

0.1552 g Subst. (bei 110° getrocknet): 8.5 ccm N (19°, 763.2 mm).

$C_{15}H_{11}NO$ . Ber. N 6.33. Gef. N 6.68.

Erst beim Erwärmen mit verdünntem Alkali tritt Zersetzung des Säureamides ein. Durch noch grössere Beständigkeit ist das mit Chromsäure erhaltene Anthrachinon- $\alpha$ -carbonsäureamid, Schmp. über 260°, ausgezeichnet.

Organisches Laborator. der Technischen Hochschule zu Berlin.

### 137. Alfred Schmid und H. Decker: Zur Kenntniss der Methylderivate des 9-Phenyl-acridins.

[22. Mittheilung: Ueber Ammoniumverbindungen.]

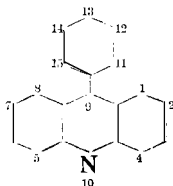
(Eingegangen am 16. Februar 1906.)

Von den Monomethyl-9-phenylacridinen ist bisher nur das 2-Derivat von Bonna<sup>1)</sup>, von den Dimethylderivaten nur das 2.7-Isomere von R. Meyer<sup>2)</sup> bekannt; beide wurden nach der bequemen Bernthsen'schen Synthese aus den methylirten Diphenylaminen dargestellt.

Wir haben nach der gleichen Synthese aus den drei isomeren Toluylsäuren die drei möglichen, im Phenylkerne methylirten Monomethylderivate dargestellt und die Umlagerung der von ihnen sich ableitenden Ammoniumbasen in die Carbinolbasen studirt. Sodann haben wir noch aus den isomeren Xylylsäuren zwei im Phenylkerne dimethylirte Acridine gewonnen.

Eine beträchtliche Anzahl von Versuchen in neutraler benzolischer Lösung, die Acridanole in ihre normalen Salze resp. Pikrinsäureverbindungen überzuführen, ergaben negative Resultate. Es entstanden stets unter Wasserabspaltung die quartären Ammoniumpikrate.

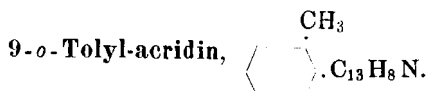
Im Anschluss hieran sind einige vom *N*-Aethylphenylacridin sich ableitende Verbindungen beschrieben, die eine Nachlese früher mit Th. Hock ausgeführter Arbeiten über die Ammoniumhydroxyd-Umlagerung bilden. Zur Bezeichnung der Stellungen haben wir das Schema:



benutzt.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 239, 60.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 32, 2362 [1899].



[11-Methyl-9-phenyl-acridin.]

5 g *o*-Toluylsäure, 7 g Diphenylamin und 15 g Chlorzink werden 10 Stunden auf 240—260° erwärmt und, wie von Bernthsen bei der Darstellung des Phenylacridins angegeben ist, auf die Base verarbeitet. Man erhält 4.9 g reines Product, d. h. 50 pCt. der theoretischen Ausbeute. Aus Toluol krystallisirt die reine Säure vom Schmp. 212°.

0.1065 g Sbst.: 0.03495 g CO<sub>2</sub>, 0.0547 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>13</sub>N. Ber. C 89.15, H 5.63.

Gef. » 89.50, » 5.74.

Das tertiäre Pikrat krystallisirt in braungelben Prismen aus Alkohol vom Schmp. 226°.

0.0826 g Sbst.: 8.6 ccm N (20°, 732 mm).

C<sub>26</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>7</sub>. Ber. N 11.27. Gef. N 11.47.

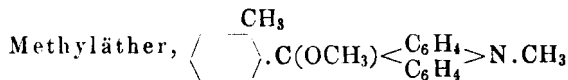
Das Jodmethylat des *o*-Tolylacridins erhielten wir neben dem Dimethylsulfat, das man durch Erwärmen der Ingredientien ( $\frac{1}{3}$  Stunde auf 160—170°) gewinnt. Das Jodmethylat fällt zuerst als flockiger, gelber Niederschlag aus, der sich bald in derbe, dunkelrothe Nadeln vom Schmp. 237° (unter Zersetzung) verwandelt.

Das Pikrat erhält man sowohl aus der Carbinolbase, als auch aus den quartären Salzen, mit dem Schmp. 161°.

*N*-Methyl-*o*-tolyl-acridanol

[10.11-Dimethyl-9-phenyl-acridanol]<sup>1)</sup>,

entsteht durch Fällen der Lösungen quartärer Salze in Wasser mit Alkali. Es ist bei weitem zersetzlicher als die weiter unten beschriebenen Isomeren und schmilzt bei 149°. Wir haben es sogleich durch Aufkochen mit Methylalkohol in den beständigeren



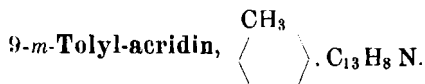
verwandelt. Farblose Prismen, bei 114° unter Rothfärbung schmelzend.

