

und Alkohol in gelben, langen Nadeln; aus Benzol in orangerothern Krystallen, die schnell verwittern zu einem benzolfreien, hellorange-farbenen Anhydrid von dem Farbenton des Bleijodids. Es hat also eine weit tiefere Nuance als die isomeren *o*- und *m*-Nitro-Fulgide. Schmilzt bei 175—177° unter Rothfärbung.

0.3378 g orangerotheres Fulgid verloren bei 80° 0.2894 g Benzol. — 0.8730 g verloren 0.1882 g Benzol.

$C_{14}H_{11}O_5N + C_6H_6$ . Ber.  $C_6H_6$  22.23. Gef.  $C_6H_6$  21.63, 21.56.

0.1972 g hellorangefarbenes Fulgid: 0.4457 g  $CO_2$ , 0.0757 g  $H_2O$ . — 0.2248 g Sbst.: 9.8 ccm N (15°, 754 mm).

$C_{14}H_{11}O_5N$ . Ber. C 61.50, H 4.07, N 5.14.

Gef. » 61.64, » 4.30, » 5.07.

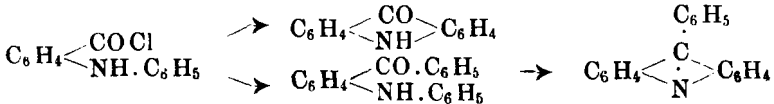
Leicht löslich in Eisessig.

### 53. Fritz Ullmann und Hans W. Ernst: Ueber eine neue Synthese von Phenylacridinderivaten.

[Aus dem Techn.-chem. Institut der Königl. Techn. Hochschule zu Berlin].

(Eingeg. am 15. Januar 1906; vorgetr. in der Sitzung von Hrn. F. Ullmann.)

Bei den Versuchen, die Hr. Walter Bader<sup>1)</sup> auf Veranlassung des Einen von uns unternommen hatte, um das Chlorid der jetzt leicht darstellbaren Diphenylamin-*o*-carbonsäure<sup>2)</sup> nach der Friedel-Crafts'schen Reaction in *o*-Anilidobenzophenon überzuführen, wurde als Hauptproduct Acridon, neben geringen Mengen von Phenylacridin, erhalten:



Das Phenylacridin konnte nur aus intermediär gebildetem *o*-Anilidobenzophenon entstanden sein, da Acridon sich nicht unter diesen Bedingungen in Phenylacridin überführen lässt.

Trotz zahlreicher Versuche gelang es nicht, *o*-Anilidobenzophenon zu isoliren oder die nur wenige Procente betragende Ausbeute an Phenylacridin zu erhöhen.

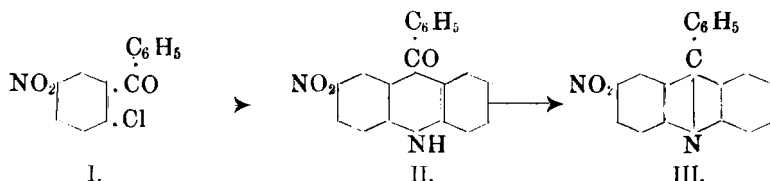
Da nun die im Vorstehenden geschilderte Methode sich als nicht durchführbar erwies, so wählten wir als Ausgangsmaterial Benzophe-

<sup>1)</sup> Die Versuche werden an anderer Stelle ausführlich veröffentlicht.

F. Ullmann.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 36, 2382 [1903].

nonderivate, in die wir in *o*-Stellung den Anilinrest einzuführen versuchten. Es gelang uns nicht, *o*-Anilidobenzophenon darzustellen, wohl aber ein Nitroderivat dieser Verbindung. Wir gingen vom 2-Chlor-5-nitrobenzophenon (I) aus und erhitzen dieses mit Anilin. Aus der Reaktionsmasse konnte ein schöner, gelber Körper isolirt werden, der nicht das gesuchte Nitroanilidobenzophenon war, sondern 2-Nitrophenylacridin (III). Als erstes Einwirkungsproduct ist Nitroanilidobenzophenon (II) entstanden, das unter dem Einfluss der bei der Reaction auftretenden Salzsäure ein Molekül Wasser verliert und zu dem Acridinderivat condensirt wird. Bindet man nämlich die Salzsäure durch Zusatz von Pottasche, so entsteht nur Nitroanilidobenzophenon.



Das Nitroanilidobenzophenon kann weiter durch Behandeln mit Schwefelsäure sehr leicht in Nitrophenylacridin übergeführt werden.

Diese Synthese ist allgemeiner Anwendung fähig. An Stelle von Anilin können andere primäre, aromatische Monoamine oder Diamine verwendet werden, und auch das Chlornitrobenzophenon ist durch dessen Derivate ersetzbar. Durch geeignete Wahl der Componenten hat man es also in der Hand, substituirte Phenylacridine von bestimmter Constitution mittels ausserordentlich glatt verlaufender Reactionen aufzubauen.

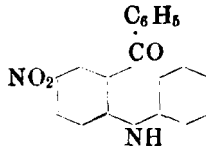
### Experimenteller Theil.

