

OTTO DIMROTH † und RUDOLF CRIEGEE

## ÜBER EINIGE *meso*-SUBSTITUIERTE DIHYDROACRIDINE UND IHRE DEHYDRIERUNGSPRODUKTE

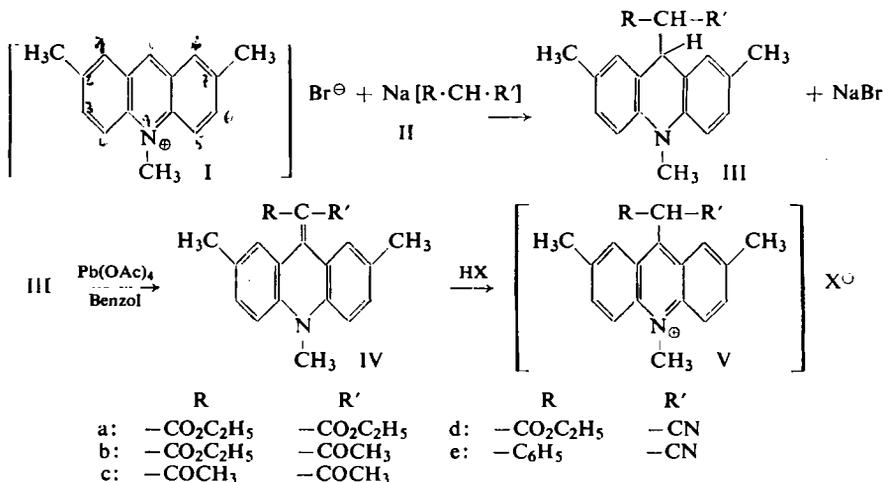
Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg

(Eingegangen am 1. Juli 1957)

Acridiniumsalze reagieren mit Verbindungen vom Typ des Natriumacetessigesters unter Bildung von substituierten Dihydroacridinen, die mit Bleitetraacetat in farbige Dehydrobasen übergehen.

Die vorliegende, in den Jahren 1923–1925 ausgeführte Untersuchung<sup>1)</sup> sollte einen Beitrag zur Frage nach dem Verlauf der Kupplungsreaktion erbringen. Eine Veröffentlichung unterblieb damals, weil das gesteckte Ziel nur unvollständig erreicht wurde. Nunmehr erscheint es aber im Hinblick auf die schönen Arbeiten von F. KRÖHNKE<sup>2)</sup> angebracht, wenigstens die wichtigsten Versuche mitzuteilen.

Es handelt sich um die Reaktion von Acridiniumsalzen mit Natriumenolaten. An Stelle des damals nicht beschaffbaren Acridins wurde das relativ leicht synthetisierbare *2,7-Dimethyl-acridin*<sup>3)</sup> in Form seiner Halogenmethylate (I) verwendet. Als Umsetzungspartner dienten die Natriumsalze von Malonester, Acetessigester, Acetylaceton, Cyanessigester und Benzylcyanid (II, a–e). Die Reaktionen verliefen in alkoholischer Lösung bei Zimmertemperatur sehr rasch und mit z. T. vorzüglichen Ausbeuten.



1) R. CRIEGEE, Die Einwirkung von Acridiniumsalzen auf kupplungsfähige Substanzen. Dissertat. Univ. Würzburg 1925.

2) Siehe die folgenden Abhandlungen und die dort zitierte Literatur; vgl. aber auch: N. J. LEONARD und Mitarbb., J. org. Chemistry 15, 979 [1950], J. Amer. chem. Soc. 73, 3325 [1951], 74, 2110, 3671 [1952].

3) F. ULLMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. 36, 1017 [1903].

Die meisten Reaktionsprodukte (III, a–e) kristallisieren farblos, nur III d blaß gelb; sie sind unlöslich in Wasser und löslich in organischen Mitteln, danach also sicher keine Salze, sondern homöopolar gebaute Derivate des Dihydroacridins. Die in 9-Stellung haftenden Reste werden aber durch Behandlung mit Säuren leicht wieder abgespalten, und zwar in der Reihenfolge IIIe < III d, IIIa < III b < III c mit zunehmender Leichtigkeit. Dabei bilden sich die entsprechenden Acridiniumsalze zurück. Das gleiche geschieht durch Behandlung mit Lösungen von Brom oder Jod in der Kälte; die zweiten Spaltstücke, also Brommalonester, Bromacetessigester usw. wurden nicht isoliert.

