

227. C. Liebermann und M. Kardos:
 Über die bei der Kernmethylierung aromatischer Basen
 entstehenden Acridin-Homologen.

(Eingegangen am 1. Mai 1914.)

Gelegentlich einer auf anderem Gebiete liegenden Arbeit¹⁾ haben wir kurz mitgeteilt, daß bei der bekannten Kernmethylierung der Anilin-Homologen, zumal bei gegen die übliche etwas erhöhterer Temperatur, gewisse Mengen von homologen Acridinen auftreten. Um uns die Weiterarbeit mit etwas reichlicherem Material zu ermöglichen, hatte die Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation die große Güte, nach einer von uns gegebenen Vorschrift je 1—1½ kg des salzsauren Anilins, der Toluidine, des *m*-Xylidins und ψ -Cumidins verarbeiten zu lassen, wofür wir der Aktiengesellschaft sowie den HHrn. Dr. O. Bergami und Dr. H. Prinz, welche die Versuche leiteten, hier unseren besten Dank aussprechen möchten. Hr. Prinz teilt uns dazu Folgendes mit:

»In einem mit Porzellaneinsatz und homogen verbleitem Deckel ausgerüsteten Autoklaven wurden je 1—1½ kg des trocknen salzsauren Salzes nebst 1.1 Mol. Methylalkohol gegeben und langsam in 3—4 Stdn. auf 250° angeheizt. Die Temperatur wurde 5 Stdn. auf 250—260° gehalten. Der Druck betrug 38—42, bei dem *p*-Toluidin 46—48 Atmosphären, nur beim ψ -Cumidin erreichte der Druck bei 252° und obwohl nur 1 Mol. Methylalkohol verwendet wurde, schon 55 Atmosphären²⁾, weshalb hier über diese Temperatur nicht hinausgegangen wurde«.

»Die Reaktionsprodukte hatten durchweg teerige Beschaffenheit, nur beim ψ -Cumidin war das Produkt halbfest und nicht verschmiert; sie wurden mit heißem Wasser angerührt und mit konzentrierter Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion versetzt, wobei starke Ammoniak-Entwicklung eintrat. Die so in Freiheit gesetzten Basen wurden mit Benzol aufgenommen und die Lösungen durch Absitzenlassen, Abhebern und Nutschen von der schlammigen, wäßrigen Flüssigkeit getrennt. Nach Abdestillieren des Benzols wurde von den Basen alles abdestilliert, was bis zur Temperatur von 260° der Dämpfe überging, und dies als »Vorlauf« bezeichnet. Die Siedetemperaturen waren fast

¹⁾ B. 46, 207 [1913].

²⁾ Der höhere Druck rührt in diesem Falle offenbar daher, daß im ψ -Cumidin nur noch 2 Wasserstoffatome des Kerns für die Methylierung frei sind, davon noch das eine in der ungünstigen *meta*-Stellung zur Aminogruppe. Infolge der dadurch eingeschränkten Reaktion ist immer viel freies Chlor-methyl vorhanden.

durchgehend inkonstant. Nur beim *m*-Xylidin-Versuch siedete ein größerer Teil des »Vorlaufs« bei 230—233° (Mesidin), und beim ψ -Cumidin-Versuch mehr als die Hälfte der angewandten Basen bei 240—258°.

Das Verhältnis des Vorlaufs zu dem bis 260° nicht überdestillierten Anteil war übrigens für die verschiedenen Basen sehr verschieden und regellos, wie folgende Ausbeute-Tabelle zeigt:

g	Angewendet	Vorlauf bis 260°		Rückstand über 260°	
		g	%	g	%
1285	salzsaures Anilin	428	46	465	50
1004	» <i>o</i> -Toluidin	475	63	148	19
1004	» <i>p</i> -Toluidin	85	12	380	50
1435	» <i>m</i> -Toluidin	455	41	560	52
1585	» <i>as. m</i> -Xylidin	840	68	215	18
1029	» ψ -Cumidin (Schmp. 61°)	473 ¹⁾	59	200	25

Es lag, wie schon die Vorschrift zeigt, keineswegs in unserer Absicht, die gesamten Produkte der Kernmethylierung von neuem zu untersuchen, da diese ja durch die Arbeiten von A. W. Hofmann und Martius²⁾, Nölting und Baumann³⁾, Nölting und Forel³⁾ und L. Limpach⁴⁾ genügend geklärt sind. Es kam uns vielmehr nur darauf an, die Produkte näher zu beleuchten, welche nicht durch bloße Kernmethylierung, sondern durch andersartige Kondensationen mehrerer Moleküle der Ausgangsbasen entstehen. Diese Substanzen befinden sich in den höchstsiedenden, meist nahe unter und über dem Quecksilber-Siedepunkt übergehenden Anteilen und sind z. T. feste, ziemlich hoch schmelzende, krystallisierende Verbindungen. Diese letzteren sollten zunächst untersucht werden, und daraus ergibt sich die im Folgenden beschriebene Aufarbeitung des Rohmaterials.

Es muß hier bemerkt werden, daß das in den Metallautoklaven der Fabrik hergestellte, von den bis 260° siedenden Anteilen befreite »Fabrikmaterial« doch beträchtlich verschmierter war, offenbar unter dem Einfluß der Metallwandung, als unser früher durch Arbeiten in Glasröhren dargestelltes. Soweit nach längerem Stehen des »Fabrikmaterials« krystallinische Ausscheidungen in genügender Menge vorhanden und durch die Nutsche absaugbar waren, geschah dies zuerst, und das feste Produkt wurde später für sich weiter gereinigt. Die abgenutzten Öle werden vor der Destillation einer

¹⁾ Zwischen 240—258° siedender Teil des Vorlaufs.

