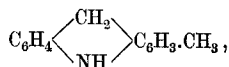


mit Säuren verbinden. Durch Chromsäuremischung wird es leicht wieder zu Methylacridin oxydirt; es verhält sich also genau wie das Hydroacridin und man darf es daher als 2-Methylhydroacridin,



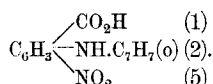
auffassen.

0,2390 g gaben 0,7531 CO₂ und 0,1512 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C	86,15	85,94
H	6,66	7,04

Ueber 4-Methylacridon und 4-Methylacridin; von Jacob Locher.

2. Nitroorthotolylanthranilsäure, 1, 2, 5,



Diese Säure bildet sich durch Einwirkung von o-Toluidin auf Nitro-o-brombenzoësäure oder Nitro-o-chlorbenzoësäure; in beiden Fällen ist die Ausbeute ziemlich gleich gut und ist es daher vortheilhafter, die letztere Säure zur Darstellung zu benutzen. Zehn Theile Nitrochlorbenzoësäure wurden mit 15 Gewichtstheilen o-Toluidin während 20 Minuten auf 180 bis 185° erwärmt, wobei die Masse anfangs hell orangeroth, dann dunkler und zuletzt braunschwarz wird. Nach dem Erkalten wird das überschüssige Toluidin mit verdünnter Salzsäure ausgezogen, der Rückstand in kohlenurem Natron gelöst und aus der filtrirten Lösung die Nitrotolylanthranilsäure gefällt. Es wurden 95 pC. der theoretischen Ausbeute erhalten. Diese rohe Säure ist noch nicht ganz rein, sie schmolz bei 220—230°. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol oder durch Reinigen mittelst des Natriumsalzes erhält man die reine Säure vom Schmelzp. 253—254°.

In kaltem und heissem Wasser ist sie so gut wie unlöslich. Aus Alkohol lässt sie sich in feinen hellgelben Nadeln krystallisiren. Die Zusammensetzung entspricht obiger Formel.

0,1230 g gaben 0,2793 CO₂ und 0,0492 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C	61,76	61,92
H	4,41	4,43
N	10,29	10,39

Das *Natriumsalz*, C₁₄H₁₁N₂O₄Na + 3H₂O, erhält man gut krystallisirt beim Auflösen der Säure in heissem Natriumcarbonat und Erkaltenlassen der Lösung. Es ist orange gefärbt und in kaltem Wasser wenig, etwas besser in heissem löslich.

0,2890 g lufttrocknes Salz verloren bei 120° 0,0454 H₂O und gaben 0,0481 NaCl.

	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	15,52	15,70
Na	6,54	6,60

Das *Kaliumsalz*, C₁₄H₁₁N₂O₄K + 2H₂O, ist in Wasser noch weniger löslich als das Natriumsalz und gleichfalls orangeroth.

0,2290 g lufttrocknes Salz verloren bei 120° 0,0240 H₂O und lieferten 0,0493 KCl.

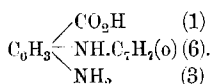
	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	10,40	10,47
K	11,27	11,22

Das *Silbersalz*, C₁₄H₁₁N₂O₄Ag, wird durch Fällen des in warmem Wasser gelösten Natronsatzes mittelst Silbernitrat als braunrother Niederschlag erhalten. Das lufttrockne Salz verlor bei 100° nichts an Gewicht.

0,3260 g gaben 0,1229 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
Ag	28,49	28,35

Amidoorthotolylanthranilsäure,



Die obige Nitrosäure wurde entsprechend den Angaben von Graebe und Lagodzinski mit Zinn und Salzsäure in

alkoholischer Lösung reducirt. Aus dem Zinndoppelsalz wurde das Chlorhydrat, $C_{14}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl$, in farblosen Blättchen erhalten. Es ist in Wasser ziemlich reichlich löslich. Beim Kochen mit viel Wasser wird es zerlegt, lässt sich aber aus salzsäurehaltigem Wasser krystallisiren. Aus 10 g der Nitrosäure wurden 7,9 g Chlorhydrat, also 69 pC. Ausbeute erhalten.

0,1442 g gaben 0,0736 AgCl.

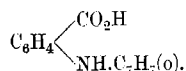
	Berechnet	Gefunden
Cl	12,74	12,62

Die freie Amidoorthotolylanthranilsäure ist in Wasser nicht und schwer in Alkohol löslich. Sie liefert mit Alkalien und starken Säuren Salze. Ein bestimmter Schmelzpunkt wurde nicht beobachtet, da beim Erhitzen über 200° Zersetzung eintritt.

0,1087 g gaben 0,2765 CO_2 und 0,0566 H_2O .

	Berechnet	Gefunden
C	69,42	69,39
H	5,79	5,78

Orthotolylanthranilsäure



Die vorher beschriebene Säure wurde entsprechend den Angaben von Graebe und Lagodzinski in Orthotolylanthranilsäure verwandelt und dabei folgende Mengen angewandt. Für 1 g des Chlorhydrats der Amidoorthotolylanthranilsäure wurden zum Lösen 10 ccm Alkohol, 30 ccm Wasser und 0,5 ccm concentrirte Salzsäure genommen und bei $20-22^{\circ}$ mit 0,26 g $NaNO_2$ in concentrirter Lösung diazotirt und diese Lösung der Diazosäure in eine stark saure Zinnchlorürlösung gegossen (für 1 g Chlorhydrat 8 ccm einer Lösung von 100 g Zinnsalz in 150 ccm roher Salzsäure). Nachdem die Stickstoffentwicklung aufgehört hatte, wurde durch Zugabe von Wasser die Orthotolylanthranilsäure vollständig gefällt. Die Ausbeute an roher Säure betrug 7,5—7,7 g aus 10 g Chlorhydrat (92—94 pC.).

Aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt wurden 7 g farblose Säure vom Schmelzp. 179° erhalten. Sie

ist in Wasser unlöslich, etwas löslich in heisser Salzsäure und ziemlich gut in Alkohol.

0,1452 g gaben 0,3932 CO₂ und 0,0751 H₂O.

0,3122 g „ nach Kjeldahl 0,0228 NH₃.

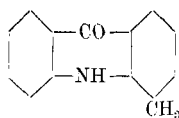
	Berechnet	Gefunden
C	74,05	73,83
H	5,72	5,75
N	6,17	5,99

Silbersalz, C₁₄H₁₂NO₂Ag. Die freie Säure wurde in der genauen berechneten Menge Natriumcarbonat gelöst und zu dieser Lösung salpetersaures Silber hinzugefügt. Man erhält das Silbersalz als weisse Fällung, welche kein Krystallwasser enthält.

0,3762 g gaben 0,1609 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
Ag	32,33	32,19

Methylacridon, 4,



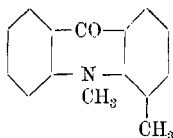
Die Orthotolylanthranilsäure (1 g) wurde mit concentrirter Schwefelsäure (7—8 ccm) während vier bis fünf Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, mit Wasser gefällt und der Niederschlag mit verdünnter Natronlauge ausgezogen. Das Methylacridon bleibt ungelöst. Aus Alkohol erhält man es in grünlichgelben Nadeln. Es scheidet sich gut krystallisirt aus, wenn man bei der Darstellung auf die Lösung in Schwefelsäure eine Schicht Wasser vorsichtig ohne Vermischen giesst und dann die Flüssigkeiten sich selbst überlässt.

Das Methylacridon (4) ist ziemlich reichlich in heissem Alkohol, weniger in kaltem Alkohol und leicht in alkoholischem Kalihydrat, aber nicht in Wasser oder wässrigen Alkalien löslich. Es schmilzt bei 345—346° (corr.) und lässt sich in Nadeln sublimiren. Die alkoholischen Lösungen besitzen eine intensiv blaue Fluorescenz.

0,0844 g gaben 0,2470 CO₂ und 0,0403 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C	80,38	79,81
H	5,26	5,30

Das Dimethylacridon 4, 10,

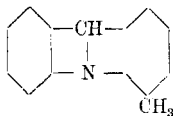


wird aus dem beschriebenen Methylacridon genau so erhalten, wie das n-Methylacridon aus Acridon. Ein Theil Methylacridon wurde mit drei Theilen gepulvertem Kalihydrat während 15 bis 20 Minuten auf 180° erhitzt und die so gebildete Kaliumverbindung mit überschüssigem Jodmethyl auf 140—150° erwärmt. Der Röhreninhalt, heiss mit Alkohol ausgezogen, lieferte grünlichgelbe Nadeln, welche bei 183—184° schmelzen. Alkohol löst es reichlich und bildet blau fluorescirende Lösungen.

0,2422 g gaben 0,6267 CO₂ und 0,1264 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C	70,70	70,56
H	5,82	5,78

Methylacridin, 4,



2 g Methylacridon wurden mit 10 g Zinkstaub vermischt in eine Verbrennungsröhre gebracht, noch eine Schicht Zinkstaub vorgelegt und geglüht. Das Destillat wurde in Salzsäure gelöst und das Methylacridin mit Ammoniak gefällt. Es wurden 1,78 g erhalten, während sich theoretisch 1,84 g bilden könnten. Aus Alkohol von 50 pC. krystallisirte es fast farblos; die Ausbeute an gereinigter Base beträgt 1,5 g. Die Reduction des Methylacridons erfolgt daher so gut wie quantitativ.

Das Methylacridin (4) krystallisirt in Nadeln und schmilzt bei 88°. Es lässt sich unzersetzt destilliren; seine Dämpfe greifen die Schleimhäute stark an. In kaltem Wasser und Alkalien unlöslich, löst es sich wenig in heissem Wasser und sehr leicht in Alkohol. Die Lösungen wie die feste Substanz wirken wie die des Acridins stark reizend auf die Haut. Die Salze sind gelb und die Lösungen besitzen eine schön blaue Fluorescenz.

0,1099 g gaben 0,3517 CO₂ und 0,0598 H₂O.

0,2831 g „ 0,0242 NH₃.

	Berechnet	Gefunden
C	87,05	87,27
H	5,69	5,67
N	7,03	7,25

Das *Bichromat* besteht aus gelben Nadeln, welche kaum in kaltem und ziemlich gut in kochendem Wasser löslich sind.

Das *Pikrat*, C₁₄H₁₁N, C₆H₂(NO₂)₃OH, bildet feine, gelbe Nadeln, welche in Wasser und Alkohol unlöslich sind.

Bei der *Oxydation* des 4-Methylacridins mit dem vierfachen Gewicht chromsaurem Kali und Eisessig entstand nach zwei- bis dreistündigem Erhitzen ein Product, aus dem zuerst durch Alkalien die Säuren entfernt wurden; letztere konnte ich nicht untersuchen, da das Material nicht ausreichte. Der Rückstand war ein Gemenge von Acridon, welches bei 352—354° schmolz, und Biacridonyl vom Schmelzp. 250°. Bei diesen Versuchen verlief also die Oxydation wie beim Acridin, doch wurde gleichzeitig das Methyl eliminirt, indem es wohl vorher in Carboxyl verwandelt worden war.
