

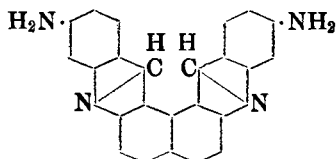
431. Carlo Baezner: Ueber Diacridine.

(Eingegangen am 1. August 1906.)

Bei der Darstellung von Oxynaphtacridinen aus Nitrobenzylchloriden und verschiedenen Dioxynaphtalinen¹⁾ konnte ich stets die Bildung eines in Alkalien unlöslichen Nebenproductes beobachten. Bei Anwendung zweier Moleküle des Nitrobenzylchlorids und eines Moleküls eines Dioxynaphtalins (also nicht äquimolekularer Mengen, wie es damals der Fall war) bildet das in Alkalien unlösliche Product die Hauptmenge, während das einfache Acridinderivat nur als Nebenproduct nachzuweisen ist. Ich vermute, dass hier Diacridine entstehen. Besonders glatt verläuft die Reaction bei Anwendung des *o,p*-Dinitrobenzylchlorids.

3'.3"-Diamino-2.7-naphtylendiacridin

(nach Versuchen von J. Gueorguieff),



Es werden 13.2 g *o,p*-Dinitrobenzylchlorid bei Gegenwart von 5 g 2.7-Dioxynaphtalin mit der entsprechenden Menge Stannochlorid in concentrirter Salzsäure reducirt, dann wird der Kolbeninhalt 30 Minuten am Rückflusskühler erhitzt und erkalten gelassen; schliesslich werden noch 120 ccm verdünnte Salzsäure dazu gegeben. Hierbei erhält man zunächst 22 g eines Zinndoppelsalzes, aus welchem nach bekannter Weise 7.2 g eines in Alkalien unlöslichen Diacridinderivats und 2.8 g eines löslichen Productes gewonnen werden. Das 3'.3"-Diamino-2.7-naphtylendiacridin wäre also mit einer Ausbeute, die 64 pCt. der theoretischen Menge beträgt, entstanden, während das 3'-Amino-7-oxy-1.2-naphtacridin in diesem Falle nur als Nebenproduct auftritt. Die Reinigung des Rohproductes bietet einige Schwierigkeiten; als zweckmässiges Lösungsmittel erwies sich Nitrobenzol, obgleich ein zu langes Sieden mit diesem auf das stark basische Product schädliche Einwirkungen zu haben scheint.

Das nach mehrmaligem Umkrystallisiren erhaltene Diacridin hielt immer noch Spuren Asche zurück, von welcher wir es nicht vollständig befreien konnten. Da wir solches bei anderen Derivaten auch regelmässig beobachteten, so hielten wir die etwas zu niedrigen Resultate der Analyse doch für befriedigend.

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

0.1218 g Sbst.: 0.3466 g CO₂, 0.0510 g H₂O. — 0.1210 g Sbst.: 0.3516 g CO₂, 0.0551 g H₂O. — 0.1168 g Sbst.: 16 ccm N (10°, 725 mm).

C₂₄H₁₆N₄. Ber. C 79.94, H 4.47, N 15.59.
Gef. » 77.61, 79.25, » 4.68, 5.02, » 15.62.

Analyse eines Diacetylderivates.

0.1315 g Sbst.: 0.3586 g CO₂, 0.0554 g H₂O.

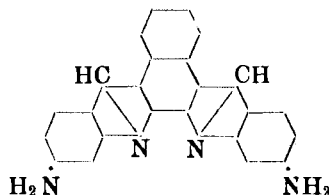
C₂₈H₂₀N₄O₂. Ber. C 75.62, H 4.53.
Gef. » 74.37, » 4.71.

