

Die Analyse der wasserfreien Substanz gab folgende Zahlen:

0.1760 g Sbst.: 0.4308 g CO₂, 0.1167 g H₂O. — 0.1599 g Sbst.: 11 ccm N (17°, 768 mm).

C₁₀H₁₃O₂N. Ber. C 67.04, H 7.26, N 7.82.

Gef. » 66.75, » 7.37, » 8.08.

Die trockne Aminosäure färbt sich beim raschen Erhitzen im Capillarrohr gegen 247° gelb und schmilzt nicht ganz constant gegen 252° (corr.) unter Zersetzung. Sie hat einen unangenehmen, in's Bittere gehenden Geschmack. In heissem Wasser ist sie leicht löslich. Im Gegensatz zu den meisten anderen α -Aminosäuren wird sie auch von kochendem, absolutem Alkohol in nicht unerheblicher Menge aufgenommen und scheidet sich aus der eingeengten Lösung krystallinisch ab. Das Hydrochlorat ist in kalter, starker Salzsäure ziemlich schwer löslich und krystallisirt aus warmer Salzsäure in glänzenden Blättchen. Die wässrige Lösung der Base nimmt beim Kochen reichliche Mengen von Kupferoxyd mit blauer Farbe auf. Das Kupfersalz ist in kaltem Wasser schwer löslich und krystallisirt in mikroskopisch kleinen, hellblauen Nadeln oder ganz schmalen, langen Prismen.

60. Fritz Ullmann und J. Broido:

Ueber Chlor-dinitro-benzophenon und dessen Umwandlung in Dinitro-phenyl-acridinderivate.

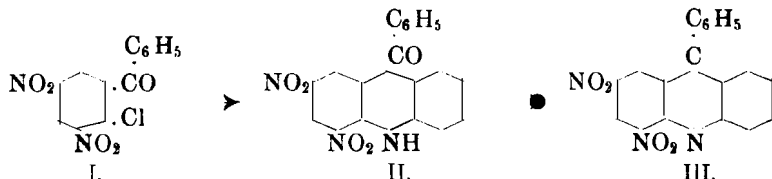
[Aus dem Techn.-chem. Institut der Königl.-Techn. Hochschule zu Berlin.]
(Eingeg. am 15. Januar 1906; vorgetr. in der Sitzung vom 15. Jan. von Hrn. F. Ullmann.)

F. Ullmann und H. W. Ernst¹⁾ haben gezeigt, dass durch Behandeln von Chlornitrobenzophenon mit aromatischen Aminen Nitroarylamino-benzophenonderivate erhalten werden können. Diese *o*-Anilidobenzophenone spalten unter gewissen Bedingungen leicht Wasser ab und gehen in Phenylacridine über. Wir haben nun die allgemeine Anwendbarkeit dieser Reaction mit Hilfe des 2-Chlor-3.5-dinitrobenzophenons geprüft und bestätigt gefunden.

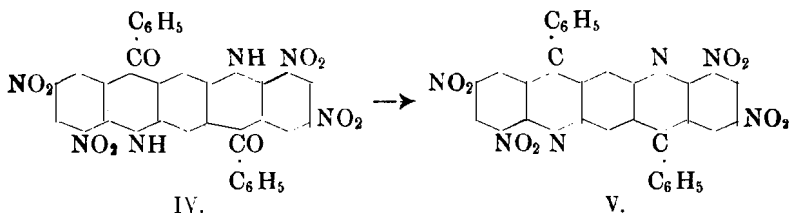
Das Keton selbst bildet sich in vorzüglicher Ausbeute aus der, im D. R.-P. No. 106510 von Kalle & Co. beschriebenen 2-Chlor-3.5-dinitrobenzoësäure nach der Friedel-Crafts'schen Synthese. Da es ein ausserordentlich labiles Chloratom enthält, so verlaufen die Umsetzungen mit aromatischen Aminen rasch, bei niederer Temperatur

¹⁾ Vergl. diese Berichte 39, 298 [1906].

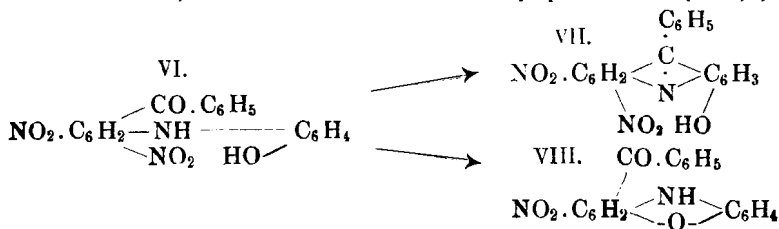
und immer mit Ausbeuten, die 90—95 pCt. der Theorie betragen. Unter Verwendung von Anilin als aromatische Base bildet sich leicht das 3,5-Dinitro-2-anilido-benzophenon (Formel II), das durch kurzes Erwärmen mit Schwefelsäure quantitativ in 2,4-Dinitro-9-phenylacridin (Formel III) übergeführt werden kann.



Aber nicht nur Monamine, sondern auch Diamine lassen sich zum Aufbau der Phenylacridine verwenden. So liefert *p*-Phenylendiamin unter gewissen Bedingungen das gelbe 7-Amino-2,4-dinitrophenylacridin. Verändert man aber die Reaktionsverhältnisse, so kann man 2 Mol. Chlordinitrobenzophenon mit 1 Mol. *p*-Phenylendiamin zu dem schön rothen 3',5',3'',5''-Tetranitro-1',1''-dibenzoyl-diphenyl-1,4-phenylendiamin (Formel IV) condensiren, aus dem durch Behandeln mit Schwefelsäure das Tetranitrodiphenylehinacridin¹⁾ gewonnen werden kann, dem voraussichtlich die symmetrische Formel V zukommt.



