

# THOMAS KAUFFMANN und HERBERT HACKER

mitbearbeitet von HORST MÜLLER

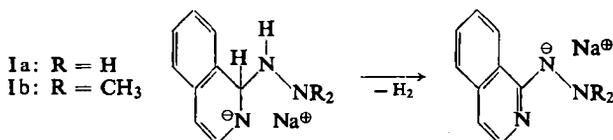
Metallhydrazide, III<sup>1)</sup>

## Aminierung von Acridin und Phenanthridin mit Natriumhydrazid bzw. Natrium-*N,N*-dimethyl-hydrazid

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt  
(Eingegangen am 9. April 1962)

Im Gegensatz zu den entsprechenden Addukten des Pyridins oder Isochinolins, die unter den gleichen Bedingungen Wasserstoff eliminieren, stabilisieren sich die aus Natriumhydrazid oder Natrium-*N,N*-dimethyl-hydrazid und Acridin bzw. Phenanthridin gebildeten Addukte beim Erwärmen auf 50–60° durch Abspaltung von Ammoniak bzw. Dimethylamin unter Bildung des Natriumsalzes des 9-Amino-acridins bzw. 9-Amino-phenanthridins. — Bei der Hydrolyse des Adduktes aus Acridin und Natrium-*N,N*-dimethyl-hydrazid erhält man das noch nicht beschriebene, überraschend stabile 9-[*N,N*-Dimethyl-hydrazino]-9.10-dihydro-acridin.

Wie kürzlich gezeigt wurde<sup>1)</sup>, bildet Isochinolin bei der Einwirkung von Natriumhydrazid das tief farbige Addukt Ia, das sich analog dem entsprechenden Addukt des Pyridins<sup>1)</sup>, wie nachstehend formuliert, schon bei 0° durch langsame Wasserstoff-Abspaltung stabilisiert<sup>2)</sup>. Auf entsprechende Weise bildet auch das aus Natrium-*N,N*-dimethyl-hydrazid und Isochinolin entstehende Addukt Ib (vgl. Versuchsteil) das aromatische System zurück.



Acridin und Phenanthridin addieren, wie wir im folgenden darlegen werden, Natrium-*N,N*-dimethyl-hydrazid und Natriumhydrazid unter Bildung der gleichfalls tief farbigen Addukte II, V, VIIa und VII b. Die von der oben formulierten Reaktion verschiedene Stabilisierungsreaktion dieser Addukte ist Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

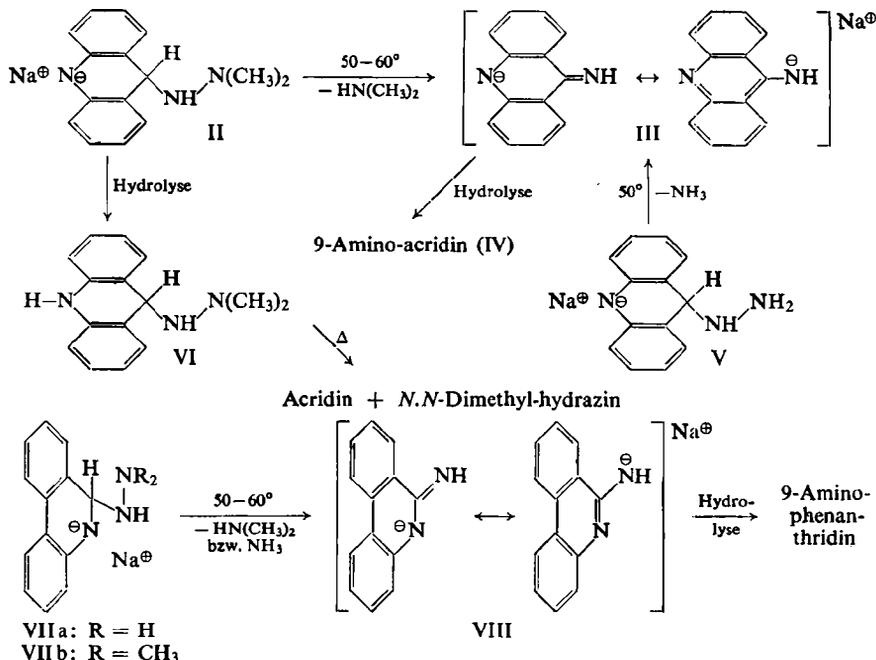
Wie die Wärmeentwicklung, starke Verfärbung und schließliche Bildung eines intensiv farbigen Niederschlags beim Vereinigen äquimolarer Mengen<sup>3)</sup> der Komponenten

<sup>1)</sup> II. Mittel.: TH. KAUFFMANN, J. HANSEN, CH. KOSEL und W. SCHOENECK, Liebigs Ann. Chem. 656, 103 [1962].

