

bei 131° unter Zersetzung schmelzen. Bei raschem Erhitzen verpuffen sie ohne Detonation. Sie sind in kaltem Wasser unlöslich, beim Kochen tritt Zersetzung unter Gelbfärbung ein. Von kaltem Alkohol wird die Substanz ziemlich schwierig aufgenommen. Beim Kochen oder längeren Stehen macht sich Gasentwicklung und Geruch nach Aldehyd¹⁾ bemerkbar. In Benzol und Chloroform ist das Benzoylproduct sehr leicht löslich.

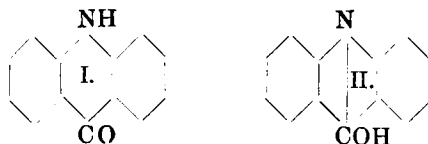
Durch Salzsäure wird das Benzoyldiazoamidobenzol in salzsaures Diazoamidobenzol und Benzanilid gespalten. Am glattesten verläuft der Versuch bei Verwendung einer Benzollösung; wird eine solche mit der berechneten Menge ätherischer Salzsäure versetzt, so beginnt fast augenblicklich die Ausscheidung der Spaltungsproducte. Dieselben werden durch Behandeln mit Wasser getrennt, das unlösliche Benzanilid zeigt den Schmelzpunkt 158° und die wässrige Lösung liefert alle Reactionen des gewöhnlichen Diazobenzolchlorids. Da seinem gesammten Verhalten nach das Benzoyldiazoamidobenzol derselben Reihe angehört, wie das Diazoamidobenzol selbst, muss man also nach der von A. Hantzsch²⁾ entwickelten Anschauung bei der Spaltung mit Salzsäure einen Uebergang von der Anti- in die Synreihe der Diazokörper annehmen.

437. M. Schöpff: Ueber symmetrisches Diamidoacridon.

[Mittheilung aus dem technologischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 10. August.)

Die bisherige Methode zur Darstellung von Acridonen aus phenylirten Anthranilsäuren bezw. *o*-Amidonaphtoësäuren mittels concentrirter Schwefelsäure beruht auf einer Wasserentziehung. Diese kann in zweierlei Weise erfolgen. Entweder tritt das Hydroxyl der Carboxylgruppe mit einem Kernwasserstoffatom als Wasser aus oder ein Kernwasserstoffatom und das Wasserstoffatom der Imidgruppe mit dem Sauerstoffatom der Carbonylgruppe. Je nachdem der Wasseraustritt in der einen oder anderen Weise erfolgt, erhält man zwei Formeln für Acridon:



¹⁾ Dieselbe Erscheinung hat Heusler am Acetyldiazoamidobenzol beobachtet.

²⁾ Diese Berichte 27, 1702.

Von diesen beiden Formeln kommt die erstere, wie Graebe und Lagodzinski¹⁾ gezeigt haben, dem aus Phenylantranilsäure mittels concentrirter Schwefelsäure entstehenden Condensationsproduct zu, da sein Methylderivat mit dem von Decker aus dem Methylacridiniumjodid erhaltenen Oxydationsproduct identisch ist. Wenn auch in diesem Falle die Ketonformel anzunehmen ist, so lässt sich diese Anschauung doch nicht ohne Weiteres auf die aus substituirtten Phenylantranilsäuren unter dem Einfluss der concentrirten Schwefelsäure entstehenden Substitutionsproducte des Acridons übertragen, wie folgender Versuch zeigt. Ich habe früher²⁾ aus der *o*-Anilido-*m*-sulfobenzoëssäure mittels concentrirter Schwefelsäure eine Acridonsulfosäure erhalten, die in Form ihres Baryumsalzes isolirt wurde. Verwendet man bei der Neutralisation der Reactionsflüssigkeit nicht Baryumcarbonat, sondern Baryumhydrat, oder versetzt man die genügend concentrirte Lösung des Baryumsalzes mit Baryumhydrat, so entsteht ein gelber Niederschlag, der einem basischen Salz entspricht, das nur von der Formel II abgeleitet werden kann. Auch Jourdan³⁾ erhielt bei der Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf Dinitrodiphenylamin-*o*-carbonsäure bezw. einem Chlorsubstitutionsproduct dieser Säure Verbindungen, die er nicht als wahre Acridonderivate auffasst, sondern für Abkömmlinge des *ms*-Oxyacridins hält, da bei der Reduction des aus der chlorhaltigen Säure gewonnenen Condensationsproductes eine Base entsteht, die in Natronlauge leicht löslich ist. Ganz einwandfrei scheint mir diese Auffassung Jourdan's aber nicht, denn es ist nicht ausgeschlossen, dass bei der Condensation zunächst doch ein Acridonderivat entstanden ist, und dieses erst durch den nascirenden Wasserstoff eine Umwandlung erfahren hat. Die Base wäre dann als ein Derivat des *ms*-Oxydihydroacridins aufzufassen. Dass die Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs in der That so verlaufen kann, zeigte mir das Verhalten des Phenonaphtacridons, das bei der Einwirkung reducirender Agentien ein *ms*-Oxydihydrophenonaphtacridin zu bilden vermag.