Das als Ausgangsmaterial dienende Chlornitrobenzophenon wurde bereits von F. Ullmann und Ed. Mallet<sup>1)</sup> aus Nitrochlorbenzoylchlorid nach der Friedel-Crafts'schen Reaction dargestellt. Wir vermieden die Abscheidung des Säurechlorides und verfahren folgendermassen:

In 60 ccm thiophenfreiem Benzol werden 14 g Nitrochlorbenzoesäure und 18 g Phosphorpentachlorid gelöst und kurze Zeit unter Rückfluss erhitzt, bis die Salzsäureentwicklung beendigt ist. Nach dem Abkühlen werden 14 g wasserfreies Aluminiumchlorid hinzugefügt und nach einstündigem Stehen noch ungefähr 30 Minuten zur Beendigung der Condensation auf dem Wasserbade erwärmt. Die schwach braun gefärbte Reaktionsmasse wird dann in bekannter Weise mit Eis zersetzt und aufgearbeitet. Ausbeute 21.5 g 5-Nitro-2-chlorbenzophenon = 92 pCt. der Theorie.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 1695 [1898].

2-Anilido-5-nitro-benzophenon,



Für die Herstellung des Anilidonitrobenzophenons werden 1 g Chlornitrobenzophenon mit 1 ccm frisch destillirtem Anilin und 1 g Pottasche erhitzt. Die schwach gelbe Flüssigkeit färbt sich gegen 100° etwas dunkler, es entwickelt sich Kohlensäure, und man erhitzt während 3 Stunden zum Sieden (180°). Die noch warme Schmelze wird hierauf mit dem dreifachen Volumen Alkohol verdünnt, wobei sich das Condensationsproduct in citronengelben, glänzenden Blättchen ausscheidet, die filtrirt, zuerst mit Alkohol und dann mit Wasser<sup>1)</sup> ausgewaschen werden. Das Rohproduct (0.65 g) schmilzt<sup>2)</sup> bei 155°, und der Schmelzpunkt ändert sich auch bei der Krystallisation aus Alkohol nicht.

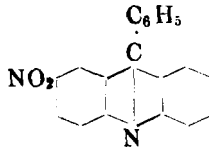
0.1042 g Sbst.: 0.2746 g CO<sub>2</sub>, 0.0404 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 71.69, H 4.40.

Gef. » 71.87, » 4.31.

Das Nitroanilidobenzophenon ist unlöslich in Wasser; Ligroïn löst auch in der Siedehitze sehr wenig; Alkohol und Aether nehmen es schwierig bei gewöhnlicher Temperatur, leicht in der Wärme auf. Kaltes Benzol löst reichliche Mengen. Die Lösungen sind alle gelb gefärbt.

2-Nitro-9-phenyl-acridin,



Erhitzt man 1 g Nitrochlorbenzophenon mit 3 ccm Anilin, so färbt sich die Masse erst orange, dann braun, bei 150° beginnt eine lebhaftere Entwicklung von Wasserdampf, und nach einstündigem Erhitzen zum Sieden erhält man eine halb feste Masse. Man kocht sie mit Alkohol auf, wobei 0.45 g (40 pCt. der Theorie) reines, gelbes, bei 209° schmelzendes Nitrophenylacridin zurückbleiben.

<sup>1)</sup> Aus der gelben, wässrigen Lösung fällt auf Zusatz von Säuren eine gelbe Substanz in geringer Menge aus, die gegen 233° schmilzt und nicht näher untersucht wurde.

<sup>2)</sup> M. Schöpff (diese Berichte 24, 3775 [1891]) giebt an, dass beim Erhitzen von *o*-Brom-*m*-nitrobenzophenon mit Anilin ein bei 135° schmelzendes, in citronengelben Nadeln krystallisirendes Nitroanilidobenzophenon entsteht, ohne jedoch Analysen beizubringen.

Um die bei der Reaction entstehende Salzsäure zu binden, welche verharzend wirkt, setzt man zweckmässig 0.3 g wasserfreies Natriumacetat der Schmelze hinzu und erhitzt 2—3 Stunden zum Sieden. Die Masse wird dann mit Alkohol angerieben, filtrirt, zuerst mit verdünntem Alkohol und schliesslich mit Wasser gewaschen. Die Ausbeute beträgt dann 0.9 g Nitrophenylacridin, was 80 pCt. der theoretisch möglichen Menge entspricht.

Genau das gleiche Nitro-phenyl-acridin entsteht, wenn man 0.1 g Nitroanilidobenzophenon in 1 ccm Eisessig löst und zur gelben, siedenden Flüssigkeit 2—3 Tropfen concentrirter Schwefelsäure hinzugiebt. Die Lösung färbt sich dunkler und fluorescirt schwach grün. Man erhitzt, bis eine Probe sich klar in verdünnter Salzsäure löst, was bereits nach kurzer Zeit der Fall ist. Durch Zusatz von viel Wasser wird hierauf das Nitrophenylacridin in gelben Kryställchen abgeschieden (0.08 g), die nach der Krystallisation aus Alkohol scharf bei 209° schmelzen. Sie sind mit der aus Nitrochlorbenzophenon dargestellten Substanz völlig identisch.

