

rothbraune, glitzernde Nadeln, unter dem Mikroskop orangegelbe, häufig aggregirte, schräg abgeschnittene, längliche Täfelchen.

Wegen seiner grossen Zersetzlichkeit muss das Salz, nachdem es auf Thon von der Mutterlauge befreit worden ist, sogleich analysirt werden. Man wägt die noch dunkelbraunrothen Nadelchen unter Wasser in geschlossenem Wägegläschen ab.

Ist das Salz in Folge zu langen Aufenthaltes an der Luft orangeroth geworden, so enthält es zwar das Chrom noch in fünfwerthiger Form, dagegen viel weniger Chlor.

I. 0.2286 g Sbst.: 0.3472 g AgCl, 0.0452 g Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. — 0.1138 g Sbst.: 6.1 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. — 0.2756 g Sbst.: 9.0 ccm N (26°, 736 mm). — II. 0.1607 g Sbst.: 0.2425 g AgCl. — 0.2902 g Sbst.: 0.0394 g Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. — 0.2654 g Sbst.: 14.2 ccm  $\frac{1}{10}$  n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

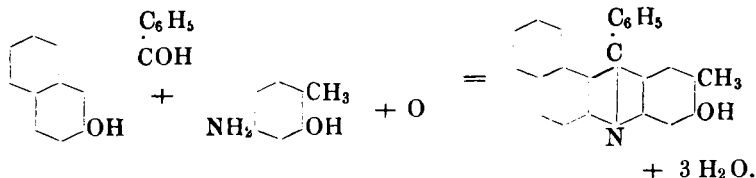
CrCl<sub>4</sub>(OH), C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N, 2 H<sub>2</sub>O. Ber. Cl 37.73, Cr (gesammt) 13.86.  
 Gef. » 37.60, 37.3, • » 13.60, 14.0.  
 Cr (sechswerthig) 9.24, N 3.73.  
 » » 9.30, 9.3, » 3.60.

Mit der weiteren Untersuchung dieser Verbindungen sind wir noch beschäftigt.

## 652. Fritz Ullmann und Robert Fitzenkam: Ueber Oxy-acridine.

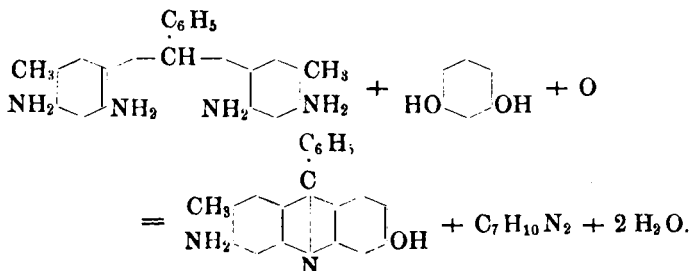
[Aus dem Techn.-chem. Institut der Königl. Techn. Hochschule zu Berlin.]  
 (Eingegangen am 9. November 1905.)

In einer Reihe von Mittheilungen<sup>1)</sup> hat F. Ullmann zusammen mit verschiedenen Mitarbeitern gezeigt, dass Phenylnaphtacridine entstehen, wenn man ein Gemisch von Benzaldehyd und  $\beta$ -Naphtol mit aromatischen Aminen erhitzt. Wir haben auch jetzt Aminophenole zu den entsprechenden Oxyacridinen condensiren können. So bildet sich aus dem 4-Amino-o-kresol das 2'-Methyl-3'-oxy-9-phenyl 1.2-napht-acridin:



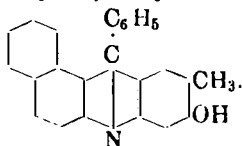
<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 316, 326 [1902]. — Zeitschr. für Farben- und Textil-Chemie 2, 89 [1903].

In einem weiteren Abschnitt ist die Darstellung von Methyl-amino-oxy-phenyl-acridin<sup>1)</sup> beschrieben. Dasselbe entsteht in glatter Weise beim Verschmelzen von Tetraaminoditolyphenylmethan mit Resorcin. Es bildet ein schön krystallisirendes, in Wasser lösliches Acetat:



Dioxy-acridin entsteht beim Erhitzen von Acridingelb mit Säuren unter Druck. Es liefert ein gelbes, schwer lösliches Mononatriumsalz.

