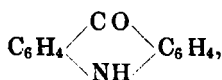


257. C. Graebe und K. Lagodzinski: Ueber Phenylantranilsäure und Acridon.

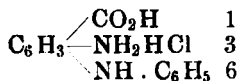
(Eingegangen am 12. Mai.)

Caro und der Eine¹⁾ von uns hatten bei der Oxydation des Acridins mit Chromsäure und Eisessig einen in Alkalien und Säuren unlöslichen Körper erhalten, dessen Reindarstellung und genauere Charakterisirung aber Schwierigkeit bot. Es war deshalb nicht möglich bestimmt zu entscheiden, ob sich, wie dieselben vermutheten, ein ketonartiger Körper gebildet hatte, der ein Atom Sauerstoff mehr enthielt wie Acridin.

Wir haben uns daher jetzt die Aufgabe gestellt die Verbindung,



synthetisch darzustellen, indem wir von der Ansicht ausgingen, dass sie sich aus Phenylantranilsäure ebenso bilden würde, wie Anthrachinon aus Benzoylbenzoësäure und Xanthon aus Phenylsalicylsäure. Die Hauptschwierigkeit war die Gewinnung der Phenylantranilsäure. Schon Claus und Nicolaysen²⁾ hatten vergeblich gesucht letztere aus Antranilsäure und salzsaurem Anilin zu erhalten; auch unsere Versuche fielen nicht günstiger aus. Wir hatten darauf versucht, sie durch Oxydation von *o*-Tolylanilin oder dessen Acetylderivat darzustellen; doch waren die Resultate gleichfalls negativ. In Folge hiervon benutzten wir die von Schöpf³⁾ aus Nitroorthobrombenzoësäure und Anilin erhaltene Nitrodiphenylaminocarbonsäure als Ausgangsmaterial und haben wir mit Hülfe derselben grössere Mengen der Phenylantranilsäure dargestellt. Durch Reduction dieser Nitrodiphenylaminocarbonsäure mit Zinn und Salzsäure erhielten wir die salzsaure Amidophenylantranilsäure⁴⁾



Sie bestand aus etwas gelblich gefärbten Nadeln, welche wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser und kaum in Salzsäure löslich sind.

Die Eliminirung der Amidogruppe hat uns anfangs Schwierigkeit gemacht. Sowohl beim Azotiren in alkoholischer Lösung, sowie

¹⁾ Diese Berichte XIII, 103.

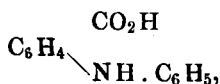
²⁾ Diese Berichte XVIII, 2706.

³⁾ Diese Berichte XXIII, 3441.

⁴⁾ Nach den Beschlüssen des Chemikercongresses wäre die Stellung der drei ins Benzol eingetretenen Gruppen durch die Ziffern 1, 3, 6 zu bezeichnen.

in Schwefelsäure und darauf folgendes Erwärmen mit Alkohol wurden sehr schlechte Ausbeuten erhalten. Auch die Methode von Friedländer, Behandeln der Diazoverbindung in alkalischer Lösung mit Zinnchlorür gab keine besseren Resultate. Dagegen erhielten wir verhältnissmässig gute Ausbeuten durch Einwirkung von Zinnchlorür in stark salzsaurer Lösung auf die diazotirte Amidophenylantranilsäure. Schon in der Kälte tritt starke Stickstoffentwicklung ein und beginnt die Ausscheidung der Phenylantranilsäure, welche man durch Zusatz von Wasser vollständig ausfällt.

Die so dargestellte Phenylantranilsäure,



besitzt eine grünlich-gelbe Farbe, vollkommen rein ist sie farblos, doch färbt sie sich leicht, wie dies auch beim Diphenylamin der Fall ist. Sie ist in heissem Alkohol reichlich, weniger in kaltem Alkohol und kaum in Wasser löslich.

In Alkalien und kohlen-sauren Alkalien löst sie sich leicht. Mit concentrirter Salzsäure bildet sie eine Verbindung, die aber durch Wasser wieder zersetzt wird. Sie liefert wie das Diphenylamin charakteristische Farbenreactionen. Löst man eine kleine Menge in concentrirter Salzsäure und fügt Salpetersäure hinzu, so entsteht eine intensive, violet gefärbte Lösung, während Diphenylamin bekanntlich unter denselben Bedingungen eine blaue liefert. Die Phenylantranilsäure schmilzt bei 181° (cor.) und bei stärkerem Erhitzen zerfällt sie in Diphenylamin und Kohlensäure.

Man erhält ein Nitrosoderivat, wenn man entsprechend der Darstellung von Nitrosodiphenylamin die Phenylantranilsäure mit salpetriger Säure behandelt.

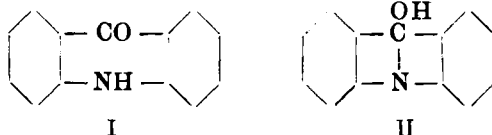
Claus und Nicolaysen hatten bei der Oxydation des Jodmethylphenylacridins eine Säure aufgefunden, von der sie annahmen, dass sie Phenylantranilsäure sei. Dieselbe schmilzt aber bei 222° und liefert weder die charakteristische Reaction mit Salpetersäure, noch wird sie durch Schwefelsäure in Acridon verwandelt, wie wir an einer kleinen Probe constatiren konnten, die Herr Professor Claus so freundlich war, uns zum Vergleich zu übersenden. Nach einer brieflichen Mittheilung hat derselbe das Studium der von ihm und Nicolaysen erhaltenen Säure wieder aufgenommen.