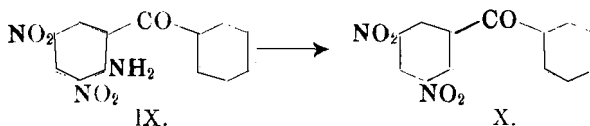
Sehr reaktionsfähig ist auch das aus Chlordinitrobenzophenon und *o*-Aminophenol entstehende 3,5-Dinitro-2-anilido-*o*-oxy-benzophenon (VI). Behandelt man es mit Schwefelsäure, so liefert es in normaler Weise 2,4-Dinitro-5-oxy-9-phenylacridin (VII). Lässt man aber Natronlauge darauf einwirken, so bildet sich 3-Nitro-1-benzoyl-phenazoxin (VIII)²⁾.



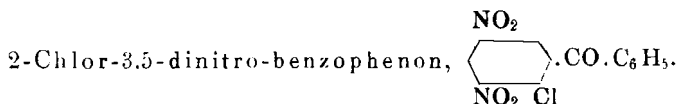
¹⁾ Nach dem Vorschlag von St. v. Niementowski, diese Berichte 29, 78 [1896].

²⁾ Vergl. Turpin, Journ. chem. Soc. 59, 722.

Des weiteren kann man das Chlordinitrobenzophenon sehr leicht mit Alkali in das entsprechende Oxy-, mit Ammoniak in 2-Amino-3,5-Dinitrobenzophenon (IX) überführen. Letzteres lässt sich ausserordentlich glatt durch Behandeln mit Natriumnitrit in schwefelsaurer Lösung und darauf folgendes Erwärmen der Diazoniumlösung in 2,4-Dinitrofluorenon¹⁾ verwandeln (X).



E x p e r i m e n t e l l e r T h e i l.



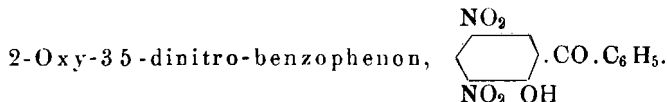
Die Herstellung vorstehenden Ketons aus 2-Chlor-3,5-dinitrobenzoesäure²⁾ giebt fast quantitative Ausbeuten.

5 g scharf getrocknete Säure und 5,3 g Phosphorpentachlorid werden mit 20 ccm thiophenfreiem Benzol unter Rückfluss bis zur Beendigung der Salzsäureentwicklung erhitzt. In die abgekühlte Lösung trägt man 5 g Aluminiumchlorid ein und erwärmt, nachdem die Hauptreaction beendet ist, die schwach gelbbraune Flüssigkeit noch während 20—25 Minuten. Durch vorsichtiges Eintragen von Eis wird die Aluminiumdoppelverbindung zersetzt und das Benzol mit Dampf abgeblasen. Das Chlordinitrobenzophenon hinterbleibt hierbei als graue, krystallinische Masse. (5,9 g = 96 pCt. der Theorie.)

Durch Krystallisation aus Eisessig erhält man lange, schwach gelbe Nadeln (5,4 g), die bei 149° schmelzen. Sie sind unlöslich in Wasser und Ligroin. Alkohol, Eisessig, Benzol und Amylalkohol nehmen die Substanz schwer in der Kälte, besser in der Siedehitze auf. Kochendes Chloroform löst reichliche Mengen.

0,1405 g Sbst.: 12,1 ccm N (20°, 727 mm). — 0,2340 g Sbst.: 0,1088 g AgCl.

C₁₃H₇N₂O₅Cl. Ber. N 9,13, Cl 11,58.
Gef. » 9,41, » 11,54.



Fügt man zur siedenden Lösung von 2 g Chlordinitrobenzophenon in 50—60 ccm Alkohol eine concentrirte, wässrige Lösung von 0,52 g

¹⁾ Diese Berichte 27, 3483 [1894].

²⁾ Rec. de trav. chim. des Pays-Bas 20, 235 [1901]; Gaz. chim. ital. 32, I, 526 [1902].

Aetznatron hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit erst orange, und nach $\frac{1}{2}$ -stündigem Kochen ist die Umsetzung beendet. Aus der etwas eingeeengten Lösung schieden sich 1.7 g orangegelber, bitterschmeckender Nadelchen aus, die sich gegen 318° zersetzen. Sie sind das Natriumsalz des Oxydinitrobenzophenons. Durch Behandeln ihrer verdünnten, wässrigen Lösung mit Salzsäure fällt das Oxyderivat in weissen Flocken aus. Nach der Krystallisation aus Alkohol erhält man kleine, gelbliche Nadelchen, die bei 116° schmelzen. Sie sind unlöslich in Wasser, löslich in Benzol, Aether und Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur, zerfliesslich in Chloroform, gut in siedendem Alkohol und schwer in Ligroin bei Kochhitze. Englische Schwefelsäure wird schwach gelb und verdünnte Natronlauge intensiv gelb gefärbt.

0.1225 g Sbst.: 0.2440 g CO_2 , 0.0325 g H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_6$. Ber. C 54.17, H 2.78.

Gef. » 54.32, » 2.97.

