

# Über Triphenylmethane, deren Benzolkerne miteinander verbunden sind

## III. Derivate des Dicarboxyl-9-phenylacridins

Von

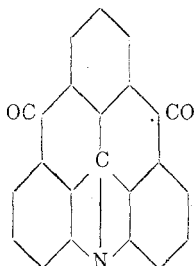
Richard Weiß und Walter Knapp

Aus dem I. chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Oktober 1926)

Bisher wurden von Richard Weiß und seinen Mitarbeitern<sup>1</sup> drei Derivate des Triphenylmethans beschrieben, in denen die Phenylgruppen in Orthostellung zum zentralen Kohlenstoffatom durch drei Carbonylgruppen miteinander verbunden sind. In der vorliegenden Arbeit suchten wir analoge Triphenylmethanderivate darzustellen, die sich von den bereits bekannten durch Ersatz einer ringschließenden Carbonylgruppe durch ein Stickstoffatom unterscheiden und also auch als Derivate des 9-Phenylacridins und weiters des Coeramidonins aufzufassen sind.

Den Grundkörper dieser Verbindungen wollen wir als Dicarboxyl-9-phenylacridin bezeichnen:



Bei allen Versuchen gingen wir vom 1-Chloranthrachinon<sup>2</sup> aus, das nach der Methode Ullmann mit metasubstituierten Arylaminen in Reaktion gebracht wurde. Auf diese Weise erhielten wir durch Verwendung von Toluidin, *m*-Xylidin (1 : 3 : 5), *p*-Xylidin und *m*-Aminobenzoessäure das 1-Anthrachinonyl-*m*-tolylamin (I) vom Schmelzpunkt 154°, das 1-Anthrachinonyl-*m*-xylylamin (II) vom Schmelzpunkt 210° sowie das 1-Anthrachinonyl-*p*-xylylamin (III), das ebenfalls bei 210° schmilzt und endlich die zwischen 282 bis 285° schmelzende 1-Anthrachinonyl-*m*-aminobenzoessäure (IV).

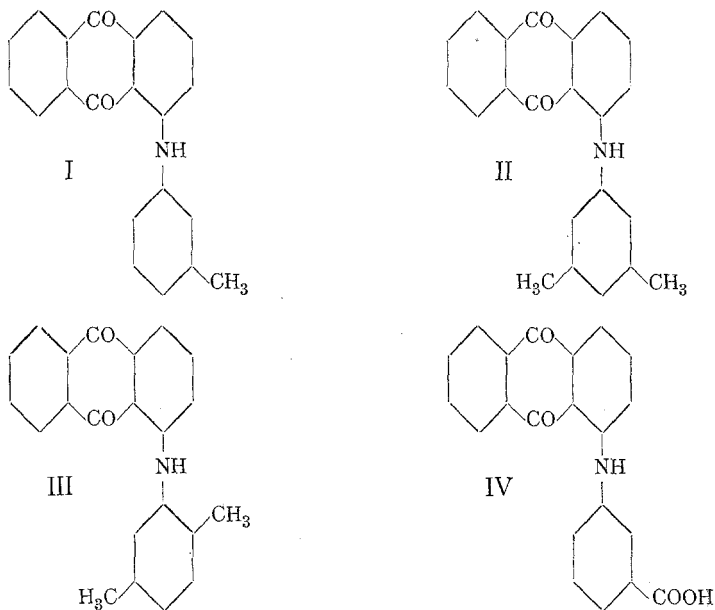
<sup>1</sup> R. Weiß und J. Korczyn, Monatshefte für Chemie, 45, 207; R. Weiß, A. Spitzer und J. L. Melzer, Ebenda, 47, 281.

<sup>2</sup> Dieses wurde uns in dankenswerter Weise von den Farbenfabriken vormals Bayer & Co. zur Verfügung gestellt.

Diese Verbindungen wurden sämtlich aus heißem Eisessig in roten Nadeln erhalten.

Der Versuch einer Kondensation von 1-Chloranthrachinon mit sym. *m*-Aminoisophtalsäure führt nicht zum gewünschten Ziel.