Eine glatte Dehydrierung ohne Abspaltung der *meso*-Substituenten gelang mit Bleitetraacetat in Benzollösung<sup>4)</sup>. Die erhaltenen Reaktionsprodukte besitzen die Formeln IV, a–e; merkwürdigerweise verhalten sich nur IV, a–c, wie „Anhydro-pseudobasen“ und liefern mit verd. Säuren in der Kälte quantitativ die *meso*-substituierten Acridiniumsalze V, a–c.

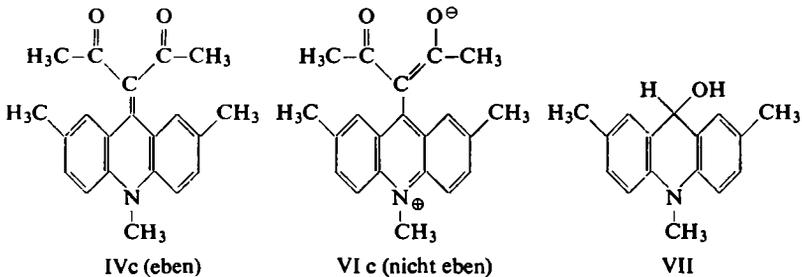
Die Dehydrobasen IV, a–e, sind z. T. tieffarbig und zeigen z. T. die Erscheinung der Solvatochromie und Thermochromie (siehe Tabelle).

Farbe der Anhydrobasen IV in Substanz und in Lösung

	IVa	IVb	IVc	IVd	IVe
Substanz	sattgelb	tiefgrün	tiefgrün	dunkelviolet	gelb
in Wasser	hellrosa	orange	rot	schwach violett	—
in Alkohol	im auffallenden Licht: weinrot im durchfallenden Licht: tiefgrün			rot	gelb
in Benzol	hellgelb	hellgrün	grün	rot	gelb
in Chloroform	hellbraun	grün	tiefgrün	rot	gelb
in Pyridin	hellbraun	tiefgrün	tiefgrün	rot	gelb

Bemerkenswert ist, daß sich vor allem IVb und IVc in Wasser recht merklich lösen. IVc bildet ein rotes Hydrat mit 6–7 Moll. Wasser; beim Trocknen wird dieses allmählich wieder grün. Wird die rote wäßrige Lösung von IVc mit Chloroform ausgeschüttelt, so geht die Substanz mit grüner Farbe in die Chloroformschicht.

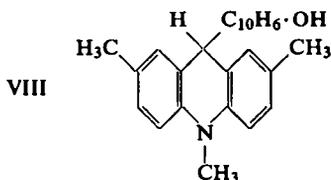
Die Farben der wäßrigen Lösungen werden beim Erwärmen reversibel dunkler, die der Lösungen in unpolaren Lösungsmitteln ebenso reversibel heller.



<sup>4)</sup> Nur bei IIIe wurde 2,3-Dichlor-chinizarinquinon als Dehydrierungsmittel benutzt.

Zur Erklärung dieser Erscheinungen muß man wohl eine Verdrehung des *meso*-Substituenten aus der Ebene des Acridinsystems heraus annehmen, wodurch eine zwitterionische Form (im Falle des Acetylaceton-Derivats VIc) entsteht \*).

Die Bildung von III, a–e, läßt sich auch so durchführen, daß man die wäßrige Lösung von I mit Malonester, Acetessigester usw. versetzt und dann alkalisch macht. Daß bei dieser Ausführungsart sich nicht zuerst die Pseudobase VII bildet und sich dann in einem zweiten Schritt unter Wasseraustritt mit den Reaktionspartnern kondensiert, folgt aus dem Verhalten der Pseudobase, die man zwar nicht in Substanz, aber in Benzollösung herstellen konnte: Diese Lösung reagiert nur mit Acetylaceton (als der reaktionsfähigsten Komponente) unter Bildung von IIIc, mit Malonester, Acetessigester usw. ließen sich keine Umsetzungen feststellen. Die Bildung von III, a–e, dürfte daher ein direkter nucleophiler Angriff der Anionen von II auf die mesomere Form (mit positiver Ladung am *meso*-C-Atom) des Acridinium-Kations sein.



