

Über Triphenylmethane, deren Benzolkerne miteinander verbunden sind

IV. Die Darstellung eines Iminophenylacridinderivates; über die Abhängigkeit der Farbe der Verbindungen von der Natur der ringschließenden Atomgruppen

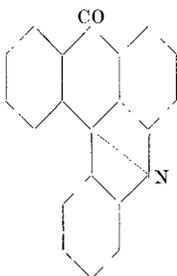
Von

Richard Weiss und J. Ludwig Katz

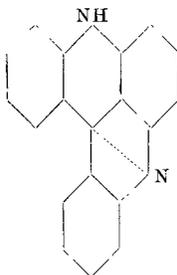
Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Juli 1928)

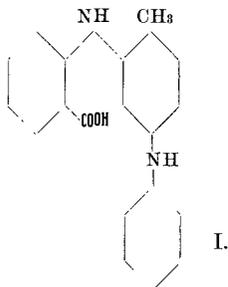
Die Coeramidonine bilden eine Körperklasse, die sich vom Triphenylmethan dadurch ableitet, daß je zwei benachbarte Phenylgruppen dieser Verbindung in Orthostellung zum zentralen Methankohlenstoffatom durch eine Carbonylgruppe und ein Stickstoffatom miteinander verbunden sind.



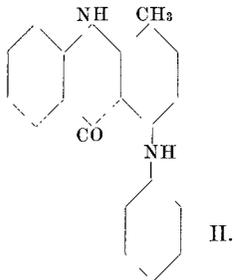
Alle bis jetzt bekannten Vertreter dieser Körpergruppe sind rotbraun gefärbt und fluoreszieren. Einige von ihnen haben in der Farbenindustrie Verwendung gefunden. Uns schien es daher von Interesse, festzustellen, welche Änderung im Farbton eintritt, wenn die Carbonylgruppe der Coeramidonine durch eine Iminogruppe ersetzt wird.



Um zu einem derartig konstituierten Körper zu gelangen, ließen wir auf *o*-Chlorbenzoesäure *p*-Methyl-*m*-aminodiphenylamin in Gegenwart von Kupfer einwirken und erhielten so die *m*-Anilino-*o*-tolyl-anthranilsäure (I) in befriedigender Ausbeute. Nach fünfmaligem Umkristallisieren aus Eisessig stellte die Verbindung graue Nadeln vom F. P. 190—193° dar.

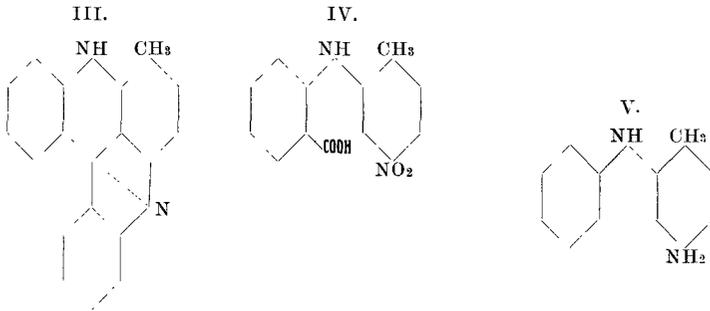


Die Verwendung eines in Parastellung zum Iminostickstoff durch eine Methylgruppe substituierten Produktes wurde einem methylofreien Derivate vorgezogen, damit bei der nachfolgenden Reaktion der Ringschluß nur nach der erwünschten Richtung in Orthostellung zu beiden Stickstoffatomen erfolgen könne. Die Wasserabspaltung gelang durch Erhitzen der Säure mit Chlorzink in Eisessiglösung. Es resultierte ein braunrot gefärbter, kristallisierter Körper, der, aus Eisessig gereinigt, zwischen 140—160° unscharf schmolz (II).



Die Analyse erwies nun, daß eine salzartige Verbindung von der Zusammensetzung $C_{20}H_{16}ON_2 + CH_3 \cdot COOH$ vorlag. Um das Acridon, unter Vermeidung saurer Lösungsmittel, in freiem Zustand zu isolieren, wurde es, nach vorheriger Reinigung mittels Kaliumhydroxyd, aus Alkohol umgelöst und zeigte nach dieser Behandlung den gleichen unscharfen Schmelzpunkt von 140—160°. Die Analyse stellte eindeutig fest, daß eine Doppelverbindung von der Zusammensetzung $C_{20}H_{16}ON_2 + CH_3 \cdot CH_2OH$ vorlag.