Erhitzen der 1-Arylaminoanthrachinone I bis III mit Schwefelsäure von 75% bewirke Wasserabspaltung und ließ in allen Fällen Derivate des Coeramidonins entstehen. Die Verbindung I kann auf zwei Arten Wasser abspalten und so zu den Körpern *Va* oder *Vb* umgewandelt werden. Wir bevorzugen aus weiter unten angeführten



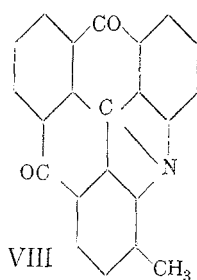
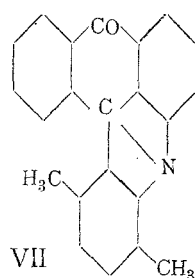
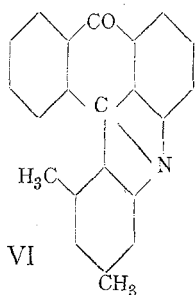
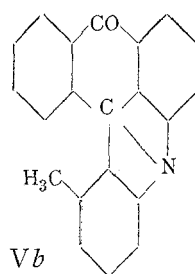
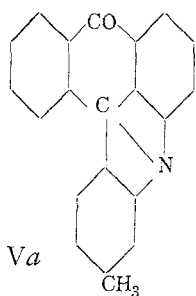
Gründen die Formel *Va*. Das 3-Methylcoeramidonin (*Va*) kristallisiert in goldgelben, glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 206°. Die beiden Xylylaminoanthrachinone können durch Wasserabspaltung nur in eindeutiger Weise zu den Dimethylcoeramidoninen VI und VII führen. Körper VI stellt lange braune, grün fluoreszierende Spieße vom Schmelzpunkt 180° dar, Körper VII bildet hellbraune Blättchen, die bei 160° schmelzen. Diese drei Verbindungen zeigen in organischen Lösungsmitteln starke Fluoreszenz.

Die 1-Anthrachinonyl-*m*-aminobenzoesäure IV gab bei der gleichen Behandlung keine Coeramidonincarbonsäure. Sie wurde auch bei Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure unverändert zurückerhalten.

Um nun das erstrebte Ziel zu erreichen, wurden die Coeramidonine mit gelbem Quecksilberoxyd erhitzt. Das 1,4-Dimethylcoeramidonin VII gab glatt unter Oxydation und gleichzeitiger Wasserabspaltung das 4-Methyldicarbonyl-9-phenylacridin VIII, dessen Konstitution durch die Synthese und Analyse festgelegt ist. Die

Verbindung ist amorph und von schwarzbrauner Farbe. In organischen Lösungsmitteln ist sie unlöslich, von konzentrierter Schwefelsäure wird sie mit dunkelbrauner Farbe aufgenommen.

Das 1,3-Dimethylcoeramidonin VI wurde zwar, in gleicher Weise behandelt, ebenfalls oxydiert und unter Wasserabspaltung zu einer amorphen schwarzbraunen Verbindung kondensiert, aber die Analyse zeigt eindeutig, daß die Oxydation in diesem Falle



weiter fortgeschritten war als beim 1,4-Dimethylcoeramidonin und daß unter Wasserstoffabspaltung zwei einzelne Moleküle durch Vermittlung eines Sauerstoffatoms zur Verbindung  $(C_{22}H_{10}O_2N)_2O$  zusammengetreten sind. Dieser Körper zeigt dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie das 4-Methyl-dicarbonyl-9-phenylacridin. Die letztgenannten Produkte zeigten, im Vakuum bis  $350^\circ$  erhitzt, keine Veränderung.

