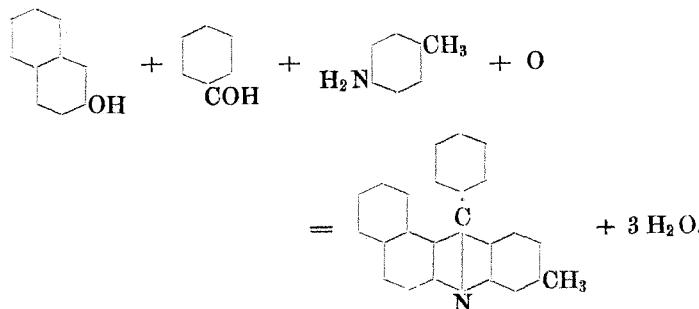


47. F. Ullmann, N. A. Racovitz a u. Melanie Rozenband:
Ueber Phenylnaphtaacridinderivate.

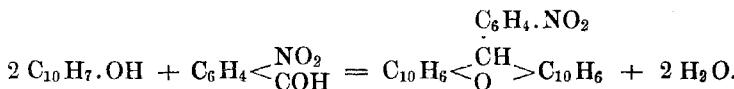
[VI. Mittheilung über Acridine.]

(Eingegangen am 9. Januar 1901.)

In den beiden ersten Abhandlungen¹⁾ hat der Eine von uns in Gemeinschaft mit E. Naef gezeigt, dass die Condensationsproducte aus Formaldehyd und *p*-Toluidin resp. *m*-Toluylendiamin, leicht beim Verschmelzen mit β -Naphtol in Acridinderivate verwandelt werden können. In der nachfolgenden Arbeit haben wir den Formaldehyd in vorstehender Reaction durch Benzaldehyd ersetzt und erhielten auf diese Weise die entsprechenden Phenylnaphtaacridine. Aus Benzaldehyd, *p*-Toluidin und β -Naphtol bildet sich 2'-Methyl-9-phenyl-1,2-naphtaacridin nach folgender Gleichung:



Bei Verwendung von *p*-Nitrobenzyliden-*p*-toluidin dagegen, entstand äusserst wenig der entsprechenden Acridinverbindung, sondern hauptsächlich *p*-Nitrobenzal- β -dinaphthoxyd, indem, unter Abspaltung von *p*-Toluidin, 2 Moleküle β -Naphtol mit dem regenerirten *p*-Nitrobenzaldehyd, unter Austritt von Wasser sich vereinigten:



Dasselbe erwies sich identisch mit der von Zenoni²⁾ dargestellten Substanz.

Benzyliden-*m*-toluylendiamin dagegen verwandelt sich in normaler Weise unter dem Einfluss von schmelzendem β -Naphtol in 2'-Methyl-3'-amino-9-phenyl-1,2-hydronaphtaacridin.

Auch das aus 1 Mol. Benzaldehyd und 2 Mol. *m*-Toluylendiamin entstehende Tetraaminoditolylphenylmethan lässt sich genau wie das

¹⁾ Diese Berichte 33, 905—919 [1900]. ²⁾ Diese Berichte 33, 916 [1900].

entsprechende Diphenylmethanderivat¹⁾ in die correspondirende Phenyl-naphtaacridinverbindung überführen.

Auch die Alkylierung des Methylacetaminophenylnaphtaacridins mittels Dimethylsulfat verläuft rasch und fast quantitativ. Die durch Verseifen daraus dargestellte Aminoacridiniumverbindung erwies sich völlig identisch mit dem durch direkte Alkylierung des Methylamino-phenyl-naphtaacridin dargestellten Farbstoff.

Die so erhaltenen Acetamino-phenyl-naphtaacridiumsalze werden in wässriger Lösung allem Anschein nach weder durch Natriumcarbonat, noch durch Ammoniumcarbonat zersetzt. Concentrirtes, wässriges oder alkoholisches Ammoniak dagegen setzt die Acridiniumbase in Freiheit, welche sich ziemlich rasch in die Carbinolbase umlagert.

