

β -*m*-Tolyl-inden.

Das mit β -*p*-Tolyl-inden isomere Produkt der *meta*-Reihe stellten wir dar durch Umsetzung des β -Hydrindons mit Magnesium-*m*-bromtoluol und Kochen des hierbei entstehenden, dickölgigen, unter 0.5 mm bei 165–170° siedenden Carbinols mit Schwefelsäure. Man erhält eine weniger leicht festwerdende Krystallmasse, die nach dem Abpressen auf Ton noch etwas bräunlich gefärbt ist und nicht ganz scharf schmilzt. Erst nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Holzgeist resultieren farblose Blättchen, deren Schmp. (99–100°), der bei nochmaligem Umkrystallisieren keine Änderung mehr erfährt, deutlich die Verschiedenheit von der *p*-Tolylverbindung dokumentiert.

2.500 mg Sbst.: 8.530 mg CO₂, 1.485 mg H₂O.

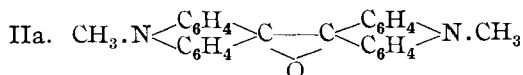
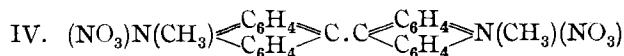
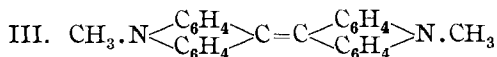
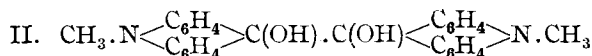
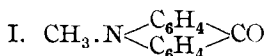
C₁₆H₁₄. Ber. C 93.20, H 6.80. Gef. C 93.08, H 6.64.

164. Kurt Lehmstedt und Heinrich Hundertmark:
Die Bildung von Diacridyl-Derivaten aus *N*-Methyl-acridon
(IV. Mitteil. über Acridin¹⁾).

[Aus d. Institut für Organ. Chemie d. Techn. Hochschule Hannover.]

(Eingegangen am 9. März 1929.)

H. Decker und G. Dunant²⁾ erhielten bei der Zinkstaub-Reduktion des *N*-Methyl-acridons (I) in Eisessig einen schwerlöslichen, gelben Niederschlag, den sie durch Kochen mit Salpetersäure in das Din Nitrat des Dimethyl-diacridiniums (IV) überführten. Sie nahmen an, daß aus dem Pinakon II durch weitere Reduktion das Dimethyl-diacridin III sich bildete, welches dann bei der Oxydation durch Salpetersäure in das quartäre Nitrat IV überginge.



Demgegenüber fanden P. Ehrlich und L. Benda³⁾, daß bei der Reduktion des 3.6-Diamino-10-methyl-acridons durch Zinkstaub in Salzsäure zunächst das Pinakon entsteht, welches sich unmittelbar in das diquartäre Chlorid umlagert. Hier tritt also kein dem Dimethyl-diacridin III entsprechendes Zwischenprodukt auf.

¹⁾ III. Mitteil.: B. 62, 414 [1929].

²⁾ B. 42, 1176 [1909].

³⁾ B. 46, 1938 [1913].

Da wir für andere Untersuchungen das *ms*-Diacridyl herstellen mußten, bot sich uns die Gelegenheit, diese Widersprüche zu klären. Aus der Arbeit von Decker und Dunant ging nicht klar hervor, ob ihr gelbes Produkt wirklich das Diacriden enthielt, da sie die Einwirkung von nicht oxydierend wirkenden Säuren nicht erwähnt haben. Wir konnten nun sowohl die Carbinol-Base II als auch die ungesättigte Verbindung III gewinnen und so die Richtigkeit der von Decker und Dunant aufgestellten Reaktionsfolge bestätigen. Die von diesen Forschern angenommene Analogie mit der Reduktion des Xanthons zum Dixanthylen und dessen Oxydation zu Dixanthoxoniumsalzen ist hiermit erwiesen⁴⁾.

Die von Ehrlich und Benda beobachteten Vorgänge hängen wohl weniger mit dem Einfluß der Substituenten auf den Reaktions-Verlauf zusammen, sondern sind eher auf die Verschiedenheit der Medien zurückzuführen. Das Pinakon lagert sich offenbar in der salzsauren Lösung zu schnell in das diquartäre Salz um, als daß merkliche Mengen zum Diacriden-Derivat reduziert werden könnten.

Das Pinakon II läßt sich leicht erhalten, wenn man eine siedende Lösung des Nitrats IV mit Natronlauge alkalisch macht. Es fällt sofort als brauner Niederschlag aus. Decker und Dunant erwähnen, daß die Salze des Dimethyl-diacridiniums in wäßriger Lösung keinerlei Fällung oder Trübung mit Natronlauge geben. Das stimmt nur für niedrige Temperaturen und kurze Zeit. Denn die Nitrat-Lösung, bei 0° alkalisch gemacht, färbt sich allmählich rötlichbraun und beginnt nach 1 Stde. sich zu trüben. Die freie Ammonium-Base ist also nur kurze Zeit beständig. Es sei hier an dasselbe Verhalten des 9-Phenyl-10-methyl-acridiniumchlorids⁵⁾ erinnert, welches bei niedriger Temperatur eine ähnlich geringe Umlagerungs-Geschwindigkeit zeigt. Das Pinakon wird von verdünnter Säure unter Rückbildung des diquartären Salzes gelöst. Es geht leicht in das Anhydrid IIa über.