²⁾ B. 4, 742 [1871]; 5, 704 [1872]; 18, 1821 [1885].

³⁾ B. 18, 1149, 2680 [1885].

⁴⁾ B. 21, 643 [1887].

Reinigung unterworfen, um aus ihnen beträchtliche Mengen harziger Substanzen zu entfernen, welche andernfalls die Destillation bei der hohen Siedetemperatur sehr ungünstig beeinflussen. Zu dem Zweck schüttelt man die Öle mit einem starken Überschuß von Salzsäure vom spez. Gew. 1.125 und fügt, ohne zu filtrieren, solange viel Wasser hinzu, als noch harzige oder milchige Ausscheidungen stattfinden. Über Nacht haben sich dann oft nicht unbeträchtliche Massen nicht weiter verarbeitbaren dunklen Pechs — beim Anilin-Produkt z. B. etwa 15% — abgeschieden, von welchen man die Salzlösung durch große Faltenfilter abdekaniert. Die Basen werden aus letzterer in üblicher Weise freigemacht, mit Äther aufgenommen, (wobei manchmal, z. B. beim Xylidin-Produkt, ein in Äther schwer löslicher Teil der krystallisierten Basen zurückbleibt und für sich verarbeitet wird), getrocknet und fraktioniert destilliert. Der Siedepunkt steigt meist kontinuierlich bis zur und weit über die Thermometergrenze. Je nachdem werden die Produkte in willkürlichen oder durch die größere Siedekonstanz gegebenen Abständen aufgefangen. Zuletzt destilliert man ohne Thermometer nur solange, als noch keine starke Zersetzung des Kolbeninhalts erfolgt, und bewahrt diesen für sich auf. Alle Fraktionen, auch der Kolbenrückstand, werden in geeigneter Weise zur Krystallisation gestellt, die sich über Wochen und Monate erstreckt. Am leichtesten krystallisieren die etwa von 340° an, namentlich die um 360° siedenden Anteile. Das Höchst-siedende im Kolben erstarrt zwar schnell, bleibt aber meist ein braunes Harz, das nicht zum Krystallisieren zu bringen ist. Über die weitere Reinigung des Auskrystallisierenden ist das Nötige bereits B. 46, 208 [1913] gesagt, weitere spezifische Reinigungen durch Lösungsmittel (hauptsächlich Alkohol, Benzol, Ligroin) oder durch Salze finden sich gelegentlich im experimentellen Teil. Eine vollständige Aufzählung erübrigt, weil man sich doch jedesmal einer anderen Mischung gegenüber befinden wird, die besondere Maßregeln erfordert. Als Salze leisteten uns namentlich die Chlorhydrate, Sulfate, Platinchlorhydrate, Chromate und Persulfate gute Dienste.

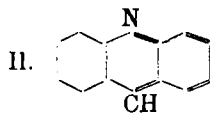
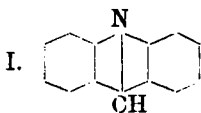
Dem Glasrohr ist der Autoklav in der Bewältigung größerer Mengen überlegen, in der Reinheit hier nicht. Im Glasrohr lassen sich noch gut 25—30 g Chlorhydrat per Rohr verarbeiten. Die beste Temperatur scheint bei 270—280° zu liegen. Im Autoklaven treten für diese Temperatur schon Schwierigkeiten infolge etwas hoher Drucke ein. Zu einer allseitigen Untersuchung reichte auch das diesmalige Material nicht aus. Es liegen hier ähnliche Schwierigkeiten vor, wie sie von der Geschichte des Knochenteeröls her bekannt sind. Die Acridinbildung bleibt immer recht beschränkt; selbst beim *m*-Toluidin,

m-Xylidin und ψ -Cumidin, wo sie am besten verläuft, überschreitet sie nicht 4—5% der Ausgangsbasis. Die Leichtigkeit der Acridinbildung hängt offenbar mit der Zahl und Stellung der Methylgruppen zusammen. Unter den Produkten des Anilins gelang es uns nicht, gewöhnliches Acridin nachzuweisen. *m*-Toluidin und *symm.* Xylidin geben sehr gutes Acridin-Material, ψ -Cumidin sogar das, weil einheitlichste, am leichtesten zu reinigende. Doch hängt letzterer Umstand damit zusammen, daß hier, weil alle Kernwasserstoffe bis auf zwei bereits von Hause aus durch Methylgruppen ersetzt sind, für deren weiteren Eintritt nur wenig Möglichkeiten mehr vorliegen. Mit der leichteren Acridinbildung der methylierten Basen hängt es vielleicht auch zusammen, daß in einem großen Teil des bearbeiteten Materials die Zahl der Methylgruppen im Acridin-Produkt höher ist, als die verdoppelte des Ausgangsprodukts, wie man zunächst erwarten sollte. So wurde vom *m*-Toluidin neben wenig Trimethyl-acridin hauptsächlich Tetramethyl-acridin und nur schwache Anzeichen für Dimethyl-acridin erhalten, und die *m*-Xylidine gaben vorwiegend Hexamethyl-acridin. Geht man von dem in der vorigen Abhandlung erörterten Gedanken aus, daß bei der Bildung der Methyl-acridine das Methyl den Mesokohlenstoff liefert, so muß die Auffassung der Kernmethylierung als einer »Wanderung der Methylgruppen im Molekül«, welche auch den Hofmannschen Versuchen schon nicht mehr ganz entspricht, gegen die einer einfachen Methylierung durch nascierendes Chlormethyl immer mehr zurücktreten.