Auch das Natriumsalz des  $\alpha$ -Naphthols setzt sich mit I um. Das Reaktionsprodukt VIII enthält eine freie phenolische Hydroxylgruppe, so daß die Kupplung im Naphthol-Kern (in 2- oder 4-Stellung) stattgefunden haben muß.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

**2,7-Dimethyl-acridin:** In Anlehnung an eine Vorschrift von ULLMANN<sup>3)</sup> wurden 110 g des Kondensationsprodukts aus *Formaldehyd* und *p*-Toluidin mit 110 g *p*-Toluidin und 180 g seines *Hydrochlorids* im CO<sub>2</sub>-Strom 3 Stdn. im Ölbad auf 210–220° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde alkalisch gemacht und alles *p*-Toluidin mit Wasserdampf vertrieben. Der dunkle Rückstand wurde getrocknet, gepulvert und mit 750 ccm verd. Salpetersäure (1 Vol. konz. Säure + 2 Vol. Wasser) unter Zusatz eines Körnchens Natriumnitrit aufgekocht. Nach mehrstündigem Kochen wurde der gesamte Kolbeninhalt heiß in ein großes Becherglas gegossen. Während sich auf dem Boden braunes Harz absetzte, schied sich beim Erkalten in der Flüssigkeit das gelbe Nitrat des Dimethylacridins in derben Nadeln ab. Das Harz wurde noch zweimal in der gleichen Weise mit Salpetersäure ausgekocht. Das Nitrat wurde einmal aus möglichst wenig Wasser umkristallisiert (Schmp. 187°), dann in nicht zuviel kochendem Alkohol gelöst und mit überschüss. wäßrigem Ammoniak versetzt. Nach wenigen Augenblicken erstarrte die Lösung zu einem Kristallbrei von reinem *Dimethylacridin*. Ausb. ca. 20% d. Th.

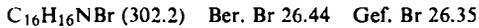
**Methochlorid:** Die freie *Base* wurde mit einem kleinen Überschuß an *Dimethylsulfat* zu einem Brei verrieben und kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt. Das überschüssige *Dimethylsulfat* wurde mit heißem Wasser zerstört und die entstandene Schwefelsäure mit *Hydrogencarbonat* neutralisiert, wobei geringe Mengen *Dimethylacridin* ausfielen. Die

\* ) Vgl. dazu die Ausführungen von F. KRÖHNKE und H. L. HONIG in der nachfolgenden Arbeit, S. 2215.

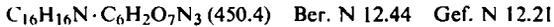
filtrierte dunkelbraune Lösung wurde mit feingepulvertem *Natriumchlorid* bis zur Sättigung geschüttelt, wobei nach kurzer Zeit die Abscheidung des Chlorids begann. Nun löste man in heißem Alkohol, filtrierte und fügte Essigester bis zur beginnenden Kristallisation zu. Gelbe Nadeln, Schmp. 230° (Zers.), leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Essigester und Benzol.



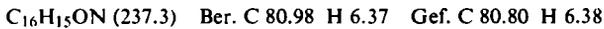
*Methobromid (I)*: Analog wie das Methochlorid, nur wurde die neutralisierte und filtrierte Lösung des Dimethylsulfat-Adduktes mit gesätt. wäßriger *Kaliumbromid*-Lösung versetzt. Das in 90--95% Ausbeute sich abscheidende Bromid kristallisierte in hellbraunen, manchmal auch goldgelben Nadeln vom Schmp. 235°. Es ist ebensowenig wie das Chlorid unbeschränkt haltbar, da allmählich Methylbromid abgespalten wird.



*Methopikrat*: Aus der wäßrigen Lösung des Chlorids oder Bromids fällt mit Pikrinsäure das schwer lösliche Pikrat aus. Schmp. (aus Alkohol) 203°.



*2.7.10-Trimethyl-acridon*: Das noch unbekannte *2.7.10-Trimethyl-acridon*, das bei vielen Reaktionen als Nebenprodukt auftritt, wurde durch Behandeln einer wäßrigen Lösung des Methochlorids mit alkalischem Hexacyanoferrat(III) dargestellt. Der entstandene Niederschlag wurde aus Alkohol umkristallisiert: gelbe Nadeln vom Schmp. 190°. Charakteristisch ist die intensiv blaue Fluoreszenz der verdünnt alkoholischen Lösungen.



*2.7.10-Trimethyl-9-hydroxy-9.10-dihydro-acridin (VII)*: Es gelang nicht, die Pseudobase VII in Substanz zu isolieren. Wurde dagegen eine wäßrige Lösung des Methochlorids I im Scheidetrichter mit Benzol überschichtet und dann alkalisch gemacht, so ließ sich die entstehende Fällung durch Schütteln in Benzol aufnehmen. Die getrocknete und filtrierte Benzollösung zeigte alle Eigenschaften der Pseudobase.

*VII-Äthyläther*: Der Äthyläther der Pseudobase, der bei verschiedenen Versuchen statt des erwarteten Reaktionsproduktes entstand, wurde zunächst so dargestellt, daß eine absol. alkohol. Lösung des Methochlorids mit einer entsprechenden Natriumalkoholatlösung versetzt wurde. Das entstandene Reaktionsprodukt wurde mit Wasser gefällt und aus Alkohol fraktionsweise kristallisiert. Die erste Fraktion enthielt den Äthyläther als schwach gefärbte Nadeln vom Schmp. 105°. Die Ausbeute ist sehr schlecht, da nebenher viel *2.7.10-Trimethyl-acridon* entsteht.

