

blau ein Argument zu Gunsten der Kehrman'schen orthochinoiden Aztinioniumformel und gegen die Ammoniumformel für diesen Farbstoff erblickt werden.

Eine genauere physiologische Prüfung des Methylgrüns ist im Gange.

386. C. Baezner und J. Gueorguieff: Ueberführung von *o*-Nitro- und *o, p*-Dinitro-Benzylchlorid in Acridinderivate.

(Eingegangen am 5. Juli 1906.)

Das *o, p*-Dinitrobenzylchlorid lässt sich, wie schon in diesen Berichten¹⁾ gezeigt wurde, ausserordentlich leicht in Acridinderivate überführen. Wir möchten hier unsere weiteren Untersuchungen mittheilen.

Was das 3'-Amino-1.2-naphtacridin anbetrifft, so können wir noch Folgendes hinzufügen:

Verfährt man in der Weise, dass man nach Zusatz des Chlorids den überschüssigen Alkohol verdampft und die granatrothen Krystalle »kalt« abfiltrirt, nachdem man noch ein doppeltes Volumen von verdünnter Salzsäure hinzugefügt hat, so werden die Ausbeuten beträchtlich erhöht und betragen 80—85 pCt. der theoretischen Menge.

Es seien hier noch kurz einige Derivate der betreffenden Base beschrieben:

Acetylderivat. Nach bekannter Weise darstellbar. Es bildet nach dem Umkrystallisiren aus Nitrobenzol und wenig Toluol kleine, gelbe Nadelchen, die, mit Aether gut gewaschen, bei 267° schmelzen. Die orangegelbe, alkoholische Lösung fluorescirt stark violettblau. In Benzol, Toluol, Xylol, Aether, Wasser unlöslich, dagegen leicht in Alkohol, Essigsäure und verdünnten Mineralsäuren.

0.1419 g Sbst.: 0.4178 g CO₂, 0.0639 g H₂O. — 0.1179 g Sbst.: 11 ccm N (17°, 720 mm).

C₁₃H₁₄N₂O. Ber. C 79.66, H 4.93, N 9.81.

Gef. » 80.30, » 5.03, » 10.24.

Während das Chlorhydrat des 3'-Amino-1.2-naphtacridins schöne, »rothe« Nadelchen bildet, die in Wasser, verdünnten Säuren und Alkohol mit orangerother Farbe und grüner Fluorescenz löslich sind, ist das Chlorhydrat der entsprechenden Acetylverbindung ein »gelbes« Salz, welches in Wasser, Alkohol und verdünnten Säuren mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz löslich ist.

¹⁾ Diese Berichte 37, 3082 [1904].

Platindoppelsalz: braunrothes, schwer lösliches Salz. Die heissen, alkoholischen Lösungen zeigen eine orangerothe Farbe und eine grüne Fluorescenz.

0.0872 g Sbst.: 0.0188 g Pt.

$[\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{N}_2 \cdot \text{HCl}]_2 \cdot \text{PtCl}_4$. Ber. Pt 21.69. Gef. Pt 21.56.

Zinkdoppelsalz: rothe, feine Nadelchen; in Alkohol und Wasser leicht lösliches Salz. Die orangegelben, verdünnten Lösungen zeigen eine stark grüne Fluorescenz.

0.1659 g Sbst.: 0.1372 g AgCl.

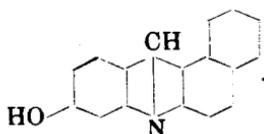
$[\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{N}_2 \cdot \text{HCl}]_2 \cdot \text{ZnCl}_2$. Ber. Cl 20.32. Gef. Cl 20.44.

Chromat: braunrothes, unlösliches Salz.

0.0484 g Sbst.: 0.0101 g Cr_2O_3 .

$\text{C}_{17} \cdot \text{H}_{12} \text{N}_2 \cdot \text{CrO}_4 \text{H}_2$. Ber. Cr 14.38. Gef. Cr 14.16.