<sup>2)</sup> Die Reaktion entspricht somit der zweiten Phase der von TSCHITSCHIBABIN entdeckten Aminierungs-Reaktion. Vgl. K. ZIEGLER und H. ZEISER, Ber. dtsch. chem. Ges. 63, 1848 [1930].

<sup>3)</sup> Bei der Umsetzung mit Natriumhydrazid darf kein überschüssiges Natriumhydrazid im Reaktionsgemisch vorliegen, da sonst teilweise Reduktion zu 9.10-Dihydro-acridin bzw. -phenanthridin erfolgt. Bei Anwesenheit von überschüssigem Natriumhydrazid und freiem Hydrazin erfolgt quantitative Reduktion zu den genannten Dihydroverbindungen. Bei der Umsetzung mit Natrium-*N,N*-dimethyl-hydrazid stört dagegen weder ein Hydrazid-Überschuß noch die Anwesenheit von *N,N*-Dimethyl-hydrazin. — Über die Reduktion des Acridins und Phenanthridins mit Natriumhydrazid wird in einer gesonderten Arbeit berichtet werden. Vgl. TH. KAUFFMANN und Mitarbb., Angew. Chem. 72, 918 [1960].

zeigt, erfolgt die Anlagerung des Natriumhydrazids an Acridin und Phenanthridin in Benzol bereits unterhalb von 5°. Natrium-*N,N*-dimethyl-hydrazid addiert sich unter diesen Bedingungen ebenfalls an Acridin, an Phenanthridin (vgl. Versuchsteil) dagegen erst bei etwa 40°. Setzt man jedoch dem Reaktionsgemisch freies *N,N*-Dimethyl-hydrazin zu, so tritt auch beim Phenanthridin unterhalb von 5° Addition ein.



Die Konstitution der beim Zusammengeben von Natrium-*N,N*-dimethyl-hydrazid bzw. Natriumhydrazid und Acridin bzw. Phenanthridin als tief farbige Niederschläge entstehenden Additionsverbindungen<sup>4)</sup> II, V, VIIa und VIIb ergibt sich aus den Produkten, in die sie beim Erwärmen übergehen. Überdies gelang es, durch Hydrolyse des Addukts II das noch nicht beschriebene, überraschend stabile 9.10-Dihydroacridin-Derivat VI zu erhalten, dessen Konstitution sich aus der Analyse, der thermischen Zersetzung zu Acridin und *N,N*-Dimethyl-hydrazin sowie aus der Art der Darstellung ergibt. Im Gegensatz zu VI zerfallen die Protonierungsprodukte der Addukte V, VIIa und VIIb so rasch in Acridin bzw. Phenanthridin und Hydrazin bzw. *N,N*-Dimethyl-hydrazin, daß ihre Isolierung nicht möglich war.

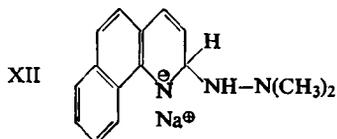
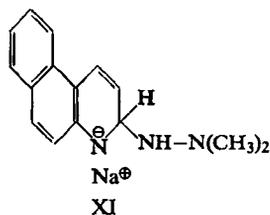
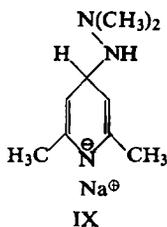
Die Addukte II, V, VIIa und VIIb unterscheiden sich in zweifacher Hinsicht von den entsprechenden Addukten (Ia und Ib) des Isochinolins. Einmal sind sie bei Raumtemperatur beständig; zum anderen stabilisieren sie sich beim Erhitzen nicht unter Wasserstoff-Abspaltung, sondern unter Eliminierung von Dimethylamin bzw. Ammoniak, wobei sich die mesomeren Amid-Ionen III und VIII bilden, die bei der Hydrolyse der Versuchsansätze in 9-Amino-acridin bzw. -phenanthridin übergehen.

<sup>4)</sup> Da Alkalimetall-hydrazide bei der Einwirkung von Luft zu explodieren pflegen, wurde auf die Isolierung der Addukte II, V, VIIa und VIIb verzichtet.

