

Mittheilungen.

141. Albert Ernest Dunstan und Robert O'. F. Oakley:
Notiz über einige Derivate des 9-Phenyl-acridins. I. Mittheilung.

(Eingegangen am 20. Februar 1906.)

Das 9-Phenyl-acridin wurde nach dem Verfahren von Bernthsen¹⁾ dargestellt, und zwar wurden 150 g Chlorzink, 50 g Benzoësäure und 75 g Diphenylamin 2 Tage hindurch im Oelbade auf 250° erbitzt. Dann wurde die dunkelgrüne, fluorescirende Schmelze auf eine eiserne Platte ausgegossen, nach dem Erkalten losgelöst und gepulvert. Schliesslich wurde sie in heissem Alkohol aufgenommen und die Lösung in starkes Ammoniak hineinflütrirt. Der, ohne weiter zu verdünnen, ausfallende braune, körnige Niederschlag wurde an der Pumpe abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet. Die trockne Masse wurde dann mit niedrigsiedendem Petroläther extrahirt, welcher das unverändert gebliebene Diphenylamin herauslöste und nahezu reines Phenyl-acridin zurückliess. Wurde dieses Rohproduct nunmehr mit kaltem Alkohol verrieben, so ergaben sich beim Umlösen aus Benzol grosse, tafelförmige Krystalle, die Krystallbenzol enthielten und bei 181° (corr.) schmolzen.

Phenyl-acridin-Chromat fällt als voluminöser, gelber Niederschlag aus, wenn man eine Kaliumchromatlösung zu einer Phenyl-acridinsulfatlösung hinzufügt. Mit Wasser ausgewaschen und dann getrocknet, gab das Salz folgende Analysenzahlen:

0.3158 g Sbst.: 0.0415 g Cr₂O₃.

(C₁₉H₁₃N)₂.H₂CrO₄. Ber. Cr 8.3. Gef. Cr 8.9.

Das

3.6-Dinitro-9-phenyl-acridin

wurde ebenfalls nach der von Bernthsen (l. c.) gegebenen Vorschrift dargestellt: 5 g Phenyl-acridin wurden in 30 ccm starker Schwefelsäure gelöst; dann wurde die Flüssigkeit abgekühlt und unter stetem mechanischem Durchrühren langsam mit 8 g trockenem, gepulvertem Kaliumnitrat versetzt. Die anfangs stark fluorescirende Flüssigkeit färbte sich olivgrün und dann bräunlichgelb. Nach beendeter Umsetzung wurde sie in viel Wasser eingegossen und der sich hierbei abscheidende flockige Niederschlag mit Hülfe der Pumpe gesammelt, ausgewaschen und getrocknet. Das Präparat löst sich in heisser Salzsäure und besitzt demnach, worauf auch schon Bernthsen aufmerksam machte, trotz der Einführung von 2 Nitrogruppen noch

¹⁾ Ann. d. Chem. 224, 13.

ählichen basischen Charakter wie das Phenyl-acridin selbst. Nach Analogie mit dem Dichlorphenyl-acridin dürften auch in dem Dinitroderivat die Substituenten die Stellung 3.6 einnehmen.

Reduction des 3.6-Dinitro-9-phenyl-acridins.

In seiner eingangs citirten Abhandlung weist Bernthsen auf die bemerkenswerthe Aehnlichkeit zwischen dem Reductionsproduct des Dinitrophenyl-acridins und dem Chrysanilin hin, das O. Fischer und Körner¹⁾ gemeinschaftlich als 2-Amino-9-*p*-aminophenyl-acridin erkannt haben.

Die Reduction des Dinitrophenyl-acridins wird am besten wie folgt ausgeführt: 10 g Dinitrophenyl-acridin werden in einem Gemisch von 50 ccm starker Salzsäure und 50 ccm absolutem Alkohol aufgenommen; die Lösung wird am Rückflusskühler auf ein Wasserbad gestellt, und dann eine Solution von 50 g Zinnchlorür in starker Salzsäure allmählich durch den Kühler eingegossen. Beim Erhitzen entwickelte sich eine schön rubinrothe Färbung. Nach 4 Stunden wurde abgekühlt und unter ständigem Schütteln in eine concentrirte Sodaauslösung einlaufen gelassen, die ebenfalls gekühlt wurde. Hierbei ging die Gesamtmenge des Zinns in Lösung, während eine schmutzige gelbe Masse zurückblieb. Diese wurde an der Pumpe abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und mit heissem Alkohol extrahirt. Die so gewonnene Base erschien etwas dunkler gefärbt als Chrysanilin. Sie wurde wie folgt weiter gereinigt: Das getrocknete Product wurde in siedendem Alkohol aufgenommen, Toluol hinzugefügt und dann abkühlen gelassen, worauf sich nunmehr die reine Base in warzenartigen Gebilden ausschied.

0.2100 g Sbst.: 26 ccm N (17°, 766 mm).

$C_{19}H_{15}N_3$. Ber. N 14.73. Gef. N 14.78.

Das Pikrat wurde erhalten durch Zufügen überschüssiger alkoholischer Pikrinsäurelösung zu einer alkoholischen Lösung der Base. Der mikrokrySTALLINISCHE Niederschlag wurde mit kaltem Alkohol ausgewaschen und im Vacuum getrocknet.

0.0906 g Sbst.: 0.1502 g CO_2 , 0.0266 g H_2O .

$C_{19}H_{15}N_3 \cdot (C_6H_3O_7N_3)_3$. Ber. C 45.57, H 3.22.

Gef. » 45.21, » 3.26.

Das Platindoppelsalz wurde in der üblichen Weise durch Zufügen von Platinchlorid zu einer alkoholischen Lösung des Chlorhydrats der Base hergestellt. Der braune, amorphe Niederschlag wurde mit Wasser und Alkohol ausgewaschen und im Vacuum getrocknet.

