

und es muß eventuell der Rückflußkühler benutzt werden. Nachdem alles eingetragen ist, setzt man noch etwas Alkali bis zur bleibenden Reaktion zu und läßt abkühlen. Es haben sich zwei Schichten gebildet; die obere ist reiner Veratrylaldehyd. Man setzt nun Äther zu und schüttelt zwei- bis dreimal aus (dabei scheidet sich gewöhnlich festes Vanillinalkali aus). Die ätherischen Auszüge hinterlassen reinen, farblosen Aldehyd, der nach Einimpfen kristallisiert. Die Ausbeute ist 97 % der Theorie auf Methylsulfat (1 Mol.) berechnet. Die 5–10 % unausgenutztes Vanillin können aus der alkalischen Flüssigkeit wiedergewonnen werden. Nimmt man mehr Methylsulfat und Alkali, so könnte man leicht diesen Rest von Vanillin umsetzen, dann ist aber eine Verunreinigung des empfindlichen Veratral mit Methylsulfat oder Veratrylalkohol nicht zu vermeiden.

Die geschilderte Anordnung hat gegenüber den verschiedenen Vorschriften für die Methylierung der Phenole mittels Methylsulfat überhaupt den Vorteil, daß man den Gang der Reaktion durch die Regulierung der Hinzugabe des Alkalis vollkommen in der Hand hat. Die Beobachtung der Geschwindigkeit, mit der die alkalische Reaktion, nach Zugabe eines Tropfens Kalilauge, verschwindet, dient als Kontrolle über den Verlauf der Reaktion. In den Fällen wie der vorliegende, wo man mit schwer löslichen Salzen oder empfindlichen Aldehyden zu tun hat, ist hier das logische und einfachste Mittel, die Schwierigkeiten zu umgehen, gegeben.

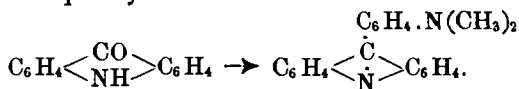
Grunewald.

692. Fritz Ullmann, Walter Bader und Hans Labhardt: Über die Umwandlung von Acridon in Phenylacridinderivate.

[Aus dem Techn.-chem. Institut der Kgl. Techn. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 21. November 1907.)

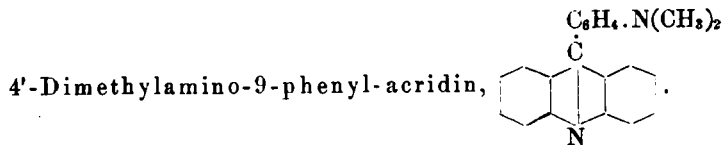
Wir haben die Beobachtung gemacht, daß Acridon sich leicht mit Dimethylanilin unter Mitwirkung von Phosphoroxychlorid zu Dimethylamino-phenyl-acridin kondensieren läßt:



Aus den Farbenreaktionen und aus ähnlichen Kondensationen geht hervor, daß in der neuen Verbindung sich die Dimethylamino-gruppe in *p*-Stellung zum Acridinkohlenstoffatom befindet. Die Reaktion ist allgemeiner Anwendung fähig: an Stelle von Dimethylanilin kann das entsprechende Diäthylderivat verwendet werden, und auch

nitrierte Acridone lassen sich leicht mit tertiären, aromatischen Basen kondensieren.

Experimenteller Teil.



Beim Erwärmen eines Gemisches von 1 g Acridon, 2 g Dimethylanilin und 1 g Phosphoroxchlorid im Wasserbade färbte sich die Schmelze erst rot, dann violett und erstarrte nach Ablauf von 2 Stunden zu einem Krystallbrei. Dieser wurde in verdünnter Salzsäure gelöst und das gebildete Dimethylaminophenylacridin durch Natriumacetat in Form von braungelben Flocken abgeschieden, die bei längerem Erwärmen krystallinische Struktur annahmen. Es wurden 1.4 g Base erhalten, was einer Ausbeute von 92 % der Theorie entspricht. Zur Reinigung wurde die Substanz in wenig Essigsäure aufgenommen, und aus der stark mit Wasser verdünnten, filtrierten Lösung die Base mittels Ammoniak wieder ausgefällt. Durch Krystallisation aus Amylalkohol erhält man das Dimethylaminophenylacridin in gelben, sternförmig angeordneten Nadeln, die bei 275° sintern und bei 279° schmelzen.

0.1411 g Subst.: 0.4267 g CO₂, 0.0758 g H₂O.

C₂₁H₁₈N₂. Ber. C 84.50, H 6.08.
Gef. » 84.22, » 6.35.