3'-Oxy-1.2-naphtacridin,



Die Umsetzung der in 3'-Stellung sich befindenden Aminogruppe gegen eine Hydroxylgruppe geschieht mit grosser Leichtigkeit und mit fast quantitativer Ausbeute. Erhitzt man das 3'-Amino-1.2-naphtacridin mit der 10-fachen Menge 10-procentiger, verdünnter Schwefelsäure in zugeschmolzenen Röhren bei 200—210°, so erhält man nach 7—8 Stunden ein in Natronlauge vollständig lösliches Product. Verdünnte Essigsäure giebt in der braunen, alkalischen Lösung einen voluminösen Niederschlag der entsprechenden Oxyverbindung, die man gut mit heissem Wasser wäscht. Das rohe 3'-Oxy-1.2-naphtacridin kann aus Nitrobenzol umkrystallisirt werden oder man kann sein leicht zugängliches Natriumsalz zuerst reinigen.

0.1657 g Sbst.: 0.5080 g CO_2 , 0.0686 g H_2O . — 0.1218 g Sbst.: 6.4 ccm N (16°, 721 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{ON}$. Ber. C 83.23, H 4.52, N 5.72.

Gef. » 83.59, » 4.63, » 5.80.

Das 3'-Oxy-1.2-naphtacridin bildet kleine, gelbliche Nadelchen, die unscharf gegen 300—301° schmelzen. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz.

Es kommt oft vor, je nach der Verdünnung, dass das Natriumsalz in der Hitze dissociirt wird, sodass die braungelben, alkalischen Lösungen sich durch einen beträchtlichen gelben Niederschlag trüben, welcher sich in der Kälte wieder löst. Verdünnte Kalilauge, mit diesem Natriumsalz heiss gesättigt, scheidet beim Erkalten eine reichliche Menge wohl ausgebildeter, gelber Nadelchen ab. Das 3'-Oxy-1.2-naphtacridin ist in Aether, Benzol, Toluol, Xylol und Ligroin

unlöslich; schwer löslich in Alkohol mit orangegelber Farbe und grüner Fluorescenz, dagegen sehr leicht löslich in Nitrobenzol und Anilin.

Chlorhydrat. Löst man die Base in Eisessig und fügt zu der braunrothen Lösung ein wenig Wasser und Salzsäure bei Siedehitze hinzu, so scheiden sich beim Erkalten rothe Krystalle aus, die aus salzsäurehaltigem Alkohol umkrystallisirt werden können.

0.2314 g Sbst.: 0.1180 g AgCl.

$C_{17}H_{12}NClO$. Ber. Cl 12.59. Gef. Cl 12.61.

Es löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Eisessig mit orangerother Farbe und grüner Fluorescenz. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit rother Farbe und stark grüner Fluorescenz; beim Verdünnen mit Wasser fällt das Sulfat grösstentheils aus, sodass die Lösung nur noch wenig gelb gefärbt bleibt. Heisse concentrirte Salzsäure löst das Chlorhydrat mit rother Farbe; das Salz ist dagegen in verdünnter Salzsäure wenig löslich.

Natriumsalz: 0.1312 g Substanz wurden im Platintiegel calcinirt, nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure befeuchtet und wieder schwach gegläht. Wir erhielten so 0.0352 g Natriumsulfat.

$C_{17}H_{10}NONa$. Ber. Na 8.63. Gef. Na 8.70.

3'-Acetyloxy-1.2-naphtacridin: Das Natriumsalz des 3'-Oxy-1.2-naphtacridins, mit Essigsäureanhydrid kurze Zeit erhitzt, giebt ohne Schwierigkeit ein Acetylderivat, welches aus Methylalkohol gut umkrystallisirt werden kann. Die concentrirten, orangegelben, methylalkoholischen Lösungen scheiden fast weisse Nadelchen aus, welche bei 160° schmelzen. Die verdünnten alkoholischen Lösungen zeigen eine violette Fluorescenz. Das 3' Acetyloxy-1.2-naphtacridin ist in Benzol, Toluol und Xylol, sowie in Essigsäure löslich; es bildet gelb gefärbte Salze und wird durch kurzes Sieden in alkalischer Lösung leicht verseift.