Nach 4stdg. Erhitzen der Addukte II, V und VII b auf 60° wurde bei der Hydrolyse das bereits beschriebene 9-Amino-acridin<sup>5)</sup> bzw. -phenanthridin<sup>6)</sup> in 65–89-proz. Ausbeute erhalten. Dagegen entstanden bei der entsprechenden Behandlung des Addukts VII a neben reichlich Phenanthridin nur 2% d. Th. 9-Amino-phenanthridin. Offenbar erfolgt hier die Ammoniak-Abspaltung unter den Versuchsbedingungen so langsam, daß VII a größtenteils unverändert blieb und – da das Protonierungsprodukt unbeständig ist – bei der Hydrolyse in Hydrazin und Phenanthridin überging.

Außer den genannten Addukten wurden auch die durch Einwirkung von Natrium-*N,N*-dimethyl-hydrazid auf 2,6-Dimethyl-pyridin, 2-Methyl-chinolin, 5,6-Benzo-chinolin und 7,8-Benzo-chinolin in Benzol gebildeten tieffarbigen Verbindungen auf ihr Verhalten beim Erhitzen untersucht.

In der aus 2,6-Dimethyl-pyridin bzw. 2-Methyl-chinolin entstandenen ocker- bzw. orangefarbenen Verbindung dürften die Addukte IX bzw. X vorliegen. Wie die Bildung von 4-Amino-2,6-dimethyl-pyridin<sup>7)</sup> bzw. 4-Amino-2-methoxy-chinolin<sup>7)</sup> bei der TSCHITSCHIBABIN-Aminierung von 2,6-Dimethyl-pyridin bzw. 2-Methoxy-chinolin zeigt, wird nämlich das dem Natrium-*N,N*-dimethyl-hydrazid vergleichbare Natriumamid in 1,4-Stellung addiert, wenn die  $\alpha$ -ständigen Wasserstoffatome durch die Methyl- oder Methoxy-Gruppe<sup>8)</sup> ersetzt sind. Dagegen dürfte die Konstitution der aus 5,6- bzw. 7,8-Benzo-chinolin gebildeten roten bzw. dunkelgrünen Verbindung (vgl. Versuchsteil) dem 1,2-Addukt XI bzw. XII entsprechen, da bei der TSCHITSCHIBABIN-Aminierung von Pyridin- und Chinolin-Derivaten mit freier  $\alpha$ -Position die Aminogruppe anscheinend stets in die  $\alpha$ -Stellung tritt<sup>7)</sup>.



Es zeigte sich, daß die 1,4-Addukte IX und X beim Erhitzen in siedendem Benzol praktisch keine Zersetzung erleiden<sup>9)</sup>. Die 1,2-Addukte XI und XII gingen dagegen analog den Addukten Ia und Ib des Isochinolins durch Wasserstoff-Abspaltung in

<sup>5)</sup> K. BAUER, Chem. Ber. 83, 10 [1950].

<sup>6)</sup> G. T. MORGAN und L. P. WALLS, J. chem. Soc. [London] 1932, 2225.

<sup>7)</sup> Vgl. die Zusammenfassung über Aminierungen nach TSCHITSCHIBABIN: M. T. LEFFLER, Org. Reactions, Bd. I, S. 91, John Wiley & Sons, Inc., New York 1947.

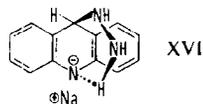
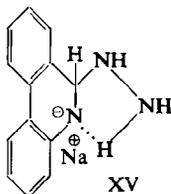
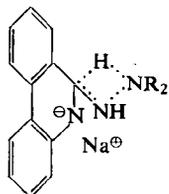
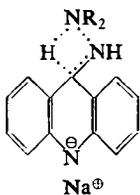
<sup>8)</sup> 2-Methyl-chinolin ist anscheinend noch nicht mit Natriumamid umgesetzt worden.

<sup>9)</sup> Die dem Addukt IX entsprechende Additionsverbindung aus Natriumhydrazid und 2,6-Dimethyl-pyridin ist beim Erhitzen in siedendem Benzol ebenfalls beständig; vgl. l. c.<sup>1)</sup>. — Beim 10stdg. Erhitzen auf 150° in Dimethylanilin zersetzt sich das Addukt X nahezu vollständig unter Bildung von Harzen.

das noch nicht beschriebene 2-[*N,N*-Dimethyl-hydrazino]-5.6-benzo-chinolin bzw. -7.8-benzo-chinolin über (Ausb. 88 bzw. 79%)<sup>10)</sup>.

