

Die Lösung des Naphthianthrens in konzentrierter Schwefelsäure ist prächtig dunkelgrün. Gleichfarbige Lösungen geben auch die Verbindungen mit den beim Thianthren erwähnten, salzbildenden Agenzien.

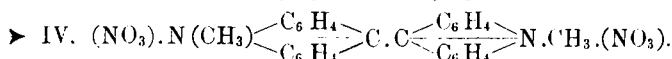
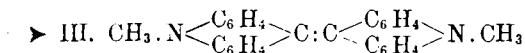
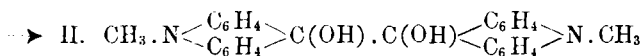
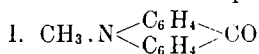
180. H. Decker und Georges Dunant: Zur Reduktion der Cylaminone II. Über Bi-acridyl.

[25. Mitteilung über einige Ammoniumverbindungen.]

(Eingegangen am 16. März 1909.)

Reduziert man *N*-Methyl-acridon in Eisessig und Zinkstaub, so erhält man, wie wir früher berichtet¹⁾ haben, außer dem normalen quaternären Methyl-acridiniumsalz und dem Methyl-dihydro-acridin, die in Lösung bleiben, einen gelben Niederschlag. Dieser löst sich in warmer verdünnter Salpetersäure und beim Erkalten fällt ein schönes Nitrat aus, das sich von einer zweifach quaternären durch Zusammentritt von zwei Acridin-Molekülen entstandenen Base ableitet. Der Vorgang ist am einfachsten so zu erklären, daß die Ketogruppe des Methyl-acridons (Formel I) unter Zusammentritt zweier Moleküle zur Pinakongruppe reduziert wird. Ein Pinakon von der Formel (II) ist nun die Carbinolbase der zweifach quaternären Salze der Formel (IV). Wir halten es aber für wahrscheinlicher, daß der Prozeß in Wirklichkeit nach der Bildung des Pinakons nicht so einfach verläuft, sondern daß der gelbe Niederschlag, eine weitere Reduktionsstufe des Di-carbinols, einen ungesättigten Körper, der Dimethyl-bi-acridin (Formel III) zu nennen wäre, enthält. Die Oxydation mit Salpetersäure würde diese Verbindung in das isolierte diquaternäre Nitrat (IV) verwandeln.

Die Vorgänge würden sich also hier, nach letzterer Auffassung, wie bei der Reduktion des Xanthons zu Dixanthylen²⁾ und Oxydation des letzteren zu Dixanthoniumsalzen³⁾ abspielen.



¹⁾ Diese Berichte **39**, 2720 [1906]. Bei dieser Gelegenheit haben wir die Beobachtung gemacht, daß das Methylacridon schon von 3-proz. Salpetersäure durch kurzes Aufkochen in ein canariengelbes Mononitroderivat vom Schmp. 261° (unkorr.) verwandelt wird.

²⁾ Kostanecki, diese Berichte **28**, 2310 [1895].

³⁾ Werner, diese Berichte **34**, 3306 u. f. [1901].

Di-Nitrat des Dimethyl-bi-acridyliums (Formel IV).

Das Salz bildet schön krystallisierte, glänzende große Blättchen, die bei 330° noch nicht schmelzen. In heißem Wasser ist es ziemlich schwer, in kaltem recht wenig löslich und durch dieses Verhalten leicht von dem Methylnitrat des Acridins zu unterscheiden und zu trennen. In Alkohol ist es auch nur wenig löslich.

Zur Analyse wurde das Nitrat aus Wasser krystallisiert und bei 110° bis zum konstanten Gewichte getrocknet:

0.1730 g Sbst.: 0.4160 g CO₂, 0.0694 g H₂O. — 0.2386 g Sbst.: 23.2 ccm N (22°, 725.7 mm).

C₂₈H₂₂N₄O₆. Ber. C 65.9, H 4.3, N 11.0.

Gef. » 65.6, » 4.5, » 10.5.

Wird es in Eisessig mit Zinkstaub reduziert, so erhält man nach dem Ansäuern die quaternären Salze des *N*-Methylacridiniums, wie durch Darstellung des bei 190° schmelzenden Pikrats letztgenannter Base und Vergleich mit dem früher von Bünzly und Decker dargestellten Präparate, festgestellt werden konnte.