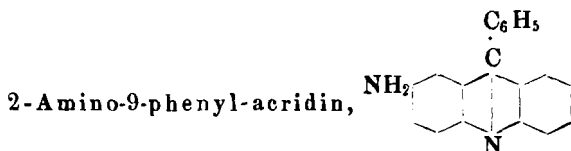
Für die Herstellung grösserer Mengen Nitrophenylacridin ist es daher wegen der besseren Ausbeuten zweckmässiger, das Chlornitrobenzophenon mit Anilin bei Gegenwart von Natriumacetat zu behandeln und die beiden Condensationen in einer Operation vorzunehmen.

0.1207 g Sbst.: 0.3363 g CO<sub>2</sub>, 0.0462 g H<sub>2</sub>O. — 0.1444 g Sbst.: 12.4 ccm N (20°, 727 mm).

C<sub>19</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 76.00, H 4.00, N 9.33.

Gef. » 76.21, » 4.25, » 9.44.

Das Nitrophenylacridin bildet intensiv gelbe Nadelchen, die unlöslich in Wasser sind und sehr schwer von Ligroin und Aether gelöst werden. Kalter Alkohol nimmt wenig, siedender grössere Mengen auf. In Benzol, Chloroform und Eisessig ist die Substanz schon bei gewöhnlicher Temperatur löslich. Alle Lösungen sind gelblich gefärbt und fluoresciren schwach grün. In concentrirter Salzsäure ist das Nitrophenylacridin sehr leicht löslich, die gelbe Lösung bleibt beim Verdünnen mit wenig Wasser klar. Concentrirte Schwefelsäure wird gelb gefärbt, die Flüssigkeit besitzt ausserordentlich schwach grüne Fluorescenz.



Diese Verbindung wurde bereits von W. Hess und A. Bernthsen<sup>1)</sup> durch Verschmelzen von *p*-Aminodiphenylamin mit Benzoesäure

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 693 [1885].

und Chlorzink in geringen Mengen erhalten. Sowohl die Base, als auch die Salze werden als braune Harze beschrieben. Das aus dem Nitrophenylacridin durch Reduction gewonnene Aminoderivat krystallisirt vorzüglich, ebenso seine Salze und Derivate.

2.3 g Stannochlorid werden in 5 ccm siedendem Alkohol gelöst und 1 g fein pulverisirtes Nitrophenylacridin hinzugefügt. Die Lösung färbt sich zuerst weinroth und wird dann etwas dunkler; nach Zugabe der Hälfte des Nitroderivates werden 2 ccm reine concentrirte Salzsäure und am Schluss nochmals 3 ccm hinzugefügt. Man verdunstet den Alkohol auf dem Wasserbade, wobei das Reductionsproduct als gelber Krystallbrei hinterbleibt, der filtrirt und mit Salzsäure gewaschen wird. Um das Chlorhydrat frei von Zinnsalzen zu bekommen, haben wir es mit ungefähr 100—150 ccm Wasser aufgeköcht, wobei das Zinnhydrat ungelöst bleibt. Aus der filtrirten, rothen Lösung scheiden sich beim Erkalten schöne, grosse, bronceglänzende Nadelchen des salzsauren Aminophenylacridins aus (1.3 g). Aus der Mutterlauge wurden durch Alkali 0.25 g Base abgeschieden.

Das Chlorhydrat löst sich in siedendem Wasser mit weinrother Farbe, die etwas gelbstichig erscheint und auf Zusatz von rauchender Salzsäure gelb wird. Alkohol und Eisessig werden orange-roth gefärbt; die alkoholische Lösung fluorescirt stark grün.

0.3321 g Sbst.: 0.1538 g AgCl.

$C_{19}H_{14}N_2 \cdot HCl$ . Ber. Cl 11.44. Gef. Cl 11.29.

Um aus dem Salz die Base zu gewinnen, erhitzen wir 1 g mit wenig Alkohol zum Sieden und fügten einige Tropfen Ammoniak hinzu, wobei alles mit gelber Farbe in Lösung ging. Man verdünnt mit etwas Wasser und lässt erkalten. Das Aminophenylacridin scheidet sich in feinen, hellgelben Nadeln (0.93 g) aus. Sie schmelzen bei  $200^{\circ}$ , und der Schmelzpunkt bleibt auch nach dem Umlösen aus Benzol-Ligroïn constant.

0.1359 g Sbst.: 0.4197 g  $CO_2$ , 0.0630 g  $H_2O$ . — 0.1354 g Sbst.: 13.1 ccm N ( $25^{\circ}$ , 736 mm).

$C_{19}H_{14}N_2$ . Ber. C 84.40, H 5.15, N 10.38.

Gef. » 84.23, » 4.20, » 10.50.

