

Das aus Methyl- β -Naphtochinolon gewonnene Chlorid wurde aus verdünntem Alkohol und Entfärben mit Thierkohle in farblosen, glänzenden Nadeln vom Schmp. 118° erhalten. Es ist ziemlich leicht löslich in absolutem Alkohol, Aether und Benzol.

0.1407 g Sbst.: 0.0927 g AgCl.

0.1723 g Sbst.: 0.118 g AgCl.

$C_{13}H_8NCl$. Ber. Cl 16.6. Gef. Cl I. 16.27, II. 16.8.

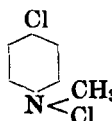
197. Otto Fischer und Karl Demeler:

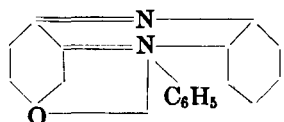
Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf *N*-Alkyl-Pyridone und -Chinolone. III.

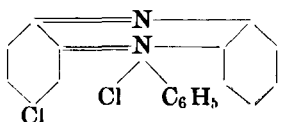
[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 3. Mai.)

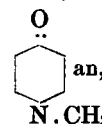
Alkyl- γ -pyridone und Acridone. Diese γ -Derivate verhalten sich gegen Phosphorpentachlorid von den α -Derivaten¹⁾ insofern verschieden, als hier die Abspaltung von Chloralkyl erst bei viel höheren Temperaturen stattfindet, sodass hierbei, analog wie bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Aposafuranone und Rosindone, der Sauerstoff durch zwei Chloratome ersetzt wird, welche verschiedene Functionen besitzen; z. B. giebt γ -Methylpyridon mit einem Mol.-Gew.

Phosphorpentachlorid das γ -Chlorpyridinchlormethylat, , so-

wie Aposafuranon, , das Chlorphenylphen-

azoniumchlorid, , giebt. Damit dürfte ein

ziemlich erheblicher Beweis geliefert sein, dass diese Alkyl- γ -pyridone keine Ketone, sondern, wie auch Ad. Claus annimmt, betainartige

Verbindungen sind. Nimmt man die Ketonformel  an, so müsste

unter dem Einfluss des Phosphorpentachlorids eine Umlagerung ein-

¹⁾ s. voranstehende Abhandlung und diese Berichte 31, 609.

treten, was ja allerdings nicht ausgeschlossen, aber doch auch nicht gerade wahrscheinlich ist. Bei Annahme der Betaïnformel



lässt sich jedenfalls der Vorgang bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid leichter verstehen.

Das bei 89° schmelzende *N*-Methyl- γ -pyridon wurde mit Phosphoroxchlorid gemischt und mit 1 Mol.-Gew. Phosphorpentachlorid im Oelbade bis zur vollständigen Lösung längere Zeit bei 125–130° digerirt. Nach dem Erkalten war eine bräunliche, krystallinische Masse abgeschieden, welche sich leicht in Alkohol oder Wasser löste, während sie in Aether unlöslich war. Zur Entfernung des Oxychlorids wurde das Product öfter mit Aether gewaschen; dann nahm man mit wenig absolutem Alkohol auf, schüttelte mit Thierkohle und fällte das Filtrat mit Aether. Die letztere Operation wurde eventuell wiederholt und lieferte so farblose, treppen- oder sternförmig gruppirte Nadeln. Dieselben sind sehr hygroskopisch; sie wurden im Vacuum getrocknet.

0.3921 g Sbst.: 0.6798 g AgCl.

0.3424 g Sbst.: 0.5995 g AgCl.

$\text{C}_6\text{H}_7\text{NCl}_2$. Ber. Cl 43.3.

Gef. » 43.0, 43.3.

Das Goldsalz ist in absolutem Alkohol schwer löslich, leichter in Wasser, aus verdünntem Alkohol wurde es in schönen goldgelben, flachen Nadeln gewonnen. Schmp. 188–190°.

0.307 g Sbst.: 0.1292 g Au.

$\text{C}_6\text{H}_7\text{NCl}_2 + \text{AuCl}_3$. Ber. Au 42.14. Gef. Au 42.1.

Das Platinsalz ist ebenfalls in absolutem Alkohol sehr schwer löslich und wurde aus stark verdünntem Weingeist in rothgelben Nadeln gewonnen.

0.2017 g Sbst.: 0.059 g Pt.

$(\text{C}_6\text{H}_7\text{NCl}_2)_2\text{PtCl}_4$. Ber. Pt 29.3. Gef. Pt 29.2.