Das 9,9'-Diacridyl haben wir auch aus 9-Chlor-acridin durch Schmelzen mit Kupferpulver herstellen können.

Beschreibung der Versuche.

10.10'-Dimethyl-diacriden-9,9': 10 g *N*-Methyl-acridon wurden in 200 ccm siedendem Eisessig durch allmähliches Eintragen von 3,8 g Zinkstaub reduziert. Nach 5 Stdn. wurde abgekühlt und nach einigem Stehen von dem krystallinen Niederschlag abfiltriert. Dieser wurde zerrieben, mit 150 ccm 2-*n*. Salzsäure gekocht und heiß abgesaugt: 1,4 g, noch Zinkstaub enthaltend. Die Substanz wurde aus Pyridin umkrystallisiert: Hellgelbe Täfelchen, die erst bei sehr hoher Temperatur schmolzen.

3.390 mg Sbst.: 10.800 mg CO₂, 1.83 mg H₂O.

C₂₈H₂₂N₂. Ber. C 87.00, H 5.74. Gef. C 86.89, H 6.04.

Das Dimethyl-diacriden ist in Wasser unlöslich. In Äther, Alkohol, Aceton, Benzol löst es sich nur spurenweise. Seine Lösungen, besonders in Pyridin, zeigen prachttvolle grüne Fluorescenz. In heißer verd. Salpetersäure löst es sich auf, und beim Erkalten scheiden sich fast quantitativ die gelben Blättchen des Dimethyl-diacridyliumnitrats (IV) aus.

⁴⁾ G. Gurgenzanz und St. v. Kostanecki, B. **28**, 2310 [1895]; A. Werner, B. **34**, 3306 [1901].

⁵⁾ A. Hantzsch und M. Kalb, B. **32**, 3124 [1899].

10.10'-Dimethyl-9.9'-dioxy-[9.10.9'.10'-tetrahydro-9.9'-diacridyl]: 1.2 g Dinitrat des Dimethyl-diacridyliums werden in etwa 25 ccm heißem Wasser gelöst und mit Natronlauge gefällt. Sofort scheiden sich braune prismatische Nadeln der Carbinol-Base II in theoretischer Ausbeute ab. Die Substanz wurde im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1503 g Sbst. (0.6% Asche): 0.4568 g CO₂, 0.0705 g H₂O.

C₂₈H₂₂ON₂. Ber. C 83.53, H 5.52. Gef. C 83.39, H 5.28.

Die Substanz ist unlöslich in Wasser. Sie löst sich schwer in Äther und Alkohol, leichter in Eisessig, Chloroform und Benzol. Ihr Schmelzpunkt liegt über 300°. In heißer verd. Salzsäure löst sie sich schnell mit hellgelber Farbe auf. Durch Zusatz starker Kaliumjodid-Lösung scheiden sich die von Decker und Dunant²⁾ beschriebenen roten Krystalle des 10.10'-Dimethyl-diacridyliumdijodids aus. Wie dieses verlieren sie beim Trocknen (105°) 1 Mol. Wasser und färben sich braun, um an der Luft durch Wasser-Aufnahme wieder die rote Farbe anzunehmen.

0.1022 g luft-trockne Sbst.: 0.0730 g AgJ. — 0.3234 g Sbst. verloren bei 105° 0.0100 g.

C₂₈H₂₂N₂J₂ + H₂O. Ber. J 38.57, H₂O 2.74. Gef. J 38.61, H₂O 3.09.

Bei der Reduktion des Pinakons in Eisessig mit Zinkstaub entsteht das Dimethyl-diacridin III.

9.9'-Diacridyl: Zur Kenntnis des Diacridyls²⁾ sei noch angeführt, daß seine Salze in Wasser so stark hydrolysiert werden, daß sich die freie Base abscheidet. Während sich das Acridin durch Dimethylsulfat bei 100° leicht methylieren läßt, muß man das Diacridyl damit 10 Stdn. bei 185° erhitzen⁶⁾. Die Reaktionsmasse, in Wasser gelöst und mit Kohle behandelt, gibt mit Kaliumjodid das rote quartäre Dijodid.

Da nach dem Verfahren von Decker und Dunant aus 10 g *N*-Methyl-acridon bestenfalls 0.9 g Diacridyl erhalten werden, haben wir folgende Synthese durchgeführt: 2 g 9-Chlor-acridin wurden 2 Stdn. unter Luft-Abschluß mit 2 g Naturkupfer C auf 140° erhitzt. Die gepulverte Schmelze wurde mit heißer verd. Salzsäure ausgezogen, heiß filtriert, erkalten gelassen, vom Niederschlag A abgesaugt und durch Ammoniak gefällt. Der Niederschlag A wurde wieder in verd. Salzsäure gelöst, von etwas rotem Rückstand abfiltriert und mit Ammoniak gefällt. Ausbeute 1.2 g. Das so erhaltene Diacridyl zeigte sich in seinen Eigenschaften völlig identisch mit der nach Decker und Dunant hergestellten Substanz.

0.1315 g Sbst.: 0.4211 g CO₂, 0.0545 g H₂O.

C₂₆H₁₆N₂. Ber. C 87.57, H 4.52. Gef. C 87.34, H 4.60.

⁶⁾ Auch dann nur 50% Umsetzung.