

der Fällung Kaliumferricyanid zugesetzt wurde oder nicht. Offenbar wirkte das Oxydationsmittel wegen der Unlöslichkeit des Niederschlages gar nicht ein. Daß mehr als 50% Methyl-acridon erhalten wurden, erklärt sich durch Dehydrierung des Methyl-acridans (III) durch den Luft-Sauerstoff beim Filtrieren und Trocknen. Wir versuchten daher, die Pseudobase nach A. Pictet und E. Patry⁴⁾ durch Wasserdampf-Destillation in Methyl-acridon und Methyl-acridan zu zerlegen und das letztere für sich mit Chromsäure zu oxydieren. Diese Versuche scheiterten an der Schwerflüchtigkeit der Dihydro-Verbindung — auch mit überhitztem Wasserdampf —, die das Verarbeiten größerer Substanzmengen unmöglich machte. Daher wählten wir folgenden Ausweg: Wir methylierten das Acridin anstatt mit Jodmethyl mit Dimethylsulfat⁵⁾, fällten die Lösung des *N* Methyl-acridinium-methylsulfats mit Natronlauge und oxydierten die erhaltene Pseudobase, bzw. das Gemisch von Methyl-acridon und Methyl-acridan in Eisessig mit der berechneten Menge Chromsäure. Auf diese einfache Weise erhielten wir das *N*-Methyl-acridon in praktisch quantitativer Ausbeute.

Die Nitrierung des *N*-Methyl-acridons geht, wie schon H. Decker und G. Dunant⁶⁾ kurz erwähnen, bereits beim Kochen mit 3-proz. Salpetersäure vor sich. Bei der Nachprüfung dieser Angabe fanden wir, daß nur der gelöste Anteil nitriert wird, während die ungelöste Substanz unverändert bleibt. So wurde bei Anwendung von 900 ccm Säure und 2 g Methyl-acridon nur 0.1 g Nitrokörper vom Schmp. 267⁰ erhalten, der aus einem Gemisch von 2- und 4-Nitro-10-methyl-acridon bestand. Um bessere Ausbeuten zu erzielen, führten wir die Nitrierung in Eisessig durch und erhielten so die beiden Nitroverbindungen quantitativ. Die Mengenverhältnisse von 2 Nitro-10-methyl-acridon (Schmp. 276⁰) zu 4-Nitro-10-methyl-acridon (Schmp. 168⁰) sind 82:18 (s. Formel IIa). Andere Isomere wurden nicht beobachtet. Dieser Befund stimmt mit den Feststellungen bei der Nitrierung des Acridons gut überein, wo 85% 2-Nitro-, neben 15% 4-Nitro-acridon erhalten wurden⁷⁾.

Die Konstitution der beiden Nitro-10-methyl-acridone konnte durch Methylierung der entsprechenden Nitro-acridone ermittelt werden. Hierbei wurde von der Beobachtung früherer Autoren⁸⁾ ausgegangen, daß sich Acridone in Alkohol bei Zusatz von Alkalilauge leicht unter Farbvertiefung lösen. Es findet also Salzbildung statt. Bei den Dinitro-acridonen ist die saure Natur schon so ausgeprägt, daß die Natriumsalze aus wäßriger Lösung auskrystallisieren⁹⁾. Trinitro-acridone schließlich machen bereits aus Natriumcarbonat-Lösungen Kohlensäure frei¹⁰⁾, während das Tetranitro-acridon von A. Edinger und W. Arnold¹¹⁾ eine starke Säure ist. Das 2- und das 4-Nitro-acridon wurden in Alkohol und der berechneten Menge Natrium-alkoholat gelöst und mit Methyljodid¹²⁾ gekocht. Es wurden dabei die beiden Verbindungen vom Schmp. 276⁰ und vom Schmp. 168⁰ erhalten, die auch bei der Nitrierung des *N*-Methyl-acridons entstehen.

⁴⁾ B. 35, 2536 [1902]. ⁵⁾ A. Kaufmann u. A. Albertini, B. 42, 1999 [1909].

⁶⁾ B. 42, 1176 Anmerk. I [1909]. ⁷⁾ s. die VII. Mittel.

⁸⁾ C. Graebe, K. Lagodzinski, B. 25, 1736 [1893]; Fr. Ullmann, C. Wagner, A. 355, 364 [1907].