Das Aminophenylacridin ist in kaltem Wasser unlöslich und wird in der Siedebitze nur in Spuren gelöst. Auf Zusatz von wenig Salzsäure tritt sofortige Lösung ein, und zwar wird die Flüssigkeit roth und färbt sich mit mehr Salzsäure gelb. In der Kälte löst Alkohol ziemlich schwer mit orangegelber Farbe und intensiv grüner, leuchtender Fluorescenz, beim Erwärmen tritt leicht Lösung ein. Aether und Chloroform lösen gut mit citronengelber Farbe und hellgrüner Fluorescenz. Siedendes Ligroïn nimmt die Base schwer auf, die Lösung ist gelb und fluorescirt blaugrün. Die Lösung in Eisessig ist

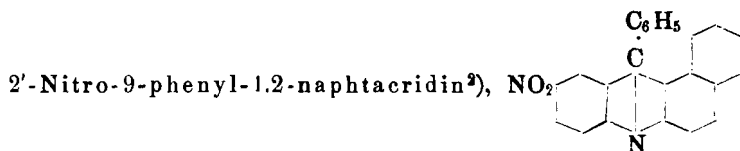
roth und bleibt beim Verdünnen mit Wasser klar. Englische Schwefelsäure wird gelb gefärbt und fluorescirt grün, beim Verdünnen mit Wasser verschwindet die Fluorescenz.

Das 2-Acetamino-9-phenyl-acridin entsteht leicht beim Behandeln des Aminoderivates mit Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat. Die Base geht mit rother Farbe in Lösung, die beim Kochen gelb wird, und nach kurzer Zeit scheidet sich das Acetylproduct in gelben Krystallen aus. Sie schmelzen nach dem Umlösen aus Benzol bei 256°. Sie sind bei gewöhnlicher Temperatur schwer in Alkohol und Benzol, leicht in der Siedehitze mit schwach gelber Farbe und schöner blauer Fluorescenz löslich. Aether nimmt schwer und Ligroin nicht auf. Die citronengelb gefärbte Lösung in Eisessig fluorescirt schön grün.

A. Bernthsen und W. Hess<sup>1)</sup> geben an, dass das Acetylderivat nicht krystallisirt.

0.1446 g Sbst.: 11.9 ccm N (24°, 734 mm).

$C_{21}H_{16}ON_2$ . Ber. N 8.94. Gef. N 8.97.



Beim Verschmelzen von Chlornitrobenzophenon und  $\beta$ -Naphthylamin erhält man nur geringe Ausbeuten an Acridinderivat. Beim Erhitzen in amyalkoholischer Lösung wurde ziemlich viel Dinaphthylamin gebildet. Recht gut eignet sich Nitrobenzol als Lösungsmittel.

3 g Chlornitrobenzophenon, 6 g  $\beta$ -Naphthylamin und 6 g Nitrobenzol werden auf 205° erhitzt. Die Masse färbt sich braun, es entwickelt sich Wasserdampf, und nach 2 $\frac{1}{2}$  Stunden ist die Umsetzung beendet. Beim Erkalten erstarrt die Schmelze krystallinisch; man verdünnt mit etwas Alkohol und filtrirt die ausgeschiedenen hellgelben Nadeln ab. Ausbeute 3.8 g = 95 pCt. der Theorie. Nach der Krystallisation aus Eisessig hinterblieben 3.3 g reines, bei 274° schmelzendes Nitrophenylnaphtacridin, in strohgelben, verfilzten Nadeln.

0.1512 g Sbst.: 0.4361 g CO<sub>2</sub>, 0.0560 g H<sub>2</sub>O. — 0.1391 g Sbst.: 10 ccm N (23°, 732 mm).

$C_{23}H_{14}O_2N_2$ . Ber. C 78.86, H 4.00, N 8.00.

Gef. » 78.66, » 4.11, » 7.82.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 694 [1885].

<sup>2)</sup> Nomenclatur: Diese Berichte 33, 907 [1900].

Die Substanz ist unlöslich in Wasser, wird von Aether und Ligroin sehr schwer, von Alkohol schwer und von Eisessig gut in der Siedehitze gelöst.

Das 2'-Amino-9-phenyl-1.2-naphtacridin wurde aus seinem Nitroderivate nach der beim Aminophenylacridin ausführlich beschriebenen Methode gewonnen. In Folge der geringeren Löslichkeit des Naphthalinderivates sind die Ausbeuten besser und betragen 96 pCt. der Theorie.

Die Base krystallisirte aus Alkohol in dunkelgelben, bei 282° schmelzenden Prismen. Sie sind schwer löslich in Aether und Ligroin, gut löslich in Chloroform und Alkohol in der Kochhitze. Die Lösungen sind gelb und fluoresciren grün bis blaugrün. Die orange gefärbte, essigsäure Lösung bleibt beim Verdünnen mit Wasser klar.

0.1190 g Sbst.: 9.6 ccm N (22°, 732 mm).

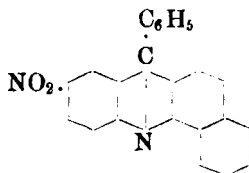
$C_{23}H_{16}N_2$ . Ber. N 8.75. Gef. N 8.81.