Nur ein Teil der Versuchsergebnisse läßt sich bisher befriedigend deuten. Verständlich ist, daß die 1.4-Addukte II und V des Acridins im Gegensatz zu den entsprechenden 1.2-Addukten (Ib und Ia) des Isochinolins bei Raumtemperatur keine Wasserstoff-Abspaltung erleiden. Bei Isochinolin-Addukten wird wohl die Wasserstoff-Abspaltung durch die Ablösung des Wasserstoffatoms an C-1 unter Mitnahme des bindenden Elektronenpaares eingeleitet<sup>2)</sup>. Diese Ablösung erfolgt relativ leicht, da das Wasserstoffatom an C-1 durch den induktiven Effekt des benachbarten, geladenen Ring-Stickstoffs stark negativiert ist. In den 1.4-Addukten II und V wird dagegen das Wasserstoffatom an C-9 durch den hier weiter entfernten geladenen Ring-Stickstoff nur schwach negativiert; seine Ablösung ist somit erschwert. — Daß die Phenanthridin-Addukte VIIa und VIIb beständiger sind als die entsprechenden Isochinolin-Addukte, läßt sich mit der stärkeren Delokalisierung der negativen Ladung in den Phenanthridin-Addukten erklären, die eine geringere Negativierung des Wasserstoffs an C-9 bewirkt. Vermutlich kommt es bei den Isochinolin-Addukten Ia und Ib sowie bei XI und XII nur deshalb nicht zur Amin- bzw. Ammoniak-Abspaltung, weil hier die Ablösung des negativierten Wasserstoffatoms an C-1 bzw. C-2, die die H<sub>2</sub>-Eliminierung einleitet, schneller ist. — Weshalb allerdings die Addukte XI und XII des 5.6- bzw. 7.8-Benzo-chinolins praktisch quantitativ Wasserstoff abspalten, während beim entsprechenden Phenanthridin-Addukt anscheinend ausschließlich Dimethylamin eliminiert wird, ist nicht recht verständlich.

Daß sich die Ammoniak-Abspaltung aus dem Hydrazid-Addukt VIIa des Phenanthridins weit schwerer vollzieht als die Ammoniak- bzw. Amin-Abspaltung aus den Addukten II, V und VIIb, läßt sich folgendermaßen deuten: Die Amin- oder Ammoniak-Abspaltung aus II, V, VIIa und VIIb dürfte als 1.2-Eliminierung über den Übergangszustand XIII bzw. XIV erfolgen. Es kann daher wahrscheinlich nur dann zur Ammoniak- bzw. Amin-Eliminierung kommen, wenn der  $\beta$ -Stickstoff der Hydrazinogruppe in unmittelbare Nachbarschaft des Wasserstoffatoms an C-9 gelangt. Diese Annäherung ist vermutlich beim Addukt aus Natriumhydrazid und Phenanthridin durch die in der Formel XV dargestellte Wasserstoff-Brücke<sup>11)</sup> zum Ring-Stickstoff erheblich erschwert.



XIII: R = CH<sub>3</sub> oder H XIV: R = CH<sub>3</sub> oder H

<sup>10)</sup> Aminierung wurde dagegen bei der Einwirkung von Natriumhydrazid auf Chinazolin (vgl. *Angew. Chem.* **73**, 540 [1961]), 2-Methyl-chinazolin, Benzoxazol, Benzthiazol und Benz-selenazol beobachtet. Über diese Reaktionen wird in einer gesonderten Arbeit berichtet werden.

<sup>11)</sup> Über Wasserstoff-Brücken bei organischen Anionen: vgl. A. LÜTTRINGHAUS und G. WAGNER-v. SÄÄF, *Liebigs Ann. Chem.* **557**, 35 [1945]; W. KUTZELNIGG und R. MECKE, *Chem. Ber.* **94**, 1713 [1961]; TH. KAUFFMANN, C. KOSEL und D. WOLF, *Chem. Ber.* **95**, 1540 [1962].

Umgekehrt deutet die bereitwillige Ammoniak-Abspaltung aus dem Acridin-Addukt V darauf hin, daß hier eine Fixierung der Hydrazinogruppe gemäß Formel XVI nicht erfolgt.

Das durch Hydrolyse des Addukts II entstehende 9-[*N,N*-Dimethyl-hydrazino]-9.10-dihydro-acridin (VI) stellt im übrigen u. W. das erste in Substanz dargestellte 9.10-Dihydro-acridin-Derivat mit Stickstoffsubstituent an C-9 dar. Seine überraschende Stabilität<sup>12)</sup> ist vermutlich auf eine Wasserstoff-Brücke zwischen C-9 und dem  $\beta$ -Stickstoff der Hydrazinogruppe zurückzuführen. Die gegenüber dem nicht gefaßten Protonierungsprodukt des Addukts V erhöhte Stabilität ist damit erklärbar, daß in VI die Wasserstoff-Brücke infolge der negativierenden Wirkung der beiden Methylgruppen auf den  $\beta$ -Stickstoff der Hydrazinogruppe verstärkt ist.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

