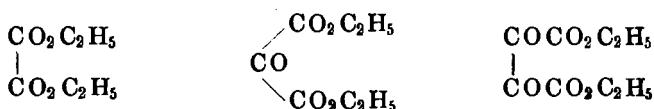


oxalsäure durch einen Mindergehalt von einem Molekül Wasser unterscheiden würde. Man hätte alsdann in den drei Estern:



die Anfangsglieder einer homologen Reihe von Substanzen, bei denen die CO-Gruppe die Homologie bedingt.

Bonn den 12. Juni.

### 289. M. Schöpf: Ueber Acridonderivate.

[Mittheilung aus dem technologischen Institut der Universität Berlin.]

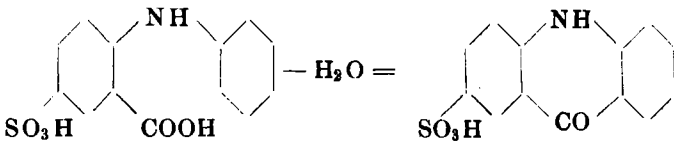
Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 16. Juni.)

Eine in dem letzten Heft dieser Berichte S. 1733 erschienene Arbeit von C. Graebe und K. Lagodzinski: »Ueber Phenylanthranilsäure und Acridon« veranlasst mich, schon jetzt über eine Reihe von Versuchen zu berichten, um mir und meinen Mitarbeitern den ungestörten Fortgang unserer Untersuchungen in der unten näher bezeichneten Richtung zu sichern.

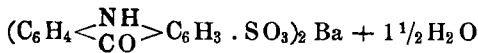
Die durch frühere Mittheilungen<sup>1)</sup> von mir bekannt gewordene Methode der Einwirkung von Anilin auf Halogenbenzole, die in der *o*- und *p*-Stellung zum Halogen negative Substituenten, wie NO<sub>2</sub>, COOH, SO<sub>3</sub>H etc., enthalten, ermöglicht die Herstellung substituierter Phenylanthranilsäuren. Am Schluss meiner letzten Mittheilung hatte ich schon darauf hingewiesen, dass ich mit der Einwirkung wasserentziehender Mittel auf einige substituirte *o*-Anilido-benzoësäuren beschäftigt bin. Lässt man nämlich auf diese Säuren concentrirte Schwefelsäure einwirken, so tritt alsbald intensive Fluorescenz auf. Ich hielt es von vornherein für sehr wahrscheinlich, dass sich hier unter Wasserabspaltung eine ringförmige Verbindung gebildet habe, die dem Acridin sehr nahe steht. Diese Vermuthung habe ich bestätigt gefunden. Aus der *o*-Anilido-*m*-sulfobenzoësäure (Phenylanthranil-*m*-sulfosäure) entsteht nach der folgenden Gleichung:

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 900, 3281; XXII, 3440; XXIV, 3771.



eine um 1 Mol. Wasser ärmere Verbindung, die nach dem Vorgang von Graebe und Lagodzinski als Acridonsulfosäure zu bezeichnen ist. Unentschieden muss es vorläufig bleiben, ob der Verbindung die angegebene Formel oder vielleicht die isomere Hydroxylformel zu geben ist.

Das Bariumsalz hat folgende Zusammensetzung:



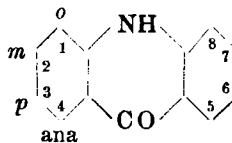
Ber. für $(\text{C}_{13}\text{H}_9\text{NO} \cdot \text{SO}_3)_2 \text{Ba} + 1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	Gefunden
$\text{H}_2\text{O}$ 3.80	3.51 pCt.;

das Salz verlor erst bei  $220^\circ$  alles Krystallwasser und ergab folgenden Bariumgehalt:

Ba    20.00	20.48 pCt.
-------------	------------

Die Sulfosäure giebt in Wasser, wie in concentrirter Schwefelsäure eine gelbe Lösung, welche intensiv blaue Fluorescenz zeigt.

Zur genauen Bezeichnung des chemischen Ortes der Substituenten schlage ich folgendes, auch beim Chinolin übliche Schema vor:



Für die Disubstitutionsproducte dürfte sich die von Hugo Erdmann<sup>1)</sup> für Naphtalinderivate empfohlene Bezeichnung durch Zahlen besser eignen.

Ich möchte hier darauf hinweisen, dass Graebe<sup>2)</sup> bei der Bezeichnung des chemischen Ortes in der dem Acridon analogen Verbindung, dem Xanthon, welches an der Stelle der Imidgruppe ein Sauerstoffatom enthält, nicht von dem Sauerstoff, sondern von der Carbonylgruppe zu zählen beginnt. Ich vermuthe nun, dass gewisse Xanthonderivate sich in Acridonderivate werden umwandeln lassen, da erstere als Pyronderivate aufgefasst werden können; diese gehen vielfach leicht in Pyridonderivate über, zu denen auch das Acridon zu rechnen

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 247, 310.