Unser Bestreben war es, möglichst viel verschiedene reine Produkte zu gewinnen, um einen Überblick über den Gesamtvorgang zu erhalten. Die völlige Reinheit konnte indessen nicht durchgehends erzielt werden. Tiefgreifende Konstitutionsbestimmungen vorzunehmen hinderte uns, namentlich nachdem die Oxydationsversuche gescheitert waren, das dafür noch unzureichende Material. Besondere Schwierigkeiten machen hier auch die Analysenzahlen wegen des nahen Zusammenliegens für verschiedene Verbindungen, so der homologen Acridine unter sich und der nächststehenden Hydro-acridine. Die homologen Diarylamine unterscheiden sich schon besser im Wasserstoffgehalt. Der Nachweis unserer Substanzen als Acridine war für uns von besonderer Wichtigkeit. Unsere Verbindungen zeigen im allgemeinen folgende Eigenschaften: Ziemlich hoch schmelzende, farblose bis gelbe Krystalle von schwacher Fluorescenz der Lösungen. In verdünnten Mineralsäuren mit gelber Farbe löslich, woraus Ammoniak die Base meist als weiße Milch, die bald krystallisiert, fällt. Die salzsauren Lösungen fluorescieren meist. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit tiefgelber Farbe. Platinchlorid fällt orange, Bichromatlösung

desgleichen, Ammoniumpersulfat gibt farblose Niederschläge, Jodmethyl bei längerem Erhitzen auf 100° gelbe bis rote unlösliche Verbindungen, Zinkstaub und Salzsäure führt zu Hydro-acridinen. Dagegen sind die Hydro-acridine durchgehends weiß, sie lösen sich nicht in verdünnten Säuren, ihre Lösungen fluorescieren nicht, auch nicht ihre Salzlösungen; dagegen oxydieren sie sich leicht, z. B. durch Kochen mit Silberlösung unter Abscheidung von Silber zu Acridinen. Homologe Diarylamine sind vielfach flüssig oder zeigen relativ niedrige Schmelzpunkte, sie scheinen schwächer basisch zu sein als die Acridine; gegen Salpetersäure, Bichromat und Persulfatlösung dürften sie nicht die Beständigkeit der Acridin-Homologen haben. Von einer Färbung der Jodmethylate, die für die Acridine charakteristisch ist, ist bei den Methyl-diaryl-Homologen nichts bekannt. Die den Acridinen isomeren Phenanthridine kommen hier nicht in Betracht, da sie ihrer Konstitution nach hier nicht wohl entstehen können.

Die Gelbfärbung der homologen Acridine geht von fast Null bis zum intensiven Gelb, sie scheint mit der Zahl (und Stellung?) der Methylene, der schwereren Löslichkeit und dem höheren Schmelzpunkt zu wachsen. Mit der stärkeren Färbung der Base geht anscheinend Hand in Hand die stärkere Färbung und Fluorescenz der sauren Lösungen, die Farbvertiefung nach Rot hin der Chromate und namentlich Jodmethylate. Die Tetramethyl-acridine sind noch meist farblos, die Hexamethyl-acridine meist gelb. Die farblosen werden aber, namentlich im feuchten Zustand, am Licht leicht gelb, umgekehrt kommen gelbe beim Umkrystallisieren oft farblos heraus. Namentlich fallen die Basen aus ihren Salzlösungen durch Ammoniak stets als weiße Milch aus, die allmählich zu farblosen Nadeln gerinnt. An einer Verunreinigung scheint die Gelbfärbung nicht zu liegen. Erinuert man sich der Formel-Analogie zwischen Acridin und Anthracen und daß beim Anthracen eine Anzahl mesosubstituierter Verbindungen (Cl₂, Br₂, CO₂H, COCl) stark gelb gefärbt sind, so dürfte man geneigt sein, für die Acridine einen ähnlichen Konstitutionswechsel für den weißen und gelben Zustand anzunehmen, wie ihn C. Liebermann und M. Zsuffa¹⁾ zur Erklärung der Färbung der meso-substituierten Anthracene angenommen haben, so daß neben der alten Formel des Acridins (I) die tautomere, chinoide Formel (II) für die gefärbten Ver-



¹⁾ B. 44, 205 [1911].

bindungen in Betracht zu ziehen wäre. Damit wächst auch für die Homologen die Zahl der Isomeren beträchtlich¹⁾.

Auch die bisher noch nicht näher untersuchten flüssigen, höchst-siedenden Anteile der Kernmethylierung enthalten noch kondensierte Basen und ein hohes Gesamt-molekül, wie aus gelegentlichen Platinbestimmungen ihrer Platindoppelsalze hervorgeht.

Experimentelles.

Kondensierende Methylierung 1. des *m*-Toluidins.

Aus den niedriger, um 230° siedenden Anteilen der Glasrohr-Versuche krystallisierten größere Mengen, 15—20% der Ausgangsbasen, an dem bei 49° schmelzenden (bei 226° siedenden) *as. m*-Xylidin heraus. Bei dem Autoklaven-Versuch war dieser Anteil bereits im »Vorlauf« weggeschafft. Die Bildung dieser Base aus *m*-Toluidin hat schon L. Limpach²⁾ festgestellt.