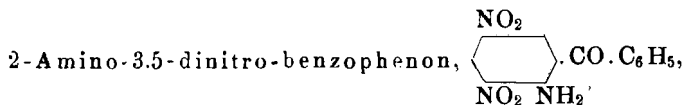
Das 2-Methoxy-3.5-dinitro-benzophenon bildet sich in schlechter Ausbeute beim Behandeln des entsprechenden Chlorderivats mit Natriummethylatlösung bei gewöhnlicher Temperatur wohl in Folge der geringen Löslichkeit des Chlordinitrobenzophenons in Methylalkohol.

Löst man aber 2 g Keton in 15 ccm Benzol und fügt bei gewöhnlicher Temperatur 2.2 g einer 10-proc. Natriummethylatlösung hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit orangeroth. Nach 24 Stunden säuert man mit einigen Tropfen Eisessig an, verjagt das Benzol und kocht den gelben, harzigen Rückstand mit verdünntem Alkali auf. Beim Erkalten erstarrt die fast farblose Masse krystallinisch. Sie schmilzt bei 82° , und der Schmelzpunkt steigt nach der Krystallisation aus Methylalkohol auf 83° (Ausbeute 1.65 g).

0.1788 g Sbst.: 14.2 ccm N (13° , 722 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_6$. Ber. N 9.26. Gef. N 8.91.

Das Methoxydinitrobenzophenon ist unlöslich in Wasser. Ligroin löst in der Siedehitze, ebenso Methyl- und Aethyl-Alkohol. Benzol, Aether und Eisessig nehmen die Substanz leicht, Chloroform sehr leicht bei gewöhnlicher Temperatur auf.



bildet sich sehr gut durch Behandeln des Chlorderivats in amyalkoholischer Lösung mit Ammoniak.

1 g Chlordinitrobenzophenon werden in 10—15 ccm Amylalkohol gelöst und in die unter Rückfluss siedende Lösung gasförmiges, trocknes Ammoniak eingeleitet. Die Flüssigkeit färbt sich sofort bräunlich, und Salmiak scheidet sich aus. Nach ungefähr 30 Minuten ist die Umsetzung beendet, und die

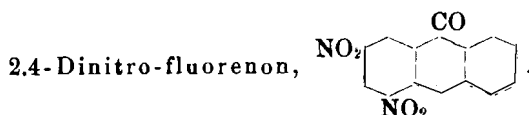
braune Lösung erstarrt zu einem Krystallbrei, der filtrirt, zuerst mit Aether und dann mit Wasser ausgewaschen wird. Die Ausbeute beträgt 0.8 g (86 pCt. der Theorie).

Das Rohproduct schmilzt bei 166° und ändert seinen Schmelzpunkt auch nach der Krystallisation aus Amylalkohol oder Eisessig nicht.

0.1243 g Sbst.: 16.2 ccm N (16°, 732 mm).

$C_{13}H_9N_3O_5$. Ber. N 14.62. Gef. N 14.55.

Das Aminodinitrobenzophenon krystallisirt in gelbbraunen Nadeln und ist in Wasser unlöslich. Ligroin und Aether lösen nur Spuren. Alkohol löst in der Siedehitze nur geringe Mengen, während Chloroform, Benzol und Eisessig hierbei die Substanz besser mit gelbbrauner Farbe aufnehmen.



Da das Dinitroaminobenzophenon sich in normaler Weise nicht diazotiren lässt, so arbeitet man zweckmässig in stark schwefelsaurer Lösung. Die Umwandlung der Diazoniumverbindung in Dinitrofluoren erfolgt sehr gut beim Erwärmen.

In ein Gemisch von 20 ccm concentrirter Schwefelsäure und 2.5 ccm Wasser werden 2.5 g fein gepulvertes Dinitroaminobenzophenon eingetragen und bis zur völligen Lösung gelinde erwärmt. Zur abgekühlten, gelbbraunen Flüssigkeit fügt man bei gewöhnlicher Temperatur eine Auflösung von 1.5 g Natriumnitrit in einem Gemisch von 10 ccm Schwefelsäure und 2 ccm Wasser. Die braune Flüssigkeit wird nach einiger Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, wobei gegen 80—85° unter kräftiger Stickstoffentwicklung die Ausscheidung des Dinitrofluorenon beginnt. Nach beendigter Reaction werden die braungelben Krystalle über Glaswolle abgesaugt, erst mit 60-proc. Schwefelsäure und dann mit Wasser gewaschen. (Ausbeute 1.8 g = 78 pCt. der Theorie.) Aus der rothbraunen, schwefelsauren Mutterlauge konnten durch Ausfällen mit Wasser nur geringe Mengen von Dinitrofluorenon und Oxydinitrobenzophenon gewonnen werden.

Durch Krystallisation aus siedendem Eisessig erhält man das Dinitrofluorenon in gelben, sternförmig gruppirten Nadelchen, welche bei 197° schmelzen. Sie sind leicht in Benzol und Chloroform, schwer in Eisessig, sehr schwer in Alkohol und Aether löslich. Die Flüssigkeiten sind gelb gefärbt, jedoch weniger intensiv, als die Lösung in concentrirter Schwefelsäure.

0.1223 g Sbst.: 0.2578 g CO_2 , 0.0260 g H_2O . — 0.1124 g Sbst.: 10.4 ccm N (16°, 744 mm).

$C_{13}H_9N_2O_5$. Ber. C 57.78, H 2.22, N 10.37.

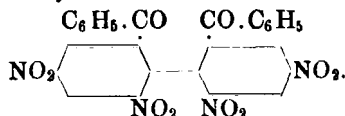
Gef. • 57.50, » 2.37, • 10.54.

