

17. Palladichlorid-Propylendiaminchlorhydrat,  
 $\text{PdCl}_4 \cdot \text{C}_3\text{H}_6(\text{NH}_2 \cdot \text{HCl})_2$ .

Lebhaft roth gefärbte, glänzende Blättchen.

0.1318 g Sbst.: 0.0357 g Pd. — 0.0951 g Sbst.: 0.0259 g Pd.

$\text{PdC}_3\text{H}_{12}\text{N}_2\text{Cl}_6$ . Ber. Pd 26.94. Gef. Pd 27.08, 27.23.

18. Palladibromid-Propylendiaminbromhydrat,  
 $\text{PdBr}_4 \cdot \text{C}_3\text{H}_6(\text{NH}_2 \cdot \text{HBr})_2$ .

Dunkelgrün-schwarz gefärbte, glitzernde Nadeln.

0.1999 g Sbst.: 0.0326 g Pd. — 0.1873 g Sbst.: 0.0304 g Pd.

$\text{PdC}_3\text{H}_{12}\text{N}_2\text{Br}_6$ . Ber. Pd 16.07. Gef. Pd 16.31, 16.23.

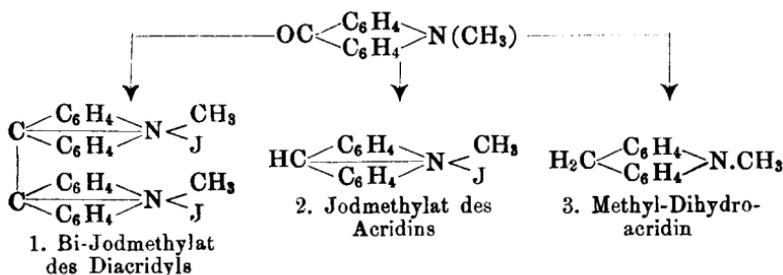
442. H. Decker und Georges Dunant: Zur Reduction der  
 Cyclaminone. I. Darstellung von Acridin aus Acridon.

[24. Mittheilung über einige Ammoniumverbindungen.]

(Eingegangen am 27. Juli 1906.)

Während die Cyclamine oder die Ammoniumverbindungen glatt und leicht, nach der von dem Einen von uns gefundenen Reaction, in Cyclaminone verwandelt werden können, ist es bis jetzt nicht möglich gewesen, von den Letzteren ausgehend zu den Ersteren zu gelangen. Schon längst lag es im Plane der systematischen Untersuchungen über Cyclammoniumverbindungen, diese Lücke auszufüllen und eine geeignete Reductionsmethode zu finden. Es war uns bekannt, dass zur Anstellung der ersten Versuche die Körper der Acridinreihe die dankbarsten Objecte bieten; wir wählten deshalb als Ausgangsproduct das am Stickstoff methylirte Acridon, das sich leicht aus dem Acridon bereiten lässt.

Es ist uns gelungen, das verfolgte Ziel durch Anwendung von Zink und Eisessig zu erreichen. Wie aus Folgendem zu ersehen ist, giebt das *N*-Methylacridon gleichzeitig drei Reductionsproducte, die als drei Stufen der Reduction betrachtet werden können. Der Einfachheit wegen sind die Basen als Jodide geschrieben.



Die Entstehung des ersten Productes ist verständlich, wenn man annimmt, dass das Acridon als normales Keton zum Pinakon reducirt wird — dieses ist die Bi-Carbinolbase des obigen Bi-Jodmethylates. Andauernde Reduction führt es in das quartäre Salz des Acridins (2) über, das seinerseits in die Dihydrobase (3) verwandelt wird. Die zweite Phase entspricht der Bildung eines secundären Alkohols aus dem Keton, die dritte der Bildung eines Kohlenwasserstoffs. Da aber das Dihydroderivat, wie wir weiter fanden, leicht und glatt in das quartäre Salz (2) übergeführt werden kann, so ist es möglich, die gesammte Menge des Acridons in Form letzteren Salzes zu erhalten.

Der Eine von uns hatte nun früher gezeigt, dass man Acridinjodmethylat quantitativ in Jodmethyl und tertiäre Base spalten kann. Somit ist also der Weg gegeben, aus Acridonen durch glatte Methoden Acridine darzustellen.