Das Chlorhydrat bildet bordeauxrothe, glänzende Nadeln, die beim Kochen mit Wasser gelb werden, sich aber gut in verdünnter Essigsäure, sowie in Alkohol mit orange gelber Farbe lösen.

0.3280 g Sbst.: 0.1298 g AgCl.

$C_{23}H_{16}N_2 \cdot HCl$ . Ber. Cl 9.8. Gef. Cl 9.7.

2'-Nitro-9-phenyl-2.1-naphtacridin,



Wie zu erwarten, verläuft die Acridinbildung aus  $\alpha$ -Naphtylamin und Chlornitrobenzophenon weniger glatt, als unter Verwendung von  $\beta$ -Naphtylamin. Die besten Ausbeuten (50 pCt. der Theorie) wurden nach folgender Methode erzielt:

2 g Chlornitrobenzophenon, 4 g  $\alpha$ -Naphtylamin, 20 ccm Alkohol wurden im Einschussrohr während 5 Stunden auf 150—170° erhitzt. Nach dem Erkalten hatten sich braune Krystalle ausgeschieden, die gegen 255° schmolzen und durch Auskochen mit Alkohol gelb wurden. Durch Krystallisation aus Eisessig erhält man gelbe Nadeln, die bei 264° schmelzen. Sie sind unlöslich in Wasser und Ligroin, sehr schwer in siedendem Alkohol, schwer in kaltem, gut in kochendem Eisessig; Benzol löst leicht und Chloroform spielend. Die Lösungen sind schwach gelb gefärbt und zeigen geringe grüne Fluorescenz.

0.1514 g Sbst.: 0.4386 g CO<sub>2</sub>, 0.0561 g H<sub>2</sub>O. — 0.1411 g Sbst.: 10.1 ccm N (23°, 735 mm).

$C_{23}H_{14}N_2O_2$ . Ber. C 78.86, H 4.00, N 8.0.

Gef. » 78.99, » 4.12, » 7.7.

Behufs Herstellung des 2'-Amino-9-phenyl-2.1-naphtaacridins wird das vorstehende Nitroderivat mit Stannochlorid und Salzsäure in alkoholischer Lösung reducirt und das ausgeschiedene, stark zinnhaltige, gelbe Chlorhydrat getrocknet. Man kocht es mit der 20-fachen Menge Alkohol auf, unter Zusatz einiger Tropfen Ammoniak. Aus der orangegelben, filtrirten Lösung scheidet sich bei genügender Concentration die Base in braunen, glänzenden, centrisch gruppirten, dicken Nadeln aus, die beim Zerdrücken gelb werden. Sie schmelzen bei 224°, werden in der Kälte schwierig, gut in der Siedehitze vom Alkohol mit citronengelber Farbe und stark grüner Fluorescenz gelöst. Benzol und Chloroform lösen leicht mit gelber Farbe und blaugrüner Fluorescenz. Verdünnte Essigsäure löst mit trüber, orangegelber Farbe. Die gelbe, stark grün fluorescirende Lösung in concentrirter Schwefelsäure bleibt beim Verdünnen mit Wasser gelb.

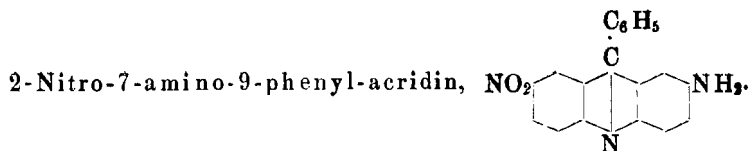
0.1351 g Sbst.: 0.4260 g CO<sub>2</sub>, 0.0642 g H<sub>2</sub>O. — 0.1193 g Sbst.: 9.6 ccm N (22°, 733 mm).

C<sub>23</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 86.25, H 5.00, N 8.75.  
Gef. » 85.99, » 5.27, » 8.80.

Das Chlorhydrat bildet rothe Nadeln, die beim Aufkochen mit Wasser theilweise dissociiren und in Alkohol mit orangerother Farbe und grüner Fluorescenz löslich sind.

0.3072 g Sbst.: 0.1176 g AgCl.

C<sub>23</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>Cl. Ber. Cl 9.83. Gef. Cl 9.59.



Erwärmt man ein Gemisch von 2 g Chlornitrobenzophenon mit *p*-Phenylendiamin im Kohlensäurestrom, so erhält man bei 150° eine braune Schmelze; es entwickelt sich Wasserdampf, und durch <sup>3</sup>/<sub>4</sub>-stündiges Erhitzen auf 200° wird die Condensation zu Ende geführt. Die dunkle, glasartig erstarrte Masse wird in 5 ccm Eisessig gelöst, mit ungefähr 100 ccm siedendem Wasser verdünnt und einige Tropfen Salzsäure hinzugefügt. Aus der filtrirten, heißen Flüssigkeit schieden sich beim Erkalten 1.5 g salzsaures Nitroaminophenylacridin in Form von gelbgrünen, bronceglänzenden Nadeln ab. Aus der sauren Mutterlauge konnten mit Alkali noch 0.7 g höchst unreine Base gewonnen werden. (Ausbeute 90 pCt. der Theorie.)