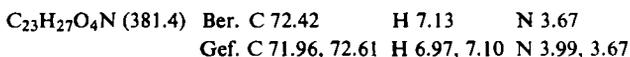


Der Äther ist unlöslich in Wasser, löslich in den meisten organ. Lösungsmitteln und unter Spaltung in quartäres Acridiniumsalz und Alkohol in kalten verdünnten Säuren. Das Acridiniumsalz wurde durch Überführung in das *Pikrat* vom Schmp. 203°, der Alkohol nach dem Abdestillieren als Benzoesäure-äthylester identifiziert.

Bequemer und in größerer Reinheit läßt sich der Äther darstellen, wenn man zu in Alkohol gelöstem Acridiniumsalz verd. Natronlauge zusetzt. Beim Anreiben scheidet er sich in rein weißen Nadeln ab, die sich allerdings schon beim Trocknen im Exsikkator infolge teilweiser Oxydation gelblich färben.

*2.7.10-Trimethyl-9-[dicarbäthoxy-methyl]-9.10-dihydro-acridin (IIIa)*: Zu 0.23 g Natrium in absol. Alkohol wurde die berechnete Menge *Malonester* gegeben. Zu der erkalteten Lösung wurde eine nicht ganz ausreichende Menge in absol. Alkohol gelöstes *Methochlorid* oder

-bromid I zugefügt. Die Umsetzung vollzog sich augenblicklich unter Entfärbung und Abscheidung von NaCl (NaBr). Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser gegossen, worauf sich IIIa in weißen Flocken abschied. Nach einmaligem Umkristallisieren aus wenig Alkohol zeigten die rein weißen Nadeln den Schmp. 92°. Ausb. bis zu 90% des angewandten Acridiniumsalzes.



IIIa ist unlöslich in Wasser, mehr oder weniger löslich in allen organischen Lösungsmitteln. In Eisessig löst es sich mit grüner Fluoreszenz, die von einer teilweisen Zersetzung zu Acridiniumsalz und Malonester herrührt. Erwärmt man die Lösung schwach, so wird die Spaltung vollständig und es tritt mit Wasser keine Fällung mehr ein; dafür erhält man mit Pikrinsäure 2.7.10-Trimethyl-acridiniumpikrat. Ebenso wird die Verbindung durch Kochen mit verd. Salzsäure allmählich in Acridiniumsalz und Malonester hydrolysiert.

*Reaktion mit Brom:* Zu einer Lösung von IIIa in Benzol ließ man aus einer Bürette eine eingestellte Lösung von Brom in Benzol zutropfen. Jeder Tropfen erzeugte eine tiefe Blaufärbung, die beim Umschütteln verschwand. Nach Zufügen der berechneten Menge Brom wurden die abgeschiedenen gelben Nadeln isoliert und als das Methobromid des 2.7-Dimethylacridins identifiziert. Gibt man Bromlösung bis zum Auftreten einer bleibenden Rotfärbung zu, so erhält man ein Polybromid, das erst beim Kochen mit Alkohol sein überschüssiges Brom abgibt und in obiges Methobromid übergeht.

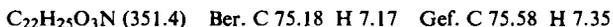
*Reaktion mit Jod:* Eine Lösung von IIIa in Benzol verbrauchte pro Mol 6 Grammatome Jod (gelöst in Benzol). Es schieden sich prachtvoll schwarze Nadeln mit grünem Oberflächenschimmer ab. Eine gewogene Menge wurde mit überschüss.  $n/10$  Thiosulfat bis zum Farbumschlag nach Gelb geschüttelt. Das überschüss. Thiosulfat wurde mit Jodlösung zurücktitriert.



Ein anderer Teil des Perjodids wurde in wäßr. Suspension mit Schwefeldioxyd behandelt. Die entstandenen gelben Kristalle gaben beim Umkristallisieren aus Alkohol-Essigester orangefarbene Nadeln, die an der Luft Feuchtigkeit anziehen und in ein gelbes Hydrat übergehen, das in kaltem Wasser schwerlöslich ist.



2.7.10-Trimethyl-9-[carbäthoxy-acetyl-methyl]-9.10-dihydro-acridin (IIIb) wurde aus I und Na-Acetessigester analog IIIa hergestellt. Das mit Wasser gefällte Rohprodukt wurde mehrfach aus verd. Alkohol umkristallisiert. Die mikroskopisch feinen Nadeln sind schwer von geringen färbenden Verunreinigungen zu trennen. Die gewöhnlich erhaltenen Produkte schmelzen bei 123–124°, während nur einmal eine rein weiße Verbindung vom Schmp. 127° erhalten wurde. Die Löslichkeitsverhältnisse sind ähnlich denen der Malonesterverbindung, doch wird IIIb schon von kaltem Eisessig sofort gespalten, und die Zersetzung mit kochender Salzsäure geht wesentlich schneller vor sich als bei jenem.