### 1. Allgemeines

Die Umsetzungen mit Natriumhydrazid und Natrium-*N,N*-dimethyl-hydrazid wurden sämtlich unter Reinstickstoff<sup>13)</sup> in der früher beschriebenen<sup>14)</sup>, durch einen 1 cm dicken Plexiglasschutzschild abgeschirmten Apparatur durchgeführt. Es wurden nur wasserfreie Lösungsmittel verwendet. Wasserfreies Hydrazin wurde nach F. RASCHIG<sup>15)</sup> gewonnen. Die Trocknung des *N,N*-Dimethyl-hydrazins sowie der heterocyclischen Verbindungen erfolgte durch längeres Aufbewahren über Bariumoxyd und Destillieren über frischem Bariumoxyd.

### 2. Umsetzungen mit Natrium-*N,N*-dimethyl-hydrazid

a) *Aminierung von Acridin*: Wie beschrieben<sup>14)</sup> wurde aus wasserfreiem *N,N*-Dimethyl-hydrazin (5.05 g) und Natriumamid (3.65 g eines 90-proz. Präparats<sup>14)</sup>) und 70 ccm Benzol eine Suspension von 0.084 Mol Natrium-*N,N*-dimethyl-hydrazid dargestellt. Man ließ bei 0° unter Rühren eine Lösung von 0.028 Mol *Acridin* (5.0 g) in 80 ccm Benzol zutropfen und erhitze dann 4 Stdn. auf 60°. Beim Erhitzen ging der braune, schmierige Belag, der sich bei Zugabe des Acridins an der Gefäßwandung abgeschieden hatte, in einen gelbbraunen, körnigen Niederschlag über. Gleichzeitig entwickelte sich Dimethylamin, das durch Einleiten in äther. Pikrinsäure als Pikrat nachgewiesen wurde. — Bei der anschließenden Hydrolyse des Reaktionsgemisches mit 60 ccm Wasser unter Eiskühlung bildeten sich zwei gelbe Phasen, in denen zitronengelbe Kristalle suspendiert waren. Die Kristalle wurden abgenutscht (5.4 g; Schmp. 225—228°). Durch fraktionierte Kristallisation aus Essigester wurden daraus 4.8 g (89% d. Th.) reines 9-Amino-acridin (IV; Analyse, Misch-Schmp. mit einer Vergleichssubstanz<sup>5)</sup>, IR-Spektrum) erhalten. Die beim Absaugen des rohen 9-Amino-acridins als Filtrat erhaltenen beiden Phasen wurden getrennt. Die wäbr. Phase wurde 2mal mit Äther extrahiert. Aus dem braunen, schmierigen Eindampfrückstand (0.25 g) der vereinigten, getrockneten organischen Phasen konnte keine kristalline Substanz isoliert werden.

b) *Überführung von Acridin in 9-[N,N-Dimethyl-hydrazino]-9.10-dihydro-acridin (VI)*: Wie bei 2. a) beschrieben, wurden 0.028 Mol (5.0 g) *Acridin* zu einer eisgekühlten benzol. Sus-

<sup>12)</sup> Auch das strukturverwandte 9-Hydroperoxy-9.10-dihydro-anthracen ist auffallend stabil. Vgl. A. F. BICKEL und E. C. KOOYMAN, J. chem. Soc. [London] 1956, 2215.

<sup>13)</sup> 0.02% Sauerstoff; Fa. Industriegase Griesheim, Griesheim b. Darmstadt.

<sup>14)</sup> TH. KAUFFMANN, CH. KOSEL und D. WOLF, Chem. Ber. 95, 1540 [1962].

<sup>15)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 43, 1927 [1910]; Gehaltsbestimmung vgl. l. c.<sup>14)</sup>.

