

geäthert. Die ätherische Lösung wird durch Schütteln mit Sodalösung von der Säure befreit, die alkalische Lösung angesäuert und filtriert. Die erhaltenen Zimtsäuren sind sogleich farblos und rein.

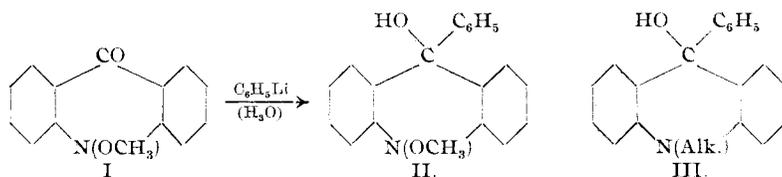
	Ausbeute an Zimtsäuren		Schmp. d. Zimtsäure	Zurückgew. Aldehyd in g
	in g	in % d. Th.		
Benzaldehyd	1.4	94.6	135°	0.03
	1.37	92.6		
	1.38	93.2		
2.6-Dichlor-benzaldehyd	0.73	33.7	196°	0.9
	0.62	28.6		
	0.68	31.3		
2.4.6-Trimethyl-benzaldehyd .	0.3	16	176°	0.125
	0.19	10		

180. Kurt Lehmstedt und Franz Dostal: Über quartäre *N*-Methoxy-acridiniumbasen (XXI. Mitteil. über Acridin*).

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Braunschweig u. d. Institut für Organ. Chemie d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 26. April 1939.)

Das *N*-Methoxy-acridon (I)¹ wird durch Lithiumphenyl in das 9-Oxy-9-phenyl-10-methoxy-9.10-dihydro-acridin (II) übergeführt. Diese Verbindung entspricht in ihrem Aufbau den Pseudobasen des Acridins, z. B. III, ist aber zugleich als ein cyclischer Abkömmling des Hydroxylamins aufzufassen. Denn sie enthält ja anstatt der Alkylgruppe der Pseudobase III ein an Stickstoff gebundenes Methoxyl. Dieses ist wesentlich negativer und

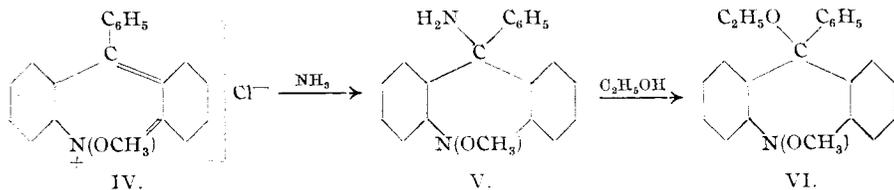


umsetzungsfähiger als beispielsweise eine Methylgruppe in III. Daher erschien es interessant, das Verhalten der Substanz II mit dem der Pseudobasen III zu vergleichen. Verd. Salzsäure löst die Verbindung II mit intensiv gelber Farbe auf, die von dem *N*-Methoxy-acridinium-Ion IV herrührt. Fällt man diese Lösung mit Natronlauge, so erhält man das Ausgangsmaterial II zurück. Macht man aber die saure Flüssigkeit ammoniakalisch, so scheidet sich das 9-Amino-9-phenyl-10-methoxy-9.10-dihydro-acridin (V) in

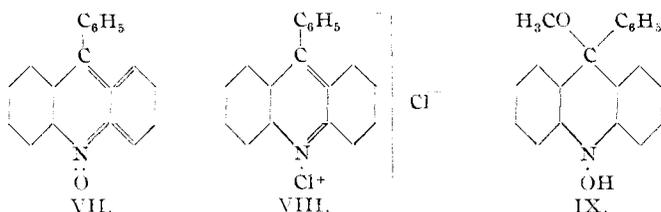
*) XX. Mitteil.: B. **72**, 804 [1939].

