

auf dem Wasserbade erhitzt. Man kühle ab und ließ einige Stunden mit dem 3-fachen Volumen Wasser stehen. Da das Reaktionsprodukt sich nicht krystallisieren ließ, wurde mit Natronlauge übersättigt, worauf das Natriumsalz des Anhydrokörpers in gelben Nadeln auskrystallisierte. Durch wiederholte Überführung in dieses Salz wird die Substanz am besten gereinigt. Sie löst sich leicht in kaltem Eisessig und krystallisiert aus 50-proz. Essigsäure und verdünnter Mineralsäure, ist aber im allgemeinen schwer löslich. Auch konzentrierte Salzsäure löst langsam. Gegen 260° beginnt die Verbindung sich zu färben, sintert dann und schwärzt sich. Die Eisenchlorid-Reaktion ist rotbraun. Mit Säuren erfolgt die Spaltung im Rohr in gleicher Weise.

0.1394 g Sbst.: 0.3228 g CO₂, 0.0519 g H₂O. — 0.1534 g Sbst.: 0.3560 g CO₂, 0.0557 g H₂O. — 0.0755 g Sbst.: 12.2 ccm N (16°, 746 mm).

C₁₇H₉O₂N₃. Ber. C 63.4, H 3.99, N 18.5.

Gef. = 63.16, 63.29, > 4.17, 4.06, = 18.39.

Bei der Reduktion der *o*-Nitrobenzal-malonsäure läßt sich als Zwischenprodukt eine *N*-Oxyverbindung isolieren, die näher untersucht wird, da sie einer neuen Reihe angehört.

236. A. Kliegl und Alfred Fehrlé: Über *N*-Oxy-acridon und »Acridol«.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

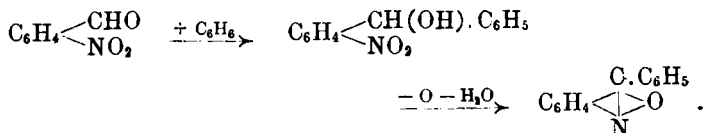
(Eingegangen am 27. April 1914.)

Der eine von uns hat vor einigen Jahren gezeigt, daß bei der Kondensation von *o*-Nitro-benzaldehyd mit aromatischen Kohlenwasserstoffen durch konzentrierte Schwefelsäure¹⁾ Aryl-anthranile²⁾ (*Iz*-Aryl-benz- β,γ -isoxazole) gebildet werden. Sie kommen offenbar dadurch zustande, daß sich zunächst je ein Kohlenwasserstoff- und Aldehyd-

¹⁾ Kliegl, B. 41, 1845 [1908].

²⁾ Ich habe in der eben zitierten früheren Abhandlung aus historischen Gründen nach dem Vorgange von Heller (B. 36, 4184 [1903]) und von Zincke und Siebert (B. 39, 1930 [1906]) für Anthranil immer den Ausdruck Anthroxan gebraucht. Inzwischen hat über diese Nomenklaturfrage ein privater Meinungsaustausch zwischen Hrn. Bamberger und mir stattgefunden; dabei habe ich mich zu der Einsicht bekehren lassen, daß es unzumutbar ist, eine so alt eingeführte und allgemein gebräuchliche Bezeichnung wie Anthranil durch einen anderen Vulgärnamen ersetzen zu wollen. Kliegl.

Molekül zu einem *o*-Nitrophenyl-aryl-carbinol vereinigen¹⁾, das dann durch unbekannte Einflüsse Reduktion zum entsprechenden Aryl-anthranil erleidet:



Bei der Durchführung der Reaktion mit Benzol ist außerdem regelmäßig die Entstehung einer gelben, in Alkalien mit orangeroter Farbe löslichen Substanz beobachtet worden, deren Untersuchung damals aus Materialmangel unterbleiben mußte. Da sich bei der Einwirkung von starker Salpetersäure auf Phenyl-anthranil ähnliche Körper bilden, die Alkali gegenüber ein analoges Verhalten zeigen, so wurde vermutet, dies Kondensationsprodukt könne vielleicht aus Phenyl-anthranil durch Oxydation entstanden sein.