2'-Methyl-3'-oxy-9-phenyl-1.2-naphtacridin,



Als Ausgangsmaterial für die Darstellung vorstehender Verbindung diente das von Noetting und Collin<sup>2)</sup> beschriebene 4-Amino-o-kresol, das bei der Condensation mit Benzaldehyd eine Benzylidenverbindung giebt, welche beim Verschmelzen mit  $\beta$ -Naphtol das Methyloxyphenylhydronaphtacridin liefert. In Folge der hohen Temperatur oxydirt sich ein Theil der Leukoverbindung zur Base.

Ein Gemisch von 1.8 g *p*-Amino-*o*-kresol und 1.9 g Benzaldehyd werden zusammen erwärmt, zur geschmolzenen Benzylidenverbindung 4.4 g  $\beta$ -Naphtol hinzugefügt und die Masse langsam auf 210° erhitzt. Es entweicht Wasserdampf und die Schmelze färbt sich roth. Nach Ablauf einer halben Stunde steigert man die Temperatur auf 220°, erhitzt noch kurze Zeit, bis die Dampfentwicklung aufgehört hat und die Schmelze halbfest wird. Hierauf lässt man dieselbe etwas erkalten und kocht sie dann mit Alkohol auf, wobei das Methyl-oxy-phenyl-hydronaphtacridin als schwach gelbbraunes Pulver (1.2 g) ungelöst bleibt.

Diese Leukobase schmilzt noch nicht bei 350°. Sie ist unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, sehr schwer löslich in Alkohol und Benzol, leicht in siedendem Anilin und Nitrobenzol.

<sup>1)</sup> Zuerst von den HHrn. Terisse und Darrier beobachtet.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 17, 270 [1884].

0.1785 g Subst.: 6.3 ccm N (17°, 729 mm).

$C_{24}H_{19}NO$ . Ber. N 4.15. Gef. N 3.93.

Aus der alkoholischen Mutterlauge scheiden sich beim Eindampfen noch 1.7 g eines Gemisches von Leuko- und Farb-Base aus, während der Rest durch Eingiessen der alkoholischen Lauge in verdünnte Natronlauge gewonnen wird. Die Gesamtausbeute betrug 4.3 g oder 88 pCt. der theoretisch möglichen Menge.

Die Oxydation der Leukobase gelingt am besten durch Behandeln der essigsäuren Lösung mit Ferrichlorid. Hierbei scheidet sich das salzsaure Salz der Base in gelben Flocken aus, welche in der Hitze krystallinische Structur annehmen. Die daraus frei gemachte Base wird behufs Reinigung aus Anilin oder Nitrobenzol umkrystallisirt. Man erhält hierbei das Methyl-oxy-phenyl-naphtacridin in Gestalt gelbbrauner Nadelchen, die über 360° schmelzen. Sie sind unlöslich in Wasser und Aether, sehr wenig löslich in Benzol und Alkohol. Fügt man aber zur alkoholischen Suspension einige Tropfen Salzsäure hinzu, so entsteht eine braunrothe Lösung, während die mit alkoholischer Natronlauge erhaltene Flüssigkeit gelb gefärbt ist. Concentrirte Schwefelsäure löst mit gelbbrauner Farbe und dunkelgrüner Fluorescenz. Aus der gleich gefärbten, essigsäuren Lösung wird durch Zusatz von Wasser die Base ausgefällt.

0.1312 g Subst.: 0.4159 g  $CO_2$ , 0.0606 g  $H_2O$ .

$C_{24}H_{17}ON$ . Ber. C 85.97, H 5.08.

Gef. » 86.43, » 5.13.

Das Chlorhydrat scheidet sich aus der mit etwas Salzsäure versetzten Lösung der Base in Eisessig in braunen, stablblau glänzenden Nadeln aus, die geg n 330° unter Zersetzung schmelzen. Alkohol löst mit gelbbrauner Farbe und grüner Fluorescenz.