¹) A. Kliegl u. A. Fehrle, B. **47**, 1629 [1914].

gelben Flocken aus. Es besteht also vollkommene Übereinstimmung mit den *N*-Alkyl-ammoniumbasen des Acridins²⁾. Das zeigt sich auch darin, daß die Pseudobase II beim Erwärmen mit Alkoholen glatt die entspr. Äther liefert, z. B. VI³⁾. Dieselben Äther entstehen auch aus dem 9-Amin V, indem schon



beim schwachen Erwärmen der alkoholischen Lösungen Ammoniak entweicht²⁾. — Die an Stickstoff gebundene Methoxygruppe kann also die Stelle einer Alkylgruppe in Pseudobasen (III) vertreten, ohne daß sich deren Eigenschaften wesentlich ändern. Das erscheint insofern überraschend, als das Methoxyl im *N*-Methoxy-acridon (I) ziemlich leicht durch Salzsäure angegriffen wird: Es wird offenbar zuerst in eine *N*-Chlor-Verbindung verwandelt, die sich sofort in 2-Chlor-acridon umlagert⁴⁾. In der Pseudobase II ist das Methoxyl wesentlich widerstandsfähiger. Denn selbst nach 17-stdg. Kochen der 2-*n*. Lösung wird durch Fällen mit Ammoniak noch etwa $\frac{1}{3}$ der theoretisch möglichen Menge des Amins V gebildet, während die restlichen $\frac{2}{3}$ durch Hydrolyse der Methoxygruppe in 9-Phenyl-acridin-*N*-oxyd (VII) übergegangen sind. Der Eintritt eines Chloratoms in einen der beiden Benzolkerne des Acridins, der durch Umlagerung des hypothetischen Zwischenprodukts VIII möglich erschien (wie beim *N*-Methoxy-acridon), war nicht festzustellen. Zweifellos fällt das Chloratom in VIII, das die Rolle eines



Wasserstoffatoms oder einer Methylgruppe in Ammoniumsalzen vertreten müßte, schneller der Hydrolyse anheim, als die Umlagerung erfolgen kann. Dadurch entsteht das salzsaure Salz des 9-Phenyl-acridin-*N*-oxyds.

Durch die Versuchsergebnisse ist ein weiterer Beweis erbracht, daß dem Methoxy-acridon von Kliegl und Fehrlé die Konstitution I und nicht die des 9-Methoxy-acridin-*N*-oxyds zukommt⁵⁾. Denn aus dieser Ver-

²⁾ H. Decker u. P. Becker, B. **46**, 969 [1913].

³⁾ H. Decker, B. **35**, 3068 [1902].

⁴⁾ K. Lehmstedt, B. **68**, 1457, 1461 [1935]; B. **70**, 172 [1937]; A. Kliegl u. A. Brösamle, B. **69**, 197 [1936].

⁵⁾ wie I. Tanasescu annimmt; s. hierzu K. Lehmstedt, B. **70**, 172 [1937], dort sind nähere Literaturangaben gemacht; K. Lehmstedt u. Fr. Dostal, B. **71**, 2432 [1938].

bindung müßte durch die Einwirkung von Lithiumphenyl die Substanz IX entstehen⁶⁾, in welcher gegenüber II die Stellen der Oxy- und Methoxygruppen vertauscht sind. Aus dieser Gruppierung entfällt für IX die Möglichkeit, mit verd. Mineralsäuren als Pseudobase zu reagieren. Vielmehr müßte, da Dihydro-acridine nicht basisch sind, gleichzeitig mit der Salz- bildung eine Verseifung des 9-Methoxyls und Bildung des basischen 9-Phenyl- acridin-*N*-oxyds VII erfolgen. Wie oben gezeigt wurde, ist das aber nicht der Fall.