Durch Behandeln des Chlorhydrates mit Alkali gewinnt man die Base in gelben Flocken, die beim Erhitzen rothbraun und krystallinisch werden. Durch Krystallisation aus Benzol erhält man granatrothe Nadelchen, welche unscharf gegen  $181^{\circ}$  schmelzen. Sie sind leicht löslich in Chloroform, siedendem Benzol und Alkohol, schwer in Aether und sehr wenig in Ligroin. Die Lösungen sind gelb bis gelbbraun gefärbt. Eisessig nimmt mit trüber, orangegelber Farbe auf.

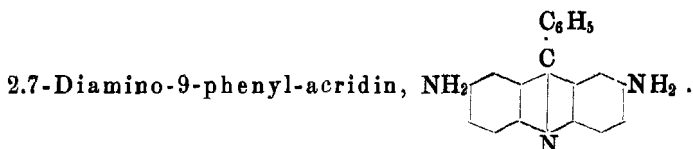
0.1212 g Sbst.: 0.3216 g  $\text{CO}_2$ , 0.0465 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.0886 g Sbst.: 11.2 ccm N ( $20^{\circ}$ , 735 mm).

$\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_3$ . Ber. C 72.38, H 4.12, N 13.8.  
Gef. » 72.36, » 4.26, » 14.0.

Das Chlorhydrat bildet in reinem Zustand gelbbraune Nadelchen, die in Alkohol und Eisessig mit trüber, gelber Farbe löslich sind. Beim Erhitzen mit Wasser löst es sich zum Theil, auf Zusatz geringer Mengen von Salzsäure erhält man eine klare, gelbe Lösung.

0.2988 g Sbst.: 0.1193 g AgCl.

$\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_3 \cdot \text{HCl}$ . Ber. Cl 9.86. Gef. Cl 9.71.



3 g Nitroaminophenylacridin wurden durch Eintragen in eine alkoholische Lösung von 9 g Stannochlorid und 10 ccm rauchender Salzsäure reducirt und das beim Einengen der rothbraunen Lösung ausgeschiedene Salz durch Behandeln mit Alkali in die Base verwandelt. Diese wurde in siedendem Benzol gelöst und durch Hinzugabe von 2 g Pikrinsäure als Pikrat gefällt. Durch Krystallisation aus Anilin erhält man das Pikrat in schönen, purpurrothen Nadeln, die mit Alkohol, worin sie sehr schwer löslich sind, gewaschen werden.

0.1183 g Sbst.: 17.6 ccm N ( $20^{\circ}$ , 722 mm).

$\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_3 + \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$ . Ber. N 16.32. Gef. N 16.30.

Durch Zersetzen des Pikrates mit Ammoniak und Krystallisation der Base aus Benzol bekommt man schöne, citronengelbe Blättchen.

0.1118 g Sbst.: 0.3287 g  $\text{CO}_2$ , 0.0532 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1286 g Sbst.: 17.3 ccm N ( $21^{\circ}$ , 723 mm).

$\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_3$ . Ber. C 80.00, H 5.26, N 14.73.  
Gef. » 80.23, » 5.29, » 14.63.

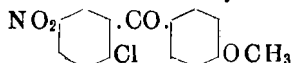
Das Diaminophenylacridin ist in Alkohol leicht mit gelber Farbe und schöner, grüner Fluorescenz löslich; auf Zusatz von einigen

Tropfen Salzsäure schlägt die Farbe in ein bläulich-roth um, und die Fluorescenz wird ganz schwach. Essigsäure wird orange gefärbt; die Lösung bleibt beim Verdünnen mit Wasser klar. Beim Neutralisiren mit Ammoniak scheidet sich die gelbe Base aus, die von Aether oder Benzol gut mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz gelöst wird. In Ligroin ist die Substanz sehr wenig löslich. Die gelb gefärbte und grün fluorescirende schwefelsaure Lösung wird beim Verdünnen mit Wasser orange.

#### Oxy-phenyl-acridine.

Geht man an Stelle des Chlornitrobenzophenons vom Chlor-nitromethoxy-benzophenon aus und condensirt dieses Keton mit Anilin, so entsteht ein Nitromethoxybenzophenonanilid, das durch Abspaltung von Wasser Methoxynitrophenylacridin liefert, aus dem schliesslich durch Verseifung das Oxynitrophenylacridin entsteht.