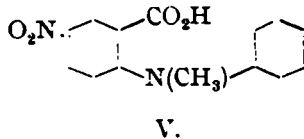
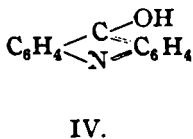
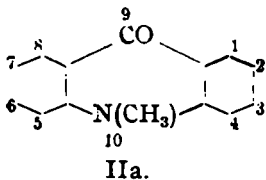
⁹⁾ M. T. Bogert, A. D. Hirschfelder, T. G. I. Lauffer, Coll. Trav. chim. Tchécoslovaquie 2, 383 [1930]. ¹⁰⁾ Nach eigenen Beobachtungen.

¹¹⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 64, 488 [1901]; s. a. K. Lehmsstedt, B. 64, 2381 [1931].

¹²⁾ Mit Dimethylsulfat gelingt die Methylierung nicht.

Nach den Ergebnissen der VII. Mitteil. konnte angenommen werden, daß bei der Dinitrierung des 10-Methyl-acridons hauptsächlich das 2.7-Dinitro-Derivat gebildet würde. Es zeigte sich auch, daß die durch direkte Dinitrierung des Methyl-acridons und die durch Nitrierung des 2-Nitro-10-methyl-acridons erhaltene Dinitroverbindung vom Zers.-Pkt. 350° identisch waren, woraus die 2-Stellung einer Nitrogruppe hervorging. Der Konstitutions-Beweis gelang durch Umsetzung des Natriumsalzes des 2.7-Dinitro-acridons mit Dimethylsulfat, wodurch dieselbe *N*-Methyl-Verbindung vom Zers.-Pkt. 350° gewonnen wurde, die auch durch Nitrierung des *N*-Methyl-acridons entstanden war.

In diesen 3 Fällen haben die Acridon-Salze als *N*-Metallverbindungen reagiert. An sich hätte man für die Salze die Acridol-Formel IV annehmen können. Da aber die 9-Alkyl-äther des Acridons¹³⁾ beständig sind und sich nicht in *N*-Alkyl-acridone umlagern lassen, ist diese Formulierung unwahrscheinlich. Demgegenüber reagieren die Salze des Thio-acridons unter Bildung der Acridin-9-thio-äther¹⁴⁾.



Ehe die Methylierung des 2-Nitro-acridons gelungen war, versuchten wir, die 6-Chlor-3-nitro-benzoesäure¹⁵⁾ mit *N*-Methyl-anilin zu der 4-Nitro-*N*-methyl-diphenylamin-2-carbonsäure (V) zu kuppeln, um dann aus dieser durch Wasser-Abspaltung das Nitro-methyl-acridon zu gewinnen. Es zeigte sich aber, daß das *N*-Methyl-anilin nicht zur Kupplung mit der Chlor-nitro-benzoesäure befähigt ist, obwohl diese Reaktion beim Anilin so glatt verläuft¹⁵⁾. Neben Ausgangsmaterial wurden nur dunkle Harzmassen erhalten.

Auch die Identifizierung der Nitroverbindung als 2-Methoxy-10-methyl-acridon mißglückte, da das 2-Methoxy-acridon¹⁶⁾ bei der Methylierung ein ganz abnormes Verhalten zeigte, auf das wir in einer späteren Veröffentlichung noch näher eingehen wollen. Die Reduktion des 2-Nitro-10-methyl-acridons zur Aminoverbindung und die Umwandlung dieser in das Oxy- und Methoxyderivat bieten keine Schwierigkeiten.

Das 2.7-Dinitro-10-methyl-acridon läßt sich mit Zinn und Salzsäure glatt zur Diaminoverbindung reduzieren. Die Base wird als salzsaures Salz isoliert, da sie selbst sich in feuchtem Zustande sehr schnell an der Luft oxydiert. Es wurde nun versucht, das Diamino-methyl-acridon zum quaternären Acridinium-salz VI zu reduzieren, das ein Isomeres des bekannten Trypflavins oder Acriflavins (3.6-Diamino-10-methyl-acri-

¹³⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 364032 der Höchster Farbwerke.

¹⁴⁾ A. Edinger, W. Arnold, Journ. prakt. Chem. [2] 64, 481 [1901].