0.4018 g Subst.: 0.1540 g AgCl.

$C_{24}H_{17}ON.HCl$ . Ber. Cl 9.56. Gef. Cl 9.41.

Das gleiche Methyl-oxy-phenyl-naphtacridin entsteht aus dem von F. Ullmann, H. Racovitza und Melanie Rozenband<sup>1)</sup> dargestellten Methylaminophenylnaphtacridin durch Erhitzen mit der 10-fachen Menge 10-proc. Schwefelsäure während 8 Stunden unter Druck auf 200–210°. Die hierbei erhältliche dunkelgefärbte Masse wird nach dem Zersetzen mit Alkali aus Essigsäure umkrystallisirt.

0.1350 g Subst.: 5.4 ccm N (15°, 730 mm).

$C_{24}H_{17}ON$ . Ber. N 4.18. Gef. N 4.49.

Condensirt man an Stelle von *p*-Amino-*o*-kresol den *p*-Aminokresolmethyläther mit Benzaldehyd und  $\beta$ -Naphtol, so erhält man in

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 317 [1902].

vorzüglicher Ausbeute das Methylmethoxynaphhtacridin, das sich durch Verseifen leicht in das entsprechende Oxyderivat verwandeln lässt.

Der Aminokresolmethyläther wurde aus Nitro-*o*-toluidin gewonnen, das Letztere durch Nitrirung von *o*-Toluidin nach der von F. Ullmann<sup>1)</sup> angegebenen Modification der Noelting'schen Methode Bei der Ueberführung des Nitrotoluidins in Nitrokresol durch Verkochen der Diazoniumlösung bildet sich, wie Otto N. Witt und E. Noelting<sup>2)</sup> gezeigt haben, ein schwer trennbares Gemisch von Nitrokresol und Nitroindazol.

Völlig reines *p*-Nitro-*o*-kresol erhält man dagegen leicht nach folgender Vorschrift:

20 g Nitrotoluidin werden in 300 ccm 10-proc. Schwefelsäure gelöst, auf 0° abgekühlt, wobei sich ein Theil des Sulfates ausscheidet und mit einer wässrigen Lösung von 9.5 g Natriumnitrit diazotirt. Die klare Diazoniumlösung wird in ein siedendes Gemisch von 200 ccm Schwefelsäure und 400 ccm Wasser in kleinen Portionen eingetragen; hierbei scheidet sich unter heftiger Stickstoffentwicklung das gebildete Nitrokresol allmählich als Oel aus, das beim Erkalten fest wird. Die Krystalle werden nach dem Filtriren und Trocknen aus Benzol-Ligroin umkrystallisirt, event. unter Zusatz von etwas Thierkohle. Auf diese Weise erhält man das Nitrokresol in Gestalt grosser gelber Nadeln, die bei 118° schmelzen. Die Ausbeute beträgt 90—93 pCt. der Theorie.

0.1650 g Subst.: 13.7 ccm N (16°, 725 mm).

$C_7H_7O_3N$ . Ber. N 9.15. Gef. N 9.21.

Für die Darstellung des *p*-Nitro-*o*-kresolmethyläthers kann das rohe Nitrokresol direct verwendet werden. Man löst 20 g davon in 100 ccm 10-proc. Natronlauge, fügt 20 g Dimethylsulfat hinzu und schüttelt, bis die Alkyilirung beendet ist. Die Lösung muss noch am Schluss alkalisch reagiren. Der ausgeschiedene Aether wird nach dem Trocknen aus Alkohol oder Benzol-Ligroin umkrystallisirt und in Form schwach gelber Nadeln erhalten, welche bei 71° schmelzen. Der Aether ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln in der Wärme leicht löslich. Wasser nimmt denselben nicht auf.

0.1619 g Subst.: 11.9 ccm N (14°, 731 mm).

$C_8H_9O_3N$ . Ber. N 8.38. Gef. N 8.30.