Wir haben nun die Kondensation von *o*-Nitro-benzaldehyd mit Benzol in größerem Maßstabe durchgeführt und die fragliche Substanz näher untersucht. Gleichzeitig wurde auch das Studium der Reaktion zwischen Phenyl-anthranil und Salpetersäure in Angriff genommen. Dabei ergab sich bald, daß der Zusammenhang zwischen den beiden Problemen doch etwas loser ist, als wir ursprünglich annahmen. Rauchende Salpetersäure wirkt nämlich auf Phenyl-anthranil im wesentlichen nicht oxydierend ein, sondern veranlaßt zunächst seine Umlagerung zu Acridon, das dann der Nitrierung unterliegt. Wir wollen darüber später eingehender berichten und uns heute ausschließlich mit der sauren, gelben Verbindung aus *o*-Nitro-benzaldehyd und Benzol befassen. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$; sie könnte demnach sehr wohl aus Phenyl-anthranil ($\text{C}_{13}\text{H}_9\text{ON}$) durch Sauerstoff-Aufnahme, gerade so gut aber auch aus *o*-Nitro-benzhydrol ($\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$) durch Wasserabspaltung hervorgegangen sein. Ihre sauren Eigenschaften beruhen auf dem Vorhandensein einer phenol-artigen Hydroxylgruppe; denn sie läßt sich wie ein Phenol in alkalischer Lösung mit Dimethylsulfat methylieren, mit Benzoylchlorid benzoylieren und durch Kochen mit Essigsäureanhydrid acetylieren.

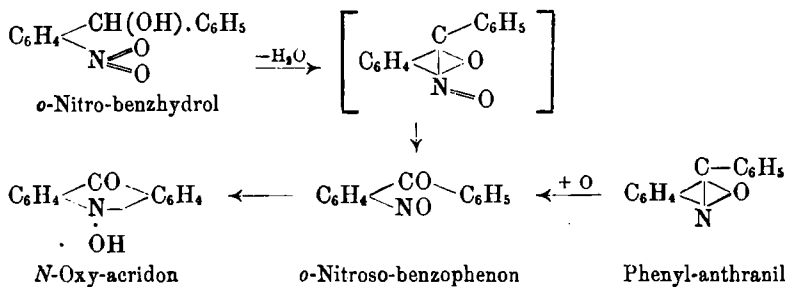
In erster Linie mußte nun die Frage entschieden werden, ob die Verbindung den Isoxazol-Ring enthält. Denn außerdem war noch die Möglichkeit recht naheliegend, daß hier ein Acridinderivat vorliegt, da sowohl Aryl-anthranile²⁾, als auch *o*-Nitrokörper der Diphenylmethan-

¹⁾ Bamberger, B. 42, 1661 [1909].

²⁾ Kliegl, B. 42, 591 [1909]. — Bamberger, B. 42, 1716 [1909].

Reihe¹⁾ leicht in Acridin-Abkömmlinge übergehen. Die Bildung von Acridin bei der Zinkstaub-Destillation gestattet nun freilich in Anbetracht der Umlagerungsfähigkeit der Aryl-anthranile ebenso wenig einen sicheren Schluß zu gunsten der letzteren Annahme, wie die auffällige Fluorescenz, welche die Alkyl- und Acylderivate unserer Substanz aufweisen²⁾. Untrüglich dagegen scheint uns das indifferente Verhalten unseres Körpers gegen Zinnchlorür und Salzsäure die Anthranil-Struktur auszuschließen, da alle bis jetzt daraufhin untersuchten Aryl-anthranile durch dieses Reduktionsmittel zu *o*-Aminophenyl-arylketonen aufgespalten werden³⁾.