Von dem aus dem Fabrik-Laboratorium stammenden, vom »Vorlauf« (bis 260°) befreiten Rohbasen wurden 360 g in Arbeit genommen. In die Salzsäure (s. Einleitung) gingen davon 280 g über, welche nach Wiederfreimachen und Trocknen lieferten:

43 g	von 260—310°	Siedendes,
31 »	» 310—345°	» ,
58 »	» 345—360°	» ,
111 »	über 360°	noch leichtflüssig Übergehendes,
10 »		zähflüssigen Kolbenrückstand.

Beim Lösen der Fraktion über 360° in Äther blieb ein schwerer löslicher Teil krystallisierten Produkts zurück. Mit den späteren, krystallisierten Ausscheidungen aus dieser und der vorhergehenden Basenfraktion sowie aus dem Kolbenrückstand wurden fast 5% krystallisierter Substanz, vom angewandten *m*-Toluidin aus gerechnet, gewonnen.

Tetramethyl-acridin, $C_{13}H_5(CH_3)_4N$. Aus dem Rohrversuch wurde eine krystallisierte Base leicht isoliert, welche bei 250—259° schmolz. Aus Benzol hellgelbliche Nadeln.

0,1602 g Sbst.: 0,5102 g CO_2 , 0,1090 g H_2O . — 0,1368 g Sbst.: 6,90 ccm N (19°, 752 mm).

Dieselbe Base befand sich auch in den Produkten des Fabrikmaterials. In Alkohol schwer löslich, aus Benzol Schmp. 252—257°.

¹⁾ Vielleicht hängt mit einer ähnlichen Tautomerie auch die hartnäckige Gelbfärbung des Chrysens (und Anthracens) noch mehr zusammen als mit vorhandenem Chrysofen.

²⁾ B. 21, 645 [1888].

0.1763 g Sbst.: 0.5601 g CO₂, 0.1197 g H₂O. — Im schwer löslichen Platinsalz: 0.1517 g Sbst.: 0.0338 g Pt.

C₁₇H₁₇N. Ber. C 86.80, H 7.23, N 5.95.
Gef. » 86.86, 86.85, » 7.63, 7.61, » 5.94.

(C₁₇H₁₇N)₂, H₂PtCl₆. Ber. Pt 22.2. Gef. Pt 22.28.

Das Bichromat, (C₁₇H₁₇N)₂, H₂Cr₂O₇¹⁾, fällt aus der Lösung der Base in verdünnter Schwefelsäure durch Bichromat-Lösung so gut wie vollständig als orangegelber, krystallinischer Niederschlag:

C₃₄H₃₆N₂Cr₂O₇. Ber. Cr 15.11. Gef. Cr 14.81.

Das Jodmethylat, C₁₃H₅(CH₃)₄N, CH₃I, wurde durch 3-stündiges Erhitzen der Base mit viel Jodmethyl im Rohr auf 100° als grünlichgelbe Krystallnadeln ausgeschieden erhalten, welche beim Trocknen orange wurden. Im Jodmethyl-Filtrat befand sich noch etwas unveränderte Base.

0.1920 g Sbst.: 0.4002 g CO₂, 0.0126 g H₂O. — 0.1775 g Sbst.: 0.1134 g AgI.

C₁₈H₂₀NI. Ber. C 57.29, H 5.30, I 33.69.
Gef. » 56.84, » 5.92, » 34.28.

Auch eine aus einer andren Portion des Fabrikproduktes ausgeschiedene Base vom Schmelzpunkt 260° kann man vielleicht noch als mit der vorigen identisch ansehen. Sicher ist dies nicht. Sie krystallisierte aus Alkohol in weißen Blättchen.

0.1747 g Sbst.: 0.5545 g CO₂, 0.1175 g H₂O. — 0.1507 g Sbst.: 0.4773 g CO₂, 0.0963 g H₂O.

C₁₇H₁₇N. Ber. C 86.80, H 7.23.
Gef. » 86.57, 86.38, » 7.54, 7.16.

Von dieser Verbindung aus wurde das Reduktionsprodukt dargestellt, um den Charakter homologer Dihydro-acridine näher kennen zu lernen.

Tetramethyl-hydroacridin, C₁₃H₆(CH₃)₄:NH. Die Reduktion vollzieht sich sehr leicht beim Kochen mit Zinkstaub und verdünnter Salzsäure, bis die Lösung farblos wird. Nach dem Erkalten bleibt die Substanz beim Zinkstaub zurück, aus dem man sie durch Ausziehen am Soxhlet mit Alkohol in farblosen Blättchen gewinnt, die bei 279—281° schmolzen.

0.1449 g Sbst.: 0.4547 g CO₂, 0.1021 g H₂O.

C₁₇H₁₉N. Ber. C 86.1, H 8.0.
Gef. » 85.58, » 7.9.

¹⁾ Bernthsens Formel des Bichromats des Butyl-acridins, C₁₇H₁₇N, H₂CrO₄ (A. 224, 44 [1884]), muß wohl richtiger auch wie oben (C₁₇H₁₇N)₂, H₂Cr₂O₇ formuliert werden (siehe auch Graebe, A. 279, 274 [1894]). Die von Bernthsen nur allein ausgeführte Chrombestimmung (gef. 15.33 % Cr) stimmt noch besser zu unserer Formel (ber. 15.11 % Cr) als zu der von Bernthsen (ber. 14.85 % Cr).