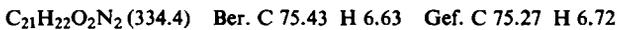
2.7.10-Trimethyl-9-[diacetyl-methyl]-9.10-dihydro-acridin (IIIc): Das aus Acetylaceton auf gleiche Weise hergestellte IIIc zeichnet sich durch seine geringe Löslichkeit in Alkohol aus. Auf Zugabe der alkohol. Lösung des Methochlorids zu einer solchen von Natriumacetylacetonat erstarrt die Flüssigkeit sofort zu einem Kristallbrei. Die rein weißen Nadeln können aus Benzol umkristallisiert werden: Schmp. 194°. Die Zersetzung mit Eisessig erfolgt in der Kälte sofort, die Spaltung mit Salzsäure geht noch leichter vor sich als bei IIIb.



Die drei bisher beschriebenen Dihydro-acridin-Derivate lassen sich, wie sich später zeigte, ebenso in wäßriger Lösung herstellen. Am besten verfährt man so, daß man das Acridiniumsalz in 50-proz. Alkohol löst, einen Überschuß von Malonester, Acetessigester bzw. Acetylaceton zusetzt und dann mit wäßr. Natronlauge alkalisch macht. III a, b und c kristallisieren dann ziemlich rein in quantitativer Ausbeute aus. Das gleiche geschieht, wenn man Acridiniumsalzlösung zu einer wäßrig alkalischen Enollösung fließen läßt. Versetzt man dagegen die Benzollösung der Pseudobase VII mit Malonester, Acetessigester und Acetylaceton, so reagierte nur das letztgenannte, und zwar augenblicklich, unter Trübung infolge Wasserabscheidung. Mit Petroläther wurde III c kristallisiert erhalten. Acetessigester und Malonester reagierten auch nach längerem Stehenlassen nicht.

Statt der Lösung der Pseudobase kann man zu diesen Versuchen auch die ihres Äthyläthers benutzen, die sich ebenso verhält.

2.7.10-Trimethyl-9-[carbäthoxy-cyan-methyl]-9.10-dihydro-acridin (III d) wurde aus Cyanessigester ebenso wie die bisherigen „Acridane“ hergestellt. Es fällt durch seine schwach gelbe Farbe auf, die offenbar nicht auf Verunreinigungen beruht, da sie beim Umkristallisieren aus verschiedenen Lösungsmitteln nicht verschwindet. Aus Ligroin erhält man schöne Prismen vom Schmp. 117–118°. In der Beständigkeit gegen Säuren steht das Cyanessigesterderivat zwischen III a und III b.

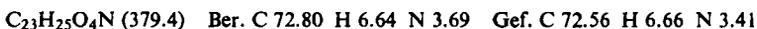


2.7.10-Trimethyl-9-[phenyl-cyan-methyl]-9.10-dihydro-acridin (III e) ist auf dieselbe Weise wie die übrigen „Acridane“ nicht zu erhalten. Fügt man nämlich zu der alkoholischen Lösung von 1 Grammatom Natrium und 1 Mol Benzylcyanid die gleiche Menge *Methochlorid*, so besteht das aufgearbeitete Reaktionsprodukt nur aus dem Äthyläther der Pseudobase VII vom Schmp. 105° und aus dessen Zersetzungsprodukten Trimethylacridon und Trimethyl-dihydro-acridin. Nimmt man zu dem gleichen Versuch die doppelte Menge *Benzylcyanid*, so entsteht mit einer Ausbeute von 55 % das gesuchte Acridan. Am zweckmäßigsten verwendet man einen fünffachen Überschuß an Cyanid. Versetzt man dann die alkoholische Lösung des Reaktionsproduktes mit dem gleichen Volumen Wasser, so fällt ein hellbraunes Öl aus, das nach mehrstündigem Erwärmen auf dem Wasserbad und darauffolgendem Abkühlen kristallin erstarrt. Ausb. 70%: rein weiße Nadeln (aus Alkohol) vom Schmp. 164°.

III e zeichnet sich durch seine verhältnismäßig große Beständigkeit aus. Es löst sich in kaltem Eisessig unzersetzt zu einer farblosen Lösung, aus der es mit Wasser wieder vollständig ausgefällt wird. Erst beim Erwärmen dieser Lösung wird es langsam gespalten, was man am Auftreten der gelben Farbe und der grünen Fluoreszenz des Acridiniumsalzes schön verfolgen kann.