Für die Reduction werden 11 g Nitroderivat in eine mit etwas Alkohol versetzte heisse Lösung von 45 g Stannochlorid in 50—60 ccm reiner, rauchender Salzsäure vorsichtig eingetragen, nach beendigter Reduction ein Körnchen Zinn hinzugefügt und der grösste Theil des Alkohols abgedampft. Beim Erkalten scheidet sich das Zinndoppelsalz der Base in farblosen Nadeln ab, die filtrirt und mit Salzsäure gewaschen werden.

0.6917 g Subst.: 0.1722 g  $SnO_2$ .

$(C_8H_{11}ON.HCl)_2SnCl_4$ . Ber. Sn 19.44. Gef. Sn 19.55.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 337 [1902].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 23, 3636 [1890]; 26, 2351 [1893].

Um die freie Base zu gewinnen, löst man das Zinndoppelsalz in Wasser und giesst die Lösung in überschüssige, verdünnte Natronlauge. Der sich ausscheidende *p*-Amino-*o*-kresolmethyläther wurde mit Aether extrahirt, die Lösung mit Kali getrocknet und der nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibende Rückstand destillirt. Er siedet bei 250—252° ohne Zersetzung. Das farblose Destillat erstarrt beim Erkalten zu langen Krystallen, die bei 55° schmelzen. Dieselben sind gut löslich in Alkohol, Benzol und warmem Ligroin.

Die Ausbeute betrug 7.2 g = 80 pCt. der Theorie.

0.1670 g Sbst.: 0.4290 g CO<sub>2</sub>, 0.1216 g H<sub>2</sub>O. — 0.1964 g Sbst.: 18.3 ccm N (19°, 727 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>ON. Ber. C 70.07, H 8.03, N 10.22.

Gef. » 70.06, » 8.09, » 10.25.

Das Chlorhydrat schmilzt bei 269—270°; es bildet fast farblose, glänzende Nadeln, die in Wasser, Alkohol und Eisessig gut in der Wärme gelöst werden.

0.3658 g Sbst.: 0.3037 g AgCl.

C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>ON.HCl. Ber. Cl 20.46. Gef. Cl 20.54.

Das Acetylderivat wurde durch Lösen der Base in wenig Eisessig und Zusatz der berechneten Menge Essigsäureanhydrid erhalten. Beim Abkühlen scheidet sich der Acetaminokresolmethyläther in kleinen, farblosen Blättchen aus, die bei 132° schmelzen, schwer in kaltem, besser in siedendem Wasser, sowie in Alkohol und Aether löslich sind.

0.1226 g Sbst.: 8.7 ccm N (20°, 733 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. N 7.82. Gef. N 7.84.

Die Umwandlung des *p*-Aminokresolmethyläthers in das Phenylacidderivat wurde nach der beim Aminokresol ausführlich beschriebenen Methode vorgenommen.

2 g Aminokresoläther, 2 g Benzaldehyd, 4.5 g  $\beta$ -Naphthol wurden durch Erhitzen auf 220° condensirt. Beim Auskochen der Schmelze mit Alkohol blieben 2.5 g Methyl-methoxy-phenyl-hydronaphtacridin ungelöst zurück.

Es stellt ein fast farbloses, bei 232—234° schmelzendes Krystallpulver dar, das unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren ist. Alkohol und Aether lösen die Leukobase schwer; kochendes Benzol nimmt sie etwas besser auf. Die Lösungen sind farblos und fluoresciren blau.

0.1671 g Sbst.: 6.0 ccm N (18°, 726 mm).

C<sub>23</sub>H<sub>21</sub>ON. Ber. N 3.99. Gef. N 3.96.

Aus der von der Leukobase herrührenden, gelb gefärbten, alkoholischen Mutterlauge konnten auf Zusatz von 3 g Pikrinsäure 3.1 g Methyl-methoxy-phenyl-naphtacridin-Pikrat als gelbes Krystallpulver ausgefällt werden. Dasselbe wurde nach dem Waschen mit siedendem Alkohol, durch Kochen mit verdünnter Natronlauge zersetzt. Hierbei entstanden 1.9 g Methylmethoxyphenylaphtacridin.