0.3665 g Sbst.: 0.0998 g Pt.

$C_{19}H_{15}N_3 \cdot H_2PtCl_6$. Ber. Pt 27.9. Gef. Pt 27.2.

¹⁾ Ann. d. Chem. 226, 175.

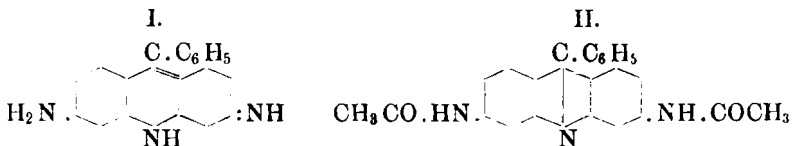
Das Dichromat fällt als ein charakteristischer gelber Niederschlag aus, wenn man Kaliumdichromat zu einer Lösung des Chlorhydrats der Base hinzugiebt.

0.1080 g Sbst.: 0.0210 g Cr_2O_3 .

$(\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Ber. Cr 13.13. Gef. Cr 13.31.

Ein Acetylderivat des 3.6-Diamino-9-phenyl-acridins liess sich durch Erhitzen der Base mit dem gleichen Gewicht geschmolzenem Natriumacetat und 5 Gewichtstheilen Acetanhydrid darstellen, wobei man das Gemisch 6 Stunden am Rückflusskühler in gelindem Sieden erhielt. Die ursprüngliche rubinrothe Färbung der Flüssigkeit ging hierbei allmählich in eine orangegelbe über.

Im Zusammenhang hiermit sei bemerkt, dass die tief gefärbten Lösungen des Diamins wahrscheinlich die *p* chinoidé Form I enthalten, während das weit schwächer gefärbte Acetylderivat vermuthlich die Formel II besitzt.



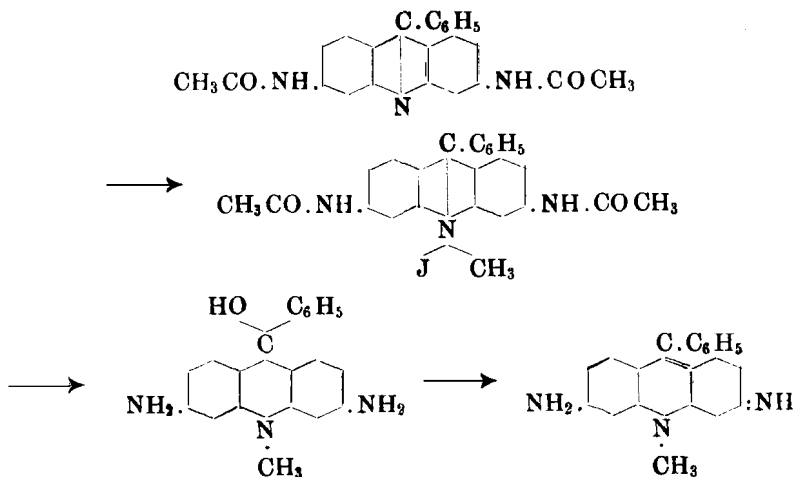
Wie wir später fanden, lassen sich Reduction und Acetylierung sehr gut zu einer Operation vereinigen. Zu diesem Zweck suspendirt man den Nitrokörper in einem Gemisch von Eisessig und Acetanhydrid und trägt die berechnete Menge Zinkstaub ein. Während des Eintragens wurde die Mischung auf dem Wasserbade erwärmt, wobei sich beobachten liess, dass die gelbe Farbe der Dinitroverbindung sich bald in die rothe Nuance der Diaminoderivate umwandelte; wurde dann schliesslich noch 3 Stunden am Rückflusskühler erhitzt, so ging die Färbung in Orange über.

In beiden Fällen konnte das Product der Acetylierung in gleicher Weise aufgearbeitet werden. Die Flüssigkeit wurde behufs Zerstörung des überschüssigen Essigsäureanhydrids in stark wasserhaltigen Alkohol eingegossen und dann in verdünntes Ammoniak hineinflütrirt. Der hierbei ausfallende Niederschlag wurde nach dem Auswaschen und Trocknen mit Alkohol extrahirt und der alkoholische Extract mit Toluol vermischt, wobei sich die nunmehr reine Acetylverbindung ausschied.

Da die Ausbeuten bei der Reduction und Acetylierung des 3.6-Dinitro-9-phenyl-acridins leider sehr gering sind, haben wir die Untersuchung bisher nur noch einen Schritt weiterführen können. Wird das

Acetylderivat mit der äquivalenten Menge Jodmethyl und einem Ueberschuss von Methylalkohol im Rohr 4 Stunden auf 120° erhitzt, so erhält man eine prächtig roth gefärbte Flüssigkeit, in welcher ganz zweifellos das Jodmethylat des 3.6-Diacetyldiamino-9-phenyl-acridins vorhanden ist. Letzteres besitzt allem Anschein nach ganz ähnliche Eigenschaften wie die correspondirende Verbindung aus Chrysanilin.

Wir beabsichtigen, die Untersuchung weiter fortzusetzen, in der Erwartung, noch weitere Methylderivate zu gewinnen, und auch eine ähnliche Anhydrobase darstellen zu können, wie sie Hewitt und Fox¹⁾ aus dem 2.7-Dimethyl-6-acetamino-acridin und dem 3.6-Diamino-2.7-dimethyl-9-phenyl-acridin gewonnen haben. In unserem Fall wären demnach die folgenden Körper zu erwarten:



East Ham, Technical College.

¹⁾ Journ. chem. Soc. 85, 529 [1904]; 87, 1058 [1905].