Das 3.3''-Diamino-2.7-naphtylendiacridin ist eine roth gefärbte Base, welche, aus Nitrobenzol umkrystallisirt, gelbrothe Nadelchen bildet, die bei 360° noch nicht schmelzen; dazu erleiden sie bei dieser Temperatur eine Zersetzung. Es löst sich in Alkohol mit orangerother Farbe und grüner Fluorescenz, leichter in Eisessig, in Pyridin mit rother Farbe und gelbgrüner Fluorescenz (die Fluorescenz ist bei Verdünnung mit Wasser besonders sichtbar). Es löst sich sehr leicht in Anilin und Nitrobenzol, schwierig in Benzol, Toluol und Xylol. Die Base bildet mit Mineralsäuren intensiv gefärbte Salze, deren wässrige weinrothe Lösungen tannirte Baumwolle in rothen, etwas bräunlichen Tönen anfärben. Ausserdem bildet die Base mit vielen Metallsalzen schwer lösliche Doppelsalze und mit Pikrinsäure ein schönes rothes Pikrat.

Das Diacetylderivat, ebenfalls aus Nitrobenzol umkrystallisirt, bildet kleine, gelbliche Nadelchen, die gegen 240–245° schmelzen.

3'.3''-Diamino-2.3-naphtylendiacridin.

(Nach Versuchen von A. Gardiol.)



4 g 2.3-Dioxynaphtalin wurden mit 5.25 g *o,p*-Dinitrobenzylchlorid in wenig Alkohol gelöst und diese Lösung in einen 38 g Stannochlorid und 35 ccm warme, concentrirte Salzsäure enthaltenden Kolben vorsichtig eingegossen. Nachdem die anfangs heftige Reaction vorüber war, wurde ³/₄ Stunden erhitzt. Der Alkohol wurde dann theilweise verdampft, was eine Ausscheidung von violettbraunen Krystallen bewirkte. Zu dem erkalteten Kolbeninhalt wurde das gleiche Volumen verdünnter Salzsäure hinzugefügt und das Zinndoppelsalz an der Saugpumpe filtrirt. Das trockne Salz (7.8 g) wurde mit viel kochendem Wasser behandelt; aus der filtrirten, tief violettrothen Lösung schied Natronlauge das in Alkalien unlösliche gelbe Product aus. Diese rohe Acridin-

base konnte aus Xylol gereinigt werden und lieferte nach mehrmaligem Umkrystallisiren 2.9 g eines sehr reinen Productes, welches bei der Analyse folgende Zahlen lieferte.

0.0623 g Sbst.: 0.1821 g CO₂, 0.0270 g H₂O.

C₂₄H₁₆N₄. Ber. C 79.94, H 4.48.

Gef. » 79.72, » 4.84.

Das bei 182° schmelzende Chlorhydrat, ein dunkel violettrothes Salz, welches man leicht durch Lösen der Base in warmer, verdünnter Salzsäure erhält, gab folgende Zahlen:

0.3196 g Sbst.: 0.1264 g AgCl.

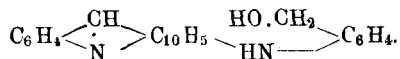
C₂₄H₁₆N₄.2HCl. Ber. Cl 16.44. Gef. Cl 16.34.

Das 3'.3".Diamino-2.3-naphtylendiacidin bildet graugelbe, in Alkohol und Aether unlösliche Nadelchen; es löst sich schwierig in Chloroform, Benzol, Toluol und kaltem Xylol. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit gelber Farbe und schön blaugrüner Fluorescenz. Die Lösung nimmt beim Verdünnen mit Wasser eine dunkelrothe Farbe an, indem die Fluorescenz verschwindet.

Ich möchte noch hinzufügen, dass es mir nicht gelungen ist, die einfacheren Diacidine, welche aus Dioxynaphtalin und Mononitrobenzylchlorid entstehen müssen, zu analysiren.

22 g o-Nitrobenzylchlorid (2 Mol) wurden mit 2.7-Dioxynaphtalin (1 Mol.) durch 87 g Stannochlorid und 87 ccm concentrirter Salzsäure reducirt. Es fielen nach kurzer Zeit 43 g eines Zinndoppelsalzes aus, welches 14 g eines in Natronlauge unlöslichen Productes lieferte neben 7 g 7-Oxy-1.2-naphtacidin. Das disubstituirte Product bestand in diesem Falle aus einem in Xylol leicht löslichen und einem in letzterem Lösungsmittel unlöslichen Theil.