Zur weiteren Wasserentziehung wurde das säurehaltige Acridon mit Phosphoroxchlorid erhitzt. Das so erhaltene Produkt (III) besaß tiefblaue Farbe und konnte aus *o*-Toluidin gereinigt werden. Seine Lösungen zeigten keine Fluoreszenz.



Mit Salzsäure bildet es ein in Wasser mit blauer Farbe lösliches Salz und wird durch Alkalien aus dieser Lösung ausgeflockt. Der Körper entsteht auch aus dem Acridon durch Schmelzen desselben mit Chlorzink. Das aus *o*-Toluidin kristallisierte Iminophenylmethylacridin war bei 355° noch nicht geschmolzen.

Der Ersatz des ringschließenden Carbonyls durch eine Iminogruppe hat also in der Triphenylmethanreihe eine bedeutende Vertiefung der Farbe zur Folge.

Zur Erprobung eines weiteren Weges, zu dieser Körperklasse zu gelangen, stellten wir aus *p*-Nitro-*o*-toluidin und *o*-Chlorbenzoesäure, wieder nach der Methode von Ullmann, die 2-Methyl-5-nitrodiphenylamin-2''-carbonsäure (IV) dar. Die Verbindung erhielten wir in Form gelber Kristalle vom F. P. 220—221°. Durch Behandlung mit Salzsäure in methylalkoholischer Lösung wurde ihr Methylester in Kristallen vom F. P. 153—155° gewonnen. Unsere Bemühungen, den Ring zum Nitromethylacridon zu schließen, hatten keinen Erfolg. Alle zu diesem Zwecke angestellten Versuche führten bloß zu amorphen Körpern. Bei der Behandlung der freien Säure mit Zinnchlorür wurde zwar die Nitrogruppe zur Aminogruppe reduziert, aber gleichzeitig die Carboxylgruppe, unter Bildung des bisher unbekanntenen 2-Methyl-5-aminodiphenylamins (V) vom F. P. 89—91° abgespalten. Dadurch wurde dieser Weg zur Erreichung unseres Zieles unbrauchbar.

Experimenteller Teil.

2-Tolyl-5-anilino-anthranilsäure (I).

2 g *o*-Chlorbenzoesäure, 2.82 g *p*-Methyl-*m*-aminodiphenylamin¹ und 2.6 g Kaliumkarbonat wurden mit wenig Naturkupfer in Amylalkohol 5—6 Stunden am Rückflußkühler erhitzt, wobei die anfangs lichte Färbung der Lösung einem dunkleren Farbton wich. Nach dem Abblasen des Lösungsmittels mit Wasserdampf wurde der Kolbeninhalt mit viel heißem Wasser aufgenommen, vom Ungelösten abfiltriert und im Filtrat aus dem darin gelösten

¹ Diese Verbindung wurde uns in dankenswerter Weise von der I. G. Farbenindustrie A. G., Ludwigshafen, zur Verfügung gestellt.

Kaliumsalz die freie Säure mit Salzsäure gefällt. Es schied sich eine braun bis schwarz gefärbte, erst ölige Masse ab, die nach längerem Stehen kristallinisch erstarrte. Durch Umkristallisieren aus Eisessig wurde die Verbindung in analysenreinem Zustand erhalten. F. P. 190—193° unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Ausbeute 2 g.

0·1562 g Substanz gaben 0·4358 g CO₂ und 0·0838 g H₂O.

Ber. für C₂₀H₁₈O₂N₂: 75·43% C und 5·70% H.
Gef.: 76·09% C „ 5·88% H.

Darstellung des 1-Anilino-4-methylacridons (II).