Experimenteller Theil.

Einwirkung von β -Naphtol auf Benzyliden-*p*-toluidin.

Die Darstellung des 2'-Methyl-9-phenyl-1,2-naphtaacridins gelingt nicht so leicht wie diejenige des 2'-Methyl-1,2-naphtaacridins²⁾. Als Reactionsproduct erhielten wir direct das Acridinderivat, da die Leuko-verbindung, wohl infolge der Versuchsbedingungen, vollständig oxydirt wurde.

In 4 Theile Benzyliden-*p*-toluidin wurden bei ca. 110° 3 Theile β -Naphtol eingetragen und die Temperatur der Schmelze allmählich auf 250° gesteigert, wobei die Condensation unter Braunfärbung der Masse und Wasserdampfentwickelung vor sich ging. Nachdem zur Beendigung der Umsetzung die Temperatur noch während 1—1½ Stunden auf ca. 250° gehalten worden war, liessen wir fast völlig erkalten und versetzten die dunkel gefärbte Schmelze mit Aether, in welchem sich dieselbe mit brauner Farbe völlig löste. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit schied sich das Methyl-phenylnaphtaacridin in Form von schwach gelb gefärbten Krystallblättchen ab, die völlig rein waren. (Ausbeute 39 pCt. der Theorie).

0.1068 g Sbst.: 0.3553 g CO₂, 0.0545 g H₂O. — 0.1245 g Sbst.: 5.1 ccm. N (15°, 730 mm.).

C₂₄H₁₇N. Ber. C 90.28, H 5.33, N 4.39.

Gef. » 90.74, » 5.70, » 4.60.

Das 2'-Methyl-9-phenyl-1,2-naphtaacridin bildet schwach gelbe Krystalle, die bei 213° schmelzen, relativ leicht in Benzol und wenig in Ligroin löslich sind. Die fast farblose, alkoholische Lösung besitzt schwach blaue Fluorescenz, färbt sich auf Zusatz von wenig Salzsäure gelb und fluorescirt dann schön grün. Aus der gelb

¹⁾ G. 23 [2], 221 [1893].

²⁾ Diese Berichte 33, 909 [1900].

gefärbten und grün fluorescirenden Lösung der Base in Eisessig fällt auf Zusatz von viel Wasser die unveränderte Substanz in Gestalt sehr kleiner Krystallnadeln fast völlig wieder aus. Die Lösung der Base in englischer Schwefelsäure besitzt die gleiche Lösungs- und Fluorescenz-Farbe wie die in Eisessig, jedoch bleibt die Flüssigkeit auf Zusatz von viel Wasser klar.

Das Chlorhydrat, aus der heissen, verdünnten, essigsauren Lösung der Base durch Zusatz von Salzsäure dargestellt, schied sich beim Erkalten der Flüssigkeit in gelben Krystallnadeln aus, die filtrirt und mit wenig verdünnter Salzsäure gewaschen wurden. Dieselben lösen sich in Alkohol mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz; die gelb gefärbte Lösung wird durch Zusatz von viel Wasser unter Abscheidung der Base zersetzt.

0.2076 g Sbst.: 0.0842 g AgCl.

$C_{24}H_{18}NCl$. Ber. Cl 9.98. Gef. Cl 10.03.

Das Platindoppelsalz fiel durch Zusatz von Platinchlorwasserstoffsäure zur alkoholischen Lösung des Chlorhydrates als gelber, krystallinischer Niederschlag aus, der in Wasser unlöslich ist und für die Analyse bei 110° getrocknet wurde.

0.2619 g Sbst.: 0.0480 g Pt.

$(C_{24}H_{17}N_2)_2H_2PtCl_6$. Ber. Pt 18.59. Gef. Pt 18.33.

Einwirkung von β -Naphtol auf p -Nitrobenzyliden- p -toluidin.