Um nun Derivate des Acridons zu erhalten, deren Constitution infolge ihrer Bildungsweise unzweifelhaft der Ketonformel entspricht, habe ich versucht, Derivate des Benzophenons aufzufinden, die sich unter geeigneten Bedingungen in Acridone umwandeln liessen. Das *o-p*-Tetraamidobenzophenon erwies sich hierzu besonders geeignet, und lieferte mir ein symmetrisches Diamidoacridon.

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung jenes Benzophenonderivates diente das bereits von Doer⁴⁾ beschriebene Tetranitrodiphe-

1) Diese Berichte 25, 1736; Ann. d. Chem. 276, 47.

2) Diese Berichte 25, 1981.

3) Diese Berichte 18, 1447.

4) Diese Berichte 6, 725.

nylmethan, das auch Staedel¹⁾ bei der Nitrirung von Diphenylmethan mit concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure erhalten hat. Das nach diesem Verfahren gewonnene Product ist indessen weniger rein als das auf folgende Weise erhaltene.

50 g Diphenylmethan wurden allmählich in ein Nitrirungsgemisch aus 70 g concentrirter Schwefelsäure und 130 g (statt der berechneten 120 g) Salpeter bei 10—25° eingetragen. Da das Diphenylmethan sich nicht in der Schwefelsäure löst, muss mit Hülfe einer Turbine für gute Vertheilung gesorgt werden. Nachdem die Substanz eingetragen ist, wird $\frac{1}{2}$ Stunde unter fortwährendem Rühren auf 70° erwärmt. Nach dem Erkalten giesst man in viel Wasser, kocht das ausgeschiedene Reactionsproduct mit nicht zu viel Alkohol aus und krystallisirt den Rückstand aus Eisessig um. Schmelzpunkt der Krystalle 172°, Ausbeute ca. 72 pCt.

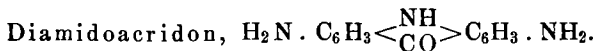
Das so gewonnene Tetranitrodiphenylmethan wurde nach den Angaben von Staedel mit Chromsäure in Eisessiglösung in das entsprechende Benzophenonderivat übergeführt. Die beim Erkalten aus der Flüssigkeit sich ausscheidenden Krystalle wurden abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und aus Eisessig umkrystallisirt, bis der Schmelzpunkt 225° erreicht war.

Reduction von Tetranitrobenzophenon.

In eine circa 100° warme Lösung von 270 g kryst. Zinnchlorür und 270 g Salzsäure (spec. Gew. 1.19) werden langsam 36 g Tetranitrobenzophenon unter Umschütteln eingetragen. Durch Zusatz von wenig Alkohol lässt sich der Beginn der Reaction befördern. Die Flüssigkeit erwärmt sich stark, so dass sie häufig von selbst ins Sieden geräth; sie färbt sich dabei bräunlich gelb. Ist die eingetragene Substanz in Lösung gegangen, so beginnt nach wenigen Augenblicken schon die Ausscheidung eines in feinen rothbraunen Nadeln krystallisirenden Zinndoppelsalzes, dessen Menge sich durch $\frac{1}{2}$ -ständiges Aufkochen noch vermehrt. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit saugt man die Zinndoppelverbindung über Glaswolle ab. Durch Einleiten von Salzsäuregas in das stark gekühlte Filtrat kann man noch eine geringe Menge des Zinndoppelsalzes gewinnen. Die Zerlegung dieses Salzes gestaltet sich sehr einfach. Es besitzt nämlich die angenehme Eigenschaft, sich bei längerem Erwärmen mit viel Wasser fast quantitativ in Metazinnsäure und das salzsaure Salz der entstandenen Base zu zerlegen. Letzteres scheidet sich nach Entfernung der Zinnsäure aus der mit Thierkohle entfärbten Lösung zum grössten Theil aus, wenn sie einige Zeit in der Kälte stehen bleibt. Die Base selbst fällt auf Zusatz von Alkali oder Ammoniak zur