Das Monomethylcoeramidonin wurde unter den gleichen Bedingungen vom Quecksilberoxyd nicht angegriffen, sondern unver-

ändert zurückgewonnen. Aus diesem Grunde schreiben wir der Methylgruppe die Dreistellung im Acridinkern zu.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

## Versuchsteil.

### 1-Anthrachinonyl-*m*-tolylamin I.

Eine Lösung von 4·85 g 1-Chloranthrachinon und 3·2 g frisch destilliertem *m*-Toluidin in 50 cm<sup>3</sup> Amylalkohol wurde nach Zugabe von 3·9 g geschmolzenem Kaliumacetat, 0·1 g Naturkupfer C und 0·1 g Kupferacetat 6 Stunden bis zum lebhaften Kochen erhitzt. Hierbei nahm die Lösung dunkelviolette Farbe an. Sodann wurde nach Zusatz von konzentrierter Salzsäure der Amylalkohol mit Wasserdampf abgeblasen. Der krystallinisch zurückbleibende violette Reaktionskörper krystallisierte aus heißem Eisessig in roten, seidigen Nadeln vom Schmelzpunkt 154°. Ausbeute 85<sup>0</sup>/<sub>0</sub> der Theorie.

Das Produkt ist in Benzol, Nitrobenzol und Pyridin leicht mit blutroter Farbe löslich, während konzentrierte Schwefelsäure dunkelolivgrün gefärbt wird.

0·1715 g Substanz gaben 0·5060 g CO<sub>2</sub> und 0·0691 g H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>21</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N: 80·48<sup>0</sup>/<sub>0</sub> C, 4·83<sup>0</sup>/<sub>0</sub> H;

gef.: 80·47<sup>0</sup>/<sub>0</sub> C, 4·52<sup>0</sup>/<sub>0</sub> H.

### 1-Anthrachinonyl-*m*-xylylamin (II).

4·85 g 1-Chloranthrachinon und 3·6 g *m*-Xylidin (1:3:5) wurden bei Gegenwart von 0·1 g Naturkupfer C, 0·1 g Kupferacetat und 3·9 g Kaliumacetat in 50 cm<sup>3</sup> Amylalkohol in der vorher beschriebenen Weise zur Reaktion gebracht und aufgearbeitet. Das Reaktionsprodukt schied sich aus heißem Eisessig in dunkelroten, samtglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 210° ab. Ausbeute 80<sup>0</sup>/<sub>0</sub> der Theorie.

Die Löslichkeitsverhältnisse dieser Verbindung sind denen des Tolylderivats analog.

0·1728 g Substanz gaben 0·5068 g CO<sub>2</sub> und 0·0815 g H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N: 80·70<sup>0</sup>/<sub>0</sub> C, 5·24<sup>0</sup>/<sub>0</sub> H;

gef.: 79·99<sup>0</sup>/<sub>0</sub> C, 5·28<sup>0</sup>/<sub>0</sub> H.

Das 1-Anthrachinonyl-*p*-Xylylamin (III) wurde aus den gleichen Gewichtsmengen von *p*-Xylidin und der übrigen Reagenzien auf dem gleichen Wege in einer Ausbeute von 80<sup>0</sup>/<sub>0</sub> der Theorie erhalten. Aus Eisessig purpurrote Nadeln vom Schmelzpunkt 210°. Die Löslichkeitsverhältnisse sind auch hier die gleichen wie beim Tolylderivat I.

0·1840 g Substanz gaben 0·5412 g CO<sub>2</sub> und 0·0877 g H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N: 80·70<sup>0</sup>/<sub>0</sub> C, 5·24<sup>0</sup>/<sub>0</sub> H.

gef.: 80·22<sup>0</sup>/<sub>0</sub> C, 5·33<sup>0</sup>/<sub>0</sub> H.

### 1-Anthrachinonyl-*m*-aminobenzoesäure (IV).

4.85 g 1-Chloranthrachinon, 4.1 g *m*-Aminobenzoesäure, 3.9 g geschmolzenes Kaliumacetat wurden mit 0.1 g Naturpuffer C und 0.1 g Kupferacetat in 50 cm<sup>3</sup> Amylalkohol unter häufigem Schütteln zum lebhaften Sieden der Lösung erhitzt. Das nach der üblichen Aufarbeitung erhaltene Reaktionsprodukt enthielt noch größere Mengen von unverändertem 1-Chloranthrachinon, die durch Umkrystallisieren nicht entfernt werden konnten. Die 1-Anthrachinonyl-*m*-aminobenzoesäure wurde daher durch Kochen mit stark verdünnter Natronlauge ins Natriumsalz übergeführt und dieses nach dem Filtrieren mit Salzsäure versetzt. Ausbeute 75<sup>0</sup>/<sub>0</sub> der Theorie.