pension von 0.084 Mol *Natrium-N.N-dimethyl-hydrazid* gegeben. Im Gegensatz zu 2. a) wurde anschließend nicht erhitzt, sondern 2 Stdn. unter Eiskühlung geführt. Bei der Hydrolyse der klaren, hellbraunen Lösung mit 60 ccm Wasser unter Eiskühlung fiel ein blaßgelber Niederschlag aus, der abfiltriert und bis zur neutralen Reaktion des Waschwassers gewaschen wurde (3.3 g; Schmp. 94–96° bei langsamem Erhitzen<sup>16)</sup>). Eine weitere Fraktion (3.2 g) der gleichen Substanz (Identität der IR-Spektren) wurde gewonnen, als man die beiden filtrierten Phasen trennte, die wäbr. Phase 2mal mit Äther extrahierte und die vereinigten, über Kaliumcarbonat getrockneten organischen Phasen bei 15° i. Vak. eindampfte. Die vereinigten Kristallfraktionen wurden zur Beseitigung gelber Verunreinigungen bei Raumtemperatur mit wenig Äther digeriert und dann 2mal aus Äther umkristallisiert, wobei jeweils bei Raumtemperatur gelöst und dann auf –60° gekühlt wurde. Der Schmp.<sup>16)</sup> der farblosen Kristalle (4.9 g; 73% d. Th.) war dann konstant 136–138°. Aus der Art der Darstellung und dem Befund, daß beim Erhitzen auf 100° rascher Zerfall in äquimolare Mengen Acridin und *N.N*-Dimethyl-hydrazin eintritt, ergibt sich für die zersetzliche Base mit großer Wahrscheinlichkeit die Konstitution VI. Nach 48stdg. Aufbewahren im evakuierten Exsikkator war eine Probe zu ~40% (IR-Spektrum) in Acridin übergegangen. Die Zersetzlichkeit macht verständlich, daß die Analyse einen zu hohen C-Wert und einen etwas niedrigen N-Wert ergab.

$C_{15}H_{17}N_3$  (239.3) Ber. C 75.28 H 7.16 N 17.56 Gef. C 76.76 H 7.13 N 16.01

c) *Aminierung von Phenanthridin*: In eine Suspension von 0.084 Mol *Natrium-N.N-dimethyl-hydrazid*<sup>14)</sup> in 40 ccm Benzol ließ man eine Lösung von 0.028 Mol (5.0 g) *Phenanthridin* in 100 ccm Benzol innerhalb von wenigen Minuten eintropfen. Da nur geringfügige Verfärbung nach Braun eintrat, erfolgte offenbar keine Reaktion. Beim Erhitzen auf 40° färbte sich die Lösung dunkelbraun, blieb aber klar; bei 50–60° setzte starke Entwicklung von Dimethylamin (Nachweis wie bei 2. a) ein, gleichzeitig begann sich ein gelbbrauner Niederschlag abzuscheiden. Nach 4stdg. Erhitzen auf 60° war die Gasentwicklung beendet. Es wurde unter Eiskühlung mit 100 ccm Wasser hydrolysiert, wobei sich zwei hellbraune Phasen bildeten, in denen gelbe Kristalle suspendiert waren. Diese wurden abgenutscht (5.3 g; Schmp. 183–191°) und in 60 ccm heißer 50-proz. Essigsäure gelöst. Aus der gelbbraunen, durch Aufkochen mit Aktivkohle und Filtrieren entfärbten Lösung wurde die Base unter Eiskühlung mit konz. Ammoniak ausgefällt; aus Äthanol erhielt man 4.6 g (85% d. Th.) *9-Amino-phenanthridin* vom Schmp. 195° (Analyse, Misch-Schmp. mit einer Vergleichssubstanz<sup>6)</sup>, IR-Spektrum). Die beim Absaugen des rohen *9-Amino-phenanthridins* als Filtrat erhaltenen beiden Phasen wurden getrennt. Die wäbr. Phase wurde 2mal mit Äther extrahiert. Aus dem tiefbraunen, schmierigen Eindampfrückstand (0.8 g) der vereinigten, getrockneten organischen Phasen konnte keine kristalline Substanz isoliert werden.

Nach der entsprechenden Umsetzung bei 0° statt bei 60° wurde das eingesetzte Phenanthridin praktisch quantitativ zurückerhalten.

d) *Hydrazinierung von Isochinolin*: Eine eisgekühlte, auch 0.03 Mol freies *N.N*-Dimethylhydrazin enthaltende Suspension von 0.06 Mol *Natrium-N.N-dimethyl-hydrazid*<sup>14)</sup> in 60 ccm Benzol wurde unter Reinstickstoff mit 0.02 Mol (2.6 g) *Isochinolin* versetzt, wobei – wahrscheinlich durch die Bildung des Addukts Ib – unter geringer Temperaturerhöhung eine sich langsam vertiefende Rotfärbung eintrat. Beim Erhitzen auf 70° bildete sich an der Gefäßwand ein dunkelroter, amorpher Niederschlag, gleichzeitig setzte Wasserstoff-Entwicklung ein. Nach 4stdg. Erhitzen auf 70° war diese beendet und der Niederschlag gelbbraun geworden. Bei der Hydrolyse mit 20 ccm Wasser unter Eiskühlung entstanden 2 klare, rotbraune Phasen. Nach

<sup>16)</sup> Der Schmp. von VI ist stark von der Erhitzungsgeschwindigkeit abhängig. Zur Schmp.-Bestimmung wurde stets die Schmp.-Kapillare in 90° warme Schwefelsäure eingetaucht und die Temperatur um ~7° pro Min. gesteigert.