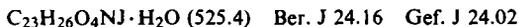


2.7.10-Trimethyl-9-[dicarbäthoxy-methylen]-9.10-dihydro-acridin (IV a): Eine etwa 10-proz. Lösung von III a in reinem, absol. Benzol wurde unter Umschütteln portionsweise mit der berechneten Menge *Bleitetraacetat* versetzt. Unter geringer Wärmeentwicklung schied sich Blei(II)-acetat erst flockig, dann kristallin an der Gefäßwand haftend ab, während sich die Flüssigkeit erst gelb, dann undurchsichtig dunkel färbte. Nach dem Abgießen vom Blei(II)-acetat und dem Verdampfen des Benzols i. Vak. verblieb ein grüner Sirup, der in wenig warmem Alkohol aufgenommen wurde. Beim Kratzen der auf –20° abgekühlten Lösung entstand ein Brei von gelben Kristallen. Aus der grünen Mutterlauge schieden sich beim Einengen weitere Mengen IV a ab. Die Verbindung kristallisiert aus Petroläther in schönen gelben Nadeln vom Schmp. 98°.

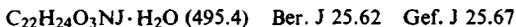


Die Verbindung ist sehr schwer löslich in Wasser, leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Sie löst sich in der Kälte in verd. Säuren und wird aus diesen Lösungen mit Alkali wieder in gelben Nadeln ausgeschieden.

2.7.10-Trimethyl-9-[dicarbäthoxy-methyl]-acridiniumjodid (*Va*): Die Lösung von *IVa* in verd. Salzsäure wurde mit Kaliumjodidlösung versetzt. Das ausgeschiedene Jodid gab aus heißem Wasser prachtvoll dunkelrote Nadeln, die lufttrocken noch 1 Mol. Kristallwasser enthielten.



2.7.10-Trimethyl-9-[carbäthoxy-acetyl-methylen]-9.10-dihydro-acridin (*IVb*): Die Darstellung aus *IIIb* und *Bleitetraacetat* geschah ebenso wie bei *IVa* beschrieben. Zur Aufarbeitung wurden jedoch die gesamten Reaktionsprodukte vom Benzol befreit und in verd. Essigsäure gelöst. Das Blei wurde mit  $\text{H}_2\text{S}$  gefällt, das Filtrat und die Washwässer durch einen Luftstrom von  $\text{H}_2\text{S}$  befreit. Die hellbraune Lösung ergab auf Zusatz von Kaliumjodid das Jodid *Vb* als im ersten Augenblick gelben, aber nach einigen Sekunden rot werdenden Niederschlag. Aus heißem Wasser entstehen tiefrote Nadeln eines Monohydrats.



Im Vakuumexsikkator gibt das Salz allmählich sein Kristallwasser ab und färbt sich dabei schwarzviolett.

Zur Darstellung der zugehörigen *Anhydropseudobase IVb* löst man das Jodid in wenig heißem Alkohol und fügt einen Überschuß wäbr. Natronlauge zu. Je nach dem Grade der Verdünnung scheiden sich schneller oder langsamer grüne Nadeln ab, die bei  $153^\circ$  schmelzen. Sie enthalten Kristallwasser, das sie an der Luft langsam verlieren, das aber auch nach mehrtägigem Aufbewahren im Vakuumexsikkator über konz. Schwefelsäure nicht vollkommen abgegeben wird. Erst bei  $75^\circ$  i. Vak. war eine vollkommene Trocknung in einigen Stunden möglich.



*IVb* löst sich leicht in den meisten organischen Mitteln, nur in Äther und Petroläther ist es schwer löslich. Über die Farben der Lösungen siehe die Tabelle. Die Lösungen in mit Wasser mischbaren Solvenzien werden auf Zusatz von schon wenig Wasser rot. Die Lösungen in verd. Säuren (die *Vb* enthalten) sind gelb und fluoreszieren grün. Mit Natriumnitrat läßt sich aus solchen Lösungen ein gelbes Nitrat vom Schmp.  $205^\circ$  aussalzen.

Im Gegensatz zur entsprechenden 9-Benzalverbindung<sup>5)</sup> ist *IVb* an der Luft jahrelang beständig. In alkoholischer Lösung wird es dagegen durch Kaliumhydroxyd in mehreren Wochen unter Abspaltung des meso-Substituenten in 2.7.10-Trimethyl-acridon übergeführt.