Aus der Lösung der Substanz in heißem Eisessig scheiden sich feine, rote Nadeln vom Schmelzpunkt 282 bis 285° ab.

Leicht löslich in Benzol und Pyridin mit blutroter Farbe. Aus der schmutzigrünen Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wird die Substanz durch Wasser wieder unverändert ausgefällt. Die Alkalisalze sind von blauvioletter Farbe und in kaltem Wasser schwer löslich.

0.1758 g Substanz gaben 0.4686 g CO<sub>2</sub> und 0.0546 g H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>21</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N: 73.45<sup>0</sup>/<sub>0</sub> C, 3.81<sup>0</sup>/<sub>0</sub> H;

gef.: 72.70<sup>0</sup>/<sub>0</sub> C, 3.48<sup>0</sup>/<sub>0</sub> H.

### 3-Methylcoeramidonin (V).

3 g 1-Anthrachinonyl-*m*-tolylamin wurden mit der 25fachen Menge Schwefelsäure von 75<sup>0</sup>/<sub>0</sub> im Ölbad solange auf 160° erhitzt, bis ein Teil der Lösung in Wasser gegossen keine Fällung ergab. Dies war in der Regel nach einer Stunde der Fall. Durch Zusatz kleiner Mengen Wassers wurde die durch Verdampfen von Wasser eintretende Konzentrationssteigerung der Schwefelsäure verhindert. Diese Vorsichtsmaßregel erwies sich als notwendig, um eine zu weit gehende Sulfurierung der organischen Substanz zu verhindern. Hierauf wurde die blutrote Flüssigkeit vorsichtig in viel kaltes Wasser gegossen und von geringfügigen Verunreinigungen abfiltriert. Die klare, weinrote Lösung des schwefelsauren 3-Methylcoeramidonins wurde mit konzentrierten Alkalien bis zur Neutralisation versetzt, wobei die freie Base in orangegelben Flocken gefällt wird; während die Sulfurierungsprodukte in Lösung bleiben. Die Ausbeute betrug im günstigsten Falle 40<sup>0</sup>/<sub>0</sub> der Theorie.

Das 3-Methylcoeramidonin krystallisiert aus der heißen alkoholischen Lösung, die bei brauner Farbe stark grüne Fluoreszenz aufweist, in goldgelben, glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 206°. Die Verbindung ist in Benzol und Eisessig unter grüner Fluoreszenz mit hellbrauner Farbe löslich. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist smaragdgrün, die Farbe schlägt aber bei geringem Wasserzusatz in blutrot um.

0·1718 g Substanz gaben 0·5355 g CO<sub>2</sub> und 0·0694 g H<sub>2</sub>O.

4·97 mg Substanz gaben 0·235 cm<sup>3</sup> N bei 726 mm und 23° C. <sup>1</sup>

Ber. für C<sub>21</sub>H<sub>13</sub>ON: 85·39<sup>0</sup>/<sub>10</sub> C, 4·44<sup>0</sup>/<sub>10</sub> H, 4·75<sup>0</sup>/<sub>10</sub> N;

gef.: 85·01<sup>0</sup>/<sub>10</sub> C, 4·52<sup>0</sup>/<sub>10</sub> H, 5·21<sup>0</sup>/<sub>10</sub> N.

Die beiden Xylylaminoanthrachinone geben, in gleicher Weise behandelt, die entsprechenden Coeramidonine VI und VII.

Das 1,3-Dimethylcoeramidonin (VI) ist im amorphen Zustand ziegelrot; es kristallisiert aus Alkohol in langen braunen Spießchen vom Schmelzpunkt 180°, die prachtvolle grüne Fluoreszenz besitzen. Ausbeute 50<sup>0</sup>/<sub>10</sub> der Theorie.