Acridon, $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{ON}$.

Durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure verwandelt sich die Phenylantranilsäure in einen Körper, der ein Molekül Wasser weniger enthält. Wir haben für 1 g Säure 7 — 10 ccm Schwefelsäure genommen und 1—2 Stunden auf 100° erwärmt. Darauf wurde

die Lösung in Wasser gegossen und der ausgeschiedene gelbe Körper zum Entfernen von etwas unveränderter Phenylanthranilsäure kalt mit verdünnter Natronlauge ausgezogen, wobei das Kondensationsproduct zurückbleibt. Dasselbe wurde aus siedendem Alkohol umkrystallisirt.

Wir wählen für dasselbe die Bezeichnung Acridon, da der kürzlich hier in Genf abgehaltene Kongress für chemische Nomenclatur die Entscheidung über die Benennung ungesättigter Ringe noch verschoben hat. Auch bietet die Wahl eines theoretischen Namens augenblicklich noch Schwierigkeit, weil die Möglichkeit nicht ausgeschlossen ist, dass der aus Phenylanthranilsäure erhaltene Körper nicht der Formel I sondern der Formel II entsprechend zusammengesetzt sei. Freilich wäre dann wegen des Alkoholcharakters der Name Acridol statt Acridon zu wählen.



Wir werden die Frage, welche von diesen beiden Formeln die richtige ist, zu entscheiden suchen und benutzen vorläufig den Namen Acridon.

Das Acridon krystallisirt in gelben, dicken Nadeln. Durch Sublimation erhält man es gleichfalls in gelben Nadeln. Es schmilzt bei einer höher wie 350° liegenden Temperatur und verflüchtigt sich unzersetzt bei stärkerem Erhitzen. In heissem Alkohol und siedendem Eisessig ist es ziemlich reichlich löslich. Die Farbe der Lösungen ist gelb und besitzen dieselben eine überaus intensive blaue Fluorescenz. Uebergieast man eine Spur Acridon mit Alkohol, so tritt sofort diese blaue Fluorescenz auf. Beim Erwärmen löst es sich in concentrirter Salzsäure und krystallisirt beim Erkalten in feinen Nadeln wieder aus. Diese Lösung wird auf Salpetersäurezusatz stärker gelb gefärbt, liefert aber nicht mehr die charakteristische Reaction der Phenylanthranilsäure. Wässrige Alkalien lösten das Acridon nicht. Dagegen löst es sich leicht in alkoholischem Kali, wird aber durch Wasser wieder unverändert ausgefällt.

Beim Glühen mit Zinkstaub verwandelt es sich quantitativ in Acridin. Dass hier die Reaction so glatt verläuft, rührt jedenfalls daher, dass bei der Reduction nur Sauerstoff entzogen und kein Wasserstoff addirt wird.

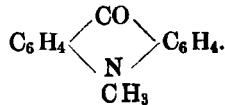
Diese neue Synthese des Acridins wird es ermöglichen, sowohl die verschiedenen im Benzol methylylirten Acridine, sowie die Naphtobenzoacridine darzustellen, indem bei der Einwirkung der Bromnitro-

benzoësäure auf Anilin letzteres durch dessen Homologen oder durch die Naphtylamine ersetzt wird. Versuche, diese Acridine zu erhalten, sind im hiesigen Laboratorium im Gange.

Wir wollen nicht verfehlen darauf hinzuweisen, dass F. Jourdan¹⁾ schon ein Derivat des Acridons, das Diamidoacridon, direct durch Reduction der Chlordinitrophenylanthranilsäure erhalten hat.

Für den Augenblick ist es uns unmöglich zu entscheiden, ob das von Graebe und Caro beschriebene ketonartige Oxydationsproduct des Acridins mit unserem Acridon identisch ist. Die geringen Proben, welche von den früheren Versuchen noch vorhanden sind, besitzen in Lösung nicht die intensive blaue Fluorescenz. Wir werden deshalb das Studium der Oxydation des Acridins gleichfalls wieder aufnehmen.

Erst nachdem wir unsere Mittheilung über Acridon abgeschickt hatten, ersahen wir, dass vor kurzer Zeit von H. Decker²⁾ durch Oxydation von Acridinjodmethylat eine Verbindung erhalten wurde, die er als Methylacridon bezeichnet,



Decker hat daher schon etwas früher wie wir den Namen Acridon benutzt, den wir dann unabhängig von ihm, gleichfalls für dieselbe ringförmige Verbindung wählten. Inzwischen haben wir in das synthetische Acridon Aethyl und Methyl in derselben Weise eingeführt, wie beim Methyliren des Carbazols d. h. durch Einwirkung der Alkyljodide auf die Kaliumverbindung. Das so aus Acridon erhaltene Methylacridon ist nun mit dem von Decker beschriebenen identisch und spricht dies dafür, dass für das Acridon die Ketonformel anzuwenden ist.

Genf, Universitäts-Laboratorium.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1450.

²⁾ Journ. f. prakt. Chemie 45, 194; diese Berichte XXV, Ref. 422.