¹⁵⁾ M. Schöpf, B. 23, 3441 [1890]. Die Chlor-nitro-benzoesäure reagiert genau wie die entspr. Bromverbindung, wenn man etwas Naturkupfer C als Katalysator zugibt.

¹⁶⁾ Fr. Ullmann, H. Kipper, B. 38, 2125 [1905].

der man die glatteste Reaktion hätte erwarten dürfen, führte stets zu dunkelroten Lösungen, welche Wolle in saurem Bade färbten, also Acridinium-Charakter zeigten. Einheitliche Substanzen wurden nicht isoliert²²⁾. Katalytische Hydrierung durch kolloides Platin ließ sich nicht durchführen, da überhaupt keine Einwirkung stattfand. Stärkere Bedingungen konnten natürlich nicht angewandt werden, da sonst die Gefahr der Kern-Hydrierung bestand. Dagegen erfolgte bei der Reduktion der roten salzsauren Lösung des Diamino-methyl-acridons durch Zinkstaub eine starke Aufhellung der Farbe (Dihydrierung des Mittelkerns). Das durch Ammoniak abgeschiedene Acridan (analog XIV) ließ sich dann durch Luft oder Eisenchlorid in salzsaurer Lösung zu der Verbindung VI oxydieren. Die Substanz löst sich mit tieferer Farbe als das Trypaflavin und färbt Wolle mit mehr braunroten Tönen an als dieses. Ihre Lösungen fluorescieren nicht.

Das neue Präparat wurde vor 3 Jahren von Hrn. Dr. Aufrecht in Berlin und auf Veranlassung von Hrn. Direktor L. Benda durch Hrn. Prof. Braun pharmakologisch untersucht. Es erwies sich gegenüber Streptococcen, Staphylococcen, Coli- und Diphtherie-Bakterien als weniger wirksam als das alte Trypaflavin. Dieser Befund steht im Einklang mit den Feststellungen von E. Davis²³⁾.

Beschreibung der Versuche.

10-Methyl-acridon: 44.8 g gepulvertes Acridin werden mit Dimethylsulfat durchfeuchtet und $\frac{1}{4}$ Stde. auf gut siedendem Wasserbade erhitzt. Nachdem man die Schmelze in Wasser gelöst und das überschüssige Dimethylsulfat durch weiteres Erwärmen zerstört hat, nimmt man eine Probe, die man abkühlt und mit Natriumbicarbonat-Lösung versetzt. Wenn kein Niederschlag entsteht, ist alles Acridin umgesetzt. Die Lösung wird dann in der Hitze mit 2-n. Natronlauge gefällt. Der Niederschlag, der wohl hauptsächlich aus Methyl-acridon und Methyl-acridan besteht, wiegt 49 g. Er wird in 100 ccm Eisessig gelöst und kalt mit einer Lösung von 8.8 g Chromsäure in 10 ccm Wasser vermischt. Nach kurzem Aufkochen läßt man das Gemenge abkühlen und setzt dann so viel Wasser zu, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Das ausgefallene *N*-Methyl-acridon (25 g) schmilzt bei 190° und ist rein. Das Filtrat wird mit überschüssiger Natronlauge versetzt und auf diese Weise das Chrom als Hydroxyd und der Rest des Methyl-acridons ausgefällt. Der Niederschlag wird noch feucht mit verd. Salzsäure aufgeschlämmt und so von Chromverbindungen befreit. Der Rückstand (23 g) schmilzt bei 190° und wird aus 300 ccm Alkohol unter Zusatz von etwas Tierkohle umkrystallisiert.

2-Nitro-10-methyl-acridon: 8.4 g 10-Methyl-acridon werden in 100 ccm Eisessig gelöst und bei Zimmer-Temperatur mit 3.8 ccm Salpetersäure ($d = 1.4$) vermischt. Dann wird die Lösung erhitzt; bei etwa 100° tritt Reaktion unter Selbsterwärmung ein. Man vervollständigt die Umsetzung durch kurzes Aufkochen und filtriert nach dem Erkalten die abgeschiedenen gelben Nadeln ab. 8.3 g vom Schmp. 275°. Die Substanz wird aus der 150-fachen Menge Eisessig umkrystallisiert und schmilzt dann bei

²²⁾ Auch das Arbeiten in kohlensaurem Medium analog Clemo, Perkin jr. und Robinson, Journ. chem. Soc. London 125, 1786 [1924], führte zu keinem anderen Ergebnis.