Die Überlegung, welcher Acridin-Abkömmling von der Zusammensetzung $C_{13}H_9O_2N$ wohl aus Phenyl-anthranil durch Aufnahme von einem Atom Sauerstoff oder aus *o*-Nitro-benzhydrol durch Abgabe von einem Molekül Wasser entstehen könne, führte uns zur Formel des *N*-Oxy-acridons:



Dieses konnte sich aber möglicherweise unter den obwaltenden Versuchsbedingungen (Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure) zu einem *C*-Oxy-acridon umgelagert haben. Deshalb zogen wir zunächst die vier möglichen *C*-Oxy-acridone bzw. ihre Methyläther⁴⁾ zum Vergleich heran. Über die Darstellung des bis jetzt noch unbekanntes 4-Methoxy-acridons⁵⁾ gibt der experimentelle Teil näheren

¹⁾ Koenigs und Nef, B. 19, 2431 [1886]. — O. Fischer und Schütte, B. 26, 3085 [1893]. — O. Fischer, B. 28, 1335 [1895].

²⁾ Vergl. hierzu Guyot und Haller, Bl. [3] 31, 530 [1904]. — Zincke und Prenntzell, B. 38, 4116 [1905]. — Zincke und Siebert, B. 39, 1930 [1906]. — Bamberger, B. 42, 1714 [1909].

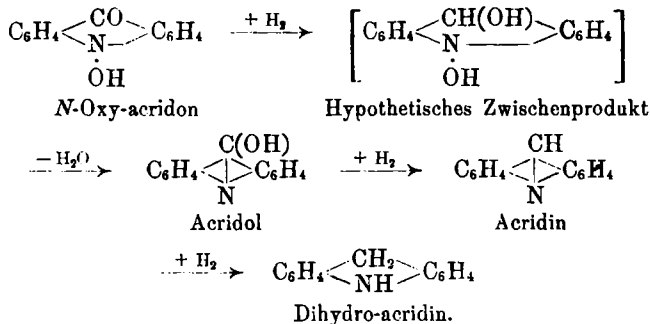
³⁾ Zincke und Prenntzell, B. 38, 4117 [1905]. — Zincke und Siebert, B. 39, 1931 [1906]. — Kliegl, B. 41, 1846 [1908].

⁴⁾ Ullmann und Kipper, B. 38, 2125 [1905]; A. 355, 344 [1907]. — Ullmann und Wagner, A. 355, 371 [1907].

⁵⁾ Die Zahlenbezeichnung des Substitutionsortes bezieht sich auf das in Richters Lexikon der Kohlenstoffverbindungen benutzte Schema.

Aufschluß. Keine dieser Verbindungen kann mit dem bei 153° schmelzenden Methyläther unseres Kondensationsproduktes identisch sein, denn ihre Schmelzpunkte liegen alle beträchtlich höher (über 280°). Somit bleibt, wenn anders unsere Auffassung vom Reaktionsverlauf und die Zugehörigkeit des Körpers zur Acridingruppe zutrifft, nur die Formel des *N*-Oxy-acridons übrig. Den Beweis für die Richtigkeit unserer Deutung konnten wir durch die Reduktion der Verbindung mit Natriumamalgam erbringen. Bei energischer Einwirkung in warmer, alkoholischer Lösung wird nämlich aller Sauerstoff eliminiert und man erhält Dihydro-acridin.

Führt man die Reduktion unter gelinderen Bedingungen durch, so besteht das Reaktionsprodukt der Hauptsache nach aus zwei Basen, von denen die eine als Acridin identifiziert werden konnte. Die andre, ein schön krystallisierender, intensiv gelber Körper, besitzt die Zusammensetzung $C_{12}H_9ON$, ist also isomer mit Acridon. Wir glauben in dieser Substanz das bisher hypothetische, für äußerst unbeständig angesehene »Acridol«¹⁾ (*ms*-Oxy-acridin) erhalten zu haben, und stellen uns den Verlauf der Reduktion folgendermaßen vor:



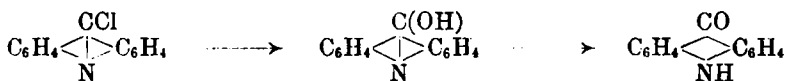
Die Möglichkeit einer Acridon-Acridol-Isomerie ist zum ersten Male von Jourdan²⁾ in Betracht gezogen und später wiederholt diskutiert worden³⁾. Um die Darstellung des Acridols bemühten sich Graebe und Lagodzinski vergeblich. Der Körper ließ sich weder

¹⁾ Diesen Namen benutzten zuerst Graebe und Lagodzinski (B. 25, 1735 [1892]; A. 276, 49 [1893]) für *ms*-Oxy-acridin. Leider hat er an Eindeutigkeit dadurch verloren, daß er neuerdings (Ullmann und Maag, B. 40, 2520 [1907], Gomberg und Cone, A. 370, 205 [1909]) auch für 5-Oxydihydro-acridin gebraucht worden ist, das nach Graebe und Lagodzinski als Dihydro-acridol zu bezeichnen wäre.

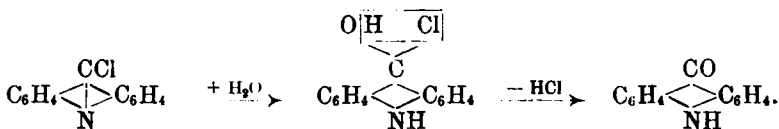
²⁾ B. 18, 1444 [1885].

³⁾ Graebe und Lagodzinski, A. 276, 38, 49 [1893]. — Schöpff, B. 27, 2316 [1894].

bei der Oxydation von Acridin zu Biacridonyl als Zwischenprodukt abfassen ¹⁾, noch aus *ms*-Chlor-acridin durch Austausch des Chlors gegen Hydroxyl bereiten ²⁾. An seiner Stelle entsteht hier glatt Acridon. Unter diesen Umständen mußte man natürlich zu der Ansicht kommen, daß er sich außerordentlich rasch zu Acridon isomerisiere. Das ist indes gar nicht der Fall. Wir haben beim Kochen seiner salzsauren Lösung nichts von einer Umwandlung zu Acridon bemerken können. Es wird sich daher auch die von Graebe und Lagodzinski für den Übergang von *ms*-Chlor-acridin in Acridon gegebene Erklärung:



nicht aufrecht halten lassen. Wir möchten den Vorgang auf folgende Art deuten:



Auch beim Erwärmen von Acridol mit konzentrierter Schwefelsäure findet eine Isomerisation zu Acridon nicht statt. Dagegen läßt sie sich sehr einfach und glatt durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid bewirken, außerdem auf dem Umwege über das *ms*-Chlor-acridin, in welches Acridol bei Behandlung mit Phosphorpentachlorid übergeht.

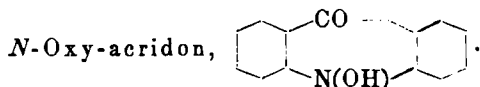
Da die Ausbeute an *N*-Oxy-acridon bei der Kondensation von *o*-Nitro-benzaldehyd mit Benzol nur eine äußerst bescheidene ist, waren wir genötigt, die ganze Untersuchung mit sehr geringen Materialmengen durchzuführen, und mußten auf eine weitere Charakterisierung der Stoffe vorerst verzichten. Wir beschränkten uns deshalb bis jetzt darauf, unsere Versuchsergebnisse in der Tübinger Chemischen Gesellschaft ³⁾ bekannt zu geben und in der Dissertation des einen von uns niederzulegen ⁴⁾. Im übrigen aber sollten nun erst ergiebiger Darstellungsmethoden für *N*-Oxy-acridon und Acridol aufgesucht werden, damit unsere Resultate ergänzt und in jeder Beziehung sichergestellt werden könnten, ehe wir sie an dieser Stelle publizierten. Die Ankündigung einer Arbeit von K. Drechsler in den Wiener Monats-

¹⁾ A. 276, 37 [1893]. ²⁾ A. 276, 49 [1893].

³⁾ Ch. Z. 37, 1006 [1913].