Beim Erhitzen zerfällt die Pseudobase II in Formaldehyd, Wasser und 9-Phenyl-acridin $C_{10}H_{13}N$ nach folgender Gleichung: $C_{20}H_{17}O_2N = HCHO + H_2O + C_{10}H_{13}N$. Hierin gleicht sie dem *N*-Methoxy-acridon, das bei derselben Behandlung in Acridon und Formaldehyd zerlegt wird⁷⁾.

Der Justus-Liebig-Gesellschaft sind wir für die Förderung der Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche.

Das *N*-Methoxy-acridon wurde nach der etwas abgeänderten Vorschrift von A. Kliegl und A. Fehrle¹⁾ gewonnen: 5 g Natriumsalz des *N*-Oxy-acridons wurden in 770 ccm Wasser gelöst und nach Zugabe von 17 ccm 2-*n*. Natronlauge mit 3.3 ccm Dimethylsulfat $\frac{1}{2}$ Stde. geschüttelt. Das Methoxy-acridon fiel in nahezu ber. Menge aus. Es zeigte nach einmaligem Lösen in Benzol und Ausfällen mit Benzin den richtigen Schmp. 156⁰. — Die Verbindung kann nicht aus hochsiedendem Benzin (Sdp. 120—180⁰) umgelöst werden, da sie bei der hohen Temperatur der Lösung in Acridon und Formaldehyd zerfällt⁷⁾.

9-Oxy-9-phenyl-10-methoxy-9.10-dihydro-acridin (II): Eine Lösung von 6.75 g *N*-Methoxy-acridon (3 Centimolen) in 375 ccm Benzol wurde in einem Schlenk-Rohr unter Stickstoff unter Schütteln mit 34.5 ccm ätherischer Lithiumphenyl-Lösung⁸⁾ (32.4 ccm = 3 Centimole) vermischt. Selbsterwärmung. Nach einigem Stehenlassen wurde Wasser hinzugegeben und die Benzolschicht bei Zimmertemperatur verdampft. Den Rückstand (6.25 g) löste man mehrmals aus Cyclohexan um: 1 g gelbstichige prismatische Nadeln vom Zers.-Pkt. 141—142⁰, die sich in fast allen organischen Lösungsmitteln leicht lösen. Auch Aceton kann zum Umkrystallisieren dienen.

4.965 mg Sbst.: 0.212 ccm N (22⁰, 755 mm).

$C_{20}H_{17}O_2N$ (303.2). Ber. N 4.79. Gef. N 4.79.

9-Phenyl-acridin aus der Pseudobase II: 0.1 g Pseudobase wurde im Metallbade $\frac{1}{4}$ Stde. auf etwa 250⁰ erhitzt. Es entwickelte sich Formaldehyd. Die Schmelze wurde mit verd. Salzsäure ausgezogen und nach der Behandlung mit Kohle durch Ammoniak gefällt. Der Niederschlag erwies sich durch Schmp. und Mischprobe als 9-Phenyl-acridin.

9-Methoxy-9-phenyl-10-methoxy-9.10-dihydro-acridin: Die 9-Oxy-Verbindung II wird durch Umlösen aus Methanol glatt in ihren Methyläther übergeführt. Dieser krystallisiert in gelblichen Nadeln vom

⁶⁾ vergl. hierzu: K. Lehmstedt u. H. Klee, B. **69**, 1155, 1158 [1936].

⁷⁾ A. Kliegl u. A. Brösamle, B. **69**, 197 [1936].

⁸⁾ K. Ziegler u. H. Colonius, A. **479**, 135 [1930].

Zers.-Pkt. 150—151° und ist in organischen Flüssigkeiten gut löslich. Seine physikalischen Eigenschaften sind denen der Muttersubstanz II sehr ähnlich.

19.80 mg Sbst.: 57.6 mg CO₂, 10.4 mg H₂O. — 3.329 mg Sbst.: 0.136 ccm N (21°, 751.5 mm).

C₂₁H₁₉O₂N (317.2). Ber. C 79.43, H 6.04, N 4.42. Gef. C 79.33, H 5.87, N 4.59.