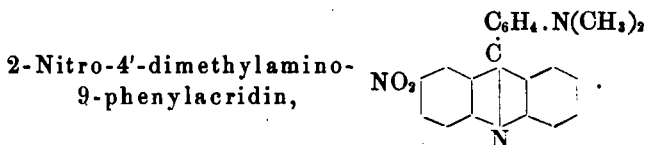
Die Substanz löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz auf, die Lösung in verdünnten Mineralsäuren ist gelb und fluoresciert schwach grün. Die violettrote essigsaure Lösung bleibt beim Verdünnen mit Wasser klar, färbt sich weinrot und scheidet auf Zusatz von Ammoniak die Base in gelben Flocken ab. Die Substanz löst sich sehr schwer in Ligroin, schwer in Alkohol, gut in Benzol und leicht in Amylalkohol besonders in der Siedehitze auf. Die gelbe alkoholische Lösung fluoresciert grün, während die schwächer gefärbte Benzollösung eine blaugrüne Fluorescenz besitzt.

Das 4'-Diäthylamino-9-phenyl-acridin wurde ähnlich wie die entsprechende Dimethylaminoverbindung hergestellt; jedoch wurde die doppelte Menge Diäthylanilin angewandt. Die Base krystallisiert aus Ligroin in großen, glänzenden, gelbbraunen Prismen, die bei 197° schmelzen. Die violettrote Lösung in Essigsäure wird beim Verdünnen mit Wasser gelb und fluoresciert grün. Äther löst die Base schwer,

sie ist in der Siedehitze gut in Alkohol und leicht in Benzol mit gelber Farbe löslich.

0.1288 g Sbst.: 0.4008 g CO₂, 0.0816 g H₂O. — 0.1206 g Sbst.: 9.2 ccm N (16°, 729 mm).

C₂₂H₂₂N₂. Ber. C 84.60, H 6.79, N 8.60.
Gef. » 84.87, » 7.08, » 8.63.



Als Ausgangsmaterial diente das 2-Nitro-acridon. Dieses wurde aus der von Schöpf¹⁾ dargestellten *m*-Nitrodiphenylaminocarbonsäure gewonnen. Jedoch gelang diese Umwandlung nicht beim Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure. Sie wurde vielmehr derart ausgeführt, daß man die Nitrodiphenylaminocarbonsäure erst in das entsprechende Säurechlorid verwandelte und daraus durch wasserfreies Aluminiumchlorid Salzsäure abspaltete. Die diesbezügliche Arbeitsmethode ist ausführlicher bei dem Dinitroacridon beschrieben. Das Nitroacridon bildet nach dem Umkrystallisieren aus Nitrobenzol gelbe Blättchen, die über 360° schmelzen und in den gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich sind. Auch siedender Alkohol nimmt nur geringe Mengen auf, jedoch tritt auf Hinzugabe von etwas Natronlauge sofort unter Rotfärbung Lösung ein, die beim Verdünnen mit wenig Wasser klar bleibt. Siedender Eisessig löst schwer mit gelber Farbe, während Nitrobenzol in der Kochhitze reichliche Mengen aufnimmt.

0.1646 g Sbst.: 16.2 ccm N (14°, 725 mm).

C₁₃H₉O₂N₂. Ber. N 11.66. Gef. N 11.59.

Für die Umwandlung in das Acridinderivat wurden 2 g Nitroacridon in 15 g Dimethylanilin in der Kochhitze gelöst, nach dem Abkühlen zur Flüssigkeit 3 g Phosphoroxychlorid hinzugefügt und das Gemisch während 1—2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Aus der mit Wasser verdünnten, alkalisch gemachten Schmelze wurde das unverbrauchte Dimethylanilin mit Dampf abgeblasen und der rote Rückstand in Benzol gelöst. Durch vorsichtigen Zusatz von Ligroin wurde das Dimethylaminophenylnitroacridin in schönen, gut ausgebildeten, granatroten Tafeln (1.6 g) abgeschieden. Sie schmelzen bei 255°, sind in Ligroin und Äther sehr schwer löslich. Auch siedender Alkohol nimmt die Substanz schwer auf; die Lösung ist gelbrot,

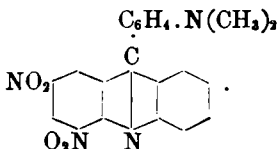
¹⁾ Diese Berichte 23, 3441 [1890].

fluoresciert schwach grün und schlägt auf Zusatz von Salzsäure in gelb um. Die orangegelbe Lösung in Toluol fluoresciert gleichfalls schwach grün, und ähnliche schwache Fluorescenz zeigen die Lösungen in verdünnten Mineralsäuren.

0.1077 g Sbst.: 0.2899 g CO₂, 0.0511 g H₂O. — 0.1731 g Sbst.: 18.5 ccm N (14°, 737 mm).

C₂₁H₁₇O₂N₃. Ber. C 73.47, H 4.95, N 12.27.
Gef. » 73.41, » 5.30, » 12.21.

4'-Dimethylamino-9-phenyl-
2,4-dinitro-acridin,



Das als Ausgangsmaterial dienende 2,4-Dinitroacridon wurde aus der von Jourdan¹⁾ aus 2,4-Dinitrochlorbenzol und Anthranilsäure gewonnenen Dinitrodiphenylamin-*o*-carbonsäure gewonnen.