Die Reaction zwischen den beiden Componenten führte, wie wir bereits erwähnt haben, hauptsächlich zu dem p -Nitrobenzal- β -dinaphthoxyd. Gleichzeitig bildete sich auch das entsprechende Acridinderivat in äusserst geringen Mengen, sodass wir dessen Anwesenheit zwar qualitativ feststellen konnten, während es uns infolge der starken Verharzung der Reactionsmasse nicht gelang, dasselbe zu isoliren und näher zu untersuchen.

4 Theile β -Naphtol und 2 Theile p -Nitrobenzyliden- p -toluidin wurden langsam auf $195-200^{\circ}$ erhitzt. Bei dieser Temperatur begann eine äusserst heftige Reaction, wobei unter Wasserdampfentwickelung die ganze Masse sich rothbraun färbte. Nach dem Erkalten der Schmelze wurde diese wiederholt mit Alkohol ausgekocht, bis der selbe keine färbenden Beimengungen mehr aufnahm. Das hierbei als schwach gefärbte Krystallmasse zurückbleibende Nitrobenzal- β -dinaphthoxyd wurde zu seiner völligen Reinigung aus Nitrobenzol umkrystallisirt, wobei wir schöne, sternförmig gruppierte Nadeln erhalten, die bei 314° schmolzen.

0.1372 g Sbst.: 0.4068 g CO_2 , 0.0053 g H_2O . -- 0.2344 g Sbst.: 7.6 ccm N (20° , 735 mm).

$C_{27}H_{17}O_3N$. Ber. C 80.38, H 4.21, N 3.47.

Gef. » 80.88, » 4.32, » 3.62.

Das Nitrobenzal- β -dinaphtyloxyd ist wenig löslich in siedendem Alkohol und Eisessig. Nitrobenzol nimmt es dagegen in der Hitze reichlich auf. Englische Schwefelsäure löst mit schwach rother Farbe und grüner Fluorescenz.

Dasselbe Product wurde bereits von Zenoni¹⁾ aus *p*-Nitrobenzaldehyd und β -Naphtol dargestellt. Wir fanden aber, entgegen den Angaben von Zenoni, dass auch der Schmelzpunkt des synthetischen Productes scharf bei 314° (corr.) liegt.

0.2314 g Sbst.: 7.4 ccm N (200, 720 mm).

$C_{27}H_{17}O_3N$. Ber. N 3.47. Gef. N 3.48.

Einwirkung von β -Naphtol auf Benzyliden-*m*-toluylen-diamin.

Von allen bis jetzt ausgeführten Acridinsynthesen²⁾, verläuft entschieden diejenige aus Benzaldehyd, *m*-Toluylendiamin und β -Naphtol am besten, und liefert direct das reinste Product. Es entsteht hier zuerst 2'-Methyl-3'-amino-9'-phenyl-1,2-hydronaphtaacridin in einer Ausbeute von 93.5 pCt. der Theorie, das dann auf bekannte Weise zu dem Farbstoff oxydirt wurde. Zur Darstellung der Leukoverbindung hat man nicht nötig, zuerst das Benzyliden-*m*-Toluylendiamin zu isoliren, sondern wir erwärmen direct 5.3 g Benzaldehyd (1 Mol.) mit 6.1 g *m*-Toluylendiamin (1 Mol.) in einem ca. 50 ccm fassenden Ballon im Oelbad auf 110°, wobei unter Wasserdampfentwickelung und Aufschäumen der Masse die erste Condensation eintrat. Hierauf fügten wir 10.8 g α -Naphtol (1½ Mol.) hinzu, rührten einige Augenblicke mit dem Thermometer die Schmelze durcheinander, spritzten mit einigen Tropfen Alkohol die inneren Wandungen des Ballons ab und steigerten, ohne weiter zu rühren, die Temperatur der Schmelze allmählich auf 200—205°. Als dieser Punkt erreicht war, erstarre plötzlich der ganze Inhalt des Ballons zu einer gelblich gefärbten Krystallmasse, und die Temperatur stieg auf 215—220°. Die Umsetzung war nun beendigt, und das noch warme Reactionsproduct wurde einige Male mit Alkohol ausgekocht, bis dieser nur noch schwach gefärbt erschien, wobei das überschüssige β -Naphtol und ge-

¹⁾ G. 23 [2], 218 [1893].

