

Über eine Synthese des Acridons und Acridins

Von

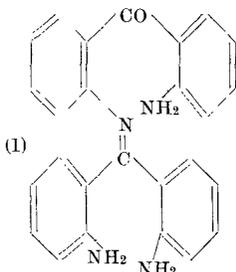
Georg Koller und Erich Krakauer

Aus dem II. Chemischen Institute der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. Mai 1928)

Während die trockene Destillation der neutralen Kalksalze von aliphatischen und aromatischen Carbonsäuren ein oft betretener Weg ist, um die um ein Kohlenstoffatom ärmeren Ketone zu gewinnen, liegen in der Literatur keine Andeutungen vor, wie sich die Calciumsalze von Aminosäuren bei der thermischen Zersetzung verhalten. Während die Versuche, durch Erhitzen von *m*-Aminobenzoesäure in Form ihres neutralen Calciumsalzes und von 2-aminonikotinsäurem Calcium zum *m,m'*-Diaminobenzophenon, bzw. zum 2,2'-Diaminodipyridyl-(3,3')-keton zu gelangen, bisher vielleicht infolge zu geringer Reinheit der Kalksalze zu keinem faßbaren Produkte führten, ist uns die Isolierung eines scharf charakterisierten Zersetzungsproduktes bei der Erhitzung des anthranilsäuren Calciums gelungen.

Wurde letzteres Salz für sich erhitzt, so trat bei ungefähr 300° im Vakuum unter Schmelzen und Aufschäumen eine Zersetzung ein, welche größere Mengen von Anilin und ein geringfügiges Sublimat eines gelben Körpers in die Vorlage destillieren ließ. Die Versuche, aus der gelben Schmelze durch höheres Erhitzen im Vakuum eine größere Menge des gelben Körpers zu gewinnen, führten zu weitgehender Verkohlung. Wurde jedoch das Calciumsalz in einem Eisenblechkästchen im Vakuum längere Zeit auf 340° erhitzt, so ließ sich aus der spröden, glasigen Masse des Rückstandes in nicht schlechter Ausbeute ein in gelben Nadeln anschließender Stoff gewinnen, der aber mit *o,o'*-Diaminobenzophenon nicht identisch war. Die analytischen Befunde führten zu einer Formel $C_{26}H_{22}ON_4$, die sich auf Grund der Zinkstaubdestillation, welche Acridin ergibt, und der Spaltung mit rauchender Salzsäure im Rohr, die zu Acridon führt, nach (I) auflösen ließ. Es ist bisher nicht



gelungen, durch eine mildere Spaltung das *o, o'*-Diaminobenzophenon zu erhalten. Wir sind der Meinung, daß sich diese Gewinnung von Acridon und Acridin technisch zur Darstellung dieser Stoffe eignen würde.

Experimenteller Teil.

Anthranilsaures Calcium.

10 g reiner Anthranilsäure wurden in eine Auflösung von 4 g Ätzkali in 50 cm³ Wasser eingetragen und unter Umrühren eine Lösung von 4 g Calciumchlorid hinzugefügt. Die Flüssigkeit erstarrt sofort zu einem Brei von glänzenden Blättchen, die auf eine Nutsche gebracht und mit wenig Wasser gewaschen wurden. Das süß schmeckende Salz wurde, bei 100° im Vakuum getrocknet, zur Analyse gebracht.

0·1486 g Substanz gaben beim Veraschen 0·0280 g CaO.

C₁₄H₁₂O₄N₂Ca. Ber.: Ca 12·84%

Gef.: Ca 13·47%.

Erhitzung des Calciumsalzes.

8·5 g des trockenen Salzes wurden in ein starkwandiges, einseitig zugeschmolzenes Glasrohr gebracht und nach dem Evakuieren in einem Eisenblechkästchen auf 340° erhitzt. Bei dieser Temperatur tritt Gelbfärbung und Schäumen ein und an den kälteren Teilen des Rohres kondensiert sich Anilin. Es wurde so lange auf obiger Temperatur belassen, bis eine Gasentwicklung nicht mehr zu bemerken war (1½ Stunden). Der bräunliche, spröde Rohrinhalt wurde in einer Reibschale mit nicht zu schwacher Salzsäure verrieben und, ohne filtriert zu werden, ammoniakalisch gemacht. Hierbei scheiden sich neben ungelöst gebliebenen Aggregaten gelbe Flocken ab. Durch diese Operation wird der Großteil des Calciumkarbonats entfernt. Der gesamte Niederschlag wurde abgesaugt und über Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute 2·6 g. Zur weiteren Reinigung wurde die Substanz so lange mit Benzol ausgekocht, als sich beim Abdestillieren des Lösungsmittels ein Rückstand zeigte. Das Benzol wurde abgekocht und der in gelben Nadeln anschließende Körper, der noch mit geringen Mengen einer braunen Substanz verunreinigt war, aus einer größeren Anzahl von Glasröhrchen im Vakuum destilliert. Der Stoff kondensiert sich als gelbrot gefärbtes Öl, welches sofort zu seiden-glänzenden Nadeln erstarrt. Der Schmelzpunkt der so erhaltenen Verbindung lag bei 215°. Durch wiederholtes Umlösen aus Alkohol stieg er auf 233°, während der Schmelzpunkt des *o, o'*-Diaminobenzophenons bei 132–133° liegt¹. Die Analysen und die Molekelgewichtsbestimmung zeigten, daß ein