Die Gesamtausbeute bei der Condensation betrug demnach 4.4 g = 85.5 pCt. der Theorie. Die Leukoverbindung konnte sowohl in essigsaurer Lösung mit Ferrichlorid, als auch in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung mit der berechneten Menge Brom quantitativ zu den entsprechenden Acridinsalzen oxydirt werden. Die durch Alkali daraus freigemachte Base schmilzt nach der Krystallisation aus Benzol Ligroin bei 205—206°.

0.1932 g Sbst.: 0.6053 g CO<sub>2</sub>, 0.0921 g H<sub>2</sub>O. — 0.1467 g Sbst.: 5.6 ccm N (22°. 725 mm).

C<sub>25</sub>H<sub>19</sub>ON. Ber. C 85.96, H 5.44, N 4.01.  
Gef. » 85.45, » 5.30, » 4.13.

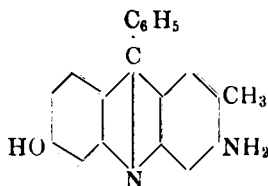
Das 2'-Methyl-3'-methoxy-9-phenyl-1.2-naphtacridin bildet gelbe, glänzende Blättchen. Es ist unlöslich in Wasser; ganz verdünnte Säuren lösen es mit gelber Farbe. Die Lösung in Eisessig ist ebenfalls gelb und scheidet auf Zusatz von Wasser die Base in gelben Flocken ab. Benzol, Alkohol und Aether nehmen die Base leicht auf, die Lösungen sind schwach gelb gefärbt, und besonders die ätherische Lösung fluorescirt stark blaugrün.

Das Nitrat scheidet sich aus der Lösung der Base in warmer, 30-proc. Essigsäure auf Zusatz von verdünnter Salpetersäure in goldgelben Prismen mit blauer Oberflächenfarbe aus. Sie schmelzen bei 224° und lösen sich in Alkohol mit gelbgrüner Farbe.

0.1672 g Sbst.: 10.3 ccm N (18°, 726 mm).

C<sub>25</sub>H<sub>19</sub>ON.HNO<sub>3</sub>. Ber. N 6.80. Gef. N 6.80.

2'-Methyl-3-amino-6-oxy-9-phenyl-acridin,



Für die Herstellung vorstehender Verbindung wurden 4 g Tetraaminoditolyphenylmethan<sup>1)</sup> und 6—8 g Resorcin erwärmt. Bei 130° schmilzt die Masse, bei 165° beginnt die Entwicklung von Wasserdampf; die Temperatur steigt von selbst, und man erhält zur Beendigung der Reaction noch kurze Zeit auf 180—185°, wobei die Schmelze halbhart wird. Beim Aufkochen mit Alkohol bleiben 1.4 g Leukobase vom Schmp. 305—311° zurück. Das so gewonnene Methyl-amino-oxy-phenyl-hydroacridin bildet ein fast farbloses Pulver, das unlöslich in Wasser, Alkohol und Benzol ist. Siedender

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 2357 [1899].

Alkohol nimmt es sehr schwer auf, fügt man aber einige Tropfen Alkali hinzu, so tritt sofort Lösung ein.

0.1347 g Sbst.: 11.8 ccm N (20°, 729 mm).

$C_{20}H_{18}ON_2$ . Ber. N 9.27. Gef. N 9.57.

