

Dass die Säure kein Carboxalkyl enthält, wurde durch Condensation des Anilinoessigsäuremethylesters mit Natrium-methylat festgestellt. Man gewinnt die gleiche Verbindung wie aus dem Aethylester. Beim Kochen derselben mit Jodwasserstoffsäure nach Zeisel ist in der Vorlage nicht eine Spur Jodmethyl mit alkoholischer Silbernitratlösung nachweisbar.

Benzoylderivat der Säure $C_{16}H_{14}N_2O_2$. Von Bedeutung für die Constitution der Säure ist eine Monobenzoylverbindung, die beim Schütteln der alkalischen Lösung mit Benzoylchlorid ausfällt. Sie wird aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt; farblose Nadeln; Schmelzpunkt gegen 168° .

$C_{23}H_{18}N_2O_3$. Ber. C 74.59, H 4.86, N 7.56.
Gef. » 74.50, 74.69, » 5.10, 4.77, » 7.78.

Anilinoessigsäure und Homologe geben beim Schütteln ihrer alkalischen Lösung mit Benzoylchlorid kein in Alkali unlösliches Product.

400. F. Ullmann und E. Naef: Ueber Amidonaphtacridinium-Verbindungen.

(Eingegangen am 7. August.)

Allgemeiner Theil.

Die bis jetzt bekannten Farbstoffe der Acridinreihe, wie Chrysanilin, Benzoflavin, Acridinorange, besitzen ohne Ausnahme nur schwach basische Eigenschaften, da ihre wässrigen Lösungen bereits durch Zusatz von Natriumcarbonat oder Ammoniak unter Abscheidung der Farbbase zersetzt werden.

Wie die Amidoazine durch Einwirkung von Alkylierungsmitteln in die stark basischen Amidoazoniumverbindungen übergeführt werden können, so lassen sich auch die Amidoacridine, die ja in ihrem Verhalten eine gewisse Aehnlichkeit mit den entsprechenden Azinen besitzen, auf dieselbe Weise in Amidoacridinium-Verbindungen umwandeln.

Die Einwirkung von Alkylierungsmitteln auf Diamidoacridine ist bereits im D. R.-P. No. 79703 beschrieben, und zwar wurden aus Acridingelb und Benzoflavin je nach den Versuchsbedingungen verschiedene Farbstoffe erhalten. Dieselben sind jedoch keine Amidoacridiniumderivate, sondern in den Amidogruppen mehr oder weniger stark alkylierte Diamidoacridine ¹⁾.

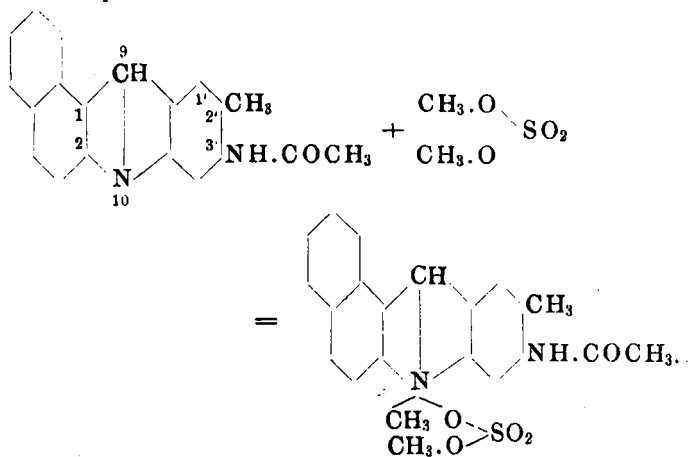
¹⁾ In Gemeinschaft mit Hrn. A. Maric habe ich die Acridiniumverbindung aus Acridingelb dargestellt, die von den nach obigem Patente erhaltenen Farbstoffen völlig verschieden ist.

F. Ullmann.

Nachdem wir uns durch einige vorläufige Versuche überzeugt hatten, dass auch durch Einwirkung von Jodmethyl auf Amidomethylnaphtacridin ein Gemisch von Substanzen entsteht, da dasselbe nicht nur am Acridinstickstoff, sondern auch in der Amidogruppe angreift; verwendeten wir das Acetylderivat des Methyl-Amido-Naphtacridins¹⁾ als Ausgangsmaterial. Das daraus leicht darstellbare Jodmethylat giebt nun beim Verseifen glatt die gesuchte Acridiniumverbindung. Die auf diese Weise dargestellten Acridiniumverbindungen unterscheiden sich von den entsprechenden Acridinderivaten dadurch, dass ihre intensiv bitter schmeckenden wässrigen Lösungen weder durch Ammoniak, Ammoniumcarbonat noch Natriumcarbonat sofort gefällt werden, im Gegensatz zu den schwach basischen Salzen der entsprechenden Acridine, die z. B. durch Spuren von Ammoniak bereits zersetzt werden.

