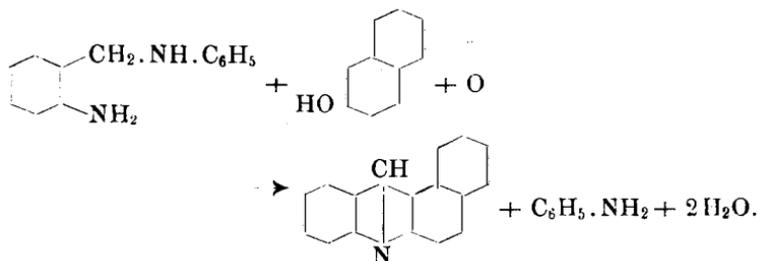


423. C. Baezner und A. Gardiol: Synthese in der Acridireihe.

(Eingegangen am 16. Juli 1906.)

In früheren Mittheilungen¹⁾ wurde gezeigt, wie man leicht aus *o*-Nitrobenzylchloriden zu Acridinderivaten gelangen kann, indem man diese Chloride bei Gegenwart eines Naphtols, eines primären oder secundären Amins reducirt. Als Reduktionsmittel wurde ausschliesslich Zinnchlorür gebraucht, ja es scheint, dass man nur dieses Reduktionsmittel bei solchen Condensationen mit Vortheil anwenden kann. Wir fanden gelegentlich, dass das leicht zugängliche Condensationsproduct von Anilin mit *o*-Nitrobenzylchlorid, welches an und für sich auf verschiedene Weise reducirt werden kann, ein Reduktionsproduct lieferte, das zur Acridinbildung dienen konnte. Das *o*-Aminophenylaminomethylbenzol condensirt sich mit Naphtolen und Aminen, ohne dass man einer hohen Temperatur bedarf. Mit β -Naphtol verläuft die Condensation in folgendem Sinne:



Diese neue Art von Condensationen erinnert an frühere von Ullmann und Baezner²⁾ ausgeführte Schmelzen, bei welchen aus *o*-Aminobenzylalkohol und β -Naphtol das 1,2-Naphtacridin erhalten wurde. Dort entweicht 1 Molekül Wasser, hier ein Molekül Anilin, und zwar geht diese Reaction in salzsaurer Lösung sehr leicht von Statten. Wir erhielten das nöthige *o*-Aminobenzyl-anilin nach einem, von dem von Söderbaum und Widmann³⁾ wenig abweichenden Verfahren.

50 g *o*-Nitrobenzylchlorid und 50 g Anilin wurden 10 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt; diese kurze Zeit muss genügen, da der Kolbeninhalt rasch in der Wärme zu einem dicken Krystallbrei erstarrt. Wir fügten dann langsam unter fortwährendem Schütteln 500 ccm verdünnte Salzsäure hinzu und erzielten auf diese Weise ein rosa-weisses Salz, welches, nach sorgfältigem Waschen mit verdünnter Salzsäure, in einem Mörser mit Ammoniak behandelt wurde; die in

¹⁾ Diese Berichte 37, 3082 [1904]; 39, 2438 [1906].

²⁾ Diese Berichte 35, 2670 [1902]. ³⁾ Diese Berichte 23, 2193 [1890].

Freiheit gesetzte, anfangs weiche, goldbraune Base wird nach wenigen Augenblicken fest. Das *o*-Nitrobenzylanilin wurde in 300 ccm Alkohol gelöst und die lauwarme Lösung auf actives Aluminiumamalgam gegossen. Es sei bemerkt, dass wir hier 4.6 g eines in Alkohol unlöslichen Nebenproductes gewannen; dieses bildet einen gelben, pulverförmigen Körper, schmilzt nach einer Krystallisation aus Eisessig bei 201—202° und stellt das Phenyl-*o*-dinitrodibenzylamin dar, welches Lellmann und Stickel¹⁾ bei einer in alkoholischer Lösung ausgeführten Condensation ebenfalls erhielten.

Ist das Aluminiumamalgam fortwährend activ geblieben, so kann die Reduction nach einer Stunde als beendet betrachtet werden. Das Aluminiumhydrat wird mit der Saugpumpe entfernt, dann wird zu der klaren alkoholischen Lösung zweckmässig noch etwas Alkohol und ein gleiches Volum Wasser hinzugefügt; aus der nun milchigen Lösung scheiden sich später lange, dünne Nadelchen ab, die bei 81° schmelzen. Ausbeute 38 g.