0.1374 g Sbst.: 0.4018 g CO_2 , 0.0562 g H_2O .

$C_{19}H_{13}NO_2$. Ber. C 79.40, H 4.56.

Gef. » 79.68, » 4.57.

Benzoylderivat: 0.5 g 3'-Acetyloxy-1.2-naphtacridin werden in 2 ccm 10-procentiger Natronlauge gelöst; dazu werden noch 20 ccm Wasser hinzugefügt und dann zweckmässig 0.6 g Benzoylchlorid unter heftigem Umschütteln gegossen. Das Benzoylderivat scheidet sich bald als zähe Masse aus, welche nach mehrmaliger Behandlung mit Wasser fest wird und aus Alkohol umkrystallisirt werden kann. Es bildet kleine gelbe Nadelchen, die bei $186.5-187^{\circ}$ schmelzen.

0.1141 g Sbst.: 0.3430 g CO_2 , 0.0450 g H_2O . — 0.1332 g Sbst.: 5 ccm N (16° , 437 mm).

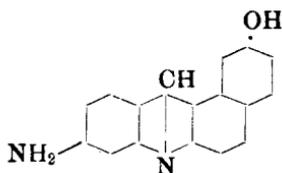
$C_{24}H_{13}NO_2$. Ber. C 82.49, H 4.33, N 4.02.

Gef. » 82.00, » 4.41, » 4.24.

Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. Die alkoholischen Lösungen zeigen eine violette Fluorescenz, die durch Verdünnung viel leuchtender wird. In Aether mit schwacher, violetter Fluorescenz wenig löslich; löslich in Nitrobenzol und Eisessig, Chloroform löst es mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz.

Das Benzoylderivat bildet gelbe Salze, die in Alkohol mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz leicht löslich sind und aus diesem Lösungsmittel leicht umkrystallisirt werden können. Es wird durch verdünnte Natronlauge leicht verseift; durch kurzes Sieden wird alles gelöst; Essigsäure fällt aus der alkalischen Lösung eine Base nieder, die alle Eigenschaften des 3'-Oxy-1.2-naphtacridins zeigt.

3'-Amino-7-oxy-1.2-naphtacridin,



22 g 2.7-Dioxynaphtalin und 215 g Stannochlorid werden in 215 ccm concentrirter Salzsäure gelöst. Zu der warmen Lösung werden 30 g *o*, *p*-Dinitrobenzylchlorid nach und nach hinzugefügt, indem man eine zu starke Reaction vermeidet. Wenn alles eingetragen ist, wird die intensiv roth gewordene Lösung kurze Zeit am Rückflusskühler erhitzt, bis sich an den Wänden des Kolbens kleine granatrothe Krystalle abscheiden, deren Menge ein fortwährendes Sieden bald verhindert, was nach höchstens 20—25 Minuten geschieht. Nach dem Erkalten wird der Kolbeninhalt mit dem doppelten Volumen 10-procentiger Salzsäure geschüttelt und durch ein Leinwandfilter an der Saugpumpe abfiltrirt, wobei ein reichlicher Niederschlag eines tief rothen Zinndoppelsalzes zurückbleibt, welches gut abgepresst und mit verdünnter Salzsäure gewaschen wird.

Das vollständig getrocknete Salz wird dann mit Wasser bei Siedehitze zersetzt, indem man für je 15 g 500 ccm Wasser anwendet. Die vom abgeschiedenen Zinnhydroxyd abfiltrirten, tief roth gefärbten Lösungen werden mit Natronlauge behandelt, wobei sich ein voluminöser, gelbbrauner Niederschlag abscheidet, welcher sich aber grösstentheils in einem Ueberschuss des Fällungsmittels wieder löst. Es bleiben hier 9 g eines in Alkalien unlöslichen, braunrothen Productes zurück, über das wir später sprechen werden.