Das 2-Aethylamino-3,5-dinitro-benzophenon lässt sich leicht darstellen, wenn man zu einer Lösung von 1 g Chlordinitrobenzophenon in 10 ccm Benzol eine alkoholische Lösung von 0.09 g Aethylamin hinzufügt. Die Flüssigkeit färbt sich gelb unter gleichzeitiger Trübung und schwacher Erwärmung. Man lässt über Nacht stehen und dampft das Benzol ab. Der harzige Rückstand (1 g) erstarrt bald und wird durch Krystallisation aus Alkohol in citronengelben, glänzenden Blättchen erhalten, die bei 104° schmelzen. Sie sind bei gewöhnlicher Temperatur leicht in Benzol und Chloroform, schwer in Alkohol, Eisessig und Aether löslich. Die letztgenannten Solventien nehmen aber in der Siedehitze reichliche Mengen auf.

0.1126 g Sbst.: 13.6 ccm N (17°, 722 mm).

$C_{15}H_{13}N_3O_5$. Ber. N 13.33. Gef. N 13.30.

1.1'-Dibenzoyl-3,5,3',5'-tetranitro-biphenyl,



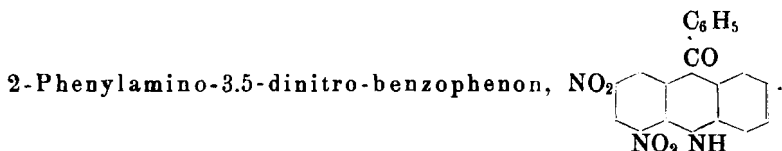
Wie alle Chlornitroderivate, die ein labiles Chloratom haben¹⁾, so lässt sich auch das Chlordinitrobenzophenon mit Kupferpulver zu dem entsprechenden Biphenylderivat condensiren.

2 g Chlordinitrobenzophenon, 2 ccm Nitrobenzol werden auf 150° erwärmt, 2 g Naturkupfer C eingetragen und während 2 Stunden auf 200° erhitzt. Die erkaltete, zum Theil krystallinisch erstarrte Schmelze wird mit Aether verdünnt, filtrirt und der Rückstand mit Benzol oder Amylalkohol ausgezogen. Aus der braunen Lösung erhält man Krystalle von gleicher Farbe, die nach dem Umlösen aus Benzol-Ligroin etwas heller werden.

0.1096 g Sbst.: 10.1 ccm N (17°, 739 mm).

$C_{26}H_{14}N_4O_{10}$. Ber. N 10.33. Gef. N 10.39.

Das Dibenzoyltetranitrobiphenyl schmilzt bei 186°, ist leicht löslich in Benzol, Chloroform und siedendem Eisessig, schwer in Alkohol und Aether.



Erwärmt man 1 g Chlordinitrobenzophenon mit 2 g Anilin bis zur völligen Lösung, so färbt sich die Schmelze roth, und beim Verdünnen mit Alkohol scheidet sich in theoretischer Ausbeute (1.2 g)

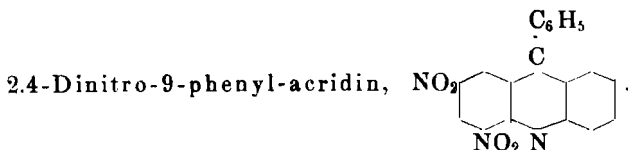
¹⁾ Vergl. F. Ullmann, Ann. d. Chem. 332, 38 [1904].

Phenylaminodinitrobenzophenon in kleinen, orangerothern, glänzenden Nadeln aus. Sie schmelzen bei 206°, sind in Alkohol, Aether und Ligroin selbst in der Siedehitze sehr schwer, wenig in Benzol und Eisessig und gut in siedendem Chloroform löslich. Die Flüssigkeiten sind orange-gelb gefärbt.

0.1084 g Subst.: 0.2485 g CO₂, 0.0374 g H₂O.

C₁₉H₁₃N₃O₅. Ber. C 62.80, H 3.58.

Gef. » 62.55, » 3.83.



Durch längeres Erhitzen einer Anilinlösung von Phenylaminodinitrobenzophenon gelingt die Ueberführung in ein Acridinderivat nicht. Ausserordentlich glatt verläuft aber die Condensation nach folgender Methode:

5 g Phenylaminodinitrobenzophenon werden mit 50 g concentrirter Schwefelsäure übergossen und unter häufigem Schütteln im Wasserbade während 1 Stunde erhitzt. Aus der rothen Lösung fällt man das Dinitrophenylacridin durch vorsichtigen Zusatz von Eiswasser als gelbes Krystallpulver aus, das nach dem Filtriren bis zur neutralen Reaction ausgewaschen wird. (4.3 g = 92 pCt. der Theorie.)

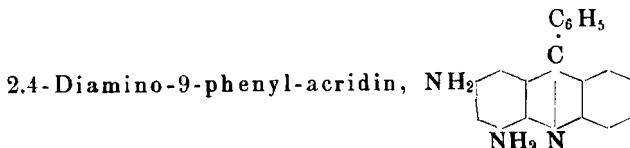
Das Rohproduct schmilzt bei 234°; nach der Krystallisation aus Eisessig erhält man schöne, citronengelbe, bei 240° schmelzende Nadelchen.

0.1475 g Subst.: 0.3553 g CO₂, 0.0420 g H₂O. — 0.1375 g Subst.: 15.6 ccm N (21°, 731 mm).

C₁₉H₁₁N₃O₄. Ber. C 66.08, H 3.19, N 12.17.

Gef. » 65.69, » 3.16, » 12.43.