⁴⁾ Fehrlé, Über *N*-Oxy-acridon und Acridol, sowie über die Einwirkung von Salpetersäure auf Phenyl-anthranil und Acridon, Tübingen 1913.

heften¹⁾ nötigt uns indes, zur Wahrung unserer Priorität jetzt schon zur Veröffentlichung. Der Gegenstand dieser Arbeit ist eine bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf *o*-Nitro-benzylchlorid und Benzol entstehende Base $C_{13}H_9ON$, die zuerst von M. Freund²⁾ beobachtet und von ihm auch schon einigermaßen untersucht worden ist. Die Base, deren Konstitution bis jetzt unbekannt war, ist, wie wir mit Sicherheit feststellen konnten, mit unserem aus *N*-Oxy-acridon erhaltenen Acridol identisch.



Die Kondensation von *o*-Nitro-benzaldehyd mit Benzol wurde im wesentlichen ebenso wie früher³⁾ nur in größeren Portionen durchgeführt. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches findet sich das *N*-Oxy-acridon nach dem Abtreiben des Benzols mit Wasserdampf in Form gelber, leichter Nadelchen zum größten Teil in der wäßrigen Flüssigkeit suspendiert vor und kann von dem sich absetzenden Harz abgeschlämmt werden. Es läßt sich natürlich auf diese Weise nicht vollständig harzfrei erhalten. Zur Reinigung löst man es in verdünnter Natronlauge, kocht mit Tierkohle auf und konzentriert die filtrierte Lösung auf dem Wasserbade, bis Krystallisation eintritt. Auch aus dem im Destillierkolben zurückbleibenden Harz läßt sich noch eine kleine Menge Substanz durch Waschen der in Benzol löslichen Anteile mit stark verdünnter Natronlauge gewinnen. Aus der wäßrigen Lösung des eventuell durch Umkrystallisieren weiter gereinigten Natriumsalzes fällt man das *N*-Oxy-acridon heiß durch Mineralsäure aus. Die Ausbeute an einigermaßen reinem Produkt betrug entgegen der früher gemachten Angabe meistens nur 5% der angewandten *o*-Nitro-benzaldehyd-Menge, manchmal noch weniger.

In Äther, Benzol, Chloroform, Alkohol und Wasser ist *N*-Oxy-acridon sehr schwer löslich. Zum Umkrystallisieren diente uns Eisessig, aus dem man die Substanz in dunkelgelben Nadelchen erhält. In kalter, konzentrierter Schwefelsäure ist die Verbindung unverändert löslich, von konzentrierter Salzsäure wird sie nicht aufgenommen. Beim Erhitzen schmilzt sie unter Zersetzung bei 255—256°, nachdem sie sich schon bei etwa 230° dunkel gefärbt hat.

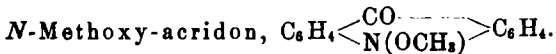
0.1990 g Sbst.: 0.5402 g CO_2 , 0.0818 g H_2O . — 0.1773 g Sbst.: 10.4 ccm N (19°, 724 mm).

$C_{13}H_9O_2N$. Ber. C 73.90, H 4.29, N 6.64.
Gef. » 74.03, » 4.60, » 6.53.

¹⁾ M. 35 [1914], Heft 2 (Umschlag), ausgegeben am 28. Februar, ist uns leider erst am 21. April zu Gesicht gekommen.

²⁾ M. 17, 395 [1896]. ³⁾ Kliegl, B. 41, 1849 [1908].

Das orangefote Natriumsalz wird aus der alkalischen Lösung der Substanz durch Zugabe von mehr Natronlauge, Natriumcarbonat oder Natriumchlorid abgeschieden und kann aus Wasser umkrystallisiert werden.



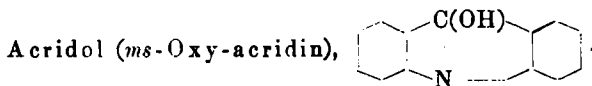
Die Lösung von 1 g *N*-Oxy-acridon in einer Mischung von 170 ccm Wasser und 5 ccm 10-prozentiger Natronlauge wurde mit 1 g Dimethylsulfat einige Zeit kräftig geschüttelt, wobei sich alsbald der Methyläther in blaßgelben Flocken abschied. Die Ausbeute war fast quantitativ.

