure löst mit orangerother Farbe.

0.1555 g Sbst.: 5.4 ccm N (19°, 720 mm)

$C_{27}H_{19}N$. Ber. N 3.92. Gef. N 3.88.

Die Oxydation zur Acridinbase gelingt auch in diesem Falle am besten mittels Brom, und zwar in essigsaurer Lösung. Das aus dem Bromhydrat gewonnene 9-Phenyl-1.2.2'.1'-dinaphtylacridin wird aus viel siedendem Toluol oder Xylol umkrystallisirt, worin es auch in der Wärme recht schwer mit schwach gelber Farbe löslich ist. Die aus diesen Lösungsmitteln erhaltenen Krystalle sind schwach gelb gefärbt und schmelzen bei 254°. Siedender Alkohol nimmt dieselben sehr schwer auf, und die Lösung fluorescirt blau. Sowohl die essigsaurer, als auch die schwefelsaurer Lösung ist gelb und fluorescirt grün.

0.1680 g Sbst.: 0.5644 g CO_2 , 0.0744 g H_2O .

$C_{27}H_{17}N$. Ber. C 91.26, H 4.78.

Gef. » 91.54, » 4.89.

Das Bromhydrat wurde gelegentlich der Oxydation der Leukoverbindung erhalten. Es bildet kleine orangegelbe Kryställchen, die unlöslich in Wasser, sehr schwer in siedendem Alkohol und leicht in Eisessig mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz löslich sind.

0.2843 g Sbst.: 0.1238 g AgBr.

$C_{27}H_{18}NBr$. Ber. Br 18.34. Gef. Br 18.50.

Das Nitrat krystallisirt in Form kleiner orangefarbener Blättchen und ähnelt in seinem Verhalten völlig dem Bromhydrat.

0.1752 g Sbst.: 11.2 ccm N (18°, 720 mm).

$C_{27}H_{18}N_2O_3$. Ber. N 6.70. Gef. N 7.10.

Genf, März 1903. Universitätslaboratorium.

200. C. Graebe und E. Martz: Ueber Synthese der Sinapinsäure.

(Eingeg. am 16. März 1903; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Hinrichsen.)

Im Anschluss an unsere Arbeit über Syringasäure¹⁾ haben wir auch den Syringaaldehyd und die Sinapinsäure synthetisch dargestellt. Als Ausgangsmaterial haben wir den Pyrogalloldimethyläther gewählt, welcher die beiden Methoxyle in der Stellung 1—3 enthält. Mit Zugrundelegung der durch Gadamer²⁾ festgestellten Constitution der

¹⁾ Diese Berichte 36, 215 [1903]. ²⁾ Diese Berichte 30, 2330 [1897].