Das Dinitrophenylacridin ist unlöslich in Wasser und Ligroin, wird wenig von Aether und Alkohol, gut von siedendem Chloroform, Benzol und Eisessig mit gelber Farbe gelöst. Die Lösungen in concentrirter Schwefelsäure sowie Salzsäure sind orange-gelb und besitzen keine Fluorescenz; beim Verdünnen mit Wasser wird daraus die Base in gelben Flocken abgeschieden.



3 g fein gegulvertes Dinitrophenylacridin werden in 36 ccm reiner concentrirter Salzsäure gelöst und zu einer abgekühlten Lösung von

20 g Stannochlorid in 15 ccm Salzsäure unter Kühlung und kräftigem Schütteln hinzugefügt. Die Flüssigkeit färbt sich roth, erwärmt sich schwach, und nach kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung von gelbbraunen Krystallen. Nach einstündigem Stehen erhitzt man noch einige Zeit unter häufigem Schütteln auf dem Wasserbade, filtrirt nach dem Erkalten den Rückstand ab und trocknet ihn bei gelinder Temperatur. Aus der salzsauren Lösung gewinnt man, durch Eingiessen in verdünnte, kalte Natronlauge und Ausziehen der gelben, ausgeschiedenen Flocken mit Aether, geringe Mengen von unreinem Diaminophenylacridin, das durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid in das gut krystallisirende, schwer lösliche Diacetylderivat übergeführt wird (0.3 g). Das gelbe, stark aschenhaltige, salzsaure Diaminophenylacridin wird beim Uebergiessen mit wenig Wasser und einigen Tropfen Essigsäure zuerst roth und harzig, geht dann auf Zusatz von mehr Wasser, besonders beim Erwärmen, völlig in Lösung. Zur Abscheidung des Zinnhydrates verdünnt man stark mit siedendem Wasser, kocht längere Zeit auf, filtrirt und wäscht mit heissem Wasser, das einige Tropfen Essigsäure enthält. Das rothe Filtrat wird in der Wärme mit Salpeterlösung versetzt, wobei sich sofort das Nitrat in kleinen, bräunlich gefärbten Krystallen ausscheidet (2 g). Durch Krystallisation aus verdünnter Essigsäure werden sie gereinigt. Sie sind schwer löslich in heissem Wasser, gut in siedendem Alkohol, mit trüber, gelbbrauner Farbe und schwach grüner Fluorescenz.

0.1181 g Sbst.: 0.2863 g CO₂, 0.0516 g H₂O. — 0.1179 g Sbst.: 17 ccm N (18°, 735 mm).

C₁₉H₁₆N₄O₃. Ber. C 65.52, H 4.59, N 16.09.
Gef. » 66.13, » 4.89, » 16.14.

Durch Behandeln des Nitrates mit Alkali, bei Gegenwart von etwas Alkohol, erhält man die Base als braune, harzige, allmählich krystallinisch erstarrende Masse, die man durch Krystallisation aus Benzol-Ligroïn reinigt.

0.1193 g Sbst.: 0.3509 g CO₂, 0.0597 g H₂O.

C₁₉H₁₅N₃. Ber. C 80.00, H 5.27.
Gef. » 80.21, » 5.59.

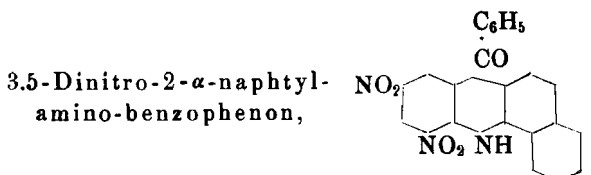
Das Diaminophenylacridin bildet orangegelbe bis braune Kryställchen, die bei 159° schmelzen. Die Base löst sich gut in Alkohol, besonders in der Siedehitze, mit orangegelber Farbe; die Lösung fluorescirt schwach grün. Eisessig löst mit rother, trüber Nuance, beim Verdünnen mit Wasser bleibt die Lösung klar. Auf Zusatz von Ammoniak scheidet sich die Base in gelbbraunen Flocken aus, die leicht von Aether mit orangegelber Farbe und grüner Fluorescenz aufgenommen werden. In Ligroïn löst sich die Substanz wenig auf, da-

gegen leicht in Benzol mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. Concentrirte Schwefelsäure löst das Acridinderivat mit gelber Farbe und leuchtend grüner Fluorescenz. Beim Verdünnen mit Wasser färbt sich die Lösung dunkler, und die Fluorescenz verschwindet. Concentrirte Salzsäure löst mit trüber, orangegelber Farbe, die auf Zusatz von Wasser röthlich wird. Uebergiesst man die Base mit Essigsäureanhydrid, so tritt unter Braunfärbung Lösung ein, und nach kurzer Zeit krystallisirt das 2.4-Diacetamino-9-phenyl-acridin in gelbbraunen Nadelchen aus, die bei 232—233° schmelzen. Alkohol und Aether lösen selbst in der Siedehitze nur sehr wenig. Eisessig nimmt mit gelboranger, trüber Nuance an. Die gelbe, concentrirt-schwefeleaure Lösung fluorescirt schön grün. Die orangegelbe Lösung in starker Salzsäure bleibt beim Verdünnen mit Wasser klar.

0.0997 g Sbst.: 0.2730 g CO₂, 0.0491 g H₂O. — 0.1105 g Sbst.: 11.5 ccm N (17°, 717 mm).

C₂₃H₁₉N₃O₂. Ber. C 74.8, H 5.2, N 11.4.

Gef. » 74.7, » 5.5, » 11.4.

