

87. Hans Bünzly und H. Decker: Ueber einige Ammoniumverbindungen: Synthese einer Oxydihydrobase.

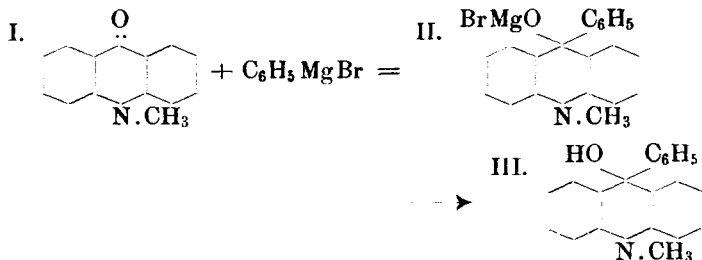
[15. Mittheilung¹⁾.]

(Eingegangen am 4. Februar 1904.)

Die schöne Synthese von Grignard erlaubt es, Ketone glatt in tertiäre Carbinole zu verwandeln. Es lag nahe, die *N*-alkylieren Pyridone, Chinolone und ähnliche Verbindungen, die man zweckmässig unter der Klassenbezeichnung: »Cyclaminone« zusammenfassen kann, dieser Reaction zu unterwerfen. In den Fällen, wo das *N*-alkylierte Cyclaminon aus dem Cyclammoniumhydroxyd durch Umlagerung in eine Oxydihydrobase und nachfolgende Oxydation entstanden ist, mithin die Ketogruppe zum Ringstickstoff in *o*- oder *p*-Stellung steht lässt sich durch Einwirkung von Halogenmagnesiumradicalen die Bildung von Oxydihydrobasen voraussehen, die sich von den ursprünglichen durch den Eintritt des neuen Radicals in die Stellung neben der Oxygruppe unterscheiden und demnach tertiäre Carbinole sein müssen. Mit Säuren müssten dieselben quartäre Ammoniumsalze zurückbilden, die sich von den ursprünglichen ebenfalls durch die in *α*- oder *γ*-Stellung eingeführte Alkylgruppe unterscheiden.

In der That werden Cyclaminone vom Alkyl-Pyridon-, -Chinolon-, -Isochinolon- und -Acridon-Typus von Brommagnesiumphenyl fast augenblicklich aus ihren ätherischen Lösungen in der Kälte ausgefällt²⁾. Wir haben die Reaction beim *N*-Methylacridon (Formel I) näher untersucht und gefunden, dass sich die Grignard'sche Synthese in diesem Falle, wie erwartet, vollzogen hatte. Das aus dem Reactionsproduct isolirte Oxydihydromethylphenylacridin (Formel III) erwies sich als mit dem bekannten³⁾ aus Phenylacridinodmethylat identisch.

Die Synthese hatte also folgenden Verlauf genommen:



¹⁾ Diese Berichte 36, 2568 [1903].

²⁾ Ebenso liefern Antipyrin, Acetanilid, Xanthon und Cumarin sofort Niederschläge. Ob überall dabei Grignard'sche Reaction stattfindet, wird untersucht.

³⁾ Diese Berichte 35, 3069 [1902].

In der Pyridin-, Chinolin-, und Isochinolin-Reihe sind die tertiären Carbinole aus den Jodmethylaten noch nicht mit Sicherheit bekannt, und deshalb ist die Identification nicht möglich.

Experimentelles.

Als Ausgangsmaterial wurde Theeracridin benutzt.

Das Jodmethylat des Acridins ist noch nicht analysirt worden; die dunkelrothen Nadeln verlieren im Laufe der Jahre im Dunkeln, viel schneller am Licht das Jodmethyl und verwandeln sich in helle Acridinkrystalle.

0.2041 g Sbst.: 0.3949 g CO₂, 0.0694 g H₂O.

C₁₄H₁₂NJ. Ber. C 52.35, H 3.73.

Gef. » 52.78, » 3.81.

Das Pikrat des *N*-Methylacridiniums ist in allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich, lässt sich aber aus viel kochendem Wasser umkrystallisiren und schmilzt bei 191–192°.

0.1451 g Sbst.: 0.3038 g CO₂, 0.0466 g H₂O.

C₂₀H₁₄N₄O₇. Ber. C 56.85, H 3.31.