Da die Ueberführung der Acridine in die entsprechenden Acridiniumverbindungen nur mit Jodalkylen einigermaassen glatt verläuft, aber auch hier die Anlagerung nur unter Druck bei ca. 150° vor sich geht, so sahen wir uns nach einem anderen, praktischeren Alkylierungsmittel um.

Nach vielen vergeblichen Versuchen fanden wir endlich im Dimethylsulfat, dem neutralen Methylester der Schwefelsäure, ein ausgezeichnetes Mittel zur Ueberführung der Acridine in die entsprechende Acridiniumverbindung²⁾. Zu diesem Zwecke hat man z. B. das Methyl-Acetamido-Naphtacridin in einem völlig trocknen indifferenten Lösungsmittel wie Nitrobenzol zu lösen und in der Wärme die berechnete Menge Dimethylsulfat hinzuzufügen. Nach einigen Augenblicken ist die Alkylierung beendet, und es krystallisirt sofort das völlig reine methylschwefelsaure Salz des 2'.10-Dimethyl-3'-Acetamido-1.2-Naphtacridiniums aus:



¹⁾ Diese Berichte 33, 918.

²⁾ Vergl. die folgende Mittheilung.

Wie weitere Versuche ergeben haben, ist es bei Verwendung von Dimethylsulfat als Alkylierungsmittel nicht einmal nöthig, die Amidogruppe des Methyl-Amido-Naphtacridins durch Acetylierung zu schützen, es können vielmehr Amidoacridine direct mit vorzüglicher Ausbeute in die entsprechenden Amidoacridiniumverbindungen verwandelt werden.

Experimenteller Theil.

Einwirkung von Jodmethyl auf Methyl-Acetamido-Naphtacridin.

1.5 g Acetylderivat, 2 ccm Jodmethyl und 15 ccm Chloroform wurden im Einschmelzrohr 8 Stunden auf 140–150° erhitzt. Nach dem Erkalten waren in der gelbbraun gefärbten Chloroformlösung glänzende Krystalle von gleicher Farbe ausgeschieden, die abfiltrirt, mit Chloroform gewaschen und getrocknet wurden (Ausbeute 1.6 g). Die Krystallnadeln sind in heissem Wasser vollständig löslich mit gelber Farbe, die Lösung schmeckt intensiv bitter und wird weder durch Ammoniak, noch durch Natriumcarbonat gefällt. Die weiteren Eigenschaften dieses Dimethyl-Acetamido-Naphtacridinium-Jodids, sowie des durch Verseifung daraus dargestellten Amidoderivats sollen bei dem mittels Dimethylsulfat erhaltenen Producte angegeben werden.

Einwirkung von Dimethylsulfat auf Methyl-Acetamido-Naphtacridin.

2 g Acetylproduct werden in 20 ccm Nitrobenzol gelöst und die Lösung zum Sieden erhitzt, um alle Feuchtigkeit zu vertreiben. In die auf ca. 160° abgekühlte, gelbbraune Flüssigkeit giebt man auf einmal 1 g frisch destillirtes Dimethylsulfat unter Umschütteln hinzu. Die Temperatur steigt um einige Grade, und nach einigen Secunden erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einem gelben Krystallbrei, der das Methylsulfat des Dimethyl-Acetamido-Naphtacridiniums darstellt. Nach dem Erkalten wird die Masse mit etwas Aether oder einem anderen indifferenten Mittel verdünnt, abgesaugt, noch ein bis zwei Mal mit Aether ausgekocht, um anhaftendes Nitrobenzol vollständig zu entfernen, filtrirt und getrocknet. (Ausbeute 2.9 g.) Man erhält so die gesuchte Acridiniumverbindung fast chemisch rein als gelbes Krystallpulver in fast quantitativer Ausbeute.

Durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol, in welchem es sehr schwer löslich ist (2 g erfordern ca. 700 ccm), erhält man das Product analysenrein in Form von citronengelben Nadeln.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 130° getrocknet.

0.2051 g Sbst.: 12.3 ccm N (17.5°, 729 mm).

$C_{22}H_{22}N_2O_5S$. Ber. N 6.57. Gef. N 6.65.

Handelt es sich um die Alkylierung grösserer Quantitäten, so treibt man natürlich das Nitrobenzol mit Wasserdampf ab und fällt aus der filtrirten orangefarbenen Flüssigkeit den Farbstoff mit Kochsalz oder Salpeter aus. Bei einem Versuche, den Frl. M. Rozenband ausführte, gaben 10 g Acetylderivat 11.3 g Chloromethylat.