Aus der alkalischen Lösung wird nach vorherigem Erwärmen und Filtriren des nun krystallinischen, in Alkalien unlöslichen Productes das 3'-Amino-7-oxy-1.2-naphtacridin mit Essigsäure gefällt, indem man so wenig wie möglich Säure anwendet, da die Base in verdünnter Essigsäure löslich ist. Durch kurzes Erwärmen nimmt der Nieder-

schlag krystallinische Structur an; er kann nun rasch abfiltrirt und mit warmem Wasser gewaschen werden. Die Mutterlaugen müssen hier ganz farblos sein, und dieses ist nur der Fall, wenn man eine neutrale Lösung hat und den eventuell kleinen Ueberschuss der angewandten Essigsäure mit Ammonium- oder Natrium-Carbonat neutralisirt hat.

Wir erhielten so 21 g 3'-Amino-7-oxy-1.2-naphtacridin und 9 g eines in Alkalien unlöslichen Productes. Die Ausbeute an Amino-oxy-acridin wäre dann nur 58.58 pCt. der theoretischen Menge, so dass man darauf schliessen darf, dass 41.22 pCt. des angewandten Dinitrobenzylchlorids in anderem Sinne reagirt haben. Ist das in Alkalien unlösliche Nebenproduct, wie wir es vermuthen, — wir hoffen, später darauf zurückzukommen — ein Diacridin, durch Condensation von 1 Mol. Dioxynaphtalin mit 2 Mol. Dinitrobenzylchlorid entstanden, so kann man rechnen, dass sich 9.44 g dieses Nebenproductes hätten bilden sollen; und da wir 9 g bekommen haben, so wäre unser Dinitrobenzylchlorid quantitativ in Reaction getreten. Dass das Dinitrobenzylchlorid sehr leicht mit Naphtolen in Reaction tritt, geht schon daraus hervor, dass alle diese Condensationen sich thatsächlich in sehr kurzer Zeit ausführen lassen.

Das 3'-Amino 7-Oxy-1.2-Naphtacridin kann aus Nitrobenzol umkrystallisirt werden und bildet kleine orangegelbe Nadelchen, die bei 180° schmelzen.

0.1221 g Sbst.: 0.3498 g CO₂, 0.0525 g H₂O. — 0.1156 g Sbst.: 11.2 ccm N (14°, 737 mm).

C₁₇H₁₃N₂O. Ber. C 78.41, H 4.64, N 10.79.

Gef. » 78.20, » 4.81, » 11.04.

Es löst sich schwierig in Benzol und Toluol mit gelber Farbe und blaugrüner Fluorescenz, wenig in warmem Wasser, in Alkohol mit orangerother Farbe und grüner Fluorescenz — leicht in Anilin und Nitrobenzol.

Die Lösungen in concentrirter Mineralsäure sind roth; Wasser fällt daraus die entsprechenden, schön roth gefärbten Salze aus.

Das Chlorhydrat entsteht in einer alkoholischen Lösung, sobald man einige Tropfen concentrirter Salzsäure hinzufügt; es bildet ein schönes, intensiv roth gefärbtes Salz, in Wasser, Alkohol und Eisessig mit orangerother Farbe und gelbgrüner Fluorescenz löslich. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit orangerother Farbe, in concentrirter Salzsäure und concentrirter Salpetersäure mit schön rother Farbe und färbt tannirte Baumwolle in orangebraunen Tönen

0.2401 g Sbst.: 0.1159 g AgCl.

C₁₇H₁₃N₂O Cl. Ber. Cl 11.95. Gef. Cl 11.94.