In Aceton, Eisessig, Alkohol, Chloroform und Benzol ist die Verbindung schon in der Kälte leicht löslich, weniger in Äther. Von Ligroin wird sie erst in der Wärme aufgenommen. Außer Ligroin können zum Umkrystallisieren benutzt werden: Mischungen von Alkohol und Wasser (1:1), von Aceton und Wasser (1:2) und von Benzol und hochsiedendem Ligroin (1:3). Dabei erhält man blaßgelbe, glänzende Nadeln, die bei 153° schmelzen. Ihre Lösung in verdünntem Alkohol ist durch eine besonders starke, blauviolette Fluorescenz ausgezeichnet.

0.2286 g Sbst.: 0.6271 g CO₂, 0.1050 g H₂O. — 0.2357 g Sbst.: 13.7 ccm N (20°, 718.5 mm).

C₁₄H₁₁O₂N. Ber. C 74.63, H 4.93, N 6.22.

Gef. » 74.81, » 5.14, » 6.40.



Wenn man eine wäßrig-alkalische Lösung von *N*-Oxy-acridon (auf 1/2 g Substanz wurden 20 ccm Wasser und ein paar Tropfen 10-prozentiger Natronlauge angewandt) bei Zimmertemperatur mit Natriumamalgam, das nach und nach zuzugeben ist, kräftig schüttelt, so erhält man eine gelbe Ausscheidung, während sich die ursprünglich rote Lösung — ähnlich wie bei der Methylierung — mehr und mehr aufhellt und schließlich ganz farblos wird. Das Reaktionsprodukt besteht aus einem Gemenge von Acridol mit Acridin und Dihydroacridin. Letzteres ist auf Grund seiner Unlöslichkeit in 5-proz. Salzsäure von den beiden Basen leicht zu trennen. Zur Scheidung des Acridins vom Acridol löst man das getrocknete Basengemisch in heißem, hochsiedendem Ligroin; beim Erkalten scheidet sich dann das Acridol in langen, feinen, gelben Nadeln wieder aus, während Acridin in der Mutterlauge verbleibt. Zum Umkrystallisieren größerer Mengen Acridol dürfte sich allerdings Ligroin kaum eignen, da es zu schwer

löst. Hier kämen dann Alkohol oder Benzol, bezw. Alkohol-Wasser und Benzol-Ligroin-Mischungen in Betracht. Aus Alkohol krystallisiert Acridol in Prismen, die bald nach dem Abfiltrieren trüb werden. In Äther ist es schwer löslich. Sein Schmelzpunkt liegt bei 169°.

0.1283 g Sbst.: 0.3774 g CO₂, 0.0567 g H₂O. — 0.1303 g Sbst.: 8.8 ccm N (20°, 721.5 mm).

C₁₃H₉O N. Ber. C 79.97, H 4.65, N 7.18.

Gef. » 80.22, » 4.95, » 7.47.

Die salzsaure Lösung der Substanz, die wie die verdünnt-alkoholische und die in konzentrierter Schwefelsäure eine grüne Fluoreszenz aufweist, gibt beim Versetzen mit Pikrinsäure- oder Bichromat-Lösungen gelbe Fällungen. Auch das Sulfat ist durch Schwerlöslichkeit ausgezeichnet, bis zu einem gewissen Grade sogar das Chlorhydrat. Saure Eigenschaften besitzt Acridol nicht.

Erhitzt man Acridol mit Essigsäureanhydrid, so scheidet sich alsbald unter deutlicher Aufhellung der anfangs intensiv gelb gefärbten Lösung Acridon ab (Mischprobe). Wir haben von diesem Verhalten Gebrauch gemacht, um das in der Ligroin-Mutterlauge des Acridols enthaltene Acridin von Acridol zu befreien. Wir kochten den Verdunstungsrückstand mit Essigsäureanhydrid auf, verdünnten dann mit Wasser, filtrierten das gebildete Acridon ab und fällten aus der essigsauren Lösung durch Ammoniak acridol-freies Acridin, das aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert den Schmp. 107° aufwies (Mischprobe).