Die Salze der zweifach quaternären Base zeichnen sich von denen der einfachen Base auch dadurch aus, daß aus ihrer wäßrigen Lösung mittels Natriumhydroxyds keine Fällung oder Trübung entsteht. Es mag dies mit der großen Basizität des Di-ammoniumhydroxydes zusammenhängen. Werner hat bereits angegeben, daß die Salze des Bixanthyliums viel beständiger sind, als andere bekannte cyclische Oxoniumsalze.

Mit Ferricyankalium und Natronlauge entsteht ein roter, deutlich krystallinischer, in Benzol mit roter Farber löslicher Körper, der bei 300° noch nicht schmilzt. Wir haben diese Reaktion nicht weiter verfolgt.

Aus dem Nitrat haben wir durch doppelte Umsetzung einige andere Salze des Dimethyl-biacridiniums dargestellt.

Das Chromat ist ein krystallinischer, gelber Niederschlag. Das Disulfat gelbe in Wasser nicht zu schwer lösliche Krystalle.

Das Di-pikrat entsteht beim Zusammenbringen von heißen alkoholischen Lösungen von Pikrinsäure und von Dinitrat in Form eines gelben Niederschlages, der aus Alkohol krystallisiert werden kann. Bei ca. 250° färbt sich das Dipikrat orange und schmilzt bei ungefähr 300° (unkorr.) unter Gasentwicklung und Zersetzung.

0.1382 g Sbst. gaben bei 110° getrocknet 16.9 ccm N (23°, 728 mm).

C₄₀H₂₆N₈O₁₄. Ber. N 13.3. Gef. N. 13.2.

Di-jodid. Man löst das Dinitrat in heißem Wasser und gießt diese Lösung in eine heiße Lösung von Jodkalium. Das Dijodid fällt in prächtigen, glänzenden, roten Krystallen aus, welche in Wasser bedeutend schwerer löslich sind, als das Jodmethylat des Acridins. Diese Krystalle enthalten viel

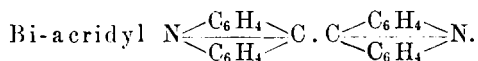
leicht Wasser, denn im Exsiccator und nach dem Trocknen der Analysesubstanz auf 110° dunkeln sie stark nach.

0.2402 g werden in einem U-Rohr auf 245° erwärmt, bei welcher Temperatur die Zersetzung beginnt; es wurde bis auf 270° erwärmt und das entweichende Jodmethyl in eine alkoholische Lösung von Silbernitrat geleitet. Das Gewicht des Restes war 0.1340 g; das des gebildeten Jodsilbers 0.1756 g.

$C_{28}H_{22}N_2J_2$. Ber. JCH₃ 44.35, C₁₄H₁₁N 55.65.

Gef. » 44.18, » 55.78.

Die Abspaltung des Jodmethyls verläuft also äußerst elegant und nimmt etwa 40 Minuten in Anspruch.



Die durch Abspaltung des Jodmethyls aus dem Dijodmethylat gebildete neue Base schmilzt oberhalb 350°. Sie ist fast farblos. In Mineralsäuren löst sie sich zu gelben Salzen. Aus deren Lösungen fällt Jodkalium ein rotes Jodid.

Die Analyse der Base gab folgende Zahlen:

0.1210 g Subst.: 0.3878 g CO₂, 0.0510 g H₂O.

$C_{26}H_{16}N_2$. Ber. C 87.57, H 4.52.

Gef. » 87.40, » 4.71.

Das Studium der geschilderten Reaktion wird auf Alkyl-chinolon- und -isochinolon-derivate und andere Cyclaminone ausgedehnt.

181. H. Decker und Georges Dunant: Notiz über das Vorkommen des Hydroacridins im Steinkohlenteer.

(Eingegangen am 16. März. 1909.)

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung von *N*-Methylacridon nach dem Verfahren¹⁾ des einen von uns haben wir Teeracridin verschiedener Provenienz benutzt, unter anderem auch alte Präparate, die aus einer Zeit stammen, als die Reindarstellung des Acridins noch nicht so weit gediehen war, wie heute. Eine derartige Probe haben wir mit einem Überschuß von Dimethylsulfat behandelt und das quaternäre Salz mit Natriumcarbonatlösung, die bekanntlich mit quaternären Salzen keine Fällung gibt, versetzt. Es entstand ausnahmsweise ein grauer krystallinischer Niederschlag, der sich in verdünnter Salzsäure nicht löste, also nicht etwa Acridin sein konnte. Die Destillation mit Wasserdämpfen lieferte den Körper im Zustande

¹⁾ H. Decker, Journ. für prakt. Chemie 45.