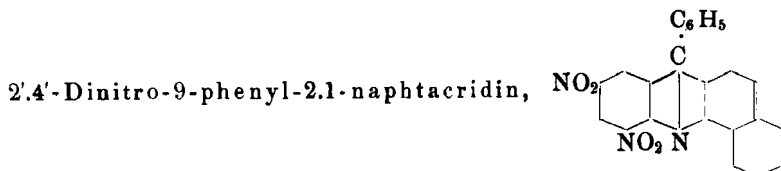


Zur Lösung von 2 g Chlordinitrobenzophenon in 70–80 ccm siedendem Alkohol fügt man 2 g α -Naphthylamin hinzu und erhitzt eine Stunde unter Rückfluss. Aus der orangerothen Flüssigkeit scheiden sich beim Erkalten 2.35 g (88 pCt. der Theorie) Condensationsproduct aus, das bei 189° schmilzt. Durch Krystallisation aus Eisessig erhält man orangerothe, glänzende, bei 190° schmelzende Nadeln, die in geringer Menge von Aether und Ligroin, schwer von Eisessig und Alkohol, gut von Chloroform und Benzol, besonders in der Siedehitze, gelöst werden.

0.1326 g Sbst.: 0.3242 g CO₂, 0.0363 g H₂O. — 0.1152 g Sbst.: 10.7 ccm N (23°, 713 mm).

C₂₃H₁₅N₃O₅. Ber. C 66.82, H 3.63, N 10.17.

Gef. » 66.68, » 3.06, » 10.07.



Bildet sich beim Erhitzen des entsprechenden α -Naphthylamin-derivates mit der 10-fachen Menge concentrirter Schwefelsäure wä-

rend einer Stunde auf 90—100°. Aus der braunrothen Flüssigkeit scheidet sich auf Zusatz von Wasser das Condensationsproduct in gelben Krystallen (97 pCt. der Theorie) aus, die durch Auflösen in Anilin und Ausfällen mit Alkohol völlig rein erhalten werden. Sie schmelzen bei 315°, sind sehr schwer löslich in siedendem Alkohol und Aether, schwer in Eisessig und werden von Benzol und Chloroform in der Wärme gelöst. Die Lösungsfarbe in concentrirter Schwefelsäure ist orangeroth, beim Verdünnen mit Wasser scheiden sich gelbe Flocken von Dinitrophenylnaphtacridin aus.

0.1270 g Sbst.: 0.3268 g CO₂, 0.0405 g H₂O. — 0.1225 g Sbst.: 11.9 cem N (24°, 730 mm).

C₂₃H₁₃N₃O₄. Ber. C 69.87, H 3.29, N 10.63.

Gef. » 70.16, » 3.56, » 10.49.

Das 3.5-Dinitro-2-β-naphtylamino-benzophenon wurde genau nach der beim isomeren α-Derivat angegebenen Methode hergestellt und durch Krystallisation aus Eisessig oder Amylalkohol gereinigt. Es bildet orangerothe, bei 208° schmelzende Nadelchen, die unlöslich in Aether und Ligroin sind. In der Siedehitze löst Alkohol wenig, Benzol schwer, Eisessig und Chloroform ziemlich gut. Die Lösungen sind orange gefärbt.

0.1348 g Sbst.: 0.3308 g CO₂, 0.0160 g H₂O. — 0.1297 g Sbst.: 12.4 cem N (23°, 730 mm).

C₂₃H₁₅N₃O₅. Ber. C 66.82, H 3.63, N 10.17.

Gef. » 66.93, » 3.81, » 10.29.

Auch das 2.4-Dinitrophenyl-1.2-naphtacridin wurde wie das entsprechende Isomere dargestellt (Ausbeute 96 pCt. der Theorie). Das Rohproduct schmilzt bei 313°, und durch Krystallisation aus Anilin steigt der Schmelzpunkt auf 320°.

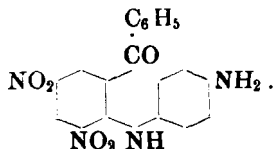
0.1455 g Sbst.: 0.3712 g CO₂, 0.0442 g H₂O. — 0.1303 g Sbst.: 12.6 cem N (23°, 729 mm).

C₂₃H₁₃N₃O₄. Ber. C 69.87, H 3.29, N 10.63.

Gef. » 69.58, » 3.39, » 10.46.

Die Substanz bildet gelbe Kryställchen, welche in der Siedehitze ziemlich schwer in Eisessig, etwas leichter in Benzol und Chloroform löslich sind. Aether, Alkohol und Ligroin lösen nur sehr wenig auf.

3.5-Dinitro-2-*p*-aminoanilido-
benzophenon,



Diese Verbindung entsteht, wenn man Chlordinitrobenzophenon auf überschüssiges *p*-Phenylendiamin einwirken lässt.

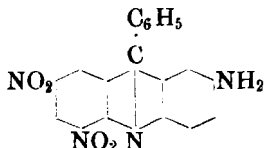
1 g Chlordinitrobenzophenon wird in 10 ccm Amylalkohol gelöst und zur siedenden Flüssigkeit 0.8 g fein gepulvertes *p*-Phenylendiamin hinzugefügt. Sofort färbt sich die Lösung rothbraun, und es beginnt die Ausscheidung ebensolcher Kryställchen, welche die Masse breiartig erfüllen. Nach 10–15 Minuten ist die Condensation beendet; man verdünnt nach dem Erkalten mit etwas Alkohol, saugt ab, wäscht mit Alkohol und kocht die Krystalle mit Sodalösung auf. Man erhält 1.1 g (90 pCt. der Theorie) Dinitro-*p*-amino-anilido-benzophenon, das bei 216° schmilzt.