2.7.10-Trimethyl-9-[diacetyl-methylen]-9.10-dihydro-acridin (*IVc*) wurde in der gleichen Weise wie *IVb* erhalten. Aus der essigsäuren, von Blei befreiten Lösung wurde mit Kaliumjodid das quartäre Jodid *Vc* erhalten. Es kristallisierte aus heißem Wasser in feinen gelben Nadeln, die an der Luft unter Farbänderung nach Hellrot Wasser abgaben, aber nach der Analyse auch dann noch 1 Mol. Kristallwasser enthielten. Schmp.  $233^\circ$ .



Durch Umkristallisieren aus Alkohol/Essigester erhält man das violette wasserfreie Salz.

Zur Darstellung von *IVc* fügt man zu der Lösung des Jodids in wenig heißem Alkohol verd. wäßrige Natronlauge. Nimmt man von dieser einen großen Überschuß, so fällt nach einigen Augenblicken *IVc* in feinen grünen Nadeln aus. Ist die Lösung dagegen weniger

<sup>5)</sup> H. DECKER und TH. HOCK, Ber. dtsh. chem. Ges. 37, 1564 [1904].

konzentriert, so daß die Kristallisation erst nach Stunden beginnt, so erhält man große, fast blaue rhombische Prismen, die aber ein grünes Pulver geben und sich also von den zuerst erhaltenen Nadeln nur durch die Kristall-Größe unterscheiden. Arbeitet man dagegen in solcher Verdünnung, daß die Kristallabscheidung mehrere Tage braucht, so entstehen große rote Prismen, deren Pulver auch rot ist. Diese verlieren sehr langsam an der Luft, etwas schneller im Exsikkator Kristallwasser, wobei sie allmählich grün werden. Der Übergang von Rot nach Grün liegt bei einem Gehalt von 2–3 Moll. Wasser. Im ganzen werden 6–7 Moll. abgegeben. An zwei Proben wurde die Wasserabgabe quantitativ verfolgt, bis Gewichtskonstanz eintrat. Die eine Probe (A) stand vor der ersten Wägung 48 Stdn. im verschlossenen Präparatenglas, die zweite (B) wurde gleich nach dem Absaugen mit gehärtetem Filterpapier äußerlich getrocknet und dann gewogen.

Wasserverlust bei A (72 Stdn. Vak.-Exsikkator)	32.3 %
bei B ( 4 Stdn. i. Vak. bei 75°)	38.4 %
Berechnet für 5 Moll. Kristallwasser	28.4 %
6 Moll. Kristallwasser	34.0 %
7 Moll. Kristallwasser	39.6 %

Probe B schmolz nach dem Trocknen bei 205°.

$C_{21}H_{21}O_2N$  (319.4) Ber. C 78.97 H 6.63 Gef. C 78.66 H 6.72

2.7.10-Trimethyl-9-[carbäthoxy-cyan-methylen]-9.10-dihydro-acridin (IVd) wurde wie IVa dargestellt. Das von Benzol befreite krist. Rohprodukt kam aus viel heißem Alkohol in dunkel-violetten Nadeln mit olivgrünem Oberflächenschimmer, die an Kaliumpermanganat erinnern. Ausb. 80 % d. Th.; Schmp. 149°.

$C_{21}H_{20}O_2N_2$  (332.4) Ber. C 75.88 H 6.07 Gef. C 75.73 H 6.25

IVd ist in Wasser sehr schwer löslich, färbt es aber doch schwach violett an. Seine Lösungen in organischen Lösungsmitteln sind alle mehr oder weniger tiefrot. Bei mit Wasser mischbaren Lösungsmitteln schlägt die Farbe auf Zusatz von Wasser in Rotviolett um. IVd ist im Gegensatz zu IVa – c in Eisessig ohne Salzbildung mit roter Farbe löslich. Von verdünnten Säuren wird es nicht verändert. Erst mäßig konzentrierte Mineralsäuren lösen es zu gelben quartären Salzlösungen. Diese färben sich auf Zusatz von Wasser infolge Hydrolyse rot und scheiden bei noch weiterer Verdünnung die ursprüngliche violette Anhydropseudobase ab. Aus den Salzlösungen kann mit Quecksilberchlorid ein Doppelsalz ausgefällt werden, das aus konz. Salzsäure in hellbraunen Prismen oder gelben Nadeln vom Schmp. 230° kristallisiert.

2.7.10-Trimethyl-9-[phenyl-cyan-methylen]-9.10-dihydro-acridin (IVe): 0.95 g IIIe wurden in 20 ccm Chloroform mit 0.85 g 2.3-Dichlor-chinizarin<sup>6)</sup> 40 Stdn. geschüttelt. Von 0.7 g Dichlorchinizarin wurde abfiltriert und das Filtrat vom Chloroform im Luftstrom befreit. Bei sehr vorsichtigem Umkristallisieren aus Eisessig (so, daß die Lösung beim Erkalten an Dichlorchinizarin übersättigt bleibt) kann man IVe in gelben Nadeln vom Schmp. 211° erhalten.