Der in Xylol lösliche Körper konnte auf diesem Wege leicht gereinigt werden und bildete schön goldgelbe, bei 123—125° schmelzende Nadelchen. Er giebt mit Metallchloriden und Pikrinsäure schwer lösliche Doppelsalze; in concentrirter Schwefelsäure gelöst, zeigt er die grüne Fluorescenz der Acridinderivate. Die Analyse dieser chlorfreien Verbindung spricht aber für ein sauerstoffhaltiges Product von der Formel C₂₄H₁₈N₂O. Ich betrachte es als ein bei der Diacidinbildung entstehendes Zwischenproduct von folgender Constitution:



0.1576 g Sbst.: 0.4772 g CO₂, 0.0756 g H₂O. — 0.1620 g Sbst.: 0.4928 g CO₂, 0.0776 g H₂O. — 0.1570 g Sbst.: 11.8 ccm N (17°, 719 mm).

C₂₄H₁₈N₂O. Ber. C 82.25, H 5.18, N 8.01.

Gef. » 82.58, 82.96, » 5.36, 5.36, » 8.18.

Das in Xylol unlösliche, braungelbe Product ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich, löslich in warmem Nitrobenzol, verkohlt oberhalb

350°; es bildet ein orangefarbenes Pikrat, giebt, in concentrirter Schwefelsäure gelöst, eine stark grüne Fluorescenz, löst sich in Mineralsäuren und Eisessig mit orangerother Farbe; es konnte aber leider nicht aschenfrei erhalten werden.

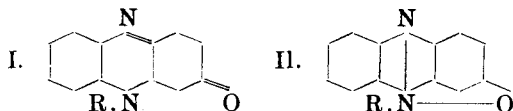
Genf, Universitätslaboratorium.

432. H. Decker und August Würsch: Zur Constitution des Isorosindons und analoger Verbindungen.

[23. Mittheilung: Ueber einige Ammoniumverbindungen.]

(Eingegangen am 6. Juli 1906.)

Die Structure der Rosindone, Aposafranone, Azoxone, Azthione etc. bildet den Gegenstand einer Meinungsverschiedenheit, indem einige Autoren diese Körper als parachinoide Ketone (Formel I), andere als Phenolbetaïne einer orthochinoïden Opiumform (II) schreiben:



Die Gruppe N.R ist auch durch O oder S zu ersetzen.

Damit hängt auch die Formulirung der Oxazin- und Thiazin-Farbstoffe zusammen. Der Mangel an Raum erlaubt es nicht, hier auf die umfangreiche Literatur und Geschichte dieser Frage einzugehen. Dass den beiden Formeln zwei verschiedene Körperklassen entsprechen, ist früher in der Chinolinreihe durch den Vergleich des 1-Methyl-2-chinolons mit dem isomeren 1-Methyl-6-oxychinoliniumbetaïn gezeigt worden.

Es ist aber bis heute keine rein chemische Reaction bekannt gewesen, die den Unterschied zwischen den beiden isomeren Körperklassen prägnant zu Tage treten liesse. Diese Lücke glauben wir nun durch vorliegende Versuche ausgefüllt zu haben.

Von dem Einen von uns ist nachgewiesen worden, dass die Cyclaminone und ihre Isologen mit Alkylmagnesiumhalogenen wie normale Ketone in Reaction treten und ein tertiäres Carbinol erzeugen. Das Ausbleiben dieser Reaction würde gegen die Ketonformel, also für die Betaïnformel sprechen.

Wir haben den Versuch mit dem Isorosindon von O. Fischer und Hepp, einem typischen Repräsentanten aus der Azoniumreihe, dem bald die eine, bald die andere Formel zugeschrieben wird, aus-