Durch Krystallisation aus Toluol erhält man es in schönen, braunvioletten bis rothbraunen, glänzenden Nadeln, die bei 221° schmelzen, in Aether, Ligroin, Alkohol sehr wenig, gut in der Siedehitze von Toluol und Eisessig mit gelbrother, braunstichiger Farbe gelöst werden.

0.1120 g Sbst.: 0.2463 g CO₂, 0.0409 g H₂O. — 0.1204 g Sbst.: 16.4 ccm N (21°, 722 mm).

C₁₉H₁₄N₄O₃. Ber. C 60.32, H 3.70, N 14.81.
Gef. » 59.98, » 4.08, » 14.73.

2,4-Dinitro-7-amino-9-phenyl-
acridin,

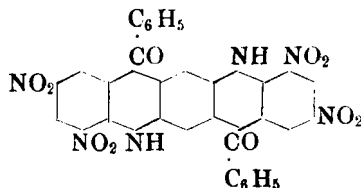


Uebergiesst man 1 g Keton mit 10 g concentrirter Schwefelsäure, so färbt sich die Säure braunroth; man erwärmt die Mischung während einer Stunde auf 90—100°, wobei alles mit gelbrother Farbe in Lösung geht. Aus der abgekühlten Lösung wird das Condensationsproduct mit Wasser vorsichtig ausgefällt und die abgeschiedenen dunkelbraunen Kryställchen mit Soda aufgekocht. Durch Krystallisation aus Anilin bekommt man rothviolette Nadelchen, die über 360° schmelzen. Sie sind unlöslich in Aether, Ligroin und Alkohol und werden schwer bei Kochtemperatur von Toluol mit gelber, trüber Farbe gelöst. Mit rothvioletter Nuance nimmt siedender Eisessig das Product auf, die Lösung trübt sich auf Zusatz von Wasser. Dies tritt auch beim Verdünnen der schön kanariengelb gefärbten Lösung in concentrirter Schwefelsäure ein.

0.1116 g Sbst.: 0.2611 g CO₂, 0.0365 g H₂O. — 0.1192 g Sbst.: 16.9 ccm N (23°, 732 mm).

C₁₉H₁₂N₄O₄. Ber. C 63.33, H 3.33, N 15.55.
Gef. » 63.80, » 3.65, » 15.33.

3'.5',3''.5''-Tetranitro-1'.1''di-
benzoyl-diphenyl-
1.4-phenylendiamin,



Diese Verbindung entsteht neben dem bereits beschriebenen Dinitroanilidoaminobenzophenon bei der Condensation äquimolekularer Mengen von Keton und *p*-Phenylendiamin.

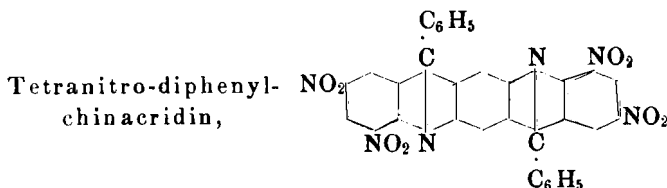
1.5 g Chlordinitrobenzophenon werden in 20 ccm siedendem Amylalkohol gelöst und 0.6 g *p*-Phenylendiamin hinzugefügt. Die Condensation beginnt sofort und wird durch kurzes Erhitzen (15–20 Minuten) zu Ende geführt. Die ausgeschiedenen rothbraunen Krystalle werden nach dem Absaugen und Waschen mit Alkohol, mit Sodalösung erwärmt. Man erhält ein dunkelbraunes Pulver, 1.7 g, das unscharf zwischen 200° und 260° schmilzt. Kocht man es mit 30–40 ccm Toluol auf, so bleiben 0.9 g ungelöst, die bei 309–311° schmelzen und fast reines Diphenyl-*p*-phenylendiaminderivat sind. Aus der Toluollösung konnten 0.8 g des bei 221° schmelzenden Dinitroanilidoaminobenzophenons gewonnen werden.

Durch Krystallisation aus Anilin steigt der Schmelzpunkt des unlöslichen Antheils auf 318°. Man erhält das Tetranitrodibenzoyldiphenyl-*p*-phenylendiamin in ziegelrothen, glänzenden Blättchen, die in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform unlöslich sind, sehr wenig von Toluol und Eisessig und auch von siedendem Anilin schwer gelöst werden. Concentrirte Schwefelsäure nimmt mit rothbrauner Farbe auf.

0.1244 g Sbst.: 0.2702 g CO₂, 0.0360 g H₂O. — 0.1061 g Sbst.: 12.5 ccm N (15°, 726 mm).

C₃₂H₂₀N₆O₁₀. Ber. C 59.26, H 3.12, N 12.96.

Gef. » 59.24, » 3.23, » 13.17.



Die Umwandlung vorstehenden Benzophenonderivates in das zugehörige Acridin erfolgt bereits beim Behandeln mit Eisessig und Schwefelsäure. Besser verfährt man wie folgt:

Man erwärmt während einer Stunde auf 95–100° ein Gemisch von 0.5 g Tetranitrodibenzoyldiphenyl-*p*-phenylendiamin und 5 g concentrirter Schwefelsäure wobei die anfangs braunrothe Lösung roth wird. Durch vorsichtiges

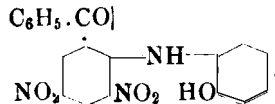
Ausfällen mit Wasser gewinnt man 0.4 g Condensationsproduct als rothbraunes Pulver, das über 360° schmilzt. Durch Auflösen in siedendem Anilin und Ausfällen mit Alkohol erhält man ein braunes Pulver, das beim Zerreiben gelb wird.