1.2-Naphtacridin.

2 g *o*-Aminobenzylanilin und 1.5 g β -Naphthol wurden mit 10 ccm concentrirter Salzsäure und 2 ccm Eisessig $\frac{3}{4}$ Stunden zum Sieden erhitzt. Die warme Lösung wurde mit Natronlauge im Ueberschuss behandelt, die ausgeschiedene Base in Salzsäure gelöst und abermals gefällt und dann aus Benzol-Ligroin umkrystallisirt. Ausbeute 1.8 g.

Das reine Endproduct schmilzt bei 132° und ist mit dem durch Reduction von *o*-Nitrobenzylchlorid bei Gegenwart von β -Naphthol erhaltenen 1.2-Naphtacridin in allen Eigenschaften identisch. Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

0.1390 g Sbst.: 0.4546 g CO₂, 0.0600 g H₂O.

C₁₇H₁₁N. Ber. C 89.03, H 4.80.

Gef. » 89.20, » 4.82.

Die alkalischen ersten Mutterlaugen wurden mit Wasserdampf behandelt, das Destillat mit Aether geschüttelt.

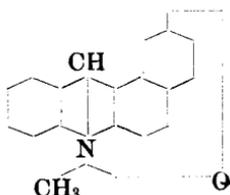
Aus dieser ätherischen Lösung konnten wir ein Oel isoliren, dessen Acetylderivat glänzende, scharf bei 112° schmelzende Blättchen bildete und alle Eigenschaften des Acetanilids zeigte.

7-Oxy-1.2-naphtacridin.

o-Aminobenzylanilin wurde auch mit 2.7-Dioxynaphtalin in concentrirter, salzsaurer Eisessiglösung $\frac{3}{4}$ Stunden erhitzt. Zu der kalten Lösung wurde später Wasser oder besser verdünnte Salzsäure hinzugefügt, das ausgeschiedene, klebrige Chlorhydrat decantirt und in

¹⁾ Diese Berichte 19, 1608 [1886].

kochendem Wasser gelöst. Die wässrige Lösung wurde mit einem Ueberschuss von Natronlauge behandelt; aus der alkalischen, goldgelben Flüssigkeit konnten wir nach vorherigem Filtriren gelbbraune Flocken durch Essigsäure fällen. Das auf dem Wasserbade getrocknete Rohproduct konnte aus Nitrobenzol gut umkrystallisirt werden. Schmelzpunkt, Löslichkeit, Fluorescenz des auf diese Weise erhaltenen Acridinderivates waren dieselben, wie beim schon beschriebenen 7-Oxy-1.2-naphtacridin¹⁾. Besonders charakteristisch für das 7-Oxy-1.2-naphtacridin ist die Eigenschaft seines schön roth gefärbten Acridiniumsalzes, sich sofort mit Ammoniak in ein dunkelblaues, in Alkalien unlösliches Product umzuwandeln, dessen Schmelzpunkt bereits bei 227° festgestellt worden ist, und welchem möglicher Weise folgende Constitution zukommt:



0.1625 g Subst.: 8.3 ccm N (15°, 726 mm).

$C_{18}H_{13}ON$. Ber. N 5.41. Gef. N 5.70.

Genf, Universitätslaboratorium.

424. P. Jannasch und E. Heimann: Ueber die quantitative Verflüchtigung der Phosphorsäure aus ihren Salzen.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 17. Juli 1906.)

Schon vor geraumer Zeit (1898) hat der Eine von uns in Gemeinschaft mit Dr. E. Köllitz²⁾ eine Reihe von Experimenten angestellt, um die Phosphorsäure aus Glasgefäßen in Salzsäure-Strömen, welche mit Methylalkohol- bzw. Jod-Dämpfen etc. beladen waren, zu verflüchtigen, aber nur mit geringen Erfolgen; ebenso lieferten demselben die vor drei Jahren zusammen mit Dr. W. Bettges unternommenen Versuche, Phosphorsäure im Chlorstrom aus einem erhitzten Gemische von Phosphat und Kohle quantitativ abzudestilliren, mehr oder minder unvollkommene Ergebnisse. Die kürzlich von uns auf der zuletzt ge-

¹⁾ Diese Berichte 37, 3082 [1904].

²⁾ Dessen Inauguraldissertation, Heidelberg 1898 bei J. Hörning.