²³⁾ Coll. Trav. chim. Tchecoslovaquie 2, 394 [1930].

276^o. In den üblichen organischen Lösungsmitteln ist die Verbindung mäßig löslich, in Ligroin löst sie sich nicht.

0.1505 g Subst.: 0.3629 g CO₂, 0.0574 g H₂O. — 0.1441 g Subst.: 14.0 ccm N (22^o, 759 mm).

C₁₄H₁₀O₃N₂ (254.1). Ber. C 66.12, H 3.97, N 11.03. Gef. C 65.77, H 4.27, N 11.23.

Methylierung des 2-Nitro-acridons: 0.75 g 2-Nitro-acridon werden in einem Kölbchen in 20 ccm absol. Alkohol, der die berechnete Menge Natrium-methylat enthält, durch Erhitzen gelöst. Nachdem durch den Kühler 0.8 ccm Methyljodid hinzugefügt worden sind, wird das Gemisch 1 Stde. lang unter Rückfluß gekocht. Hierbei hellt sich die anfangs tiefrote Lösung auf, und es scheiden sich Krystalle ab, die nach dem Erkalten abfiltriert werden. Ausbeute 0.5 g. Die Substanz wird 2-mal aus Eisessig umkrystallisiert und erweist sich als identisch mit dem 2-Nitro-10-methyl-acridon vom Schmp. 276^o.

0.1473 g Subst.: 0.3543 g CO₂, 0.0546 g H₂O.

C₁₄H₁₀O₃N₂ (254.1). Ber. C 66.12, H 3.97. Gef. C 65.64, H 4.15.

4-Nitro-10-methyl-acridon. Das Filtrat von der 2-Nitro-Verbindung wird mit Wasser bis zur Beendigung der Fällung versetzt. Es werden bräunlichgelbe Nadeln vom Schmp. 165^o erhalten, die nach dem Umkrystallisieren aus 120 ccm Alkohol bei 168^o schmelzen. Die Substanz löst sich in organischen Flüssigkeiten wesentlich leichter als das 2-Isomere.

0.1450 g Subst.: 0.3499 g CO₂, 0.0533 g H₂O. — 0.1513 g Subst.: 14.9 ccm N (22^o, 758 mm).

C₁₄H₁₀O₃N₂ (254.1). Ber. C 66.12, H 3.97, N 11.03. Gef. C 65.80, H 4.11, N 11.37.

Das 4-Nitro-acridon wurde in gleicher Weise methyliert, wie die 2-Nitro-Verbindung. Der größte Teil der Substanz blieb unverändert, doch konnte das erhaltene, leicht lösliche Methylierungsprodukt mit dem bei 168^o schmelzenden 4-Nitro-10-methyl-acridon identifiziert werden (Mischprobe).

2.7-Dinitro-10-methyl-acridon: 12.7 g 2-Nitro-10-methyl-acridon werden in 30 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und bei einer 35^o nicht überschreitenden Temperatur mit einem Gemisch von 3.5 ccm Salpetersäure ($d = 1.4$) und 7 ccm konz. Schwefelsäure langsam unter Schütteln versetzt. Nach 1/2-stdg. Stehen wird das Gemenge noch 1/4 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt und dann unter Kühlung mit Wasser gefällt. Es werden 14.2 g gelbe Nadeln erhalten, die man aus 250 ccm frisch destilliertem Anilin umkrystallisiert. Die Substanz fällt dann in hellbraunen, glitzernden Prismen (8.5 g) aus, die bei 350^o unt. Zers. schmelzen, wenn das Röhrchen bei 329^o eingetaucht wird (Temperatur-Steigerung 3^o pro Min.). In Alkohol, Eisessig und Benzol ist das 2.7-Dinitro-10-methyl-acridon fast unlöslich.

0.1827 g Subst.: 0.3634 g CO₂, 0.0522 g H₂O. — 0.1445 g Subst.: 17.4 ccm N (20^o, 754 mm).

C₁₄H₈O₅N₂ (299.1). Ber. C 54.36, H 2.94, N 13.60. Gef. C 54.25, H 3.20, N 13.92.