0.0946 g Sbst.: 0.2896 g CO<sub>2</sub>, 0.0528 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>NO. Ber. C 83.79, H 6.67.

Gef. » 83.40, » 6.24.

<sup>1)</sup> Acridanol = 9-Oxy-9.10-dihydro-acridin.



[12-Methyl-9-phenyl-acridin.]

Die *m*-Toluylsäure, die zur Bereitung dieses Isomeren notwendig war, haben wir aus *m*-Toluidin bereitet. Die Ausbeute war 60 pCt. der Theorie. Die Verseifung wurde durch Verkochen mit einer Schwefelsäure von 75 pCt. ausgeführt und beinahe die theoretische Ausbeute an Säure erhalten.

4.8 g Toluylsäure, 7 g Diphenylamin, 15 g Chlorzink werden 10 Stunden auf 240—260° erwärmt. Ausbeute 63 pCt. der Theorie.

*m*-Tolyl-acridin ist in heissem Alkohol leicht, in kaltem schwer löslich. Es bildet gelbe Krystalle vom Schmp. 165°. Den gleichen Schmelzpunkt zeigt das Sublimat.

0.0938 g Sbst.: 0.3079 g CO<sub>2</sub>, 0.0483 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>N. Ber. C 89.15, H 5.63.

Gef. » 89.52, » 5.77.

Das tertiäre Pikrat erhält man aus alkoholischen Lösungen mit dem Schmp. 253°. Es stellt feine, gelbe Nadeln, die in allen Lösungsmitteln, selbst in der Wärme, schwer löslich sind, vor.

0.1295 g Sbst.: 0.3003 g CO<sub>2</sub>, 0.0423 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>7</sub>. Ber. C 62.63, H 3.64.

Gef. » 63.24, » 3.65.

Quartäre Salze des *N*-Methyl-*m*-tolyl-acridiniums.

Die Addition von Dimethylsulfat an die Acridinbase erfolgt bei 140—160° vollständig. Aus der Lösung der Schmelze in Wasser wird das

Jodmethylat ausgefällt und zwar zuerst in Form eines voluminösen, amorphen, braunen Niederschlages, der sich bald in glänzenden Prismen von dunkelvioletter Farbe und dem Schmp. 232° verwandelt.

Das Pikrat erhält man sowohl aus den quartären Salzen, als auch aus der Carbinolbase in alkoholischer Lösung vom Schmp. 178°. Es ist in heissem Alkohol viel leichter löslich als das soeben beschriebene, tertiäre Pikrat und krystallisiert in langen, gelben Prismen.

0.1188 g Sbst.: 0.2766 g CO<sub>2</sub>, 0.0449 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>27</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O<sub>7</sub>. Ber. C 63.25, H 3.94.

Gef. » 63.50, » 4.23.

*N*-Methyl-*m*-tolyl-acridanol.

[10.11-Dimethyl-acridanol.]

Die Carbinolbase wird quantitativ aus den quartären Salzen durch Alkalien gefällt. Aus Ligroin in farblosen Prismen krystallisiert,

schmilzt sie bei 122°. An der Luft färbt sie sich allmählich grün schneller findet dies bei einer Temperatur von 60—100° statt.

0.1478 g Sbst.: 0.4521 g CO<sub>2</sub>, 0.0846 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>NO. Ber. C 83.67, H 6.37.

Gef. » 83.42, » 6.40.


Der Methyläther bildet, aus Ligroin krystallisirt, schöne Nadeln die bei 127—128° unter Rothfärbung schmelzen.

0.1451 g Sbst.: 0.4444 g CO<sub>2</sub>, 0.0868 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>NO. Ber. C 83.79, H 6.71.

Gef. » 83.53, » 6.69.

Der Aethyläther, C<sub>23</sub>H<sub>23</sub>NO, weisse Nadeln, schmilzt bei 160°

9-*p*-Tolyl-acridin, CH<sub>3</sub>.  · C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>N.

[13-Methyl-9-phenyl-acridin].

(Bearbeitet von Th. Hock.)

*p*-Toluylsäure wurde mit Diphenylamin und Chlorzink 12 Stunden auf 220—260° erhitzt. Die Ausbeute beträgt 40 pCt. der Theorie.

Das Tolylacridin löst sich leicht in heissem Alkohol und schwer in kaltem. Aus Benzol krystallisirt es mit Krystallkohlenwasserstoff. Aus Toluol erhält man ein reines Product vom Schmp. 189—190° in dicken, gelben Prismen.

0.1697 g Sbst.: 0.5571 g CO<sub>2</sub>, 0.0854 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>N. Ber. C 89.15, H 5.63.

