

## Über Amine des Acridins.

Von

L. Schmid und O. Friesinger.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 17. April 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 27. Juni 1946.)

Während über das Verhalten des Anilins gegenüber Aldehyden und Ketonen reichlich Versuchsmaterial vorliegt und auch über entsprechende Versuche am  $\alpha$ -Aminopyridin einiges bekannt ist, sind die Amine des Acridins in dieser Richtung bisher nicht untersucht worden. Im folgenden soll nun von dem Verhalten zweier Acridinamine die Rede sein, nämlich dem 3,6-Diamino-acridin und dem 2-Äthoxy-6,9-diamino-acridin. Das letztere ist in Form seines milchsäuren Salzes unter dem Namen Rivanol bekannt. Das 3,6-Diamino-acridin soll im folgenden mit I und das 2-Äthoxy-6,9-diamino-acridin als II bezeichnet werden.

In der ersten Versuchsreihe wurde das Verhalten von I gegenüber den aliphatischen Aldehyden Acetaldehyd, Propionaldehyd, Önanthol und Chloral untersucht. In keinem Fall war Reaktion eingetreten. Auch aliphatische Ketone waren mit I nicht in Reaktion zu bringen; ebenso wenig reagierte das Acetophenon weder in freier Form noch in der seines Acetals. Völlig anders benahmen sich aromatische Aldehyde.

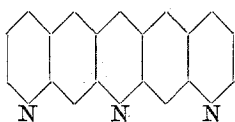
Benzaldehyd setzt sich mit I quantitativ um, und zwar so, daß auch bei wechselnden Versuchsbedingungen immer nur *eine* Aminogruppe von I mit der Aldehydgruppe in Reaktion tritt. Das Reaktionsprodukt ist beständig gegen 2 n-Natronlauge, während mit verdünnter Salzsäure bereits in der Kälte Spaltung in Benzaldehyd und I erfolgt.

Hydrierungsversuche, die die Doppelbindung zwischen dem Aminstickstoff- und dem Aldehydkohlenstoffatom aufheben sollten, scheiterten an der zu geringen Löslichkeit des Benzalproduktes in indifferenten Lösungsmitteln.

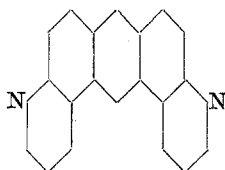
Ähnlich wie mit Benzaldehyd reagierte I auch mit Salicylaldehyd und mit Zimtaldehyd. In beiden Fällen war auch bei modifizierten Versuchs-

anordnungen immer nur *eine* Aminogruppe in Reaktion getreten. Das kristallisierte Reaktionsprodukt aus Salicylaldehyd hat das Zersetzungsintervall zwischen 292 und 295°; das Cinnamalprodukt, das ebenfalls kristallisiert, zersetzt sich bei 209 bis 210°. In ihren chemischen Eigenschaften sind beide Produkte ähnlich dem oben beschriebenen Benzaldehyd-Kondensationsprodukt.

Eine zweite Versuchsreihe hatte zum Ziel, an das vorhandene Ringsystem des Acridins einen bzw. zwei Pyridinringe anzugliedern. Da nun die aliphatischen Aldehyde mit I nicht in Reaktion treten, so konnte die Chinaldinsynthese nach *Döbner* und *v. Miller* dafür nicht verwertet werden. Die Synthese wurde daher nach der Methode von *Skraup* versucht. I reagierte lebhaft unter den Bedingungen der *Skraupschen* Reaktion und gibt in guter Ausbeute ein Kristallprodukt, dessen Analysen auf eine Verbindung von der Formel  $C_{19}H_{11}N_3$  schließen lassen. Eine weitere Stützung dieser Summenformel erbrachten die Analysen seines Jodmethylats. Mit Methyljodid tritt nämlich Umsetzung zu einem Jodmethylat ein, wobei aber von drei im Molekül anzunehmenden Stickstoffatomen nur *eines* Jodmethyl addiert. Es sind also beide Aminogruppen von I in Reaktion getreten und das Reaktionsprodukt ist als ein System von fünf kondensierten Ringen also als ein Dipyridinoacridin, zu betrachten. Ob die Ringgliederung im Sinne einer angulären (A) oder einer linearen (B) Anellierung erfolgt ist, kann aus dem vorliegenden Versuchsmaterial nicht entschieden werden.



A



B

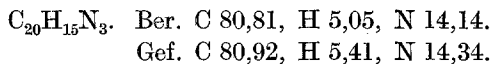
In einer dritten Versuchsreihe wurde II auf seine Reaktionsfähigkeit gegenüber Aldehyden und Ketonen geprüft. Dabei zeigte sich, daß mit Chloral, Önanthol und Aceton keine Reaktion eintritt. Auch dem Acetophenon und seinem Acetal gegenüber zeigte es sich völlig indifferent; ebensowenig reagierte es mit Benzophenon. Ganz anders aber im Falle der Verwendung von rein aromatischen Aldehyden, von denen der Benzaldehyd, Salicylaldehyd und Zimtaldehyd zur Reaktion gebracht wurden. In allen drei Fällen war unter Abspaltung von Wasser Kondensation in dem Sinne eingetreten, daß sich ein Mol Aldehyd mit einem Mol der Base umgesetzt hatte. Ausnahmslos war also von zwei vorhandenen Aminogruppen jeweils nur eine in Reaktion getreten. Offen ist die Frage, welche der beiden Aminogruppen reagiert hat; darüber soll

in einer späteren Arbeit berichtet werden. Der chemische Charakter dieser Verbindungen ist analog dem des Benzalanilins. Sie sind bereits in der Kälte sehr empfindlich gegen verdünnte Salzsäure, hingegen recht beständig gegen 2 n-Natronlauge.