Das γ -Chlorpyridinchlormethylat ist nicht unzersetzt flüchtig, vielmehr zersetzt es sich über 200°, wobei Chlormethyl und Salzsäure gebildet werden und ausserdem ein beträchtlicher Theil in salzsaures γ -Chlorpyridin übergeht. Die nach etwa 3-stündigem Erhitzen des Chlormethylats auf 210° gewonnene, zähe, halbfeste Masse lieferte mit Baryt erhitzt γ -Chlorpyridin. Dasselbe wurde in Salzsäure gelöst und mit Platinchlorid versetzt, wobei aus der eingeeengten Lösung schöne, orangefarbige, prismatische Krystalle sich abschieden. Dieselben enthalten 1 Molekül Krystallwasser, wie dies auch Ciamician und Dennstädt (diese Berichte 14, 1153) für das aus wässriger

Lösung krystallisierte Salz angeben. Im Toluolbad getrocknet, schmolz das Platinsalz bei 202°.

0.1822 g Sbst.: 0.0561 g Pt.

$(C_5H_5NCl_2)_2PtCl_4$. Ber. Pt 30.6. Gef. Pt 30.8.

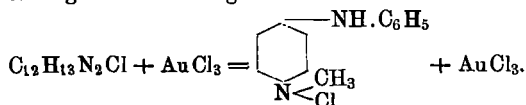
Das γ -Chloratom im γ -Chlorpyridinchlormethylat ist sehr reactionsfähig, so tauscht es sich leicht gegen basische Reste, wie $.NH.C_6H_5$, aus. Zu diesem Zwecke wurde es in concentrirter, wässriger Lösung mit zwei Mol.-Gew. Anilin auf dem Wasserbade erwärmt, es war nach kurzer Zeit salzsaures Anilin nachweisbar. Leider ist aber das

Anilidopyridinchlormethylat, , in Wasser so leicht

löslich, dass es nur unter starkem Verlust vollständig frei von salzsaurem Anilin zu erhalten ist. Dagegen bildet es in Wasser schwer lösliche Doppelsalze mit $AuCl_3$ und $PtCl_4$, welche sich durch Krystallisiren leicht von den bezüglichen Anilinsalzen trennen lassen.

Das Goldsalz wurde aus verdünntem Alkohol nach mehrmaliger Krystallisation in orangefarbigem Nadeln vom Schmp. 133° erhalten.

0.253 g Sbst.: 0.0949 g Au.



Ber. Au 37.6. Gef. Au 37.5.

Das Platinsalz bildet aus verdünntem Alkohol hellgelbe, verfilzte Nadeln vom Schmp. 197°.

0.1946 g Sbst.: 0.0491 g Pt.

$(C_{12}H_{13}N_3Cl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 25.06. Gef. Pt 25.1.

N-Methylacridon und Phosphorpentachlorid. Das *N*-Methylacridon wurde nach der Vorschrift Decker's (Journ. für prakt. Chem. 45, 193) dargestellt. Sein Schmelzpunkt wurde bei 202—203° gefunden (Decker giebt 190° an). Dasselbe wurde mit 3—4 Theilen Phosphoroxychlorid gemischt und mit 1 Mol.-Gew. Phosphorpentachlorid längere Zeit bei 120—130° digerirt. Das Oxychlorid wurde mit Aether ausgewaschen und das Reactionsproduct durch Zusatz von mehreren Theilen Aether zunächst als gelbes, zähflüssiges Oel abgetrennt, das unter Aether nach und nach zu einer mikrokristallinen Masse erstarrte. Dieselbe ist sehr hygroskopisch, ihre wässrige Lösung fluorescirt prachtvoll smaragdgrün. Jedoch ist die Verbindung sehr unbeständig, ihre Lösung in Wasser scheidet schon nach mehrstündigem Stehen zurückgebildetes *N*-Methylacridon ab. Sehr rasch

erfolgt diese Rückbildung durch Kochen der wässrigen Lösung, wodurch schon der Beweis erbracht ist, dass sich bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid kein Chlormethyl abgespalten.

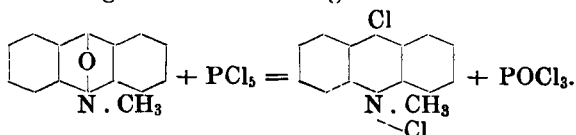
Die exsiccatorrockne Substanz schmolz bei 73°.

0.3948 g Sbst.: 0.4185 g AgCl.

$C_{14}H_{11}NCl_2$. Ber. Cl 26.9. Gef. Cl 26.2.

In Folge der starken Hygroskopicität fiel die Analyse etwas ungenau aus.

Der Process geht demnach in folgender Weise vor sich:



N-Methylacridon

γ -Chloracridinchlormethylat

Das Goldsalz bildet aus Wasser orangefarbige Nadeln vom Schmp. 227°.