Gef. » 89.42, » 5.60.

Das Pikrat, braune Prismen vom Schmp. 226°, ist in kochendem Alkohol ziemlich leicht löslich.

Jodmethylat. Die Base wird mit einem geringen Ueberschuss von Jodmethyl im Rohr auf 100—120° erwärmt. Der Auszug mit heissem Wasser lässt prächtige, rubinrothe Nadeln vom Schmp. 243° (u. Zersetz.) auskrystallisiren. In heissem Alkohol ist das Jodmethylat mit brauner Farbe löslich, in kaltem Wasser beinahe nicht.

0.1617 g Sbst.: 0.1050 g AgJ.

C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>NJ. Ber. J 30.85. Gef. J 30.48.

Das Salz wurde auch über das Dimethylsulfat dargestellt.

Das entsprechende quartäre Pikrat bildet gelbe Nadeln, die in kochendem Alkohol ziemlich löslich sind und bei 202° schmelzen. Es ist sowohl aus der Carbinolbase, als auch aus dem Jodmethylat dargestellt worden.

*N*-Methyl-*p*-tolyl-acridanol.

[13.9-Dimethyl-acridanol.]

Die Lösung des Jodmethylats in Wasser giebt mit Alkalien einen bald krystallinisch werdenden Niederschlag, der aus Benzol in grossen,

durchsichtigen Würfeln vom Schmp. 144° herauskommt. Höher erwärmt, färbt sich die geschmolzene Masse kirschroth.

0.1372 g Sbst.: 0.4064 g CO<sub>2</sub>, 0.0750 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>NO. Ber. C 83.67, H 6.37.

Gef. » 83.64, » 6.33.

Den Aethyläther erhält man durch Kochen der Carbinolbase mit absolutem Alkohol (1 Std.); hierbei fällt der Aether, der in Alkohol schwerer löslich ist, schon zum grössten Theile in der Hitze aus. Nach dem Erkalten hat man 95 pCt. der Theorie analysenreiner Nadelchen vom Schmp. 122° (unter Rothfärbung).

0.1585 g Sbst.: 0.4907 g CO<sub>2</sub>, 0.1003 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>23</sub>NO. Ber. C 83.91, H 7.00.

Gef. » 84.09, » 6.99.

Mit Jod und Natronlauge kann man leicht die Jodoformreaction erhalten.

### Derivate des 10-Aethyl-9-phenyl-acridins.

(Bearbeitet von Th. Hock.)

#### Jodäthylat des 9-Phenyl-acridins.

Dieses quartäre Salz entsteht in quantitativer Ausbeute, wenn die Componenten 2 Stdn. auf 120° erwärmt werden. Aus Wasser krystallisirt es in prachtvollen, dunkelgranatrothen Blättchen vom Schmp. ca. 223° unter Jodäthylentwicklung<sup>1)</sup>.

0.1944 g Sbst.: 0.4346 g CO<sub>2</sub>, 0.0742 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>NJ. Ber. C 61.25, H 4.40.

Gef. » 60.95, » 4.26.

Das Pikrat ist sowohl aus dem Jodmethylat, als aus der weiter unten beschriebenen Carbinolbase bereitet worden. Es bildet aus Alkohol lange, gelbe Nadeln vom Schmp. 181°.

0.1578 g Sbst.: 16.2 ccm N (17°, 720 mm).

C<sub>27</sub>H<sub>20</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>. Ber. N 10.93. Gef. N 10.70.

#### N-Aethyl-9-phenyl-acridanol.

Die Lösungen des Jodäthylats in Wasser werden durch Alkalien unter Bildung eines flockigen Niederschlages zersetzt. Aus Benzol erhält man krystallbenzolhaltige Aggregate, aus Toluol dagegen ein reines Product, das farblose Würfel vom Schmp. 136—137° darstellt. In Aceton, Aether und Chloroform ist die Carbinolbase löslich.

0.1861 g Sbst.: 0.5695 g CO<sub>2</sub>, 0.1049 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>NO. Ber. C 83.67, H 6.37.

Gef. » 83.45, » 6.24.

<sup>1)</sup> Eine quantitative Bestimmung des Jodäthyls ist ausgeführt worden. Vergl. diese Berichte 38, 1155 [1905].

Der Aethyläther wird durch Kochen der Carbinolbase mit Alkohol gewonnen und scheidet sich in ziemlich schwer löslichen, farblosen Nadeln vom Schmp. 148° (unter Rothfärbung) aus.

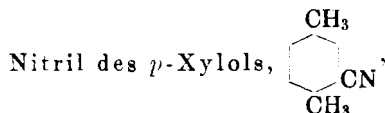
0.1624 g Sbst.: 0.4992 g CO<sub>2</sub>, 0.1025 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>23</sub>NO. Ber. C 83.91, H 7.00.