²⁾ Dieselbe lässt sich sehr leicht auch als Vorlesungsversuch zeigen. Einige Körnchen *m*-Toluylendiamin werden in einem Reagensglas mit 1—2 Tropfen Benzaldehyd durch schwaches Erwärmen condensirt und die gelbe, durch ausgeschiedene Wassertropfen getrübte Masse mit einigen Körnchen β -Naphtol während 1—2 Minuten stärker erhitzt, bis die Schmelze sich orange färbt. Dieselbe wird nun in etwas Eisessig gelöst und die intensiv rothe Lösung sehr stark mit Alkohol verdünnt, wobei die charakteristische, außerordentlich intensive, stark leuchtende, grüne Fluorescenz sichtbar wird.

ringe Mengen durch Luftoxydation gebildeter Farbstoffbase in Lösung gingen, während das Methyl-amino-phenyl-hydronaphtacridin als schwach gefärbtes Krystallpulver zurückblieb¹⁾. (Ausbeute 15.7 g = 93.5 pCt. der Theorie.) Ein Theil desselben wurde für die Analyse aus siedendem Anilin umkrystallisiert, woraus es in weissen Krystallen erhalten wurde, die unscharf bei 271° schmolzen.

0.1308 g Sbst.: 0.4122 g CO₂, 0.0710 g H₂O. — 0.2202 g Sbst.: 17 ecm N (20°, 728 mm).

C₂₄H₂₀N₂. Ber. C 85.71, H 5.95, N 8.33.

Gef. » 85.95, » 6.07, » 8.44.

Eigenschaften. Das 2'-Methyl-3'-amino-9-phenyl-1,2-hydronaphtacridin ist fast unlöslich in Alkohol und Aether, löslich in siedendem Aceton, Benzol, Toluol und Anilin. Die Lösung in Aceton ist gelb gefärbt und zeigt keinerlei Fluorescenz.

Die Leukoverbindung färbt sich langsam bereits beim Liegen an der Luft gelb, indem Oxydation zur Farbbase eintritt. Bedeutend rascher geht natürlich die Umwandlung durch Oxydation mit Ferri-chlorid. Zu diesem Zwecke wurden 10 g Hydrobase mit ca. 100 ecm Alkohol am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt und einige Tropfen Salzsäure hinzugefügt, wodurch die ganze Substanz mit rothgelber Farbe in Lösung ging. Hierauf setzte man sofort so viel concentrirte alkoholische Ferrichloridlösung hinzu, bis das in schönen, rothen Blättchen sich abscheidende Chlorhydrat an Quantität nicht mehr zunahm. Dasselbe wurde nach dem Erkalten der Flüssigkeit abfiltrirt, mit etwas salzsäurehaltigem Alkohol ausgewaschen und getrocknet. (Ausbeute 9.5 g.) Aus der alkoholischen Mutterlauge konnte durch Concentration noch eine geringe Menge Farbstoff gewonnen werden (0.6 g).

Um aus dem fein gepulverten Salz die Base in Freiheit zu setzen, rührte man dasselbe mit Alkohol zu einem dicken Brei an, fügte etwas Ammoniak oder verdünnte Natronlauge hinzu und erwärme auf dem Wasserbade unter Umrühren, bis die rothe Farbe in ein reines Gelb umgeschlagen war. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde das Methyl-amino-phenylnaphtacridin abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Für die Analyse krystallisierten wir einen Theil der Substanz aus Anilin um.