3'-Acetamino-7-oxy-1.2 naphtacridin. 2 g der entsprechenden Aminobase werden 2 Stunden am Rückflusskühler mit Essigsäureanhydrid

und wenig Natriumacetat erhitzt. Der Ueberschuss an Essigsäureanhydrid wurde dann mit kochendem Wasser zersetzt und die Lösung mit Ammoniak neutralisirt. Das abgeschiedene Acetylderivat wurde an der Saugpumpe filtrirt, mit Wasser gut gewaschen und getrocknet. Wir erhielten auf diese Weise 2.2 g an Rohproduct, welches aus Nitrobenzol umkrystallisirt werden musste. Es bildet kleine gelbe Nadelchen, die bei 283—285° schmelzen.

0.1306 g Sbst.: 0.3618 g CO₂, 0.0566 g H₂O. — 0.1075 g Sbst.: 9.4 ccm N (18°, 736 mm).

C₁₉H₁₄O₂N. Ber. C 75.45, H 4.66, N 9.29.

Gef. » 75.55, » 4.84, » 9.71.

Will man bei der Verbrennung richtige Zahlen bekommen, so ist es nothwendig, nicht nur die aus Nitrobenzol erhaltenen Nadelchen mit Aether gut zu waschen, sondern, da sie immer noch Spuren von Nitrobenzol zurückhalten, sie in einem Mörser vollständig zu pulverisiren und dann noch 4—5 Minuten mit Aether zu erhitzen.

Das 3'-Acetamino-7-oxy-1.2-naphtacridin ist in Aether, Ligroïn, Benzol, Toluol; Xylol unlöslich; es löst sich leicht in Alkohol mit orangerother Farbe und grüner Fluorescenz, muss aber doch aus Nitrobenzol umkrystallisirt werden. Es löst sich in Alkalien und wird durch Mineralsäuren leicht verseift, was man daran sieht, dass die ursprünglichen gelben Lösungen durch kurzes Sieden roth werden.

Das Dibenzoylderivat kann man leicht darstellen, indem man die stark alkalische Lösung der Amino-Oxy-Base mit etwas mehr als der entsprechenden Menge an Benzoylchlorid heftig schüttelt. Der entstehende Niederschlag wird zweckmässig mit warmem Wasser und Ammoniak behandelt. Die Ausbeuten sind nahezu quantitativ. Dass beide, Amino- und Oxy-Gruppe, in Reaction getreten sind, geht daraus hervor, dass das entstandene Product in Alkalien nicht mehr löslich ist, wohl aber nach längerem Sieden, und dass die ursprünglichen, gelben Lösungen in Mineralsäuren durch Erhitzen roth werden, was auf die leicht verseifbare Acetylaminogruppe zurückzuführen ist. Das aus Nitrobenzol umkrystallisirte Rohproduct gab uns bei der Analyse folgende Zahlen:

0.1356 g Sbst.: 7.6 ccm N (17°, 723 mm).

C₃₁H₂₀N₂O₃. Ber. N 6.00. Gef. N 6.18.

Das Dibenzoylderivat bildet kleine broncegelbe Nadeln, die bei 212—215° schmelzen. Es löst sich schwierig in Aethyl- und Metbyl-Alkohol mit orangerother Farbe und grüner Fluorescenz, ebenfalls schwierig in Benzol, Toluol und Xylol mit gelber Farbe und blauvioletter Fluorescenz. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit dunkelbrauner Farbe und grüner Fluorescenz; verdünnt man die Lösung mit Wasser, so wird die Farbe roth, indem sich ein rother Niederschlag abscheidet. Die Lösungen in concentrirter Salz- und Salpetersäure sind schwach gelb gefärbt und scheiden durch Verdünnung mit Wasser gelbe Salze aus; durch Erhitzen nehmen sie eine rothe Farbe an, und dementsprechend scheiden sie rothe Salze durch Verdünnung aus.