0.2123 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.0735 g Au.

$C_{14}H_{11}NCl_2 + AuCl_3$. Ber. Au 34.7. Gef. Au 34.6.

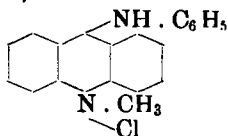
Das Platinsalz bildet aus Wasser einen gelben, krystallinischen Niederschlag vom Schmp. 224—225°.

0.1869 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.0416 g Pt.

$(C_{14}H_{11}NCl_2)_2PtCl_4$. Ber. Pt 22.5. Gef. 22.25.

Einwirkung von Anilin und β -Naphthylamin. Das γ -Chloratom ist sehr reactionsfähig, so geht das γ -Chloracridinchlormethylat, mit 2 Mol.-Gew. Anilin in wässriger Lösung geschüttelt, alsbald in hellgelbe Nadeln über, die sich in Wasser in der Hitze lösen und, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, schöne, gelbe, seidenglänzende Prismen bilden vom Schmp. 235°.

Die Substanz ist als γ -Anilidoacridinchlormethylat,



zu betrachten, wie dies aus der Analyse ihrer Gold- und Platin-Salze hervorgeht.

Das erstere bildet aus verdünntem Alkohol schöne, goldgelbe, flache Nadeln vom Schmp. 182—183°.

0.1957 g Sbst.: 0.0617 g Au.

$C_{20}H_{17}N_2Cl + AuCl_3$. Ber. Au 31.6. Gef. Au 31.5.

Das Platinsalz bildet rothgelbe Nadeln vom Schmp. 242°.

0.3391 g Sbst.: 0.068 g Pt.

$C_{40}H_{34}N_4Cl_2PtCl_4$. Ber. Pt 19.9. Gef. Pt 20.0.

Die Base des γ -Anilidoacridinchlormethylats ist sauerstofffrei. Sie fällt aus der Lösung dieses Salzes in verdünntem Alkohol mit Ammoniak als gelber Niederschlag aus, der sich leicht in Aether oder absolutem Alkohol löst. Aus 50-procentigem Alkohol wurden gelbe Nadeln vom Schmp. 162—163° erhalten.

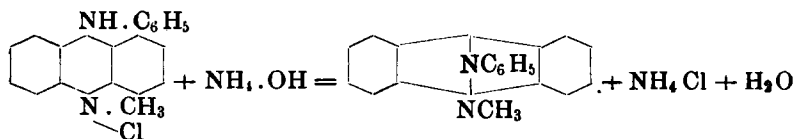
0.1412 g Sbst.: 0.437 g CO₂, 0.0773 g H₂O.

0.0704 g Sbst.: 6.4 ccm N (19°, 734 mm).

C₂₀H₁₆N₂. Ber. C 84.5, H 5.7, N 9.8.

Gef. » 84.4, » 6.08, » 9.8.

Demnach besitzt die Base folgende Constitution:



Durch längeres Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (1:3) wird die Verbindung wieder in Anilin und N -Methylacridon gespalten.

Das γ -Naphthalidoacridinchlormethylat wird aus dem γ -Chloracridinchlormethylat mit β -Naphthylamin ebenso dargestellt wie das Anilidoprodukt. Es bildet aus verdünntem Alkohol rothgelbe, haarförmige Nadeln vom Schmp. 184—185°.

Sein Goldsalz bildet braunrothe flache Nadeln vom Schmp. 166—167°.

0.1162 g Sbst.: 0.0355 g Au.

C₂₄H₁₉N₂Cl + AuCl₃. Ber. Au 29.1. Gef. Au 28.8.

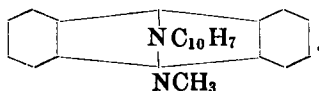
Das Platinsalz krystallisirt in ziegelrothen schiefen Oktaëdern vom Schmp. 256°.

0.2342 g Sbst.: 0.0422 g Pt.

(C₂₄H₁₉N₂Cl)₂PtCl₄. Ber. Pt 18.07. Gef. Pt 18.0.

Die Base ist ebenfalls wasserfrei, wie die Anilidoverbindung, sie wird aus dem Chlormethylat mit Ammoniak gefällt und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in rothen, sternförmig gruppirten Nadeln vom Schmp. 177°.

Sie löst sich leicht in Alkohol, etwas schwerer in Aether, fast gar nicht in Wasser.



0.0969 g Sbst.: 7.4 ccm N (20.5°, 738.5 mm).

C₂₄H₁₈N₂. Ber. N 8.36. Gef. N 8.46.