Die Substanz ist in kalter, verdünnter Salzsäure unlöslich; ihre farblose Lösung in Alkohol fluoresciert nicht, auch nicht nach dem Zusatz von etwas Salzsäure. Nach längerer Zeit und über Nacht tritt Fluorescenz ein, indem sie sich zum Acridin oxydiert. Schneller geht dies beim Kochen der alkoholischen Lösung mit Silbernitrat, wobei sich Silber abscheidet und Fluorescenz auftritt. Bei guter Kühlung kann das Hydro-acridin in konzentrierter Schwefelsäure gelöst und durch Wasser unverändert wieder gefällt werden.

Mit den 3 bekannten Tetramethyl-acridinen, welche bei 122°, 179—180° und 273° schmelzen, und die M. M. Richter als 1.3.7.9, 1.4.6.9 und 2.3.7.8 formuliert, sind die vorstehenden, ihrem Schmelzpunkt nach, nicht identisch; eine Stellung für sie ableiten zu wollen, wäre verfrüht, da schon die bloße Acridin-Kondensation des *m*-Toluidins — ohne Methyl-Eintritt — 3 isomere Dimethyl-acridine 2.8, 4.6 und 2.6 (Bezeichnungen nach Richter) liefern könnte.

Wie außerordentlich komplizierte Mischungen die bearbeiteten Basen darstellen, ergibt sich aus einer fraktionierten Krystallisation aus Alkohol, der wir 5 g eines schon gut aussehenden, krystallisierten Produkts unterwarfen. Die auf einander folgenden Anschüsse, die sämtlich fast farblose bis hellgelbliche, deutliche Nadeln darstellten, hatten folgende Schmelzpunkte:

235—250°	200—210°
225—240°	165—172°
190—200°	130—138°,

und andre Lösungsmittel verhielten sich nicht besser.

Die um 200° schmelzenden Homologen, welche einen der Hauptbestandteile ausmachten, wurden sehr sorgfältig weiter gereinigt, erst über das Sulfat, das über Nacht größtenteils auskrystallisierte, dann über das Bichromat, aus dem die Base durch Ammoniak frei gemacht und aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Zuerst krystallisierten Nadeln vom Schmp. 245—253° aus, die aber unter der Lupe sich als uneinheitlich erwiesen. Hierauf folgte eine Krystallisation von schwach gelblichen Stäbchen, welche unter dem Mikroskop ganz einheitlich aussahen und scharf bei 203—206° schmolzen. Diese Verbindung muß als Trimethyl-acridin, $C_{12}H_6(CH_3)_3N$, bezeichnet werden.

0.1527 g Sbst.: 0.4871 g CO_2 , 0.0992 g H_2O . — 0.1556 g Sbst.: 0.4936 g CO_2 , 0.0982 g H_2O . — 0.1567 g Sbst.: 8.65 ccm N (20°, 772 mm). — 0.2925 g Sbst.: 8.96 g Benzol, 0.405° Siedepunktserhöhung. — Im Bichromat: 0.1868 g Sbst.: 0.0427 g Cr_2O_3 .



Ber. C 86.89, H 6.78, N 6.3, Mol. 221, im Bichromat Cr 15.75.
Gef. » 87.00, 86.52, » 7.22, 7.07, » 6.43, » 215, » » » 15.65.

Eine aus den alkoholischen Mutterlaugen der hochschmelzenden Tetramethyl-acridine gewonnene, bei 160—163° schmelzende, in Alkohol leicht lösliche Fraktion gab aber wieder Zahlen für Tetramethyl-acridin:

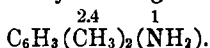
0.1570 g Sbst.: 8.10 ccm N (19°, 776 mm). — Im Platinsalz: 0.0298 g Pt.
 $C_{17}H_{17}N$. Ber. N 5.95, Pt 22.2.
 Gef. » 5.99, » 21.93.

In den leichtest löslichen, niedrigst schmelzenden Basen befinden sich auch wahrscheinlich Dimethyl-acridine. Wir schließen dies aus der Chromzahl von Bichromaten, welche wir von Basen vom Schmp. 108—109° (I) und 112—113° (II) erhielten:

I. 0.1745 g Sbst.: 0.0409 g Cr_2O_3 . — II. 0.1691 g Sbst.: 0.0405 g Cr_2O_3 .
 $(C_{15}H_{13}N)_2, H_2Cr_2O_7$. Ber. Cr 16.45. Gef. Cr I. 16.05, II. 16.40.

Doch war ihre Menge relativ gering und ihre völlige Reinigung zu sehr erschwert, um sie hier weiter zu verfolgen.

2. Kondensierende Methylierung des *asymm. m*-Xylidins,



Aus den am höchsten, von 360° bis weit über diesen Punkt siedenden Anteilen, die bald einen gelbgefärbten Krystallbrei auschieden, wurden zwei Produkte isoliert, welche Hexamethyl-acridine, $C_{13}H_5(CH_3)_6N$, waren. Das eine, gelbe, in Alkohol schwer lösliche Nadeln bildende, schmolz bei 208—210°.

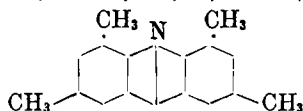
0.1533 g Sbst.: 0.5017 g CO_2 , 0.1226 g H_2O . — 0.1661 g Sbst.: 0.5284 g CO_2 , Bestimmung des H_2O verloren. — 0.1666 g Sbst.: 7.9 ccm N (19.5°, 761 mm).

$C_{19}H_{21}N$. Ber. C 86.7, H 8.0, N 5.3.
 Gef. » 86.98, 86.76, » 8.74, » 5.46.