Dieselbe Dinitroverbindung kann man noch einfacher durch unmittelbare Dinitrierung des *N*-Methyl-acridons gewinnen: 52.25 g *N*-Methyl-acridon (1/4 Mol.) werden in 100 ccm konz. Schwefelsäure eingetragen. Unter Selbsterwärmung wird bald alles gelöst. Dann läßt man unter starkem Rühren innerhalb 1 Stde. 22 ccm Salpetersäure ($d = 1.51$) eintropfen, wobei man die Temperatur nicht über 35^o steigen läßt. Nachdem man das Gemisch

$\frac{1}{4}$ Stde. auf dieser Temperatur gehalten hat, erhitzt man noch 15 Min. auf dem Wasserbade, läßt erkalten und gießt dann in 250 ccm Wasser. Ausbeute etwa 70 g, d. s. 93% d. Th. Zur weiteren Verarbeitung auf die 2.7-Diaminoverbindung ist die verlustreiche Reinigung durch Anilin nicht erforderlich. Man kocht vielmehr die Dinitroverbindung mit der 15-fachen Menge Eisessig aus. Der Rückstand ist dann reines 2.7-Dinitro-10-methyl-acridon vom Zers.-Pkt. 350°.

Methylierung des 2.7-Dinitro-acridons: 0.75 g Natriumsalz wurden mit 1 ccm Dimethylsulfat durchfeuchtet und $\frac{1}{4}$ Stde. auf 80° erwärmt. Die anfangs rote Farbe ging dabei in hellbraun über. Nach Zerstörung des überschüssigen Dimethylsulfats durch Erhitzen mit Wasser wurde der Niederschlag mit 2-proz. Natronlauge ausgekocht. Der Rückstand (0.15 g) wurde aus Anilin umkrystallisiert und war hinsichtlich Krystallform und Zers.-Pkt. (350°, Mischprobe) mit dem 2.7-Dinitro-10-methyl-acridon identisch.

2-Amino-10-methyl-acridon: In eine Suspension von 8.2 g 2-Nitro-10-methyl-acridon in 70 ccm konz. Salzsäure werden innerhalb 20 Min. 25 g Zinnchlorür portionsweise eingetragen. Unter Wärme-Entwicklung tritt Reaktion ein, die durch 40 Min. langes Nacherhitzen auf dem Wasserbade beendet wird. Nach Vermischen mit 70 ccm Wasser läßt man erkalten und filtriert das abgeschiedene Zinn-Doppelsalz ab, das man mit Wasser deckt und dann in überschüssiger Natronlauge suspendiert. 9 g rohe Base bleiben ungelöst zurück. Sie werden durch Lösen in 200 ccm Alkohol von anorganischen Verunreinigungen befreit. Man erhält 6 g Amin in gelben Nadeln vom Schmp. 205°. Die Substanz löst sich leicht in Aceton und Eisessig, schwer in Ligroin. Aus Benzol oder verd. Alkohol läßt sie sich umkrystallisieren.

0.1497 g Sbst.: 0.4100 g CO₂, 0.0750 g H₂O. — 0.0998 g Sbst.: 10.55 ccm N (20°, 766 mm).

C₁₄H₁₂ON₂ (224.1). Ber. C 74.98, H 5.40, N 12.50. Gef. C 74.67, H 5.61, N 12.42.

2-Oxy-10-methyl-acridon: 2 g der 2-Amino-Verbindung werden in 20 ccm 20-proz. Salzsäure 5 Stdn. im Bombenrohr auf 220° erhitzt. Das Rohprodukt wird in heißer 2-proz. Natronlauge gelöst, von etwas Rückstand abfiltriert und mit Salzsäure gefällt. Ausbeute 1.9 g. Durch Umkrystallisieren aus 8-proz. Salzsäure erhält man die Substanz in schönen, hellbraunen Nadeln, die unter Schwärzung bei 275° schmelzen. Die Verbindung löst sich leicht in Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol und Ligroin.

0.1060 g Sbst.: 5.35 ccm N (20°, 770 mm).

C₁₄H₁₁O₂N (225.1). Ber. N 6.22. Gef. N 5.99.