Eigenschaften. Das Dimethyl-Acetamido-Naphtacridinium-Methylsulfat ist, ebenso wie das entsprechende Chlorid, Jodid und Nitrat, in Alkohol sehr schwer löslich mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz; Wasser nimmt die Substanz dagegen leicht auf. Die stark bitter schmeckende, gelbe, wässrige Lösung wird durch Zusatz von Ammoniak etwas geröthet, aber nicht gefällt; verdünntes Ammonium- und Natrium-Carbonat sind ohne merklichen Einfluss. Auch 10-proc. Natronlauge bewirkt zuerst nur eine geringe Röthung; erst bei Zusatz eines grossen Ueberschusses trübt sich die Flüssigkeit allmählich unter Abscheidung rother Flocken. Schüttelt man die alkalische Lösung mit viel Aether aus, so löst derselbe die Flocken zum grössten Theil mit rothvioletter Farbe, die alkalische Lösung bleibt jedoch gelb gefärbt. Sowohl die ätherische Lösung, als auch die in Aether suspendirte Substanz verliert allmählich ihre Färbung, und es scheint eine Umlagerung in die Pseudobase statt zu finden. Englische Schwefelsäure löst das Methylsulfat mit gelber Farbe und stark grüner Fluorescenz.

Zur Verseifung vorstehender Acetylverbindung wurden 3 g Substanz in ca. 50 ccm Wasser gelöst, zur heissen Lösung 15 ccm concentrirte Salzsäure hinzugefügt und so lange unter Rückfluss zum Sieden erhitzt, bis die auftretende rothe Färbung an Stärke nicht mehr zunimmt, was in ca. $\frac{1}{4}$ Stunde der Fall ist. Nach dem Erkalten wird mit Wasser verdünnt, der grösste Theil der Salzsäure mit Ammoniak neutralisirt und das Nitrat mittels Salpeter aus der erkalteten Flüssigkeit als rother flockiger, bald krystallinisch erstarrender Niederschlag ausgefällt (Ausbeute 2.8 g).

Das aus Alkohol umkrystallisirte, bei 120° getrocknete Nitrat gab folgende Zahlen:

0.1187 g Sbst.: 13.5 ccm N (24°, 729 mm).

$C_{19}H_{17}N_3O_3$. Ber. N 12.53. Gef. N 12.27.

Einwirkung von Dimethylsulfat auf Methyl-Amido-Naphtacridin.

1 g reines Methyl-Amido-Naphtacridin wird in 10 ccm Nitrobenzol gelöst und zur siedenden Lösung 0.5 g (1 Mol.) Dimethylsulfat hinzugegeben, wobei sich die Flüssigkeit intensiv roth färbt. Als bald beginnt auch die Ausscheidung des Dimethyl-Amido-Napht-

acridinium-Methylsulfats in Gestalt rother Krystallnadeln, die mit Aether versetzt, filtrirt und getrocknet werden¹⁾ (Ausbeute 1.45 g).

Bei einem anderen Versuch wurde nach dem Alkyliren und Abtreiben des Nitrobenzols mit Wasserdampf das Nitrat mittels Salpeter in der Kälte in Form von rothen, bald krystallinisch erstarrenden Flocken ausgefällt, zur Analyse zweimal aus Alkohol umkrystallisirt und bei 120° getrocknet.

0.1321 g Sbst.: 0.3280 g CO₂, 0.0624 g H₂O.

C₁₉H₁₇N₃O₃. Ber. C 68.06, H 5.07.

Gef. » 67.78, » 5.29.

Eigenschaften. Das 2'.10-Dimethyl-3'-Amido-1.2-Naphtacridinium-Nitrat, erhalten durch directe Alkylierung des Methyl-Amido-Naphtacridins, zeigt mit dem durch Verseifung der entsprechenden Acetylamidoacridiniumverbindung dargestellten Producte in allen Eigenschaften völlige Uebereinstimmung. Der Schmelzpunkt beider aus Alkohol krystallisirter Nitrate liegt bei 286—290° (Zersetzung). Dieselben sind in Wasser leicht löslich, die stark bitter schmeckende Lösung ist orange gefärbt und zeigt schwach gelbe Fluorescenz. Alkohol nimmt das Nitrat schwer auf mit gelbrother Farbe und gelbgrüner Fluorescenz. Auch concentrirte Schwefelsäure löst dasselbe mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz; die Lösung wird beim Verdünnen mit Wasser orange gefärbt.