Es ist unlöslich in Wasser, Aether und Ligroin. Alkohol löst in der Siedehitze nur Spuren, kochendes Toluol löst besser mit gelber, trüber Farbe. Eisessig nimmt das Chinacridin mit rothgelber Nuance schwierig auf, die Lösung trübt sich auf Zusatz von Wasser.

0.1102 g Sbst.: 0.2529 g CO₂, 0.0315 g H₂O.

C₃₂H₁₆N₆O₈. Ber. C 62.74, H 2.61.
Gef. » 62.59, » 3.19.

3.5-Dinitro-2-*o*-oxyanilido-
benzophenon,



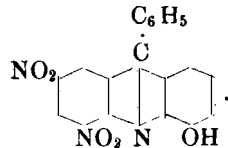
Fügt man zur siedenden Lösung von 1 g Chlordinitrobenzophenon in 10 ccm Amylalkohol 0.5 g *o*-Aminophenol hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit rothbraun, und alsbald beginnt die Ausscheidung von schmutzig-gelben Kryställchen. Sie werden nach dem Erkalten abgesaugt und mit Alkohol gewaschen.

Durch Umlösen aus Amylalkohol erhält man gelbe, glänzende, bei 233° schmelzende Blättchen, die in Benzol, Aether und Chloroform sehr schwer, in siedendem Alkohol schwer und etwas leichter von Eisessig gelöst werden. Natronlange nimmt mit rothbrauner Farbe, concentrirte Schwefelsäure mit weinrother Farbe auf.

0.1230 g Sbst.: 0.2710 g CO₂, 0.0401 g H₂O. — 0.1079 g Sbst.: 11.2 ccm N (18°, 714 mm.)

C₁₉H₁₃N₃O₆. Ber. C 60.15, H 3.43, N 11.09.
Gef. » 60.09, » 3.04, » 11.26.

2.4-Dinitro-5-oxy-9-phenyl-acridin,



Dieses Oxyacridin bildet sich in theoretischer Ausbeute, wenn man das [vorstehende] Benzophenonderivat mit der 10-fachen Menge concentrirter Schwefelsäure erwärmt und aus der weinrothen Lösung das Reactionsproduct durch Wasser als rothbraunes Pulver abscheidet. Der Schmelzpunkt ist 226° und steigt nach dem Umkrystallisiren aus Amylalkohol auf 233°.

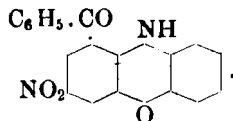
0.1339 g Sbst.: 0.3089 g CO₂, 0.0400 g H₂O. — 0.1294 g Sbst.: 13.4 ccm N (16°, 715 mm.)

$C_{19}H_{11}N_3O_5$. Ber. C 63.15, H 3.05, N 11.63.

Gef. » 62.97, » 3.34, » 11.35.

Das Dinitrooxyphenylacridin ist unlöslich in Wasser, Aether und Ligroin. In der Siedehitze schwer löslich in Alkohol, gut in Eisessig und Toluol mit gelboranger Farbe. Chloroform nimmt bei gewöhnlicher Temperatur reichliche Mengen auf. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist roth und trübt sich auf Zusatz von Wasser. Verdünnte Natronlauge löst mit rothbrauner Farbe.

3-Nitro-1-benzoyl-phenazoxin,



Fügt man zu einem siedenden Gemisch von 2 g Dinitrooxyanilidobenzophenon und 20 ccm Alkohol etwas mehr als die berechnete Menge (2.5 ccm) 10-proc., wässriger Natronlauge hinzu, so löst sich alles mit rothbrauner Farbe auf. Nach einiger Zeit findet die Ausscheidung des Condensationsproductes in Form rother Kryställchen statt, und durch kurzes Erhitzen wird die Reaction zu Ende geführt. Nach dem Erkalten saugt man ab, wäscht erst mit Alkohol und dann mit Wasser aus. Es wurden 1.3 g Phenoxazinderivat und aus der alkoholischen Lauge noch 0.3 g gewonnen, sodass die Gesamtausbeute 90 pCt. der Theorie beträgt. Das Rohproduct schmilzt bei 215° , nach der Krystallisation aus Amylalkohol oder Toluol bei 217° .

0.1205 g Sbst.: 0.3001 g CO_2 , 0.0404 g H_2O . — 0.1228 g Sbst.: 9.2 ccm N (19° , 721 mm).

$C_{19}H_{19}N_2O_4$. Ber. C 68.6, H 3.6, N 8.4.

Gef. » 67.9, » 3.7, » 8.3.

Das Nitrobenzoylphenazoxin bildet rothe Nadelchen, die unlöslich in Wasser sind, schwer in der Siedehitze von Alkohol und Aether mit orangegelber Farbe aufgenommen werden. Siedendes Benzol und Chloroform lösen reichliche Mengen mit orangerothter Farbe auf. Fügt man zu einem Gemisch der Substanz und Alkohol einige Tropfen starker Natronlauge hinzu, so geht das Phenoxazinderivat mit tief blauer Farbe in Lösung, auf Zusatz von Wasser fällt wieder das ursprüngliche Product aus. Concentrirte Schwefelsäure löst mit bordeauxrother Farbe, die beim Erwärmen in Blau umschlägt.