2-Methoxy-10-methyl-acridon: 1.8 g 2-Oxy-10-methyl-acridon werden in 20 ccm Methanol, die 0.47 g Natriummethylat enthalten, gelöst und im Vakuum zur Trockne eingedampft. Das erhaltene Salz wird dann mit 1.5 ccm Dimethylsulfat bis auf eben 160° erhitzt und dann mit 50 ccm 2-proz. Natronlauge ausgekocht. Der ölige Rückstand erstarrt bald und wird aus 90 ccm 30-proz. Alkohol unter Zusatz von Kohle umkrystallisiert. Ausbeute 1.2 g bräunlichgelbe Nadeln vom Schmp. 138°. Durch nochmaliges Umkrystallisieren steigt der Schmp. auf 139°. Die Substanz ist in organischen Flüssigkeiten mit Ausnahme von Ligroin leichtlöslich. Auffällig ist ihre starke

Basizität. Sie löst sich leicht in verd. Mineralsäuren und bildet ein schön krystallisierendes Pikrat (gelbe Nadeln).

0.1456 g Sbst.: 0.4005 g CO₂, 0.0751 g H₂O. — 0.1519 g Sbst.: 7.75 ccm N (21°, 756 mm).

C₁₅H₁₃O₂N (239.1). Ber. C 75.28, H 5.48, N 5.86. Gef. C 75.06, H 5.77, N 5.89.

2.7-Diamino-10-methyl-acridon: 59.8 g 2.7-Dinitro-10-methyl-acridon werden fein zerrieben und in 120 ccm Wasser und 360 ccm konz. Salzsäure suspendiert. In das Gemisch werden dann 88 g granuliertes Zinn eingetragen. Nachdem man die Reaktion durch Aufsetzen des Kolbens auf ein Wasserbad eingeleitet hat, schwenkt man das Gefäß ohne weitere Erwärmung kräftig um. Unter schwacher Wasserstoff-Entwicklung färbt sich die Masse immer mehr rot, und die Nitroverbindung löst sich auf. Da beträchtliche Wärme-Mengen frei werden, ist die Umsetzung bei beginnendem Schäumen durch Einstellen des Gefäßes in kaltes Wasser zu mäßigen. Nach etwa 20 Min. ist die Reaktion beendet. Um noch Reste metallischen Zinns reagieren zu lassen, wird noch 10 Min. unter Rühren im Sieden erhalten. Dann verdünnt man mit 1 l Wasser, erhitzt zum Sieden und fügt soviel siedende Natronlauge (15-proz.) zu, bis die braune Farbe des Gemisches in rot umschlägt. Durch minutenlanges Kochen läßt man das Diamin sich zusammenballen und läßt den Kolben verschlossen und mit Tüchern umwickelt bis zum folgenden Tage abkühlen. Das Diamin wird dann mittels einer großen Nutsche abfiltriert und gewaschen. Es bildet braunrote Nadeln und oxydiert sich in feuchtem Zustande leicht an der Luft. Deshalb wird es sofort in heißer verd. Salzsäure gelöst²⁴⁾ und zur Entfernung beigemengter Zinnverbindungen mit Schwefelwasserstoff behandelt. Aus dem Filtrat vom Zinnsulfid scheidet sich das salzsaure Salz des Diamins in Prismen ab, deren Farbe je nach der Größe der Krystalle von dunkelrot bis fast farblos schwankt. Ausbeute an Hydrochlorid bei Aufarbeitung der Mutterlauge (Vakuum-Verdampfung) 47.5–50 g, d. s. 76–80% d. Th. Das Salz löst sich in Wasser mit roter Farbe (bei 100° etwa 6%). In Alkohol ist es fast unlöslich.

0.1253 g in der Pistole (Aceton) getrocknete Sbst.: 0.1124 g AgCl.

C₁₄H₁₂ON₂, 2HCl. Ber. Cl 22.68. Gef. Cl 22.19.

Die freie Base scheidet sich aus der Lauge (s. o.) in orangebraunen Prismen ab, die aus Amylalkohol umkrystallisiert werden: Braune Prismen, die meist zu schrägen Kreuzen verwachsen sind. Ihr Schmelzpunkt hängt wegen der Wärme-Empfindlichkeit der Base von der Art des Erhitzens ab. Wenn man das Röhrchen bei 230° in das Bad taucht, liegt er bei 245–247°.

0.1429 g Sbst.: 0.3673 g CO₂, 0.0749 g H₂O.

C₁₄H₁₂ON₂ (239.1). Ber. C 70.26, H 5.48. Gef. C 70.11, H 5.86.