Das zweite, gleichfalls in gelben Nadeln krystallisierende, schmolz bei 120—123°. Sein tiefgelbes Chlorhydrat ist schwer löslich und wird durch große Wassermengen zerlegt. Ammoniak fällt die Base als weiße Milch, aus der fast farblose Nadeln der Base erhalten werden.

0.1478 g Sbst.: 0.4695 g CO_2 , 0.1083 g H_2O .
 $C_{19}H_{21}N$. Ber. C 86.7, H 8.0.
 Gef. » 86.64, » 8.21.

Aus den von 340—350° siedenden Anteilen wurde eine farblose, krystallisierte Base erhalten, welche bei 93—99° schmolz und sich als Tetramethyl-acridin, $C_{13}H_5(CH_3)_4N$, erwies, dem die Formel



mit der Stellung der Methyle 1.3.7.9 (nach M. M. Richters Nummerierung) zukommen sollte. Doch bleibt diese Stellung unsicher, da das Tetramethyl-acridin, das Senier und Compton¹⁾ über Methylenchlorid und *as. m*-Xylidin darstellten, und dem aus demselben Grunde die Stellung 1.3.7.9 der Methyle zugeschrieben wird, bei 128° schmilzt.

0.3019 g Sbst.: 9.61 g Benzol, 0.35° Siedepunktserhöhung.

$C_{17}H_{17}N$. Mol.-Gew. Ber. 235. Gef. 240.

Ihr Bichromat wurde bei 36° im Vakuum getrocknet und gab:

0.1693 g Sbst.: 0.3689 g CO_2 , 0.0859 g H_2O . — 0.1636 g Sbst.: 0.0358 g Cr_2O_3 .

$(C_{17}H_{17}N)_2, H_2Cr_2O_7$. Ber. C 59.30, H 5.23, Cr 15.11.

Gef. » 59.43, » 5.69, » 14.98.

Ihr Persulfat, aus dem Sulfat mit Ammoniumpersulfat gefällt, hellgelber, krystallinischer Niederschlag.

0.1580 g Sbst.: 0.3578 g CO_2 , 0.0744 g H_2O . — 0.1540 g Sbst.: 0.1080 g $BaSO_4$.

$C_{17}H_{17}N, HSO_4$. Ber. C 61.44, H 5.42, S 9.63.

Gef. » 61.76, » 5.28, » 9.63.

Aus der von 250—310° siedenden Fraktion der öligen Basen aus *as. m*-Xylidin konnten wir in diesem Fall durch einen wohl auch weiterhin auf diesem Gebiet anwendbaren Kunstgriff eine in reichlicher Menge vorkommende Verbindung isolieren. Als wir nämlich die genannte Fraktion mit Essigsäure-anhydrid mischten, erstarrte sie unter heftiger Wärmeentwicklung zu einem weißen Krystallbrei. Nach 1-stündigem Kochen erstarrte er zwar, wohl infolge eines Überschusses an Essigsäureanhydrid, nicht, wohl aber bei der fraktionierten Destillation das zwischen 280—300° und 300—320° Siedende. Nach Umkrystallisieren der abgesaugten Krystalle aus Alkohol und aus Benzol wurden aus beiden Fraktionen die gleichen farblosen Nadeln der Acetylverbindung erhalten, welche bei 206—208° schmelzen. Ein weitest gereinigtes, höchst schmelzendes Produkt wurde erst bei 215° flüssig.

0.1553 g Sbst.: 0.4296 g CO_2 , 0.1286 g H_2O . — 0.1573 g Sbst.: 9.8 ccm N (17°, 768 mm).

$C_{12}H_{17}NO$. Ber. C 75.4, H 8.9, N 7.3.

Gef. » 75.44, » 9.28, » 7.34.

Die Analyse führt zur Formel $C_{12}H_{17}NO$ der Acetylverbindung, welche einer Base $C_{16}H_{15}N$ entspricht. Diese erhält man durch dreistündiges Erhitzen der Acetylverbindung mit rauchender Salzsäure auf 170—180° im Rohr zum Schluß als hellgelbes, cumidinartig riechendes Öl vom Sdp. 240—240° (unkorr.). Mit Salzsäure, 1.125 spez. Gew.,

¹⁾ C. 1908, I, 384.

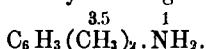
gab sie sofort ein krystallisiertes Salz. Platinchlorid fällte sofort das Platindoppelsalz in schwer löslichen Nadeln.

0.1462 g Subst.: 0.0407 g Pt.

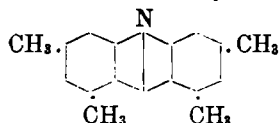
(C₁₀H₁₅N)₂, H₂PtCl₆. Ber. Pt 27.55. Gef. Pt 27.84.

Die Base erwies sich bei eingehendem Vergleich als Isoduridin, das aber noch nicht ganz rein — wahrscheinlich mesidin-haltig — war, da die Schmelz- und Siedepunkte alle um einige Grade zu tief lagen.