5 g der Säure wurden in einem Überschuß Eisessig in der Hitze gelöst und mit der doppelten bis dreifachen Menge Chlorzink 4—5 Stunden am Rückflußkühler unter Feuchtigkeitsausschluß zum Sieden erhitzt, wobei sich die anfangs helle Lösung dunkelrot färbte. Hierauf wurde das Gemenge zur Abscheidung des Reaktionsproduktes in viel Wasser gegossen. Das ausgeschiedene Acridon wurde abfiltriert und zur Entfernung des Chlorzinks sowie unveränderter Säure zuerst mit Wasser und hernach mit stark verdünnter Lauge gekocht. Bei unserem ersten Versuch waren wir gezwungen, die Verbindung zuerst aus Nitrobenzol umzulösen, da aus keinem anderen Lösungsmittel Kristalle erhalten werden konnten. Die weitere Reinigung gelang durch Behandlung mit Eisessig. Bei der Darstellung weiterer Mengen des Körpers lieferte das Lösen in Eisessig allein eine kristallinische Abscheidung. So erhielten wir braunrote Nadeln, die unscharf zwischen 140 und 160° schmolzen. Die Analyse zeigte, daß ein Mol der Verbindung ein Mol Essigsäure enthält.

0·1626 g Substanz gaben 0·4383 g CO₂ und 0·0817 g H₂O

0·1923 g „ „ 13·2 cm³ N bei 21° und 746 mm Hg.

Ber. für C₂₀H₁₆ON₂ + CH₃·COOH: 73·30% C, 5·59% H, 7·77% N.
Gef.: 73·51% C, 5·62% H, 7·82% N.

Zwecks Darstellung des essigsäurefreien Produktes wurde das zuerst aus Nitrobenzol umkristallisierte Rohprodukt mehrmals aus Alkohol umgelöst, wobei wieder Kristalle der gleichen Farbe erhalten wurden, die auch unscharf zwischen 140 und 160° schmolzen. Die Analyse ergab, daß je ein Mol des Acridons ein Mol Alkohol gebunden hatte.

0 1612 g Substanz gaben 0·4477 g CO₂ und 0·0848 g H₂O.

Ber. für C₂₀H₁₆ON₂ + C₂H₆O: 76·25% C, 6·40% H.
Gef.: 75·74% C, 5·89% H.

Überführung des 1-Anilino-4-methylacridons in das Methyliminophenylacridin (III).

2 g Acridon wurden mit einer zur Lösung genügenden Menge POCl₃ am Rückflußkühler unter Feuchtigkeitsausschluß erhitzt.

Dabei färbte sich die anfänglich braunrote Lösung dunkelgrünblau, und ein ebenso gefärbter Niederschlag schied sich ab. Wurde eine zur Lösung dieses Körpers genügende Menge Phosphoroxychlorid angewendet, so unterblieb die Bildung eines Niederschlages. Nach zirka zweistündigem Erhitzen wurde der größte Teil des POCl_3 abdestilliert und der Rückstand zwecks Zerstörung des zurückgebliebenen POCl_3 auf Eiswasser gegossen, wobei das grünblaue Gemenge ungelöst blieb und abfiltriert wurde. Den Rückstand extrahierten wir nunmehr bis zur völligen Erschöpfung mit Wasser. Es blieb eine dunkelgrüne, amorphe und lockere Masse zurück, während das gewünschte Kondensationsprodukt, offenbar als Chlorhydrat, sich im Wasser gelöst befand und demselben eine dunkelblaue Färbung verlieh. Nach Zusatz von Kaliumhydroxyd fiel das Acridin in Form von violetten Flocken aus, die nach dem Auswaschen und Trocknen durch Umlösen aus Nitrobenzol oder aus *o*-Toluidin weiter gereinigt wurden. Aus diesen Lösungsmitteln schied sich die Verbindung in dunkelblauen Kristallen aus. Doch ist das *o*-Toluidin dem Nitrobenzol vorzuziehen, da das letztere bei längerem Kochen durch Oxydationswirkungen die Verbindung verändert. Die anhaftenden hochsiedenden Lösungsmittel entfernten wir durch Pyridin, lösten schließlich den Körper darin auf und schieden ihn durch Eindampfen wieder ab. Die abgesaugten Kristalle wurden im Vakuum bei 100° getrocknet und waren bei 355° noch nicht geschmolzen. Die Ausbeute war wenig befriedigend.