#### Reduction des *N*-Methyl-acridons.

1 Theil Methylacridon wird in 20 Theilen kochendem Eisessig gelöst und allmählich Zink in kleinen Portionen hinzugebracht. Die Flüssigkeit färbt sich bald intensiv gelb. Nach 5-stündigem Kochen scheidet sich beim Erkalten ein gelber Niederschlag aus, dem etwas Zink beigemischt ist und der das Diacridylderivat darstellt. Die Flüssigkeit wird mit etwas Mineralsäure und viel Wasser versetzt. Es fällt ein krystallinischer, farbloser Niederschlag aus, der das unveränderte Methylacridon und das gebildete Methyl-dihydroacridin einschliesst. Das Filtrat davon enthält die

quartären Salze des *N*-Methyl-acridiniums.

Beim Versetzen mit alkalischer Ferricyankaliumlösung fällt glatt Methylacridon aus. Die Zinksalze erschweren die Isolirung der quartären Salze. Wir zogen vor, mit Natronlauge das *N*-Methyl-acridanol in Freiheit zu setzen, in Benzol aufzunehmen und aus diesem mit wenig verdünnter Salzsäure in Form des Acridin-chlormethylates auszuschütteln. Aus letzterem fällt nun Jodkalium das bekannte dunkelrothe Jodmethylat, das, bei 215—222° im Kohlensäurestrom erwärmt, quantitativ Jodmethyl verliert und reines Acridin hinterlässt.

Aus dem Chlormethylat wurde auch das *N*-Methyl-acridinium-pikrat bereitet, früher von Decker und Bünzly dargestellt. Die Mischprobe ergab Identität.

0.1324 g Sbst.: 0.2766 g CO<sub>2</sub>, 0.0422 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 56.87, H 3.31.

Gef. » 56.97, » 3.56.

### Nachweis des *N*-Methyl-dihydroacridins.

Der Reductions-Eisessig enthält immer, aber besonders, wenn die Reduction lange (12—36 Stdn.) fortgesetzt wurde, diesen Körper, der leicht durch Destillation mit Wasserdämpfen aus mineral-saurer Lösung als bald erstarrendes Oel isolirt und mit dem bekannten, nach Pictet und Ankersmit dargestellten Präparat identificirt werden konnte.

### Darstellung der quartären Salze durch Oxydation des Methyl-dihydroacridins.

Diese Reaction verläuft äusserst elegant durch kurzes, 5—10 Minuten langes Aufkochen des Hydrokörpers mit 2-proc. Salpetersäure. Die Flüssigkeit färbt sich gelb und fluorescirt. Sobald die letzten Tropfen des Hydrokörpers verschwunden sind, engt man ein, und bald krystallisirt das *N*-Methylacridiniumnitrat in prächtigen, gelben, leicht löslichen Krystallen aus, aus denen man nun Jodid und Pikrat bereiten kann. Alle anderen Oxydationsmittel in saurer Lösung haben dieselbe Wirkung, während, wie bekannt, alkalische und neutrale Oxydation (Luft) Methylacridon erzeugen.

Zur Darstellung der quartären Salze aus Acridonen ist es zweckmässig, die Stickstoffester weitmöglichst zu Dihydroderivaten zu reduciren (unter Zusatz von Mineralsäure) und dann zu oxydiren, statt zu suchen, das direct entstehende Salz zu isoliren; denn dieses ist stets durch das Zwischenproduct (Biacridyl) und das Endproduct (Hydrokörper) verunreinigt.

Ueber das Biacridyl und seine bei der Reduction des Methylacridins entstehenden zweisäurigen Ammoniums Salze, die alle gut krystallisiren, werden wir demnächst berichten.

Die Reduction von Cyclaminonen zu Cyclammoniumsalzen beabsichtigen wir, in den andern Reihen zu verfolgen.

### 443. H. Kauffmann und W. Franck: Der Vertheilungssatz der Auxochrome.

(Eingegangen am 31. Juli 1906.)

In der Farbenchemie wird in der Regel die Meinung vertreten, dass die Auxochrome in *o*-Stellung zum Chromophor ihre stärkste Wirkung entfalten, und dass in *m*- und besonders in *p*-Stellung ihr Einfluss ein geringerer ist<sup>1)</sup>. Wir haben über diese

<sup>1)</sup> H. Kauffmann, Ueber den Zusammenhang zwischen Farbe und chemischer Constitution bei chemischer Verbindung. — Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, S. 28 [1904].