¹⁾ In der alkoholischen Lösung befinden sich bei gut geleiteter Operation nur geringe Mengen unreiner Base, die nach dem Abdestilliren des Alkohols durch Ausfällen mit verdünnter Natronlauge gewonnen werden können. Dieselbe kann eventuell mittels ihres gut krystallisirenden Chlorhydrates gereinigt werden, jedoch ist ihre Menge gewöhnlich so gering, dass sich die Isolirung und Reinigung kaum lohnt.

0.2324 g Sbst.: 17.5 ccm N (22°, 725 mm).

$C_{24}H_{18}N_2$. Ber. N 8.38. Gef. N 8.18.

Eigenschaften. Das 2'-Methyl-3'-amino-9'-phenyl-1,2-naphthacridin bildet, aus Anilin krystallisiert, schöne citronengelbe Nadeln, die bei 276° schmelzen, in Alkohol schwer mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz löslich sind; fügt man einige Tropfen Salzsäure hinzu, so schlägt die Farbe in Orange um, und auch die Fluorescenz nimmt an Stärke zu. Verdünnt man die Lösung hierauf mit Wasser, so scheidet sich bei geeigneter Concentration das rothe, salzaure Salz aus. Benzol und Toluol lösen in der Siedehitze mit schwach gelber Farbe und grünblauer Fluorescenz. Die Lösung in englischer Schwefelsäure ist gelb und fluorescirt grün.

Einwirkung von β -Naphtol auf Tetraamino-ditolyl-phenyl-methan.

Die Umsetzung von β -Naphtol mit Tetraamino-ditolyl-phenyl-methan¹⁾ verläuft ziemlich gut, bietet aber vor der im vorstehenden beschriebenen Methode, keinerlei Vorteile, sodass dieselbe nur als Bildungsweise in Betracht kommt. 7 g Tetraaminoditolylphenylmethan wurden mit 6 g β -Naphtol allmählich auf 190° erhitzt. Bei dieser Temperatur erstarrte die Schmelze unter Ausscheidung des gebildeten Methyl-amino-phenyl-hydronaphtacridins zu einer dickflüssigen, theilweise krystallinischen Masse, aus der das entstandene *m*-Toluylendiamin, sowie unverbrauchtes β -Naphtol durch Auskochen mittels Alkohol entfernt wurde. Die zurückbleibende Leukoverbindung (6 g) wurde schliesslich durch Oxydation mit Ferrichlorid in den Farbstoff verwandelt. Die daraus dargestellte Base besass alle Eigenschaften des bereits beschriebenen Methyl-amino-phenyl-naphtacridins.

0.1466 g Sbst.: 11.5 ccm N (21°, 726 mm).

$C_{24}H_{18}N_2$. Ber. N 8.38. Gef. N 8.40.

Das Chlorhydrat erhielten wir bereits in vorzüglicher Reinheit, bei der Oxydation der Leukoverbindung in schönen rubinrothen Krystallen, die sehr schwer in siedendem Wasser mit orangegelber Farbe und schwach grüner Fluorescenz löslich sind. Etwas leichter werden dieselben von heißer, verdünnter Essigsäure aufgenommen; aus der orangegelben Lösung scheidet sich auf Zusatz von geringen Mengen Salzsäure sofort das Chlorhydrat in kleinen, rothen Krystallblättchen aus. Auch Alkohol löst mit der gleichen Farbe und intensiv grüner Fluorescenz.

0.3587 g Sbst.: 0.1396 g AgCl.

$C_{24}H_{19}N_2Cl$. Ber. Cl 9.58. Gef. Cl 9.62.

¹⁾ Diese Berichte 32, 2357 [1899].