4·337 mg Substanz gaben 13·360 mg CO_2 und 1·960 mg H_2O

4·543 mg „ „ 0·389 cm^3 N bei 24° und 745 mm Hg.

Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2$: 85·07% C, 5·00% H, 9·93% N.

Gef.: 84·01% C, 5·06% H, 9·65% N.

Die Unstimmigkeit zwischen den berechneten und den gefundenen Werten ist wohl auf hartnäckig anhaftende Verunreinigungen zurückzuführen, doch lassen die Analysenresultate und die Entstehungsreaktion deutlich erkennen, daß der Verbindung die ihr zugeschriebene Formel zukommt.

2-Methyl-5-nitrodiphenylamin-2''-carbonsäure (IV).

4·56 g *p*-Nitro-*o*-toluidin und 4·73 g *o*-Chlorbenzoesäure unter Zusatz von 6 g Kaliumkarbonat und etwas Naturkupfer setzten sich nach siebenstündigem Erhitzen in amyalkoholischer Lösung um. Das nach dem Abdestillieren des Amylalkohols mit Wasserdampf zurückbleibende Gemenge gab nach dem Abfiltrieren ungelöster Bestandteile eine Lösung, aus der sich nach Zusatz von Salzsäure die 2-Methyl-5-nitrodiphenylamin-2''-carbonsäure abschied. Da das Kaliumsalz dieser Säure in kaltem Wasser schwer löslich ist, mußte die vorerwähnte Filtration in der Hitze vorgenommen werden. Der Körper wurde aus Eisessig umkristallisiert und schmolz bei 220 – 221° . Ausbeute 4 g.

0·1563 g Substanz gaben 0·3577 g CO₂ und 0·0688 g H₂O.

Ber. für C₁₄H₁₂O₄N₂: 61·76% C, 4·41% H.
Gef.: 62·42% C, 4·92% H.

Veresterung der Säure².

In eine Lösung von 2 g der Säure in absolutem Methylalkohol wurde drei Stunden unter Kühlung trockenes Salzsäuregas eingeleitet und hierauf drei weitere Stunden das Einleiten unter Erwärmen fortgesetzt. Nach dem Abdestillieren des Alkohols im Vakuum bei 30° wurde der Kolbeninhalt mit 100 cm³ Wasser versetzt und das feste Reaktionsprodukt abgesaugt. Durch Digerieren mit verdünnter Kalilauge konnte es von Resten freier Säure befreit werden. Aus Methylalkohol umkristallisiert, schmolz die Verbindung bei 153—155°.

0·1613 g Substanz gaben 0·3711 g CO₂ und 0·0683 g H₂O.

Ber. für C₁₅H₁₄O₄N₂: 62·91% C, 4·93% H.
Gef.: 62·75% C, 4·74% H.

Versuch zur Reduktion der 2-Methyl-5-nitro-diphenylamin-2''-carbonsäure.

Zu einer Suspension von 3 g Säure in einem siedenden Gemenge von Eisessig und konzentrierter Salzsäure wurde allmählich eine Auflösung von 9 g SnCl₂ in konzentrierter Salzsäure hinzugefügt und das Erhitzen bis zum Verschwinden der festen Teilchen fortgesetzt. Nach dem Vertreiben der Salzsäure auf dem Wasserbad wurde der Rückstand mit viel Wasser verdünnt und durch Einleitung von H₂S das Zinn gefällt. Beim Eindampfen des Filtrates unter ständigem Durchleiten von H₂S hinterblieb ein Rückstand, der, mit Natriumacetat versetzt, die freie Base abschied. Aus viel Wasser umgelöst, erhielten wir Kristalle vom F. P. 93—95°.

0·1626 g Substanz gaben 0·4680 g CO₂ und 0·1021 g H₂O.

Ber. für C₁₃H₁₄N₂: 78·74% C, 7·12% H.
Gef.: 78·50% C, 7·03% H.

Diese Analysenresultate zeigen eindeutig, daß die Carboxylgruppe im Reaktionsprodukt nicht mehr vorhanden ist. Dementsprechend ist auch die Verbindung in Alkalien unlöslich.

² Dieser und der folgende Versuch wurden von Herrn Adalbert Kratz ausgeführt.