Die von der Leukobase abfiltrirte, alkoholische Lauge wird stark eingedampft und mit Wasser gefällt. Hierbei scheidet sich ein dunkelbrauner Niederschlag aus, der durch Lösen in verdünnter Lauge und Wiederausfällen mit Essigsäure von geringen Mengen Harz getrennt wird. Das auf diese Weise gereinigte Methylaminoxyphenylacridin ist zuerst flockig, wird beim Erhitzen rothbraun und krystallinisch (1.9 g). Die Gesamtausbeute beträgt demnach 91 pCt. der theoretischen Menge. Durch Oxydation der Leukobase in verdünnter alkoholisch-salzsaurer Lösung mittels Ferrichlorid erhält man das salzsaure Salz in gelben Krystallen und daraus die Base durch Zersetzen mit Ammoniak als rothbraunes Pulver: Sie krystallisirt aus Anilin oder Alkohol in Gestalt schöner, glänzender, orangefarbener Nadeln. Sie schmelzen bei 368—373°, sind unlöslich in Wasser, Ammoniak und Natriumcarbonat, lösen sich aber gut in verdünnter Natronlauge mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz auf. Die Lösung in verdünnten Säuren ist gelb und fluorescirt stark grün. Dieselben Eigenschaften besitzen auch die Lösungen in englischer Schwefelsäure und Eisessig; fügt man zur Letzteren Wasser hinzu, so bleibt die Flüssigkeit klar. Aether, Benzol, Xylol lösen die Base so gut wie nicht auf, dagegen ist sie in siedendem Anilin löslich.

0.1761 g Sbst.: 0.5156 g  $CO_2$ , 0.0877 g  $H_2O$ . — 0.1230 g Sbst.: 10.7 ccm N (20°, 728 mm).

$C_{20}H_{16}ON_2$ . Ber. C 80.00, H 5.33, N 9.33.

Gef. » 79.85, » 5.53, » 9.54.

Das Chlorhydrat scheidet sich aus einer Lösung der Base in einem heissen Gemisch von Alkohol und Salzsäure in Form von gelben bis gelbbraunen Krystallen aus, die blauen Oberflächenschimmer zeigen. Durch Wasser wird das Salz theilweise zersetzt, in Alkohol und Eisessig ist es leicht mit gelber Farbe löslich.

0.3067 g Sbst.: 0.1269 g AgCl.

$C_{20}H_{16}ON_2.HCl$ . Ber. Cl 10.55. Gef. Cl 10.23.

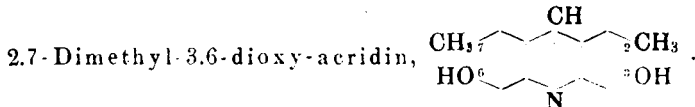
Aus einer Lösung der Base in heisser Essigsäure krystallisirt das Acetat in orangegelben, broncégänzenden Nadeln aus. Sie schmelzen bei 187—193° unter Zersetzung. Für die Analyse wurde die sehr hygroskopische Substanz bei 105—110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0.1782 g Sbst.: 0.4773 g  $CO_2$ , 0.0934 g  $H_2O$ .

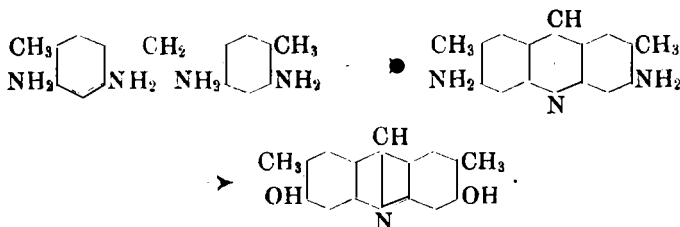
$C_{20}H_{16}ON_2 + C_2H_4O_2$ . Ber. C 73.33, H 5.56.

Gef. » 73.06, » 5.82.

Das Acetat löst sich in warmem Wasser mit gelber Farbe und schön grüner Fluorescenz auf; tannirte Baumwolle wird in gelben Tönen angefärbt. Auch Alkohol löst das Acetat, jedoch fluorescirt die Lösung intensiver.



Vorstehende Substanz wurde nach den Angaben des D. R.-P. No. 121686 von L. Cassella & Co. dargestellt. Tetraaminoditolylmethan wird mit Säuren unter Druck erhitzt, wobei zuerst Bildung von Dimethyldiaminoacridin (Acridingelb<sup>1)</sup>) erfolgt, das bei stärkerer Einwirkung der Säure in Dimethyldioxyacridin übergeht. Eine grössere Probe davon wurde uns von der Firma freundlichst zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle bestens danken.