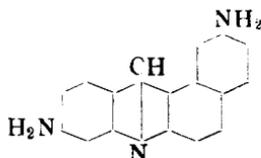
3'.7-Dioxy-1.2-naphtacridin. Wird das 3'-Amino-7-Oxy-1.2-Naphtacridin in zugeschmolzenen Röhren mit 10-proc. Schwefelsäure bei einer Temperatur von 190—205° während 6 Stunden erhitzt, so wird auch hier die in 3'-Stellung sich befindende Aminogruppe durch eine Hydroxylgruppe leicht ersetzt. Löst man den Röhreninhalt bzw. die braunen Schüppchen in Natronlauge, so kann das entsprechende 3'.7-Dioxyderivat mit Essigsäure zunächst gefällt werden. Dieses Acridinderivat ist in fast allen Lösungsmitteln, ausser Alkalien, unlöslich. Dass die Reaction wirklich nach oben erwähntem Sinne vorgegangen ist, geht aus der Analyse eines Dibenzoylderivates hervor, welches aus Alkohol umkrystallisirt werden konnte. Dieses bei 198—201° schmelzende Product gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0.1202 g Sbst.: 0.3479 g CO₂, 0.0463 g H₂O.

C₃₁H₁₉NO₄. Ber. C 79.29, H 4.08.

Gef. » 78.92, » 4.30.

3'.7-Diamino-1.2-naphtacridin,

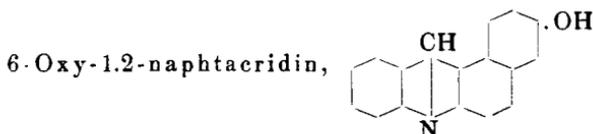


Diese Base erhielten wir mit einer Ausbeute von 64—65 pCt. der theoretischen, nebst dem in Alkalien löslichen 3'-Amino-7-oxy-Derivat, durch Reduction von 5.5 g *o*,*p*-Dinitrobenzylchlorid bei Gegenwart von 5 g 7-Acetylamino-2-Naphtol; hier wurde das Acetylaminderivat angewandt, da wir unser Amino-oxy-naphtalin durch Acetyliren gereinigt hatten. Nach 20 Minuten langem Sieden wurde das Gemenge erkaltet gelassen und noch verdünnte Salzsäure hinzugegeben; so wurden 13.5 g eines Zinndoppelsalzes gewonnen. Das mit warmem Wasser zersetzte Salz gab 5 g 3'.7-Diamino-1.2-Naphtacridin und 0.7 g eines Nebenproductes. Die freie Base konnte durch Umkrystallisiren aus einer Mischung von Nitrobenzol und Toluol gereinigt werden. Es bildet hellbraune Nadelchen, welche bei 180° schmelzen.

0.1156 g Sbst.: 16.8 cem N (16°, 732 mm).

C₁₇H₁₃N₃. Ber. N 16.25. Gef. N 16.31.

Das 3'.7-Diamino-1.2-naphtacridin löst sich schwierig in Alkohol mit braunrother Farbe und grüner Fluorescenz. Es löst sich sehr leicht in Eisessig mit weinrother Farbe. Es bildet intensiv roth gefärbte Salze, welche tannirte Baumwolle mit braunrothen Tönen färben.



(Gemeinsam mit Hrn. A. Gardiol bearbeitet.)

Werden 9.4 g *o*-Nitrobenzylchlorid bei Gegenwart von 8.8 g 2.6-Dioxynaphtalin mittels Stannochlorid nach der schon beschriebenen Weise reducirt, so vollzieht sich auch hier die Acridinbildung. Das Verfahren ändert sich im wesentlichen nicht, nur muss man hier etwas mehr Alkohol anwenden und zunächst destilliren, wegen der schweren Löslichkeit des angewandten Dioxynaphtalins. Aus dem rohen Zinn-doppelsalz erhielten wir 7.2 g der Acridinbase. Das aus Nitrobenzol mehrmals umkrystallisirte, bei 212° schmelzende Product gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0.1563 g Sbst.: 0.4761 g CO₂, 0.0656 g H₂O.