Das 2'-Methyl-3'-acetamino-9-phenyl-1.2-naphtaeridin stellt man am besten direct aus dem bei der Oxydation der Leuko-verbindung entstehenden Chlorhydrat her. 10 g salzaures Salz wurden fein gepulvert, mit 4 g wasserfreiem Natriumacetat innig vermischt und so viel Essigsäureanhydrid hinzugefügt, bis ein steifer Brei entstand. Die Masse färbt sich intentiv gelb, und die Acetylierung wird durch kurzes Erwärmen zu Ende geführt. Das erkaltete, gelb gefärbte Reactionsproduct wurde nach dem Verdünnen mit Aether filtrirt, zuerst noch etwas mit Aether gewaschen und dann mit Wasser das Kochsalz und unverbrauchtes Natriumacetat ausgewaschen. Das gebildete Acetyl derivat hinterblieb als schwach gelb gefärbtes Krystall-pulver, das für die weiteren Operationen direct rein genug war.

Für die Analyse wurde ein Theil aus siedendem Alkohol umkrystallisiert, aus welchem es in schwach gelben, bei 265° schmelzenden Nadeln erhalten wurde. Dieselben sind unlöslich in Wasser und Ligroin. Die gelb gefärbte, alkoholische Lösung fluorescirt blau, die gleichfarbige Benzollösung dagegen mehr blauviolet.

0.2765 g Sbst.: 18.8 ccm N (21°, 710 mm).

$C_{16}H_{20}N_2O$. Ber. N 7.45. Gef. N 7.29.

Einwirkung von Dimethylsulfat auf Methyl-acetamino-phenyl-naphtaeridin.

Auch die Derivate des Phenylacridins lassen sich äusserst leicht mittels Dimethylsulfat in die methylschwefelsauren Salze der entsprechenden Methyl-Acridiniumverbindungen überführen. Wie bei allen derartigen Alkylierungen mittels Schwefelsäureester, so muss auch in diesem Fall sowohl die Substanz als auch das Lösungsmittel vollständig trocken sein.

14 g Acetyl derivat (Rohproduct bei 120—130° getrocknet) wurden in 100 ccm destillirtem Nitrobenzol aufgelöst, die Lösung zum Sieden erhitzt, bis die letzten Spuren von Wasser mit den Dämpfen des Nitrobenzols entwichen sind, und zu der auf ca. 150° abgekühlten Flüssigkeit 7 ccm Dimethylsulfat hinzugefügt. Die Lösung färbte sich orange, und bei ca. 130° erstarrte dieselbe zu einem gelben Krystall-brei, indem sich das 2'.10-Dimethyl-3'-acetamino-9-phenyl-1.2-napthaeridinium-methylsulfat ausschied¹⁾. Die Masse wurde mit Aether verdünnt, mittels Leinwandfilter abgesaugt und nach dem Auswaschen mit Aether getrocknet (Ausbeute 19 g). In den schwach rothgefärbten Mutterlaugen befinden sich keine nennenswerthen Mengen Substanz.

¹⁾ Sollte die Krystallisation nicht sofort beginnen, so kann dieselbe durch Zusatz einiger Tropfen Aether eingeleitet werden.

Das so dargestellte methylschwefelsaure Salz wurde zu seiner Reinigung in ca. 1 L Wasser gelöst, die heisse Flüssigkeit befußt Entfernung geringer Mengen Verunreinigungen filtrirt und das Methylsulfat durch Zusatz von heißer Kochsalzlösung in das Chloromethylat verwandelt. Beim Erkalten der orange gefärbten, klaren Lösung schieden sich schöne, orangegelbe Krystalle aus, die filtrirt, mit sehr verdünnter Salzsäure gewaschen und im Exsiccator getrocknet wurden (Ausbeute 15.5 g).

Eigenschaften. Das 2'.10-Dimethyl-3'-acetamino-9-phenyl-1-2-naphtacridiniumchlorür löst sich in heißem Wasser mit orangegelber Farbe und grüner Fluorescenz auf. Die bitter schmeckende, wässrige Lösung wird weder durch Ammonium- noch durch Natrium-Carbonat gefällt, sondern nur schwach geröthet. Fügt man aber concentrirtes Ammoniak hinzu, so fallen rothblaue Flocken aus, die sehr schwer in Aether mit rothvioletter Farbe löslich sind. Die ätherische Lösung entfärbt sich aber nach einiger Zeit unter Ausscheidung wenig gefärbter Krystallblättchen. Alkohol löst das Chlorid sehr leicht mit orangegelber Farbe und schöner, grüner Fluorescenz; fügt man Natronlauge hinzu, so färbt sich die Lösung zuerst roth, um sich ebenfalls unter Bildung eines weissen, krystallinischen Niederschlages zu entfärben.