¹⁾ Ann. d. Chem. 218, 339.

heissen Lösung des salzsauren Salzes in schwach gefärbten oder rein weissen Nadeln aus, die schon nach einmaligem Umkrystallisiren analysenrein sind. Nach dem Ergebniss der Analyse ist die Base nicht Tetraamidobenzophenon, wie man zunächst erwarten sollte, sondern das daraus durch Abspaltung von Ammoniak entstandene



Die Substanz ergab bei der Verbrennung 19.08 pCt. Stickstoff, berechnet 18.66 pCt., während Tetraamidobenzophenon 23.14 pCt. erfordert. Ein Schmelzpunkt konnte nicht beobachtet werden, er liegt über 350°.

Als Amin ist die Verbindung leicht in Mineralsäuren und organischen Säuren löslich und fällt auf Zusatz von Alkali wieder aus; die verdünnte Lösung in Säuren zeigt grüne Fluorescenz. Das geeigneteste Lösungsmittel für die Base ist Alkohol; die alkoholische Lösung ist farblos und besitzt blauviolette Fluorescenz. Auch in viel heissem Wasser löst sich die Base. In Phenol ist sie sehr leicht mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz löslich, in Benzol, Chloroform, Ligroin, Essigäther dagegen schwer oder überhaupt nicht löslich.

Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung der Base mit alkoholischer Pikrinsäurelösung scheidet sich eine in orange gefärbten Nadeln krystallisirende Pikrinsäureverbindung aus.

Salze des Diamidoacridons: Als Diamin vermag das Diamidoacridon zwei Reihen von Salzen zu bilden. Die neutralen Salze sind indessen wenig beständig und gehen leicht in die schwerer löslichen basischen Salze über. Näher untersucht habe ich die salzsauren Salze.

Das neutrale Salz krystallisirt aus der Lösung der Base in überschüssiger starker Säure aus; es lässt sich nur aus Alkohol unter Zusatz einiger Tropfen concentrirter Salzsäure umkrystallisiren. Beim Auflösen in Wasser tritt nach kurzer Zeit Abscheidung des schwerer löslichen basischen Salzes ein. Auch beim Stehen über Schwefelsäure, sowie beim Erwärmen verliert es Salzsäure, so dass bei der Analyse keine scharf stimmenden Zahlen erhalten wurden.

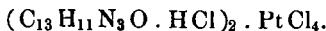
Das basische Salz scheidet sich beim Auflösen des neutralen Salzes in Wasser nach wenigen Augenblicken aus der klaren Lösung in gelblichen Nadeln aus, die nach der Formel $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O} \cdot \text{HCl} + 4\text{H}_2\text{O}$ zusammengesetzt sind.

Analyse: Ber. Procente: H_2O 21.59, HCl 13.96.

Gef. » » 21.17, » 14.31 für das wasserfreie Salz.

Dasselbe Salz scheidet sich auch beim Stehen aus dem Filtrat der mit Wasser zersetzten Lösung des Zinndoppelsalzes aus. Die verdünnte Lösung ist gelb gefärbt und hat bläulich-grüne Fluorescenz

Auf Zusatz von Metallchloriden entstehen schwer lösliche Doppelsalze. Platinchlorid giebt eine orange gefärbte, in mikroskopischen Nadelchen krystallisierende Doppelverbindung von der Zusammensetzung:

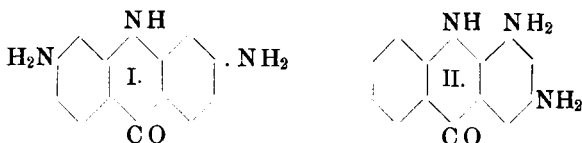


Analyse: Ber. Procente: Pt 25.85.

Gef. » » 26.37.

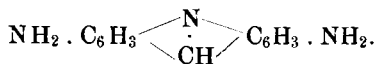
Quecksilberchlorid giebt einen aus orange gefärbten Nadelchen bestehenden Niederschlag, Goldchlorid einen braunen flockigen Niederschlag; die Chlorzinkdoppelverbindung ist leichter löslich und scheidet sich erst nach längerem Stehen aus.