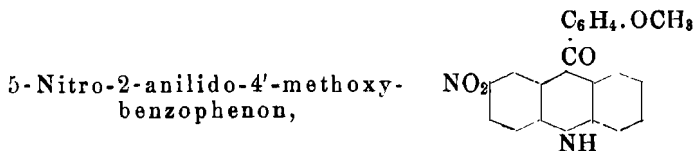
#### 2-Chlor-5-nitro-4-methoxy-benzophenon,



5 g Chlornitrobenzoesäure und 5 g Phosphorpentachlorid werden in 50 ccm über Aluminiumchlorid destillirtem Schwefelkohlenstoff gelöst und nach beendigter Salzsäureentwicklung 7 ccm Anisol und 6 g Aluminiumchlorid in der Kälte hinzugefügt. Man lässt über Nacht stehen und erhitzt dann noch kurze Zeit bis zur Beendigung der Salzsäureentwicklung. Der Schwefelkohlenstoff wird hierauf von der ausgeschiedenen, braunen, halbflüssigen Aluminiumdoppelverbindung abgegossen, letztere mit Schwefelkohlenstoff gewaschen und mit Eis und Salzsäure zersetzt. Nach dem Abtreiben der flüchtigen Bestandtheile mit Dampf und Behandeln des harzigen Rückstandes mit etwas Alkali wird das Chlornitromethoxybenzophenon beim Befeuchten mit Aether krystallinisch. Durch Lösen in Benzol und Ausspritzen mit Ligroin erhält man 4.5 g (60 pCt. der Theorie) an Keton. Es schmilzt bei 105°, krystallisirt in farblosen Nadeln, die leicht in der Siedehitze von Chloroform, Benzol und Eisessig, schwer von Alkohol und Aether und sehr wenig von Ligroin gelöst werden.

0.1138 g Sbst.: 4.8 ccm N (16°, 715 mm).

$C_{19}H_{10}O_4NCl$ . Ber. N 4.80. Gef. N 4.62.



0.5 g Chlornitromethoxybenzophenon, 1 ccm frisch destillirtes Anilin und 0.5 g fein gepulvertes Kaliumcarbonat werden erwärmt; bei 95° beginnt lebhaftere Kohlensäureentwicklung und die Lösung färbt sich braun; zur Beendi-

gung der Reaction wird während 3 Stunden die Schmelze auf 180° erhitzt. Durch Hinzugabe von etwas Alkohol scheiden sich gelbe Blättchen aus, die nach dem Filtriren zuerst mit etwas Alkohol und dann mit Wasser gewaschen werden. (Ausbeute 0.5 g = 84 pCt. der Theorie.)

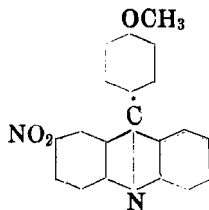
Durch Krystallisation aus Alkohol erhält man gelbe Nadeln oder Blättchen, die bei 144—145° schmelzen. Sie sind leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer in siedendem Alkohol und Ligroin. Die Lösungen sind gelb bis gelbgrün gefärbt. Verdünnt man die hellrothbraune Lösung in englischer Schwefelsäure mit Wasser, so bleibt die Flüssigkeit klar und orange gelb (Acridinbildung).

0.1129 g Sbst.: 0.2846 g CO<sub>2</sub>, 0.0482 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 68.96, H 4.60.

Gef. » 68.75, » 4.74.

2-Nitro-4''-methoxy-9-phenyl-acridin,



Erwärmt man das vorstehende Nitroanilidomethoxybenzophenon mit concentrirter Schwefelsäure während einiger Zeit auf dem Wasserbade, so scheidet sich beim Verdünnen mit Wasser eine gelbe krystallinische Substanz aus, die über 360° schmilzt und in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich ist. Sie wird von Anilin und Pyridin gelöst, enthält Schwefel und ist wohl eine Methoxy-nitro-phenyl-acridinsulfonsäure.

Völlig glatt verläuft aber die Acridinbildung aus dem Benzophenonanilid durch Erhitzen mit Eisessig-Schwefelsäure.

Zur gelben, unter Rückfluss siedenden Lösung von 1 g Methoxynitrobenzophenonanilid in 5 ccm Eisessig fügt man 0.5 ccm concentrirte Schwefelsäure, wodurch die Flüssigkeit orange wird. Man erhitzt nun solange, bis eine kleine Probe sich klar in verdünnter Schwefelsäure löst, was nach ungefähr 15 Minuten der Fall ist. Die Reactionsflüssigkeit wird mit der dreifachen Menge Wasser verdünnt, aufgekocht und die filtrirte Lösung mit Alkali neutralisirt. Die sich zuerst ausscheidende ölige Masse wird alsbald fest und krystallinisch. Das Rohproduct 0.84 g (86 pCt. der Theorie) schmilzt bei 175°, und nach der Krystallisation aus Alkohol steigt der Schmelzpunkt auf 178°.

0.1165 g Sbst.: 0.3115 g CO<sub>2</sub>, 0.0459 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 72.73, H 4.24.

Gef. » 72.91, » 4.38.

Das Methoxynitrophenylacridin löst sich in Alkohol und Aether in der Siedehitze mit gelber Farbe. Chloroform und Benzol lösen bereits bei gewöhnlicher Temperatur und kochendes Ligroin nur Spuren.

Das 2-Nitro-4"-oxy-9-phenylacridin kann aus vorstehender Verbindung durch Erhitzen mit Aluminiumchlorid, bei Gegenwart von Benzol als Verdünnungsmittel, erhalten werden. Die nach dem Zersetzen des braunen, harzigen Reactionsproductes mit Wasser erhaltene Verbindung wird nach dem Abblasen des Benzols in verdünnter Natronlauge gelöst und die braune, filtrirte Flüssigkeit mit Essigsäure neutralisirt. Der ausgeschiedene braune Niederschlag wird wiederholt aus verdünntem Alkohol krystallisirt, wobei er schliesslich hellroth wird.