9-Amino-9-phenyl-10-methoxy-9.10-dihydro-acridin (V): Wenn man die salzsaure Lösung des 9-Oxy-9-phenyl-10-methoxy-9.10-dihydro-acridins (II), welche das quartäre *N*-Methoxy-acridiniumsalz IV enthält, mit Ammoniak vermischt, so erhält man durch Umlösen des Niederschlages aus Cyclohexan bräunlichgelbe Blätter desamins V vom Zers.-Pkt. 116—117.5°. Die Verbindung ist in organischen Flüssigkeiten sehr leicht löslich.

4.748 mg Sbst.: 13.890 mg CO₂, 2.600 mg H₂O. — 2.683 mg, 2.920 mg Sbst.: 0.2246 ccm, 0.2442 ccm N (22°, 758 mm).

C₂₀H₁₈ON₂ (302.2). Ber. C 79.41, H 6.00, N 9.27. Gef. C 79.78, H 6.13, N 9.66, 9.65.

Das Amin V bildet in salzsaurer Lösung das quartäre Salz IV zurück. Das zeigt sich daran, daß man beim Fällen mit Natronlauge die Pseudobase II gewinnt. Versetzt man dagegen die saure Lösung mit Ammoniak, so scheidet sich das Amin V ab. Beide Verbindungen wurden durch Mischprobe usw. identifiziert.

9-Äthoxy-9-phenyl-10-methoxy-9.10-dihydro-acridin (VI): 0.2g Amin V wurden in 2 ccm absol. Alkohol gelöst und $\frac{1}{4}$ Stde. unter Rückfluß gekocht. Sofort zeigte sich Geruch nach Ammoniak. Die erhaltenen gelben Krystalle wurden mehrmals aus Cyclohexan umgelöst und schmolzen dann unt. Zers. bei 180.5—181.5°.

3.968 mg Sbst.: 11.570 mg CO₂, 2.295 mg H₂O.

C₂₂H₂₁O₂N (331.2). Ber. C 79.71, H 6.39. Gef. C 79.50, H 6.47.

Dieselbe Verbindung entstand auch durch $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen der Pseudobase II mit Alkohol.

Durch $\frac{1}{4}$ -stdg. Rückfluß-Erhitzen desamins V mit Methanol wurde der 9-Methyläther erhalten.

9-Phenyl-acridin-*N*-oxyd: Eine Lösung von 0.4 g 9-Oxy-9-phenyl-10-methoxy-9.10-dihydro-acridin in 10 ccm 2-*n*. Salzsäure wird 20 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und dann — ohne zu filtrieren — mit Kalilauge gefällt. Durch Umkrystallisieren des Niederschlages aus Cyclohexan erhält man das *N*-Oxyd in gelben Blättchen vom Zers.-Pkt. 228—230°, die sich in organischen Flüssigkeiten leicht lösen.

4.937 mg Sbst.: 15.146 mg CO₂, 2.130 mg H₂O. — 2.483 mg Sbst.: 0.119 ccm N (22°, 757 mm).

C₁₉H₁₉ON (271.1). Ber. C 84.09, H 4.83, N 5.17. Gef. C 84.67, H 4.83, N 5.41.

Beständigkeit der *N*-Methoxylgruppe in II gegen Salzsäure.

Eine Lösung von 0.1 g der Pseudobase II in 5 ccm 2-*n*. Salzsäure wurde 17 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Im Laufe des Erhitzens schied sich ein gelber krystalliner Niederschlag aus, der nach dem Erkalten abfiltriert wurde. Daraus erhielt man 0.06 g 9-Phenyl-acridin-*N*-oxyd vom Schmp. 220—226° (Mischprobe). Das salzsaure Filtrat wurde mit Ammoniak gefällt und gab 0.03 g 9-Amino-9-oxy-10-methoxy-9.10-dihydro-acridin vom Zers.-Pkt. 115—117°.