Was die Constitution dieses Diamidoacridons anbetrifft, so ist sie durch die Synthese dieser Verbindung aus einem Di-*o*-di-*p*-substitutionsproduct des Benzophenons gegeben und durch die Formel I auszudrücken. Dieses symmetrische Diamidoacridon ist isomer mit dem



vor mehreren Jahren von Jourdan¹⁾ durch Reduction der Dinitrophenylantranilsäure erhaltenen Verbindung (Formel II), die er als Diamidohydroacridinketon bezeichnet. Auffallend ist es, dass diese weder in alkoholischer, noch in saurer Lösung Fluorescenz zeigt, eine Eigenschaft, die sonst keinem Acridonderivat fehlt.

Symmetrisches Diamidoacridin,



Durch Reduction geht das symmetrische Diamidoacridon in das entsprechende Acridinderivat über, das als die Muttersubstanz der von A. Leonhardt & Co. in Mühlheim i. H. eingeführten Acridinfarbstoffe²⁾ anzusehen ist. Das geeigneteste Reduktionsmittel ist Natriumamalgam, das man auf die alkoholische Lösung des Acridons einwirken lässt. Sobald die alkoholische Lösung die violette Fluorescenz verloren hatte und beim Eingiessen in Wasser nicht mehr unverändertes Acridon abschied, sondern eine intensiv gelb gefärbte Lösung mit grüner Fluorescenz gab, sah ich die Reduction als beendet an. Die alkoholisch-alkalische Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade eingedampft, mit Wasser versetzt und das ungelöst bleibende Diamidoacridin abfiltrirt. Es löste sich leicht in Alkohol und krystallisirte aus der mit Thierkohle entfärbten Lösung in gelben Nadeln aus, die

¹⁾ Diese Berichte 18, 1450.

²⁾ D. R.-P. 67126, 67609, 68908, 70065, 70935, 71362.

bei 281° schmolzen. Auch aus Benzol, in dem es schwer löslich, krystallisirt es gut. Zur Analyse wurde die Substanz bei 110° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{11}N_3$.

Procente: C 74.64, H 5.26, N 20.10.

Gef. » » 74.88, » 5.57, » 20.21.

Die concentrirte salzsaure Lösung der Base ist orangeroth gefärbt, die verdünnte gelb mit intensiv grüner Fluorescenz.

Dasselbe Diamidoacridin ist bereits von J. Gram¹⁾ aus dem Tetraamidodiphenylmethan durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 170° erhalten worden. Er bestimmte aber den Schmelzpunkt nicht näher, sondern giebt nur an, dass er über 270° liegt.

438. M. Schöpff: Condensationen mit Formaldehyd.

[Mittheilung aus dem technologischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 10. August.)

Formaldehyd hat sich in vielen Fällen als vorzügliches Material zur Darstellung von Diphenylmethanderivaten bewährt. Amine und Phenole, namentlich Diamine und Amidophenole der *m*-Reihe bezw. deren Alkylderivate condensiren leicht mit Formaldehyd. Diese Condensationsfähigkeit erstreckt sich indessen nicht nur auf Amine und Phenole, auch die Nitroproducte der aromatischen Kohlenwasserstoffe vermögen sich bemerkenswerther Weise mit Formaldehyd in Gegenwart von viel concentrirter Schwefelsäure zu nitrirten Diphenylmethanen zu vereinigen. Die Darstellung derartiger Verbindungen bildet den Gegenstand eines Patentes der Farbenfabriken vormals Friedr. Bayer & Co.²⁾ Nach Angabe der Patentinhaberin entsteht aus Formaldehyd und Nitrobenzol ein bei 174° schmelzendes Dinitrodiphenylmethan, das mit dem Doer'schen Isodinitrodiphenylmethan wahrscheinlich identisch sein soll. Dieses ist indessen nach den Untersuchungen von Staedel³⁾ kein einheitliches Product, sondern besteht aus einem Gemenge von *p*-Dinitrodiphenylmethan und einem isomeren bei 118—119° schmelzenden Körper mit geringen Mengen von Benzophenon und nitrirten Benzophenonen. Ich hielt es daher für nicht ganz reines *p*-Dinitrodiphenylmethan, überzeugte mich aber bald, dass der Schmelzpunkt beim Umkrystallisiren unverändert bleibt. Es konnte also kein *p*-Dinitrodiphenylmethan vorliegen, da dieses erst bei 183° schmilzt; es ist vielmehr, wie sich durch Ueberführung in

1) Inaug.-Dissert., Jena 1892.

2) D. R.-P. 67001 vom 6. März 1892.

3) Ann. d. Chem. 194.