Sättigen mit Kaliumcarbonat wurde die benzol. Phase abgetrennt und die wäßrige 2mal ausgeäthert. Beim Eindampfen der vereinigten, über Natriumsulfat getrockneten organischen Phasen erhielt man 3.5 g ölige Base. Durch Anreiben mit wenig Äther, Abnutschen der gebildeten Kristalle und Umkristallisieren aus Äther wurden daraus 2.5 g farblose, kristalline Base vom konst. Schmp. 86° erhalten. Nach den Analysenwerten und der Art der Darstellung dürfte es sich um das noch nicht beschriebene 1-[*N,N*-Dimethyl-hydrazino]-isochinolin handeln. Ausb. 66% d. Th.

$C_{11}H_{13}N_3$  (187.2) Ber. C 70.56 H 7.00 N 22.45 Gef. C 70.26 H 7.03 N 21.71

Das *Monopikrat* schmolz nach Umkristallisieren aus Äthanol konstant bei 218–219°.

$C_{11}H_{13}N_3 \cdot C_6H_3N_3O_7$  (416.4) Ber. C 49.04 H 3.87 N 20.19 Gef. C 48.74 H 3.86 N 20.60

e) *Hydrazinierung von 5.6-Benzo-chinolin*: 0.04 Mol *Natrium-N,N-dimethyl-hydrazid*<sup>14)</sup> in 80 ccm absol. Benzol wurden bei Raumtemperatur unter Reinstickstoff mit einer gesätt. benzolischen Lösung von 0.013 Mol (2.0 g) *5.6-Benzo-chinolin* versetzt. Es trat weder Verfärbung noch Temperaturänderung ein. Beim Erhitzen erfolgte – wahrscheinlich durch die Bildung des Adduktes XI – bei 45–50° Orangefärbung. Gleichzeitig setzte die Entwicklung von Wasserstoff ein. Bei der Aufarbeitung (analog zu 2. d)) des 4 Stdn. auf 80° erhitzten Reaktionsgemisches erhielt man eine braune Kristallmasse vom Schmp. 105–107°, aus Petroläther (Siedebereich 50–70°) 2.6 g farblose Kristalle vom konst. Schmp. 110°. Nach den Analysenwerten und der Art der Darstellung dürfte das noch nicht beschriebene 2-[*N,N*-Dimethyl-hydrazino]-5.6-benzo-chinolin vorliegen. Ausb. 88% d. Th.

$C_{15}H_{15}N_3$  (227.3) Ber. C 75.80 H 6.37 N 17.71 Gef. C 75.97 H 6.42 N 17.61

f) *Hydrazinierung von 7.8-Benzo-chinolin*: 0.06 Mol *Natrium-N,N-dimethyl-hydrazid*<sup>14)</sup> in 80 ccm absol. Benzol wurden unter Reinstickstoff bei 5° mit einer gesätt. benzolischen Lösung von 0.02 Mol (3.6 g) *7.8-Benzo-chinolin* versetzt. Es trat keine Temperaturänderung und nur schwache Gelbfärbung ein. Beim Erwärmen erfolgte – wahrscheinlich durch Bildung des Adduktes XII – Verfärbung nach Dunkelgrün und Entwicklung von Wasserstoff. Bei der Aufarbeitung (analog zu 2. d)) des 3 Stdn. auf 80° erhitzten, braunen Reaktionsgemisches und der Destillation der Rohbase erhielt man 3.6 g gelbe, zähflüssige Base vom Sdp.<sub>0.02</sub> 172–175°. Nach der Art der Darstellung und der Analyse des Pikrates handelt es sich um das noch nicht beschriebene 2-[*N,N*-Dimethyl-hydrazino]-7.8-benzo-chinolin. Ausb. 79% d. Th.

Aus der äther. Lösung der Base fiel beim Versetzen mit äther. Pikrinsäure reines *Monopikrat* vom Schmp. 228° (Zers.) aus. Durch Umkristallisieren aus Äthanol erhöhte sich der Schmp. nicht.