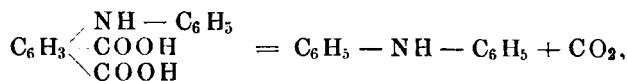
<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 254, 266.

ist. Es ist mir zwar nicht gelungen, aus dem Xanthon durch Einwirkung von wässrigem oder alkoholischem Ammoniak bei 180° eine Umsetzung zu erzielen, selbst Chlorcalcium-Ammoniak blieb bei 260° ohne Einwirkung; ich glaube aber, dass andere Derivate des Xanthons, z. B. die Carbonsäuren<sup>1)</sup>, vielleicht auch die Sulfosäuren und Hydroxylderivate diese Umsetzung in einigen Fällen gestatten werden. Man würde alsdann mit dem Umstande zu rechnen haben, dass die Xanthoderivate beim Uebergang in substituirte Acridone nicht dieselbe Bezeichnung des chemischen Ortes erhalten dürfen.

Die vorher besprochene Sulfosäure wäre als Acridon-*p*-sulfosäure bezw. als 3-Acridonsulfosäure aufzufassen.

Ausgehend von der *as*. Anilidoisophtalsäure, über deren Herstellung und deren Derivate ich später berichten werde, erhält man durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade eine mit blauer Fluorescenz lösliche Säure, die als 3-Acridoncarbonsäure zu bezeichnen ist. Bei längerem Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure scheint gleichzeitig eine Sulfurirung einzutreten.

Durch Destillation der Anilidoisophtalsäure wurde neben Kohlensäure ein in weissen Blättchen krystallisirender Körper erhalten, der in Alkali unlöslich war und auch nur geringe basische Eigenschaften zeigte. Er schmolz schliesslich bei 52—53° und wurde durch die Analyse, wie an den sonstigen Reactionen als Diphenylamin erkannt. Bei der Destillation unter vermindertem Luftdruck wurde anfangs in sehr geringer Menge ein gelbbraunes Pulver übergerissen, das sich mit intensiver bläulich-violetter Fluorescenz in Alkohol löste und wahrscheinlich Acridon darstellte. Die Zersetzung der Anilidoisophtalsäure erfolgt aber in der Hauptsache nach der Gleichung:



<sup>1)</sup> Zur Herstellung einer Carbonsäure des Acridons habe ich aus *o*-Kresotinsäure (COOH:OH:CH<sub>3</sub> = 1:2:3) nach der von Perkin angegebenen Methode zunächst ein Dimethylxanthon vom Fp. 171—72° hergestellt, das dann durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in eine Säure übergeführt wurde, welche auf Zusatz von Säure zur alkalischen Oxydationsflüssigkeit in weissen Flocken ausfiel. Bei der Herstellung des Dimethylxanthons Fp. 171 bis 172° trat neben diesem noch ein anderer, bei 224—25° schmelzender Körper auf, der bei der Analyse auf das Anhydrid der Kresotinsäure genau stimmende Werthe lieferte. Durch Behandlung mit Alkali und Ansäuern mit einer Säure erhält man aus dieser Verbindung die bei 163° schmelzende *o*-Kresotinsäure wieder zurück. Diese Bildung eines Anhydrids ist insofern von Interesse, als das Auftreten eines derartigen Productes bei dieser Reaction bisher noch nicht beobachtet ist.

der Zerfall ist also analog dem der Phenylanthranilsäure von Graebe und Lagodzinski, welche gleichfalls Diphenylamin und Kohlensäure liefert.

Acridon wird sich jedenfalls durch Hydrolyse der vorher erwähnten Acridonsulfosäure bezw. durch Erhitzen aus der Acridoncarbonsäure unter Abspaltung von Kohlensäure erhalten lassen, da die Ringschliessung in diesen Verbindungen schon stattgefunden hat und den Verbindungen eine grosse Beständigkeit verleiht.

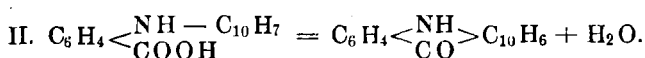
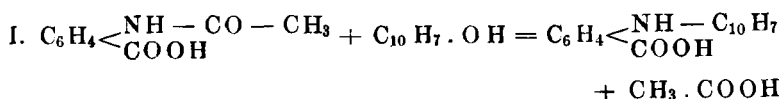
Die Herstellung der Phenylanthranilsäure durch Oxydation der Acetverbindung des *o*-Tolyl-anilins ist mir ebensowenig wie Graebe und Lagodzinski gelungen. Dagegen lässt sich durch Oxydation der Diacetverbindung des *m*-Oxy-phenyl-*o*-toluidins eine Säure vom Schmelzpunkt 152° gewinnen. In gleicher Weise soll auch das *p*-Oxy-phenyl-*o*-toluidin untersucht werden.