Gef. » 57.10, » 3.60.

Aus den *N*-Methylacridiniumsalzen wurde das *N*-Methylacridon¹⁾ durch alkalische Oxydation mit Ferricyankalium in quantitativer Ausbeute erhalten.

Wird eine ätherische oder benzolische Lösung von Methylacridon in eine ätherische Lösung von Bromphenylmagnesium eingetragen, so erzeugt jeder Tropfen einen weissen, käsigen Niederschlag, dem wahrscheinlich die Constitution der Formel II zukommt. Aber auch festes Methylacridon wird von der Bromphenylmagnesiumlösung angegriffen und bald zum grössten Theil in dieselbe Verbindung verwandelt. Versetzt man nun mit Wasser und schüttelt energisch um, so ist ein grosser Theil der gebildeten Base in der ätherischen Schicht enthalten und scheidet sich neben etwas Biphenyl und unangegriffenem Acridon in grossen, sich an der Luft gelb färbenden Krystallen des bekannten Oxydihydromethylphenylacridins aus. Säuert man nun vorher die ganze Reactionsmasse an, so geht die Base in Form des Phenylacridinmethyliumsalses in die wässrige Lösung und lässt sich durch

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 45, 192. Die intermediäre Carbinolbase ist aus Petroläther krystallisirt erhalten worden und wird untersucht. O. Fischer und Demeler (diese Berichte 32, 1309 [1899]) haben offenbar übersehen, dass der richtige Schmelzpunkt des Methylacridons bereits bekannt ist: siehe Beilstein 4, 406; Journ. für prakt. Chem. [2] 47, 224 [1893], Fussnote; Ann. d. Chem. 276, 47 [1893]. Journ. Russ. phys.-chem. Gesellsch. [1893].

Bromnatrium in Form des schwer löslichen, orangefarbenen Bromides, das mit dem Phenylacridinbrommethylat identisch ist, leicht fällen. Ebenso lässt sich das charakteristische Phenylacridinjodmethylat erhalten. Es wurden zum Ueberfluss noch der Methyläther und Aethyläther der synthetischen Base durch Kochen mit den entsprechenden Alkoholen dargestellt; sie hatten die früher angegebenen Schmelzpunkte.

Das Pikrat der synthetischen Base schmilzt, in essigsaurer Lösung bereitet, bei 173°. Dasselbe Pikrat erhält man von Phenylacridin ausgehend. Es ist in Benzol und Aether sehr schwer löslich und lässt sich aus Wasser, Alkohol oder Chloroform in langen, glänzenden, flachen Nadeln krystallisiren.

0.3129 g Sbst.: 32.0 ccm N (15°, 719 mm).

$C_{26}H_{18}N_4O_7$. Ber. N 11.27. Gef. N 11.31.

Da sich die Methylphenylacridiniumsalze glatt in Phenylacridin verwandeln lassen, so ist hier ein Weg gegeben, vom Acridin und Acridon zu meso-substituirten Acridiniumsalzen und Acridinen zu gelangen.

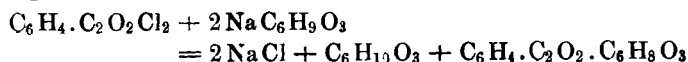
Genf, Universitätslaboratorium.

88. Carl Bülow und Berthold Koch: Ueber die Darstellung und die Eigenschaften des Phtalylbenzoylacetons.

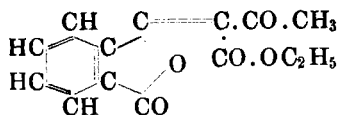
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 6. Februar 1904.)

1883 stellten Emil Fischer und Hermann Koch¹⁾ aus Phtalylchlorid und Natracetessigester den Phtalylacetessigester her, »dessen Bildung im Sinne der Gleichung



verläuft«. Die Verbindung wurde von den genannten Forschern nicht näher untersucht. 1886 wurde derselbe Körper von Carl Bülow²⁾ einer eingehenderen Bearbeitung unterzogen; hierbei wurde zunächst festgestellt, dass ihm die Constitutionsformel:



¹⁾ E. Fischer und Koch, diese Berichte 16, 651 [1883].

²⁾ Bülow, Ann. d. Chem. 236, 184 [1886.]