### Experimenteller Teil.

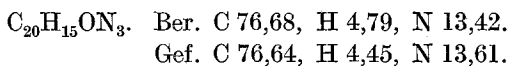
#### Kondensation von I mit Benzaldehyd.

0,1 g von I wurde mit 0,18 g Benzaldehyd im Ölbad langsam auf 140° Badtemperatur angewärmt und 45 Min. auf dieser Temperatur gehalten. Bei ca. 130° schmolz das Ganze durch und verwandelte sich in eine dunkelrote Masse. Nach dem Erkalten wurde überschüssiger Benzaldehyd mit Äther entfernt und das Rohprodukt aus Chloroformlösung mit Petroläther ausgefällt. Zersetzung im Vak. bei 195°, nachdem bereits von 160° an Veränderung an der Substanz wahrzunehmen ist.



#### Kondensation von I mit Salicylaldehyd.

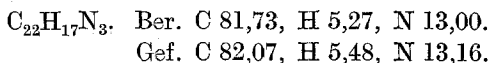
0,1 g von I wurden mit 0,135 g Salicylaldehyd im Ölbad auf 160° erhitzt und  $\frac{1}{2}$  Stunde bei dieser Temperatur belassen. Die eintretende Reaktion erkennt man an der Wasserabscheidung. Überschüssiger Aldehyd wird durch Waschen mit Äther entfernt. Nach Umkristallisieren aus Pyridin schmilzt das Produkt im Vak. unter Zersetzung bei 282 bis 287°.



Das Produkt ist gelb. Es ist löslich in Chloroform, Pyridin, schwerlöslich in Alkohol, praktisch unlöslich in Benzol, Benzin und Aceton.

#### Kondensation von I mit Zimtaldehyd.

0,1 g von I wurden mit 0,16 g Zimtaldehyd im Ölbad  $\frac{1}{2}$  Stunde auf 150° erhitzt. Nach wiederholtem Lösen in Chloroform und Ausfällen mit Petroläther resultierten rotbraune Kristalle vom Vak.-Schmp. 209 bis 210° unter Zersetzung.

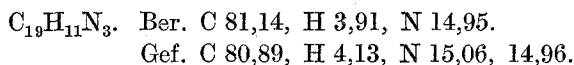


#### Skraupsche Reaktion mit I.

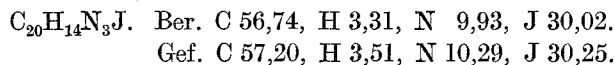
Eine gut verriebene Mischung von je 1 g von I und wasserfreier Arsensäure wird mit je 2 ccm Glycerin und konz. Schwefelsäure versetzt und in einem Rundkolben auf ein auf etwa 120° vorgewärmtes Sandbad gestellt. Bei ca. 140° setzt lebhafte Reaktion ein. Es wird 15 Min. auf

160 bis 180° erhitzt. Nach Eintragen in 100 ccm heißes Wasser und Ammoniakalischmachen wird von einem voluminösen, dunklen Niederschlag filtriert. Die getrocknete Fällung gibt beim Sublimieren bei 0,15 mm zwischen 160 und 240° eine kristallisierte Fraktion, welche nach dem Umkristallisieren aus Pyridin Nadeln vom Vak.-Schmp. 289° zeigt. Mischprobe mit I 247 bis 267°.

Die Verbindung ist praktisch unlöslich in Alkohol, Chloroform, Benzol, Essigester und Wasser; löslich in Pyridin. In verd. Salzsäure ist sie leicht löslich, und zwar mit violetter Farbe.

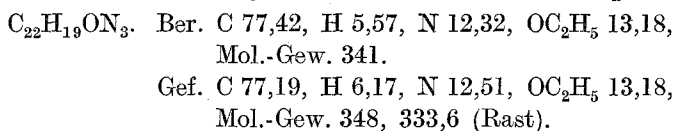


Ihr Jodmethylat bildet gelbe Kristalle, welche im Vak. zwischen 290 und 297° unter Zersetzung schmelzen.



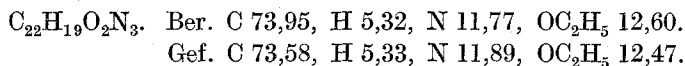
#### Kondensation von II mit Benzaldehyd.

0,5 g von II wurden mit 0,4 g Benzaldehyd 15 Min. auf 130° erhitzt. Bei 110° setzte lebhaftere Reaktion ein, worauf das Reaktionsgemisch erstarrte. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus Alkohol bei geringem Wasserzusatz resultierten gelbe Kristalle vom Vak.-Schmp. 224°.



Die gelben Kristalle sind in Alkohol, Aceton löslich, weniger in Benzol, Chloroform und unlöslich in Äther.

Die Kondensation von II mit Salicylaldehyd wurde in gleicher Weise durchgeführt wie die mit Benzaldehyd. Das aus Alkohol und wenig Wasser in hellbraunen Kristallen erhältliche Reaktionsprodukt schmilzt unter Zersetzung bei 247°. Es ist löslich in Alkohol, weniger löslich in Aceton und unlöslich in Äther.



Die Kondensation von II mit Zimtaldehyd sowie die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes erfolgte in gleicher Weise wie beim Salicylaldehyd beschrieben. Rote Kristalle, die bei 203° unter Zersetzung schmelzen. Sie sind löslich in Alkohol, Aceton, schwer löslich in Benzol und unlöslich in Äther.