Ammoniak, Natrium- und Ammonium-Carbonat sind ohne Einfluss auf die wässrige Lösung. Natronlauge färbt dieselbe dagegen schwach röthlich, ohne dass bei genügender Verdünnung die Base ausfällt. Schüttelt man die alkalische Lösung mit Aether aus, so wird derselbe schwach rothviolet gefärbt. Beim Ausschütteln der ätherischen Lösung mit Wasser kann man derselben das unveränderte Salz wieder entziehen.

Um festzustellen, ob bei Verwendung von überschüssigem Dimethylsulfat neben der Anlagerung am Acridinstickstoff auch eine Alkylierung in der Amidogruppe vor sich gehen würde, wurden unter sonst gleichen Bedingungen 2½ Mol.-Gew. verwendet. Die Ausbeute (1 g ergab 1.45 g) war dieselbe wie bei obigem Versuche, alle Eigenschaften stimmten mit dem bereits beschriebenen Producte vollständig überein. Eine Analyse des aus Alkohol umkrystallisirten Productes ergab folgende Zahlen:

¹⁾ Nach dem Zusatz des Dimethylsulfats zur siedenden Nitrobenzollösung darf nicht weiter erhitzt werden, da sonst leicht Zersetzung unter Entwicklung von schwefliger Säure eintreten kann. Bei Verarbeitung grösserer Quantitäten ist es vorthailhaft, bei 150—160° das Dimethylsulfat hinzuzufügen, da sonst in Folge der Reactionswärme ein zu heftiges Aufkochen der Flüssigkeit eintreten kann.

0.1006 g Sbst.: 7 ccm N (22° , 723 mm).

$C_{20}H_{20}N_2O_4S$. Ber. N 7.29. Gef. N 7.50.

Das Bichromat fällt auf Zusatz von Kaliumbichromat zur stark verdünnten, siedenden, wässrigen Lösung des Nitrates als rother, voluminöser Niederschlag aus, der bald krystallinisch wird. Nach dem Abfiltriren und Waschen mit heissem Wasser, in welchem er fast unlöslich ist, wird das Bichromat behufs Analyse bei 115° getrocknet.

0.4134 g Sbst.: 0.0825 g Cr_2O_3 .

$(C_{19}H_{17}N_2)_2Cr_2O_7$. Ber. Cr_2O_3 19.96. Gef. Cr_2O_3 19.95.

Einwirkung von Bromäthyl auf Methyl-Acetamido-Naphtacridin.

Bromäthyl reagirt mit dem Acetylderivat etwas schwieriger als Jodmethyl. Aus 1.5 g Acetylproduct, 3 ccm Bromäthyl und 10 ccm Chloroform, die während 8 Stunden im Druckrohr auf 150° erhitzt wurden, konnten 1.37 g Rohproduct isolirt werden. Dasselbe wurde behufs Reinigung in Wasser gelöst, das Bromid mit Bromnatrium ausgefällt und zur Analyse nochmals aus Alkohol umkrystallisirt.

Man erhält so das 2'-Methyl-10-Aethyl-3'-Acetamido-1.2-Naphtacridinium-Bromid in Form von schönen, gelben Nadeln vom unscharfen Schmp. $265-269^{\circ}$.

0.2014 g Sbst.: 0.0962 g AgBr. — 0.1250 g Sbst.: 8.0 ccm N (18° , 730.5 mm).

$C_{22}H_{21}N_2OBr$. Ber. Br 19.56, N 6.85.

Gef. » 19.56, » 7.10.

Behufs Verseifung wurde 1 g Acetylacridiniumproduct in 250 ccm Wasser gelöst, mit 20 ccm 50-procentiger Bromwasserstoffsäure versetzt und so lange unter Rückfluss erhitzt, bis Alles in Lösung gegangen ist. Nach dem Erkalten und Abstumpfen der freien Säure mit Ammoniak fällt das Bromid als Oel aus, welches bald zu einer rothbraunen Masse krystallinisch erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man das 2'-Methyl-10-Aethyl-3'-Amido-1.2-Naphtacridinium-Bromid in schönen, rothen Krystallen, die bei 298° unter Zersetzung schmelzen.

0.1642 g Sbst.: 0.0830 g AgBr. — 0.1115 g Sbst.: 8.1 ccm N (21° , 732.5 mm).

$C_{20}H_{19}N_2Br$. Ber. Br 21.80, N 7.63.

Gef. » 21.51, » 7.99.

Das Methyl-Aethyl-Amido-Naphtacridinium-Bromid sowie dessen Acetyl-Derivat verhält sich in allen Eigenschaften den entsprechenden Methyl-Acridiniumverbindungen analog.

Genf, Juli 1900. Universitätslaboratorium.