C₁₇H₁₁NO. Ber. C 83.23, H 4.52.

G.f. » 82.58, » 4.78.

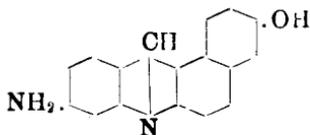
Das 6-Oxy-1.2-naphtacridin ist in Aether, Benzol, Toluol und Xylol unlöslich, in Alkohol wenig löslich, leicht dagegen im warmen Nitrobenzol und in Eisessig. Verdünnte Natronlauge löst es leicht mit orangegelber Farbe.

Das Chlorhydrat erhält man durch Behandeln der essigsäuren Lösungen der Base mit verdünnter Salzsäure; es löst sich schwierig in Wasser und Alkohol, leicht in Eisessig.

0.2319 g Sbst.: 0.1153 g AgCl.

C₁₇H₁₂NOCl. Ber. Cl 12.59. Gef. Cl 12.29.

3'-Amino-6-oxy-1.2-naphtacridin,



Die alkoholische Lösung von 21.6 g *o,p*-Dinitrobenzylchlorid und 16 g 2.6-Dioxynaphtalin wurde in eine warme Lösung von 140 g Stannochlorid und 110 ccm concentrirter Salzsäure gegossen. Nach Verjagen des Alkohols wurde das abgeschiedene, etwas klebrige Zinn-doppelsalz mit verdünnter Salzsäure gekocht, abgesaugt und auf einem Thonteller getrocknet. Ausbeute 30 g. Aus diesem Salz erhielten wir nach bekannter Weise 18 g der Acridinbase. Das 3'-Amino-6-oxy-1.2-naphtacridin bildet aus Nitrobenzol mikrokrySTALLINISCHE, gelb-

braune Nadelchen, welche bei 218—220° schmelzen und die Eigenschaften des 3'-Amino-7-oxy-Derivats zeigen.

0.1695 g Subst.: 0.4816 g CO₂, 0.0758 g H₂O.

C₁₇H₁₂N₂O. Ber. C 78.46, H 5.06.

Gef. » 78.42, » 5.25.

Das aus heissem Benzol umkrystallisirbare Acetylderivat schmilzt bei 263°.

Das Chlorhydrat schmilzt bei 168°, löst sich leicht in Wasser und Alkohol mit schön rother Farbe, schwieriger in Eisessig

0.1896 g Subst.: 0.0902 g AgCl.

C₁₇H₁₃N₂OCl. Ber. Cl 11.95. Gef. Cl 11.76.

3'-Amino-3-methoxy-1.2-naphtacridin.

Das 2.3-Dioxynaphtalin verhält sich gegen *o*-Nitro- und *o,p*-Dinitro-Benzylchlorid nicht wie die isomeren 2.6- und 2.7-Derivate. Hier entsteht sofort ein in Alkalien unlösliches disubstituirtes Product. Wird aber eine Methylgruppe in eine der beiden Hydroxylgruppen eingeführt, so verläuft die Reaction nach der beschriebenen Weise glatt. 10 g 2.3-Dioxynaphtalin wurden zuerst in 2.5 g reiner Natronlauge und 125 ccm Wasser gelöst und mit 7.8 g Dimethylsulfat behandelt. Nach dem Erkalten wurde die rosa gefärbte Lösung, sammt den schönen weisslichen ausgeschiedenen Krystallen mit Aether extrahirt, letzterer verdampft; es blieb ein röthliches Oel zurück, welches grösstentheils bei 285° siedet und in der Vorlage nach dem Destilliren hell wird. Wir erhielten nach Umkrystallisiren aus Ligroin 6.7 g rein weisse Nadelchen, welche bei 65° schmolzen.