2 g Tetramethyldiaminoditolylmethan werden mit 5.2 g concentrirter Schwefelsäure und 7 ccm Wasser während 12 Stunden auf 220° erhitzt. Die Röhre enthält nach dem Erkalten einen dunkel gefärbten, krystallinischen Niederschlag, der filtrirt, gewaschen und mit 5-procentiger Natronlauge extrahirt wird. Aus der rothbraunen Lösung scheiden sich orangerothe Nadeln des Natriumsalzes aus, die filtrirt und mit wenig dünner Natronlauge gewaschen werden. Man löst sie dann in Wasser und fällt mittels Essigsäure das Dimethyldioxyacridin in Form gelber Flocken aus, die beim Erhitzen krystallinische Structur annehmen und gut filtrirt werden können. Es wurden 1.2 g erhalten (64 pCt. der Theorie). Die für die Analyse nöthige Substanz wurde durch das später beschriebene Acetylderivat hindurch gereinigt, wodurch erst die letzten Spuren von Asche aus der Verbindung entfernt werden konnten.

0.1489 g Sbst.: 0.4093 g CO<sub>2</sub>, 0.0729 g H<sub>2</sub>O. — 0.1201 g Sbst.: 6.5 ccm N (20°, 735 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 75.31, H 5.44, N 5.86.

Gef. » 74.97, » 5.44, » 5.99.

Das Dimethyl-dioxy-acridin krystallisirt aus Nitrobenzol in kleinen, gelbbraunen Nadeln, die über 360° schmelzen. Es ist in

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 4308 [1901].



Wasser, verdünnten Säuren und Ammoniak sehr wenig mit gelber Farbe löslich. Kaustische Alkalien nehmen es sehr leicht mit intensiv gelber Farbe und schwach grüner Fluorescenz auf.

Aether und Benzol lösen das Product nicht, Alkohol und Eisessig sehr schwer. Die Flüssigkeiten werden gelb gefärbt und fluoresciren grün, genau wie die Lösung in englischer Schwefelsäure.

Das durch Lösen des Acridinderivates in verdünnter Natronlauge leicht erhältliche Mononatriumsalz kann durch Krystallisation aus Alkohol unter Zusatz einiger Tropfen Natronlauge leicht in schönen, orangegelben Nadeln erhalten werden, welche sich in Wasser und Alkohol fast ohne Zersetzung auflösen. Beide Lösungen sind gelb gefärbt, und besonders die alkoholische Flüssigkeit fluorescirt hübsch grün.

0.2737 g Sbst.: 0.0754 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{NNa}$ . Ber. Na 8.81. Gef. Na 8.92.

Das Chlorhydrat, durch Erwärmen der Base mit verdünnter Salzsäure dargestellt, bildet kleine hellgelbe Nadeln. Sie lösen sich theilweise in Wasser, besser in Alkohol und Essigsäure mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz.

0.3136 g Sbst.: 0.1580 g  $\text{AgCl}$ .

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N.HCl}$ . Ber. Cl 12.88. Gef. Cl 12.46.

#### 2.7-Dimethyl-3.6-diacetoxy-acridin.

0.5 g Natriumsalz des Dimethyldioxyacridins werden mit der gleichen Menge wasserfreiem Natriumacetat und 2—3 g Essigsäureanhydrid vermischt. Die Masse erwärmt sich stark, und beim Erhitzen tritt völlige Lösung ein. Man fügt nun wenig Wasser hinzu, um das unveränderte Essigsäureanhydrid zu zerstören, filtrirt von einigen Verunreinigungen ab und verdünnt, nachdem ein Theil der Säure durch Soda neutralisirt ist, mit viel Wasser, wobei das Acetylderivat sich als gelbbrauner Niederschlag ausscheidet. Derselbe wird filtrirt, gewaschen, getrocknet (0.65 g) und dann aus Benzol oder Alkohol umkrystallisirt. Man erhält hierbei schöne, prismatische, glänzende Krystalle, die bei 202° schmelzen. Sie lösen sich in der Wärme in Alkohol und Benzol mit schwach gelber Farbe. Verdünnte Säuren und Alkalien verseifen das Acetylderivat leicht, besonders beim Erwärmen.