Der Körper ist in organischen Lösungsmitteln mit brauner Farbe unter grüner Fluoreszenz löslich. Das Verhalten der Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist dasselbe wie beim 3-Methylcoeramidonin.

0·1695 g Substanz gaben 0·5301 g CO<sub>2</sub> und 0·0779 g H<sub>2</sub>O.

0·2160 g » » » 7·3 cm<sup>3</sup> N bei 749 mm und 23°.

Ber. für C<sub>22</sub>H<sub>15</sub>ON: 85·40<sup>0</sup>/<sub>10</sub> C, 4·89<sup>0</sup>/<sub>10</sub> H, 4·53<sup>0</sup>/<sub>10</sub> N;

gef.: 85·29<sup>0</sup>/<sub>10</sub> C, 5·14<sup>0</sup>/<sub>10</sub> H, 3·84<sup>0</sup>/<sub>10</sub> N.

Das 1,4-Dimethylcoeramidonin (VII) ist im amorphen Zustand orangerot. Aus Alkohol kristallisiert es in hellbraunen Blättchen mit blauvioletttem Schimmer vom Schmelzpunkt 160°. Ausbeute 30<sup>0</sup>/<sub>10</sub> der Theorie.

Die alkoholische Lösung fluoresziert im Gegensatz zu den anderen Coeramidoninen gelblich, dagegen fluoresziert die Verbindung in anderen organischen Lösungsmitteln ebenfalls grün. Die smaragdgrüne Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wird auch hier mit wenig Wasser blutrot.

0·1734 g Substanz gaben 0·5409 g CO<sub>2</sub> und 0·0797 g H<sub>2</sub>O.

6·410 mg » » » 0·275 cm<sup>3</sup> N bei 727 mm und 23° C.

Ber. für C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>ON: 85·40<sup>0</sup>/<sub>10</sub> C, 4·89<sup>0</sup>/<sub>10</sub> H, 4·53<sup>0</sup>/<sub>10</sub> N;

gef.: 85·07<sup>0</sup>/<sub>10</sub> C, 5·14<sup>0</sup>/<sub>10</sub> H, 4·73<sup>0</sup>/<sub>10</sub> N.

#### 4-Methyldicarbonyl-9-phenylacridin (VIII).

1,4-Dimethylcoeramidonin wurde mit einem Überschuß an gelbem, analysenreinem Quecksilberoxyd fein zerrieben und auf 180° erhitzt, wobei Dunkelfärbung des Gemisches eintrat. Nach einstündigem Erhitzen wurde Quecksilberoxyd und abgeschiedenes Quecksilber durch wiederholtes Auskochen des Gemenges mit verdünnter Salpetersäure beseitigt. Der schwarzbraune Rückstand war

<sup>1</sup> Alle in dieser Arbeit angeführten Mikroanalysen wurden im chemischen Laboratorium des Dr. Weil in München ausgeführt.

in organischen Lösungsmitteln fast völlig unlöslich, konzentrierte Schwefelsäure löste mit brauner Farbe. Ausbeute fast quantitativ.

0·1674 g Substanz gaben 0·5017 g CO<sub>2</sub> und 0·0483 g H<sub>2</sub>O.

0·1602 g » » 7·1 cm N, bei 747 mm und 24° C.

Ber. für C<sub>22</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N: 82·22% C, 3·45% H, 4·36% N;

gef.: 81·74% C, 3·23% H, 5·01% N.

1, 3-Dimethylcoeramidonin wurde der gleichen Oxydation unterworfen. Das entstandene Produkt zeigte dieselben Eigenschaften wie das 4-Methyldicarbonyl-9-phenylacridin.

0·1634 g Substanz gaben 0·4776 g CO<sub>2</sub> und 0·0483 g H<sub>2</sub>O.

4·860 mg » » 0·225 cm<sup>3</sup> N bei 728 mm und 24° C.

Ber. für (C<sub>22</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>O: 80·46% C, 3·07% H, 4·27% N;

gef.: 79·73% C, 3·31% H, 5·09% N.