¹ G. Heyl, J. pr. (2) 59, 438.

Stoff vorliegen mußte, der durch eine einmalige Wasserabspaltung aus 2 Molekeln des wahrscheinlich intermediär gebildeten *o, o'*-Diaminobenzophenons entstanden war.

6·293 mg Sbst. 17·620 mg CO₂, 2·950 mg H₂O. — 3·376 mg Sbst. (nach Dumas): 0·404 cm³ N (742 mm, 18°). — 9·7 mg Sbst. (nach Rast) in 0·1210 g Kampfer D 8.

C₂₆H₂₂ON₄. Ber. C 76·81%, H 5·46%, N 13·79%, M. G. 406.

Gef. C 76·36%, H 5·25%, N 13·49%, M. G. 400·8.

Der Körper ist löslich in Alkohol, Benzol. Die Lösungen zeigen keine Fluoreszenz.

Zinkstaubdestillation.

0·4 g der Substanz wurden mit 60 g Zinkstaub im Wasserstoffstrome erhitzt. Es destillierte aus dem Rohre bei Rotglut ein gelbliches Öl, welches zu mit einem Öl behafteten Nadeln erstarrte. In einer mit verdünnter Salzsäure beschickten Vorlage zeigten sich die bekannten Nebel von Chlorammon. Die Substanz schmeckt auf der Zunge intensiv brennend und löst sich in heißem Wasser mit blauer Fluoreszenz. Zur weiteren Reinigung wurde der Stoff in Äther gelöst und mit einer ätherischen Lösung von Pikrinsäure die Base in Form ihres Pikrates gefällt. Die gelbe Verbindung wog abgesaugt 0·16 g. Sie erregt eingeatmet Niesen. Der Schmelzpunkt lag unter Zersetzungsercheinungen bei 245°. Das so erhaltene Pikrat wurde mit starker Salzsäure verrieben und nach Zusatz von nicht zu viel Wasser wiederholt mit Äther ausgeschüttelt. Die gelbe, nunmehr von der Pikrinsäure befreite Lösung des Basenchlorhydrats wurde mit Lauge alkalisch gemacht und die sich als farblose Flocken abscheidende Verbindung mit Äther aufgenommen. Das mit Kaliumkarbonat getrocknete Lösungsmittel hinterließ beim Abdestillieren ein leicht gefärbtes Öl, welches zu Nadeln erstarrte. Der Stoff wurde in ein Röhrchen gebracht und der Destillation unterworfen. Dann wurde der Körper aus heißem Wasser umgelöst und zeigte nun den Schmelzpunkt 107°. Der Mischschmelzpunkt mit reinem, bei 107° flüssigem Acridin lag bei derselben Temperatur.

Acridon.

0·3 g des bei 233° schmelzenden Körpers wurden im Rohr mit 5 cm³ bei 0° gesättigter, wässriger Salzsäure 16 Stunden auf 170° erhitzt. Es schieden sich beim Erkalten derbe, gelbbraune Nadeln ab. Der Bombeninhalte wurde in Wasser ausgegossen, mit Ammoniak versetzt und der sich in gelben Flocken abscheidende Körper abgesaugt. Die Ausbeute betrug

0·2 g. Die Mutterlauge zeigte intensive blaue Fluoreszenz. Der rohe Körper schmolz bei 315°, nach dem Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser ging der Schmelzpunkt auf 340°. Die Verbindung sublimierte im Vakuum in gelben Nadeln, die bei 353° (unkorr.) schmolzen und mit Acridon gemischt denselben Schmelzpunkt zeigten.

6·357 mg Subst.: 18·686 mg CO₂, 2·834 mg H₂O.

C₁₃H₉NO. Ber. C 79·97%, H 4·65%.

Gef. C 80·17%, H 4·99%.