0.1734 g Sbst.: 0.4888 g  $\text{CO}_2$ , 0.0819 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1707 g Sbst.: 7.5 ccm N (18°, 735 mm).

$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}$ . Ber. C 70.59, H 5.26, N 4.34.

Gef. » 70.59, » 5.28, » 4.91.

Bei dem Versuch, aus dem Acetylderivat ein Chlorhydrat darzustellen, durch Hinzugabe einiger Tropfen Salzsäure zur alkoholischen Lösung der Base, schieden sich hellgelbe Krystalle aus, die bei der Analyse 12.46 pCt. Chlor gaben. Da das Chlorhydrat des Acetylderivates 9.87 pCt. Chlor, das der Base 12.88 pCt. Chlor verlangt, so scheint Verseifung und Umwandlung in Dimethyldioxyacridin stattgefunden zu haben.

Das Dibenzoylderivat wurde dargestellt durch Schütteln der warmen Lösung von 2 g ungereinigtem Dimethyldioxyacridin in 20—30 ccm 10-proc. Natronlauge mit 3—4 g Benzoylchlorid, die allmählich hinzugefügt wurden. Die Flüssigkeit muss bis zum Schluss alkalisch reagiren. Das Reaktionsgemisch wurde nach dem Trocknen und Pulverisiren aus Benzol krystallisirt. Hierbei wurden gelbe, bei 258° schmelzende Blättchen erhalten, die in Benzol und Eisessig mit gelber Farbe löslich sind. Alkohol nimmt sie sehr schwer auf, jedoch tritt auf Zusatz von verdünnten Säuren sofort Lösung ein. Wässrige, kochende Natronlauge verseift das Benzoylderivat nur sehr schwierig.

0.1369 g Sbst.: 0.3914 g CO<sub>2</sub>, 0.0595 g H<sub>2</sub>O. — 0.1598 g Sbst.: 4.9 ccm N (21°, 729 mm).

C<sub>29</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. C 77.85, H 4.70, N 3.13.

Gef. » 77.94, » 4.83, » 3.38.

Das Chlorhydrat scheidet sich auf Zusatz von Salzsäure zur essigsauren Lösung der Base in gelben, bei 280—285° schmelzenden Nadeln aus. Sie sind in Wasser sehr wenig löslich, werden aber gut von Alkohol und Eisessig mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz aufgenommen.

0.3037 g Sbst.: 0.0867 g AgCl.

C<sub>29</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>N.HCl Ber. Cl 7.34. Gef. Cl 7.06.

## 653. J. Houben: Synthesen von Carbonsäuren. II.

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 7. November 1905.)

Vor ungefähr drei Jahren zeigte ich gemeinschaftlich mit L. Kesselkaul, dass die von Grignard<sup>1)</sup> zur Synthese einiger aliphatischer Säuren benutzte Methode der Einwirkung von Kohlendioxyd auf Alkylmagnesiumhaloide sich ganz allgemein auch zur Darstellung von aromatischen und hydroaromatischen Carbonsäuren eignet<sup>2)</sup>. Diese Studien habe ich inzwischen etwas weiter geführt und dann, als die Methode von verschiedenen Seiten aufgegriffen wurde, nicht weiter ausdehnen zu müssen geglaubt. Im Folgenden theile ich einige der gewonnenen Ergebnisse mit.

### Einwirkung von Magnesium auf *p*-Dibrombenzol.

Die Reaction ist bereits von zwei Seiten studirt worden, nämlich von Jocitsch<sup>3)</sup> und von Bodroux<sup>4)</sup>. Durch Behandlung der aus

<sup>1)</sup> Ann. Chim. Phys. [7] 24, 435.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 35, 2519, 3017 [1902]; s. a. J. Houben, diese Berichte 36, 2897 [1903].

<sup>3)</sup> Chemikerzeitung 1903, I, 56.

<sup>4)</sup> Compt. rend. 137, 710; vergl. ibidem 136, 1138.