3. Kondensierende Methylierung des *symm. m*-Xylidins,



Über Versuche mit dieser Base ist bereits in der früheren Arbeit ¹⁾ berichtet worden. Die diesmalige Wiederholung, die auch jetzt im Glasrohr ausgeführt wurde, sollte nur der Bestätigung und Vervollständigung der früheren Angaben dienen. Die acridinartigen Verbindungen krystallisierten hier leicht aus in etwa 4% vom Gewicht der Ausgangsbasis. Das Erstauskristallisierende (etwa die Hälfte) fiel durch seine intensiv gelbe Farbe auf. Die weiteren Anschüsse waren nur schwach gefärbt, nach dem Umkrystallisieren fast farblos, färbten sich aber am Licht bald gelb. Diese letzteren Anschüsse waren Tetramethyl-acridine, wie eine Platinbestimmung zeigt, welche 22.2% Pt ergab (ber. (C₁₇H₁₇N)₂, H₂PtCl₆ 22.2% Pt). Man sollte erwarten, daß sich hier nur ein Tetramethyl-acridin 2.4.6.8



würde bilden können, während die frühere Untersuchung mindestens zwei isomere Tetramethyl-acridine ergeben hatte. Leider konnten wir diesen Punkt auch diesmal nicht genauer feststellen, da das Material durch einen Unfall verloren ging.

Die erstauskristallisierte, tiefgelbe Base war auch in siedendem Alkohol sehr schwer löslich. Ihre salzsauren Lösungen fluorescierten so stark, daß sie dunkelgrün erschienen. Der Schmelzpunkt lag bei 200—210° (früher beobachtet 220—225°). Hier lag wieder ein, vielleicht noch eine Mischung von

Hexamethyl-acridinen, C₁₉H₂₁N,

vor, wie neben der Analyse:

0.1760 g Subst.: 0.5625 g CO₂, 0.1428 g H₂O.

C₁₉H₂₁N. Ber. C 86.7, H 8.0.

Gef. > 87.1, > 8.98.

¹⁾ B. 46, 207 [1913].

die fraktionierte Fällung als Platinsalze zeigte, von denen alle (die beiden End- (I, III) und die Mittelfällung (II)) analysierten scharf die Zahlen für die Hexamethylverbindung gaben:

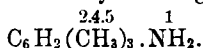
I. 0.1452 g Sbst.: 0.0292 g Pt. — II. 0.1562 g Sbst.: 0.0324 g Pt. — III. 0.1542 g Sbst.: 0.0321 g Pt.
(C₁₉H₂₁N)₂, H₂PtCl₆. Ber. Pt 20.8. Gef. Pt I. 20.11, II. 20.74, III. 20.81.

Das schön rotorange Jodmethylat, C₁₉H₂₁N, CH₃I bildete sehr schwer lösliche Nadelchen, deren sehr hoch liegender Schmelz- (bzw. Zersetzungs-) punkt wegen der Dunkelfärbung nicht bestimmt werden konnte.

0.1750 g Sbst.: 0.1014 g AgI.

C₁₉H₂₁N, CH₃I. Ber. I 31.4. Gef. I 31.31.

4. Kondensierende Methylierung des ψ -Cumidins,



Die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte erwies sich hier am leichtesten. Schon aus den auf S. 1564 gemachten Angaben, daß mehr als die Hälfte der angewandten Basen im »Vorlauf« zwischen 240—258° überging, und daß keine Verschmierung eingetreten war, ist ein günstigerer Verlauf der Reaktion ersichtlich, der vielleicht mit der niedriger gehaltenen Reaktionstemperatur (s. S. 1563), aber auch damit zusammenhängt, daß hier für die weitere Methylierung der Produkte nur noch wenige Stellen offen sind. Die Menge des über 260° siedenden Anteils war hier allerdings relativ recht gering (S. 1564) (200 g von 900 g Ausgangsbasis), um so besser erwies sich aber das Material. Schon nach 8-tägigem Stehen konnte man 29 g Krystalle durch Abnutschen gewinnen, aus dem abgesaugten Öl konnten nach 3-wöchigem Stehen im Eisschrank weitere 3 g und, nachdem die Öle fraktioniert destilliert waren, aus dem über 360° Siedenden noch 4—5 g abgeerntet werden, somit im ganzen 18% des Hochsiedenden. Auf die Ausgangsbasis berechnet, ergeben sich allerdings auch hier nur etwa 4% Krystallisiertes.

Hexamethyl-acridin, C₁₃H₃(CH₃)₆N-(1.3.4.6.7.9?).

Die Rohbase erschien schon recht einheitlich. Umkrystallisieren aus Benzol lieferte den größten Teil in schönen, schwerlöslichen, gelben Nadeln vom Schmp. 213—215¹⁾.

0.1547 g Sbst.: 0.4905 g CO₂, 0.1086 g H₂O. — 0.1587 g Sbst.: 7.50 ccm N (22°, 763 mm).

C₁₉H₂₁N. Ber. C 86.7, H 8.0, N 5.3.

Gef. » 86.47, » 7.87, » 5.4.

¹⁾ Die niedriger schmelzenden Anteile, welche hier insgesamt nur etwa 1/3 der Gesamtmenge ausmachten, wurden nicht näher untersucht.

Die Base gibt schwer lösliche Salze. Mit rauchender Salzsäure über-
gossen, erhält man das Chlorhydrat in rotorangen Pseudomorphosen,
die sich bei Wasserzusatz zur gelben Flüssigkeit lösen. Desgleichen
ist das Sulfat orangerot, das Bichromat orange, das Platindoppel-
salz rot. Die beiden letzteren Salze zeigen ein eigentümliches Ver-
halten beim Auswaschen mit Wasser. Sie wurden dauernd heller, und
bei sorgfältigem Auswaschen bleibt die Base schließlich fast weiß
und rein auf dem Filter zurück. (Aus Benzol umkrystallisiert, Schmp.
210—213°.) Die Base ist also auffallend schwach. Das Platinsalz
ließ sich jedoch für die Analyse unzersetzt erhalten durch Auswaschen
mit Salzsäure von 1.1 spec. Gew. und dann einem Gemisch von Al-
kohol und Benzol.