Die Condensation des Monomethyläthers mit *o,p*-Dinitrobenzylchlorid in Zinnchlorür-Lösung wurde wie gewöhnlich ausgeführt. Die rohe Base wurde zweckmässig vorher acetylirt und das Acetylderivat aus Methylalkohol gereinigt. Das 3'-Acetylamino-3-methoxy-1.2-naphtacridin schmilzt bei 187° und giebt bei der Analyse folgende Zahlen:

0.1386 g Subst.: 0.3893 g CO₂, 0.0607 g H₂O.

C₂₀H₁₆O₂N₂. Ber. C 75.90, H 5.09

Gef. » 76.60, » 4.89.

Das 3'-Acetylamino-3-methoxy-1.2 naphtacridin kann durch concentrirte Salzsäure leicht verseift werden. Wir liessen die anfangs schon tief roth gefärbte, salzsaure Lösung einige Tage bei niedriger Temperatur stehen und schieden dann mit Ammoniak ein gelbes Product ab, welches aus Toluol gereinigt werden kann. Das bei 137° schmelzende Verseifungsproduct löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit

orangebrauner Farbe und stark grüner Fluorescenz. Es löst sich in Benzol mit orange-, in Toluol mit hell-grüner Farbe; es ist in Aether wenig löslich mit grüner Fluorescenz und in warmem Alkohol löslich mit ähnlicher Fluorescenz. Das Chlorhydrat schmilzt bei 212°.

Genf, Universitätslaboratorium.

387. A. Eibner und M. Löbering: Zur Frage der Existenz des »Isopyrophtalons«. II.

[Mittheilung aus d. organ.-chem. Laborat. d. Kgl. Techn. Hochsch. München.]

(Eingegangen am 30. Juni 1906)

Im Jahre 1903 berichtete der Eine von uns¹⁾ kurz über eine Arbeit von H. von Huber²⁾, in welcher das aus Phtalylchlorid und α -Picolin erhaltene, »Isopyrophtalon« genannte Reactionsproduct als Phtalidderivat aufgefasst ist. Eine weitere vorläufige, in Gemeinschaft mit K. Hofmann veröffentlichte Arbeit³⁾ machte es wahrscheinlich, dass diese Annahme irrtümlich und dass das »Isopyrophtalon« von H. von Huber identisch mit dem bekannten Pyrophtalon von Jacobsen und Reimer ist. Wir sind jetzt in der Lage, zu zeigen, dass dieses »Isopyrophtalon« thatsächlich ein Indandion ist. Als Phtalidderivat gedacht, müsste diese Verbindung das labile der beiden isomeren Pyrophtalone sein, also u. a. den niedrigeren Schmelzpunkt haben und mit Ammoniak und Anilin nach Analogie des Isochinophtalons oder asymmetrischen Chinophtalons von A. Eibner zerlegt werden können. Thatsächlich fand jedoch H. von Huber für diese Verbindung einen höheren Schmelzpunkt (280°), als für das von ihm aus Phtalsäureanhydrid und α -Picolin erhaltene Pyrophtalon, das bei 261° schmelzen soll⁴⁾.

Ferner erhielt er ein rothes Ammoniakderivat des »Isopyrophtalons« (α -Pyrophtalin), das dem von A. Eibner und O. Lange aus asymmetrischem Chinophtalon und alkoholischem Ammoniak erhaltenen α -Chinophtalin (*symm.* Chinophtalin) völlig analog ist. Es beweisen ferner die Angaben, dass das »Isopyrophtalon« ein Oxim und ein Phenylhydrazon liefere, nicht wie H. von Huber glaubt, seine asymmetrische Constitution, sondern seine symmetrische als Diketon. Genannter Autor will ferner ein »Tribromid« seines Isopyrophtalons erhalten haben. Die Ueberprüfung ergab, dass es ein Tetrabromid

¹⁾ Diese Berichte 36, 1860 [1903]. ²⁾ Diese Berichte 36, 1653 [1903].

³⁾ Diese Berichte 37, 3023 [1904].

⁴⁾ Wie wir fanden, schmilzt das Pyrophtalon (symmetrisch) bei 287°.