Die Versuche zur Gewinnung von Naphtylanthranilsäuren aus den Acet- bezw. Benzoyl-*o*-tolylnaphtylaminen haben noch nicht das gewünschte Resultat geliefert.

Die Herstellung in der Amidogruppe substituierter Anthranilsäuren wurde noch auf einem anderen Wege versucht. Phenole und namentlich Naphtole vermögen sich mit Aminen bei Gegenwart wasserentziehender Mittel, bezw. auch ohne dieselben zu secundären Aminen zu vereinigen. Durch Anwendung von Anthranilsäure und Phenol sollte so Phenylanthranilsäure entstehen. Diese Reaction liess sich indessen nicht durch das Experiment verwirklichen; die Versuche scheiterten an der Zersetzlichkeit der Anthranilsäure bei höheren Temperaturen. Es handelte sich also darum, dieser Verbindung eine genügende Beständigkeit zu verleihen, welche die Einwirkung der genannten Hydroxylverbindungen bei höheren Temperaturen gestattet. Dies gelingt durch die Anwendung der Acetylverbindung an Stelle der freien Säure. Während die Anthranilsäure leicht in Anilin und Kohlensäure zerfällt, besitzt die Acetanthranilsäure eine sehr bemerkenswerthe Stabilität, sie ist unzersetzt destillirbar. Zunächst habe ich die Einwirkung des  $\beta$ -Naphtols auf die Acetanthranilsäure untersucht, weil ersteres am leichtesten die Hydroxylgruppe ersetzt gestattet. Der Process verläuft in der Weise, dass bei mehrstündigem Erhitzen dieser Substanzen bis auf 200—250° Essigsäure abdestillirt, indem die Acetylgruppe der Acetanthranilsäure mit dem Hydroxyl des  $\beta$ -Naphtols zusammentritt, während sich  $\beta$ -Naphtylanthranilsäure bildet, die aber infolge der hohen Temperatur im Moment der Bildung Wasser abspalten und in Naphtacridon übergehen kann. Eine Probe der Schmelze mit dem Glasstab herausgenommen und in concentrirte Schwefelsäure gebracht, zeigte deutliche grüne Fluorescenz. Die Schmelze wurde schliesslich noch einige Zeit auf 290—95° erhitzt. Aus dem Destillat des Reactionsproductes

wurde nach der Behandlung mit Natronlauge, um unverändertes Naphtol bezw. Acetantranilsäure zu entfernen, ein grünlich gefärbtes Product erhalten, das in concentrirter Schwefelsäure mit intensiv moosgrüner Fluorescenz löslich ist. Auf Zusatz von Wasser fällt das Product wieder unverändert, aber in bräunlich gelben Flocken aus. Es ist in Alkali unlöslich; in concentrirter Salzsäure löst es sich sehr schwierig und scheidet sich beim Erkalten krystallinisch aus. Der Schmelzpunkt konnte nicht bestimmt werden.

Die Reaction dürfte durch folgende Gleichungen wiederzugeben sein:



Die angegebene Reaction, welche noch weiter ausgearbeitet werden soll, ist übrigens eine allgemeine, insofern ausser Naphtol, auch Phenol und seine Homologen, ferner Resorcin, Hydrochinon, Pyrogallol und Dioxynaphtaline in demselben Sinne reagiren. Es wäre hierdurch eine Methode gewonnen, welche die Herstellung homologer Acridone sowie der Oxyacridone ermöglichen wird.

Ich beabsichtige auch, die Einwirkung der Natriumphenolate auf die von mir beschriebenen *o*-Brombenzoesäurederivate zu untersuchen, um durch Behandlung der so entstehenden Producte mit wasserentziehenden Mitteln zu substituirtten Xanthonen zu gelangen.

**290. A. Bistrzycki und G. Cybulski: Ueber Phtalamidone.**  
(Eingegangen am 17. Juni.)

Die aus *o*-Diaminen und *o*-Aldehydosäuren entstehenden Amidin-*o*-Carbonsäuren liefern, wie der Eine von uns bereits mitgetheilt<sup>1)</sup> hat, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid eigenthümliche innere Anhydride, welche Phtalamidone genannt worden sind. Bisher war nur ein Vertreter dieser neuen Körperklasse beschrieben worden, welcher aus der Toluylenamidindimethoxybenzenyl-*o*-Carbonsäure erhalten worden war, das Toluylendimethoxyphthalamidon:

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIV, 629.