10 Teile Dinitrodiphenylamin-carbonsäure wurden mit 100 Teilen thiophenfreiem Benzol unter Zusatz von 8 Teilen Phosphorpentachlorid unter Rückfluß erhitzt, wobei unter Entwicklung von Salzsäure Lösung eintrat. Zu der abgekühlten Flüssigkeit wurden 10 Teile wasserfreies Aluminiumchlorid hinzugefügt und abermals bis zur Beendigung der Salzsäureentwicklung erwärmt, wobei sich unter Dunkelfärbung das Kondensationsprodukt ausschied. Die Reaktionsmasse wurde mit Eiswasser zersetzt und das Benzol mit Dampf abdestilliert. Aus dem gelben, gut ausgewaschenen Rückstand wurden durch Auskochen mit verdünnter Sodalösung geringe Mengen von unveränderter Säure entfernt und das getrocknete Dinitroacridon schließlich aus Nitrobenzol umkrystallisiert.

0.1318 g Sbst.: 0.2639 g CO₂, 0.0296 g H₂O. — 0.1160 g Sbst.: 17 ccm N (23°, 730 mm).

C₁₃H₇O₅N₃. Ber. C 54.72, H 2.47, N 14.74.
Gef. » 54.67, » 2.49, » 15.01.

Das 2,4-Dinitroacridin bildet orangegelbe, glänzende Blättchen, die über 360° schmelzen. Sie sind unlöslich in Ammoniak, färben sich beim Übergießen mit verdünnter Natronlauge rot und lösen sich darin beim Erwärmen mit gleicher Farbe auf. Beim Abkühlen scheidet sich dann das Natriumsalz in Gestalt von schönen, roten Blättchen aus. Das Dinitroacridon ist unlöslich in Wasser, Ligroin und Äther, sehr schwer löslich in Alkohol und Benzol, gut in Eisessig und Nitrobenzol. Die gelb gefärbte Lösung in konzentrierter Schwefelsäure besitzt keine Fluorescenz.

¹⁾ Diese Berichte 18, 1448 [1885].

Die Umwandlung in Dimethylaminophenyldinitroacridin gelang leicht durch Erwärmen der Lösung von 1 Teil Dinitroacridon in 6 Teilen Dimethylanilin mit 1 Teil Phosphoroxchlorid während 2 Stunden auf dem Wasserbade. Aus der rotbraunen Schmelze wurde das Dimethylanilin mittels Wasserdampf abgeblasen, und das dunkelbraune Kondensationsprodukt durch Krystallisation aus Toluol oder durch Lösen in starker Salzsäure und Ausfällen mit Wasser gereinigt. Die Ausbeute betrug 50 % der Theorie.

Das Dimethylaminophenyl-dinitro-acridin bildet dunkel gefärbte, glänzende Blättchen, die beim Verreiben eine braunviolette Farbe annehmen. Sie lösen sich sehr schwer in Alkohol mit weinroter Farbe, die auf Zusatz von Salzsäure in gelb umschlägt. Siedendes Toluol löst reichliche Mengen mit roter, schwach blautichiger Farbe. Die Lösung in Eisessig ist ähnlich gefärbt und trübt sich beim Verdünnen mit Wasser unter Ausscheidung violetter Nadelchen. Englische Schwefelsäure löst mit orangegelber Farbe und schwach grüner Fluorescenz.

0.1039 g Sbst.: 0.2460 g CO₂, 0.0426 g H₂O. — 0.1676 g Sbst.: 21.5 ccm N (15°, 732 mm).

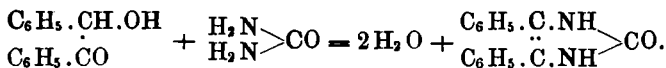
C₂₁H₁₆N₂O₄. Ber. C 64.94, H 4.14, N 14.43.
Gef. > 64.58, > 4.58, > 14.48.

698. Heinrich Biltz: Zur Kenntnis der Glyoxalone.

[Nach Versuchen von P. Horrmann.]

(Eingegangen am 14. November 1907.)

Vor etwa zwei Jahren hatte ich¹⁾ gezeigt, daß man aromatisch disubstituierte Glyoxalone bequem beim Kochen einer Eisessiglösung von Harnstoff mit Benzoin bezw. substituierten Benzoinen erhält:



Der Vorteil dieses Verfahrens liegt darin, daß Einschmelzröhren, wie sie Anschütz²⁾ und seine Schüler unter Verwendung von Alkohol als Lösungsmittel brauchten, nicht erforderlich sind.

Im Folgenden sind einige weitere Glyoxalone, die zum Teile am Stickstoffe substituiert sind, beschrieben und durch ihre Acetate charak-

¹⁾ H. Biltz und C. Stellbaum, Ann. d. Chem. **339**, 264 [1905].

²⁾ R. Anschütz und H. Geldermann, Ann. d. Chem. **261**, 129 [1891]; R. Anschütz und K. Schwickerath, Ann. d. Chem. **284**, 8 [1894].