Gef. » 83.71, » 7.01.

Beim Aufkochen mit Essigsäureanhydrid bemerkt man einen deutlichen Geruch nach Aethylacetat.

### 9-Xylyl-acridine.



Vom *p*-Xylidin gelangt man zum Nitril, das sich, wenn auch nicht sehr leicht, mit Wasserdämpfen übertreiben lässt. Es sott zwischen 223° und 226° bei 730 mm Druck und stellte ein gelbes Oel, schwerer als Wasser<sup>1)</sup>, vor. Wir erhielten eine Ausbeute von 46 pCt. der Theorie.

0.0828 g Sbst.: 0.2507 g CO<sub>2</sub>, 0.0536 g H<sub>2</sub>O.

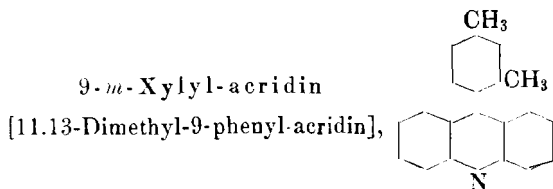
C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>N. Ber. C 82.38, H 6.92.

Gef. » 82.58, » 7.24.

Zur Verwandlung in *p*-Xylylsäure wurde das Nitril eine Stunde mit Schwefelsäure von 90 pCt. auf dem Wasserbade erwärmt. Eine Probe zeigte, dass sich alles Nitril in das Säureamid verwandelt hatte. Dieses, schöne, weisse Nadeln vom Schmp. 184°, haben wir nicht weiter untersucht, sondern die Lösung in der 90-proc. Schwefelsäure unter guter Kühlung mit der theoretischen Menge Natriumnitrit versetzt. Erwärmt man nun auf dem Wasserbade, so bemerkt man bei 70° eine starke Stickstoffentwicklung, nach deren Aufhören auf die vierfache Menge Eis gegossen wird. Die Säure fällt als flockige Masse aus und wird durch Umlösen in Soda und Ausfällen in weissen Krystallen vom Schmp. 132° erhalten. Die Ausbeute ist 73 pCt. der theoretischen, auf das Xylidin berechneten.

Es wurde auch die Beobachtung gemacht, dass man das *m*-Xylolnitril direct mit 80—90 proc. Schwefelsäure durch Erwärmen auf 200° theilweise in die *m*-Xylylsäure überführen kann, doch sind die Ausbeuten unbefriedigend; trotz mehrstündigen Erhitzens bleibt ein Theil des Nitrils unverseift.

<sup>1)</sup> Unter 10° abgekühlt, erstarrt das reine Nitril.



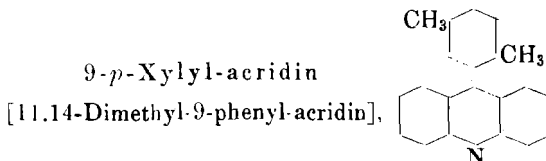
Wir erhitzen 2 g *m*-Xylylsäure, 3.3 g Diphenylamin und 5 g Chlorzink 40 Stdn. auf 200<sup>o</sup><sup>1)</sup>. Die Ausbeute beträgt 1.5 g, also 40 pCt. der Theorie. Aus Benzol krystallisirt die neue Base in gelben, verwitternden Prismen mit Krystallkohlenwasserstoff. Sie sublimirt in gelben Nadeln vom Schmp. 159<sup>o</sup>.

0.1581 g Sbst.: 0.5146 g CO<sub>2</sub>, 0.0866 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>17</sub>N. Ber. C 88.99, H 6.05.

Gef. » 88.77, » 6.13.

Das Pikrat der Base ist wenig löslich in kaltem Alkohol und krystallisirt aus heissem in gelben Nadeln mit grünlichem Schimmer vom Schmp. 254<sup>o</sup>.



3 g *p*-Xylylsäure (Isoxylylsäure), 3.5 g Diphenylamin und 7.5 g Chlorzink werden 10 Stdn. lang auf 230—250<sup>o</sup> erwärmt. Ausbeute 46 pCt. der Theorie. Aus Alkohol erhält man gelbe Krystalle, die, durch Sublimation gereinigt, bei 176<sup>o</sup> schmelzen.

0.1337 g Sbst.: 0.4359 g CO<sub>2</sub>, 0.0713 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>17</sub>N. Ber. C 88.99, H 6.05.

Gef. » 88.92, » 5.96.

Das Pikrat schmilzt bei 227<sup>o</sup>.

Genf, Universitätslaboratorium.

<sup>1)</sup> Die Ausbeute scheint trotz der langen Zeitdauer in Folge zu niedriger Temperatur nicht ihr Maximum erreicht zu haben.