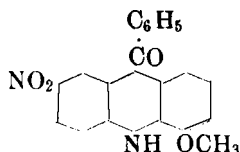
0.1046 g Sbst.: 0.2783 g CO<sub>2</sub>, 0.0337 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 72.15, H 3.80.

Gef. » 72.56, » 3.51.

Das Oxynitrophenylacridin ist unlöslich in Wasser und Ligroin; es löst sich schwer in Benzol und Aether, aber gut in Alkohol. Die Lösungen sind gelbbraun mit schwach grüner Fluorescenz. Verdünnte Natronlauge nimmt die Substanz gut mit gelbbrauner Farbe auf.

2-*o*-Methoxyanilido-5-nitrobenzophenon,



2 g Chlornitrobenzophenon wurden mit 4 ccm frisch destillirtem *o*-Anisidin und 2 g Kaliumcarbonat während  $\frac{3}{4}$  Stunden auf 215° erhitzt und die braune Schmelze in Alkohol gelöst. Nach einiger Zeit scheidet sich das Anilid in gelben Krystallen aus, die durch Behandeln mit Wasser von den Salzen befreit werden. Die Ausbeute betrug 1.65 g = 66 pCt. der Theorie.

Das Methoxyanilidonitrobenzophenon existirt in zwei Modificationen: die eine bildet hellgelbe, in Alkohol schwer lösliche Nadeln, die andere grüngelbe, in Alkohol leichter lösliche Krystallblättchen. Beide lassen sich in einander überführen und schmelzen bei 139°.

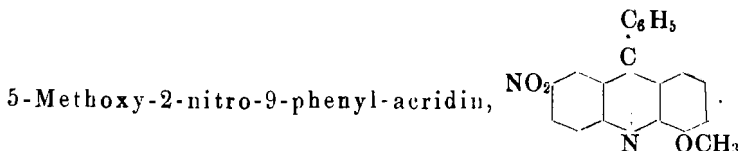
0.1430 g Sbst.: 0.3623 g CO<sub>2</sub>, 0.0583 g H<sub>2</sub>O. — 0.1130 g Sbst.: 8 ccm N (14°, 747 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 68.96, H 4.59, N 8.05.

Gef. » 69.09, » 4.53, » 8.20.

Das Anilid löst sich in der Siedehitze gut in Alkohol und Aether, schwer in Ligroin mit gelber Farbe auf. Chloroform und Benzol

lösen bereits beträchtliche Mengen bei gewöhnlicher Temperatur. Concentrirte Schwefelsäure wird erst braun gefärbt, nach einiger Zeit schlägt die Farbe in violett um.



Erhitzt man Chlornitrobenzophenon mit *o*-Anisidin während längerer Zeit, ohne Zusatz von Pottasche, zum Sieden, so entsteht mit einer Ausbeute von nur 20 pCt. vorstehendes Acridinderivat.

Löst man aber 1 g Methoxyanilidonitrobenzophenon in der 10-fachen Menge concentrirter Schwefelsäure und erhitzt während ungefähr 30 Minuten auf 90–100°, so erhält man schliesslich eine rothe Lösung, aus der sich auf Zusatz von wenig Wasser das Methoxynitrophenylacridinsulfat in rothen Nadeln ausscheidet, das durch mehr Wasser unter Abscheidung der orangegelben Base (0.9 g = 95 pCt. der Theorie) zersetzt wird.

Die reine Base bildet nach der Krystallisation aus Alkohol, worin sie auch in der Siedehitze schwer mit gelber Farbe löslich ist, orangegelbe, bei 285° schmelzende Nadeln. Sie sind nur sehr wenig in Aether, gut in Benzol mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz löslich. Die orangegelbe, essigsäure Lösung scheidet auf Zusatz von Wasser die Base ab. Concentrirte Schwefelsäure löst mit orangerother Farbe.

0.1617 g Sbst.: 0.4329 g CO<sub>2</sub>, 0.0649 g H<sub>2</sub>O. — 0.1315 g Sbst.: 9.6 ccn N (12°, 740 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 72.72, H 4.24, N 8.48.

Gef. » 73.01, » 4.46, » 8.42.

### Berichtigungen.

Jahrgg. 38, Heft 1, S. 289, 71 mm v. o. lies: »fluoren« statt »flouren«.

» 38, » 1, » 295, 64 » » » » »C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>N« » »C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>N«.

» 38, » 17, » 4082, 109 » » » » »(524) 508« » »(523) 509«.

» 38, » 17, » 4082, 120 » » » » »(523) 509« » »(539) 527«.

» 38, » 17, » 4082, 131 » » » » »(539) 527« » »(601) 581«.

» 38, » 17, » 4161, 75 » » » » »M. Herzberg« statt

»W. Hertzberg«.