0.1639 g Sbst.: 0.0337 g PtCl_4 .

$(\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{N})_2, \text{H}_2\text{PtCl}_4$. Ber. Pt 20.7. Gef. Pt 20.56.

Die angenommene Nummernbezeichnung entspricht der Stellung
der Methylene im ψ -Cumidin.

Hexamethyl-dihydro-acridin, $\text{C}_{13}\text{H}_5(\text{CH}_3)_6\text{N}$,

wurde durch Reduktion, wie weiter oben beim Tetramethyl-acridin
angegeben, dargestellt und zeigte dieselben allgemeinen Eigenschaften.
Weiße Blättchen, Schmp. 201°.

0.1668 g Sbst.: 0.5550 g CO_2 , 0.1292 g H_2O . — 0.1641 g Sbst.: 7.60 ccm
N (19°, 762 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{N}$. Ber. C 86.0, H 8.7, N 5.3.

Gef. » 85.84, » 8.68, » 5.37.

Auch die abgesaugten öligen Basen erwiesen sich diesmal wesent-
lich einfacher. In Salzsäure gelöst und mit dem 10-fachen Volumen
Wasser verdünnt stehen gelassen, schieden sie zunächst etwas Harz
aus. Aus dem stark eingeeengten Filtrat krystallisierte etwa die Hälfte
als Chlorhydrate aus; aus diesen wie aus dem Filtrat wurden die
Basen getrennt freigemacht und je für sich fraktioniert. Die Basen
aus den krystallisierten Chlorhydraten siedeten zu $\frac{1}{8}$ bis 265°, der
Hauptanteil von 258—261°, das letzte $\frac{1}{8}$ bis 310°. Von dem in Salz-
säure gelöst gebliebenen Anteil noch $\frac{1}{5}$ der Basen von 255—270°,
der Rest bis weit über 360°. Beide niedriger siedenden Fraktionen
ließen sich leicht und zum großen Teil auf den Siedepunkt des Iso-
duridins bringen, welches schon A. W. Hofmann¹⁾, Nölting und
Baumann²⁾ und L. Limpach³⁾ durch dieselbe Kernmethylierung
aus ψ -Cumidin erhalten haben. Das Isoduridin haben wir noch
durch seinen Schmelzpunkt (23°) und den seines Acetylprodukts

¹⁾ B. 17, 1913 [1884].

²⁾ B. 18, 1149 [1885].

³⁾ B. 21, 646 [1888].

(216°) sowie des durch Destillation seines Isonitrils entstehenden Nitrils (68—70°) identifiziert. Das Isoduridin tritt hier so reichlich und glatt auf, weil es sich, wie schon Hofmann fand, bei dem Kernmethylierungsprozeß nicht mehr weiter methyliert, offenbar wegen derselben sterischen Behinderung, welche auch sein Nitril durch Salzsäure bei 200° unverseifbar macht¹⁾ und wohl auch die auffallende Leichtigkeit der Umwandlung des Isonitrils in das Nitril verursacht²⁾.

Bei der Kernmethylierung des Anilins, *o*- und *p*-Toluidins scheinen die kondensierenden Vorgänge mehr nach andren Richtungen namentlich von Diarylamin-Bildungen zu verlaufen. Wir haben die Verhältnisse bisher noch nicht genügend geklärt, um sichere Mitteilungen darüber machen zu können.

Berlin, Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

228. O. Fischer und A. Schweckendiek: Eigentümliches Verhalten des 1.4-Chlor-methyl-anthrachinons gegen starke Salpetersäure (II).

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 5. Mai 1914.)

In der ersten Abhandlung über diesen Gegenstand³⁾ wurde mitgeteilt, daß bei der Einwirkung von starker Salpetersäure auf 1.4-Chlor-methyl-anthrachinon, je nachdem man verfährt, entweder ein Monoxy-nitro-methyl-anthrachinon oder ein Dioxy-nitro-methyl-anthrachinon entsteht. Am Schluß der Abhandlung wurde bemerkt, daß das fragliche Dioxy-nitro-Produkt ein 1.2-Dioxy-3-nitro-methyl-anthrachinon sein müsse, da es auch bei der Nitrierung von 1.4-Oxy-methyl-anthrachinon entstände. Daraus folgt denn unmittelbar, daß das Monoxy-nitro-Produkt nichts andres als 1-Oxy-3-nitro-4-methyl-anthrachinon sein kann. Hier seien die angekündigten Versuche der Nitrierung des 1.4-Oxy-methyl-anthrachinons und 1.4-Methoxy-methyl-anthrachinons beschrieben, wobei bemerkt sei, daß diese beiden Körper nach dem Verfahren von O. Fischer und A. Sapper⁴⁾ aus 1.4-Chlor-methyl-anthrachinon gewonnen wurden. 2.5 g Oxy-methyl-anthrachinon (Schmp. 175—176°) wurden in 15 ccm Salpetersäure

¹⁾ Siehe auch Küster und Stallberg, A. **278**, 207 [1893].

²⁾ Dieselbe sterische Behinderung liegt wohl auch der von A. W. Hofmann (B. **18**, 1824 [1885]) hervorgehobenen Unfähigkeit des Dimethylaminopentamethyl-benzols, sich mit Jodmethyl zu verbinden, zugrunde.

³⁾ B. **47**, 461 [1914].

⁴⁾ J. pr. [2] **83**, 206 [1911].