Das Diamin löst sich sehr schwer in Wasser und Essigester. Die stark verd. Lösungen zeigen prachtvolle grüne Fluoreszenz, die auf Zusatz von Säure verschwindet. In Alkohol, Amylalkohol²⁵⁾, Eisessig, Pyridin ist die Löslichkeit besser.

2.7-Diamino-10-methyl-acridiniumchlorid: 15.6 g salzsaures 2.7-Diamino-10-methyl-acridon werden in 225 ccm Wasser und 20 ccm konz. Salzsäure warm gelöst und nach und nach mit 20 g Zinkstaub

²⁴⁾ Das Hydrochlorid ist luft-beständig.

²⁵⁾ Heiß 1:100, kalt 1:200.

versetzt. Die Flüssigkeit wird erst dunkler, hellt sich dann aber immer mehr auf; hierbei zeigt sich zunehmende Fluorescenz. Die schließlich gelbe Lösung wird bei der Berührung mit der Luft rot (Dehydrierung des *ms*-Kernes). Die Fluorescenz verschwindet dabei. Nach Aufhören der Wasserstoff-Entwicklung wird siedend vom unangegriffenen Zinkstaub abfiltriert und das Filtrat heiß mit 15-proz. Ammoniak gefällt. Nach schnellem Abkühlen wird der orange Niederschlag von 2.7-Diamino-10-methyl-9.10-dihydro-acridin abfiltriert und mit Ammoniak und Wasser gedeckt. Dann wird die Substanz sofort in 250 ccm Wasser und 15 ccm 15-proz. Salzsäure gelöst, worin vorher 4–5 g Eisenchlorid aufgelöst worden sind. Die eigentliche Oxydation nimmt man am besten in einer Jenaer Glasritter-Waschflasche vor, die in einem Wasserbade von 60° steht und durch die ein kräftiger Luftstrom geleitet wird. Sobald die Tüpfel-Reaktion mit Ferrocyankalium die Anwesenheit von 3-wertigem Eisen ergibt, läßt man erkalten und filtriert von einer schwarzen Verunreinigung (1.2 g) ab. Das Filtrat wird dann im Vakuum eingedampft, bis Krystall-Abscheidung A erfolgt. Nach dem Absaugen dieser Fraktion wird weiter eingeengt, bis auf etwa 25 ccm. Nach dem Erkalten werden die Krystalle auf Fraktion A abgesaugt und mit Alkohol gewaschen, darauf im Vakuum getrocknet. Ausbeute 6–7 g, nach dem Umkrystallisieren aus Salzsäure 3.5–4 g schwärzlich rote, flache Prismen.

0.2027 g Sbst.: 0.3421 g CO₂, 0.1122 g H₂O. — 0.1468 g Sbst.: 14.5 ccm N (21°, 759 mm). — 0.1676 g Sbst.: 0.1291 g AgCl.

C₁₄H₂₃O₄N₃Cl₂ (368.1) Ber. C 45.63, H 6.30, N 11.42, Cl 19.27.

Gef. „ 46.02, „ 6.19, „ 11.45, „ 19.05.

Nach der Analyse liegt ein Isomeres des Trypaflavins vor, das noch 1 Mol. Salzsäure und 4 Mol. Wasser enthält: C₁₄H₁₄N₃Cl, HCl + 4H₂O. Bei 1-stdg. Erhitzen im Vakuum (15 mm) auf 90° erfolgt keine Gewichtsabnahme. Dagegen erhält man die krystallwasser-freie Verbindung durch Umkrystallisieren der Substanz aus Alkohol in dunkelroten Nadeln. Das Präparat löst sich gut in Wasser ohne Fluorescenz mit roter Farbe, die bei stärkerem Verdünnen orange wird. Die Lösung reagiert auf Kongo-Papier kaum merklich sauer²⁶⁾. Die Verbindung bildet Doppelsalze mit Zinkchlorid; mit Kaliumcyanid-Lösung fallen aus der wäßrigen Lösung braune Prismen aus (Diamino-methyl-cyan-acridin?). Ammoniak gibt erst bei einigem Stehen eine Fällung, während Trypaflavin sofort einen Niederschlag liefert. Wolle wird rötlichbraun angefärbt.

²⁶⁾ Trypaflavin bläut Kongo ebenfalls, s. P. Ehrlich u. L. Benda, B. 46, 1942 [1913]. Das neue Präparat ist offenbar etwas basischer.