$C_{15}H_{15}N_3 \cdot C_6H_3N_3O_7$  (466.4) Ber. C 54.10 H 3.89 N 18.03 Gef. C 53.92 H 3.61 N 17.84

### 3. Umsetzungen mit *Natriumhydrazid*

a) *Acridin*: Zu einer Mischung aus 80 ccm Benzol, 0.028 Mol (5.0 g) *Acridin* und 0.028 Mol wasserfreiem *Hydrazin* (0.93 g eines 99.2-proz. Präparates<sup>14)</sup>) ließ man unter Reinstickstoff bei 0° langsam eine Suspension von 0.028 Mol *Natriumamid* (1.21 g eines 90-proz. Präparates<sup>15)</sup>) in 70 ccm Äther zutropfen, wobei sich an der Kolbenwand ein braungelber, schmieriger Belag abschied. – Zur Zugabe der *Natriumamidsuspension* diente ein Tropftrichter mit einem Gaseinleitungsrohr und einem Stutzen für die Gasableitung. Das Gaseinleitungsrohr reichte bis zum Boden des Tropftrichters. Ein durchgeleiteter Stickstoffstrom sorgte für die Aufwirbelung des *Natriumamids*. – Nach dem Zutropfenlassen der *Amidsuspension* wurde auf 50° erwärmt, bis die zunächst kräftige *Ammoniak-Entwicklung* nach 4 Stdn. beendet war. Das Reaktionsgemisch, im Aussehen nach dem Erhitzen kaum verändert, wurde anschließend unter Eiskühlung durch langsames Zutropfenlassen von 50 ccm Wasser hydrolysiert. Es

bildeten sich zwei gelbliche Phasen, in denen zitronengelbe Kristalle suspendiert waren. Man saugte die Kristalle ab (3.9 g, Schmp. 228–231°; Frakt. 1), trennte die Phasen, ätherte die wäßrige nach Sättigung mit Kaliumcarbonat zweimal aus und erhielt beim Eindampfen der vereinigten, organischen Phasen auf dem Wasserbade — zuletzt i. Vak. — einen braungelben, teils öligen, teils kristallinen Rückstand (1.7 g; Frakt. 2).

Frakt. 1 wurde 5 mal, Frakt. 2 zweimal mit je 50 ccm heißer 2*n* HCl digeriert. Dabei blieben 89 mg bzw. 70 mg fast reines 9.10-Dihydro-acridin (Schmp. 170°; Lit.<sup>17)</sup>: Schmp. 171–172°; Misch-Schmp. mit Vergleichssubstanz<sup>17)</sup>) zurück. Die salzsauren Extrakte wurden mit Kaliumcarbonat gesättigt. Aus dem Extrakt der Frakt. 1 schieden sich hierbei 3.5 g fast reines 9-Amino-acridin ab (Schmp. 232–233°; Lit.<sup>5)</sup>: Schmp. 234°; Misch-Schmp. mit Vergleichssubstanz<sup>5)</sup>). — Der Extrakt der Frakt. 2, aus dem sich beim Sättigen mit Kaliumcarbonat kein Niederschlag abschied, wurde 3 mal ausgeäthert. Beim Eindampfen des getrockneten Ätherauszuges wurde eine braune Schmiere erhalten, aus der beim Anreiben mit wenig Äther 0.6 g praktisch reines Acridin kristallisierten. Somit wurden 65% d. Th. 9-Amino-acridin, 3% d. Th. 9.10-Dihydro-acridin und 12% unumgesetztes Acridin erhalten.

b) *Phenanthridin*: Analog zum Versuch 3. a) wurden unter Eiskühlung 0.03 Mol *Natriumhydrazid* mit 0.03 Mol *Phenanthridin* in 60 ccm trockenem Benzol umgesetzt, wobei unter deutlicher Wärmeentwicklung ein intensiv rotbrauner, in Benzol schwer löslicher, amorpher Niederschlag entstand. Es wurde 2 Stdn. auf 60° erhitzt. Dabei verflüchtigte sich innerhalb weniger Minuten das in Benzol gelöste Ammoniak. Später wurde keine Gasentwicklung mehr beobachtet. Bei der unter Eiskühlung erfolgenden Hydrolyse mit 20 ccm Wasser entstanden zwei zitronengelbe Phasen, in denen eine geringe Menge gelber Kristalle suspendiert war. Nach Sättigung der wäßrigen Phase mit Kaliumcarbonat wurde wie bei 2. c) aufgearbeitet. Man erhielt 2% d. Th. 9-Amino-phenanthridin und 95% des eingesetzten Phenanthridins.

<sup>17)</sup> C. GRAEBE und H. CARO, Liebigs Ann. Chem. 158, 278 [1871].