Das Platindoppelsalz fällt auf Zusatz von Platinchlorwasserstoffsaure zur heißen, wässrigen Lösung des Chlorides als gelber, krystallinischer, in Wasser und Alkohol unlöslicher Niederschlag aus.

0.4380 g Sbst.: 0.0779 g Pt.

$(C_{27}H_{23}ON_2)_2PtCl_6$. Ber. Pt 16.35. Gef. Pt 16.53.

Das Bichromat wurde durch Fällen der heißen, wässrigen Chloridlösung mit warmer Kaliumbichromatlösung dargestellt. Es bildet ein rothes, in Wasser und Alkohol unlösliches Pulver.

0.2074 g Sbst: 0.3200 g Cr_2O_3 .

$(C_{27}H_{23}ON_2)_2Cr_2O_7$. Ber. Cr_2O_3 15.26. Gef. Cr_2O_3 15.43.

Die Umsetzung des Dimethyl-acetamino-phenylnaphtacridinium-chlorids mit Ammoniak wird am besten in alkoholischer Lösung vorgenommen, wobei man die Carbinolbase in Form von gut filtrirbaren Krystallen erhält.

1 g Chlorid wurde in ca. 30 ccm Alkohol aufgelöst und zur orange gefärbten Lösung etwas concentrirtes, wässriges oder alkoholisches Ammoniak hinzugefügt. Die Flüssigkeit färbte sich sofort dunkelroth, und alsdann begann die Ausscheidung von wenig gefärbten, sternförmig gruppierten Krystallblättchen, deren Menge nach circa zweistündigem Stehen nicht mehr zunahm. Die Krystalle wurden von der nur noch schwach gefärbten Flüssigkeit¹⁾ durch Filtration

¹⁾ In der alkoholischen Mutterlauge konnten nur geringe Mengen Methyl-acetamino-phenyl-naphtacridin nachgewiesen werden.

getrennt, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Für die Analyse wurde die Substanz aus Xylol umkristallisiert und bei 120° getrocknet.

0.1689 g Sbst.: 0.4900 g CO₂, 0.0965 g H₂O. — 0.1318 g Sbst.: 8.9 ccm N (22°, 733 mm).

C₂₇H₂₄N₂O₂. Ber. C 79.41, H 5.88, N 6.86.
Gef. » 79.14, » 6.39, » 7.10.

Das 2'.9-Dimethyl-3'-acetamino-9-phenyl-1.2-naphtacridol¹⁾ bildet nach dem Umkristallisieren aus Xylol, in welchem es selbst in der Hitze schwer löslich ist, schwach rosa gefärbte Blättchen, die unter starker Zersetzung unscharf bei 210° schmelzen. Dieselben sind leicht löslich in warmem Anilin und Nitrobenzol, nicht löslich in Alkohol und Aether. Interessant ist das Verhalten ihrer Xylol- und Toluol-Lösung beim Erhitzen; die gelb gefärbte Flüssigkeit wird nämlich bei steigender Temperatur roth und dann violettröth, um beim Erkalten die ursprüngliche Farbe wieder anzunehmen. Diesen Vorgang kann man einige Male sich wiederholen lassen, jedoch scheint bei längerem Erhitzen doch eine Zersetzung stattzufinden, indem sich die Lösung schliesslich gelbbraun färbt. In Eisessig löst sich die Base beim Erwärmen glatt mit gelber Farbe auf, die Lösung bleibt beim Verdünnen mit Wasser klar und trübt sich auch bei der Neutralisation mit Natriumcarbonat nicht. Durch Auflösen der Base in warmer, verdünnter Salzsäure kann man dieselbe leicht wieder in das ursprüngliche Chlorid verwandeln.