$C_{24}H_{20}N_2$  (336.4) Ber. C 85.68 H 5.99 Gef. C 85.77 H 6.29

Die Verbindung ist unlöslich in Wasser und in verd. Säuren, schwer löslich in kalter konz. Salzsäure, leicht löslich in Benzol und Chloroform. Es gelang nicht, Salze der Zusammensetzung Ve zu isolieren.

2.7.10-Trimethyl-9-[1-hydroxy-naphthyl-(2 oder 4)]-9.10-dihydro-acridin (VIII): 0.23 g Natriumdraht wurde in absol. Äther mit 1.44 g  $\alpha$ -Naphthol versetzt und nach Beendigung

<sup>6)</sup> FARBERWERKE HOECHST, vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING, Dtsch. Reichs-Pat. 258 556 [1913]; C. 1913 I, 1641.

der Wasserstoffentwicklung portionsweise fein gepulvertes *Methobromid I* zugegeben. Nach wenigen Minuten wurde vom Natriumbromid und überschüss. I abfiltriert und im Filtrat der Äther verdampft. Das zurückgebliebene Öl schied aus Eisessig farblose Nadeln aus, die aus verd. Alkohol umkristallisiert wurden. Die Substanz färbt sich bei 155° dunkel und sintert bei 160–165° zu einem schwarzen Tropfen. Ausb. 30–40% d. Th.

$C_{26}H_{23}ON$  (365.4) Ber. C 85.45 H 6.34 Gef. C 85.59 H 6.57

VIII ist unlöslich in wäßrigen Alkalien, löst sich jedoch in methanolischer Kalilauge.

*Acetat*: Aus VIII durch Kochen mit *Acetanhydrid* und wasserfreiem Natriumacetat. Farblose, eisblumenähnlich vereinigte Nadeln, die scharf bei 159° zu durchscheinenden Tropfen und ebenso scharf bei 180° zu einer klaren Flüssigkeit schmelzen.

$C_{28}H_{25}O_2N$  (407.5) Ber. C 82.52 H 6.18 Gef. C 82.18 H 6.38

FRITZ KRÖHNKE \*) und HANS LUDWIG HONIG \*\*)

Über Pseudobasen, V

VERSUCHE IN DER ACRIDINIUM-REIHE \*\*\*)

Aus dem Chemischen Institut der Justus Liebig-Universität Gießen

(Eingegangen am 25. Mai 1957)

Die Entstehung von Carbinolbasen aus dem mesomeren Acridinium-Kation ist, ebenso wie dessen Umsetzung mit Methyl- und Methylenketonen, ferner mit Malonester, 1.3-Diketonen und  $\beta$ -Ketosäureestern, aus plausiblen Gründen sehr begünstigt; sie läßt sich spektrochemisch gut verfolgen. Substituenten in 9-Stellung des dabei entstehenden, substituierten Acridans werden um so leichter durch andere Substituenten verdrängt, je geringer ihre Resonanzstabilisierung und je größer die Protonenaffinität des ihnen zugrunde liegenden Anions ist. Soweit die Dehydrierung der Primärprodukte gelingt, gestattet sie den Zugang zu den 9-substituierten „Methylenbasen“ der Acridinium-Reihe. Diese entstehen auch durch Entzug von Halogenwasserstoff aus den Reaktionsprodukten mit Halogenmethylketon. Maßgebend für die elektrophile Reaktivität des Acridinium-Kations ist die Elektronen-Verarmung in der 9-Stellung, ist das mesomere Kation. Erst sekundär entfalten die Pseudo-(Carbinol-)basen als vinyloge Aldehyd-ammoniake die diesen zukommende Reaktionsfähigkeit des Hydroxyls. — Es werden merkwürdige Isomerie-Möglichkeiten bei Acridenen erörtert.

Die Beziehungen zwischen Ammonium- und Pseudo-(Carbinol-)base sind auf dem Gebiet der Acridinium-Verbindungen besonders einfach und übersichtlich. Die

\*) Jetzige Anschrift: Gießen (Lahn), Chemisches Institut der Justus Liebig-Universität, Ludwigstr. 21.   \*\*) Diplomarb. H. L. HONIG, Univ. Gießen 1957.

\*\*\*) IV. Mittel.: F. KRÖHNKE und I. VOGT, Liebigs Ann. Chem. 600, 228 [1956].