Durch Kochen der wässrigen oder alkoholischen Lösung des Chloromethylates des Methyl-acetamino-phenyl-naphtacridiniums mit concentrirter Salzsäure färbt sich die Flüssigkeit roth, und allmählich kristallisiert das Chlorid des 2'.10-Dimethyl-3'-amino-9-phenyl-1.2-naphtacridiniums in Gestalt rother Nadeln aus, die in siedendem Wasser gut mit orangerother Farbe löslich sind. Beim Erkalten der wässrigen Lösung, und besonders auf Zusatz einiger Tropfen Salzsäure, scheidet sich das gelöste Salz vollständig wieder aus.

0.2682 g Sbst.: 0.1006 g Ag Cl.

C₂₅H₂₁N₂Cl. Ber. Cl 9.23. Gef. Cl 9.27.

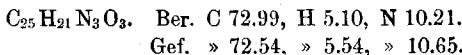
Einwirkung von Dimethylsulfat auf Methyl-amino-phenyl-naphtacridin.

4 g Amin wurden in 40 ccm Nitrobenzol gelöst und unter Einhaltung der bereits mehrfach erwähnten Bedingungen mit 2.5 ccm Dimethylsulfat versetzt. Aus der erkaltenen, rothgefärbten Flüssigkeit wird das Nitrobenzol mit Wasserdampf abgeblasen und aus der rothen

¹⁾ Nach dem Vorschlag von A. Hantzsch, diese Berichte 32, 3121 [1899].

filtrirten Lösung das Nitrat durch Zusatz von Salpeter ausgefällt, filtrirt mit wenig Wasser gewaschen und getrocknet. (Ausbeute 4.6 g.) Dasselbe wurde für die Analyse aus Alkohol umkristallisiert, wobei man es in schönen, rothen Krystallen erhielt, die folgende Zahlen ergeben:

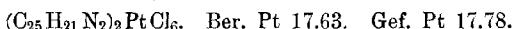
0.2269 g Sbst.: 0.6034 g CO₂, 0.1124 g H₂O. — 0.1330 g Sbst.: 12.5 ccm N (24°, 730 mm).



Das 2'-10'-Dimethyl-3'-amino-9-phenyl-1,2-naphtacridiniumnitrat besitzt genau dieselben Eigenschaften, wie das aus dem entsprechenden Acetyl derivat durch Verseifung gewonnene Chlorid; es ist jedoch in Wasser schwieriger löslich. Ammoniak, Ammonium- und Natrium-Carbonat rufen keinerlei sichtbare Veränderung in der wässrigen Nitratlösung hervor. 10-proc. Natronlauge dagegen bewirkt zuerst Rothfärbung der Flüssigkeit und dann Ausscheidung eines blauvioletten, flockigen Niederschlags, der in Aether ausserordentlich schwer mit der gleichen Farbe löslich ist. Alkohol löst das Salz mit orangegelber Farbe und grüner Fluorescenz. Die gelb gefärbte Lösung in englischer Schwefelsäure fluorescirt gleichfalls grün.

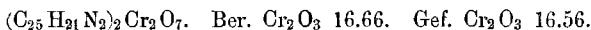
Das Platindoppelsalz fällt als orangefarbener, krystallinischer Niederschlag auf Zusatz von Kaliumplatinchlorid zur heissen, wässrigen Lösung des Chlorides aus.

0.4380 g Sbst.: 0.0779 g Pt.



Das Bichromat, aus dem Chlorid und Kaliumbichromat bereitet, fällt zuerst flockig aus, wird aber nach einiger Zeit krystallisch und gut filtrirbar. Es ist ein dunkelrothes, in Wasser und Alkohol unlösliches Pulver.

0.4226 g Sbst.: 0.0700 Cr₂O₃.



Genf, December 1901. Universitätslaboratorium.