Zur Überführung des Acridols in *ms*-Chlor-acridin haben wir es mit Phosphorpentachlorid und etwas Phosphoroxychlorid im Ölbad auf 120–130° erwärmt und dann mit Wasser versetzt. Aus der wäßrigen Lösung fällte Ammoniak eine Base aus, die aus verdünntem Alkohol in fast farblosen Nadelchen krystallisierte, bei 120° schmolz und den Schmelzpunkt eines aus Acridon hergestellten Präparates von *ms*-Chlor-acridin¹⁾ (nach Graebe und Lagodzinski 119° [korr.]) nicht herabzudrücken vermochte.

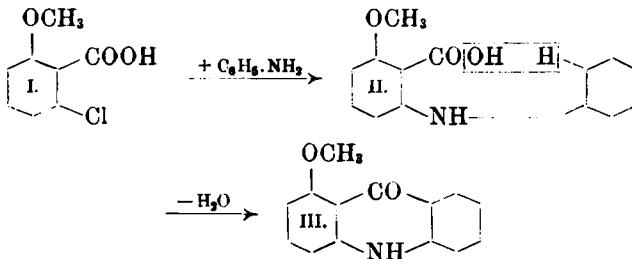
Durch Behandlung mit Natriumamalgam in kochend alkoholischer Lösung läßt sich Acridol zu Dihydro-acridin (Mischprobe) reduzieren.

Zur Darstellung von 4-Methoxy-acridon bereiteten wir uns zunächst aus 2.6-Dinitro-toluol nach der Vorschrift von Ullmann und Panchaud²⁾ 2-Chlor-6-methoxy-benzoesäure (I) und kondensierten diese mit Anilin zu 3-Methoxy-diphenylamin-2-carbonsäure (II). Da-

¹⁾ Graebe und Lagodzinski, A. 276, 48 [1893].

²⁾ A. 350, 110 u. f. [1906].

raus läßt läßt sich 4-Methoxy-acridon (III) wohl mit Hilfe der sogenannten Säurechlorid-Methode¹⁾:



nicht aber nach dem Verfahren von Graebe und Lagodzinski²⁾ (Wasserentziehung durch konz. Schwefelsäure) gewinnen, weil 4-Methoxy-acridon durch konz. Schwefelsäure schon in der Kälte sulfuriert wird. Infolgedessen entsteht bei der Behandlung von 3-Methoxy-diphenylamin-2-carbonsäure mit konzentrierter Schwefelsäure statt des Methoxy-acridons dessen Sulfosäure.

3-Methoxy-diphenylamin-2-carbonsäure (Formel II).

5 g 2-Chlor-6-methoxy-benzoesäure wurden mit 25 g frisch destilliertem Anilin unter Zusatz von 5 g ausgeglühtem Kaliumcarbonat und 0.1 g »Naturkupfer« 3 Stunden lang zu gelindem Sieden erhitzt. Dann unterwarfen wir das dunkel gefärbte Reaktionsgemisch zur Vertreibung des nicht in Reaktion getretenen Anilins der Wasserdampf-Destillation, kochten die im Destillierkolben zurückbleibende alkalische Lösung mit Tierkohle auf und fällten sie nach dem Filtrieren mit Salzsäure aus. Ausbeute 4.5 g.

3-Methoxy-diphenylamin-2-carbonsäure stellt gereinigt eine farblose Substanz dar, die sich in Chloroform, Benzol, Äther und Aceton schon in der Kälte leicht löst. Sehr reichlich wird sie auch von warmem Äthylalkohol aufgenommen, weniger von Methylalkohol und Ligroin. In Wasser ist sie ziemlich schwer löslich. Die beim Umkrystallisieren aus hochsiedendem Ligroin erhaltenen farblosen, langen Nadeln schmolzen bei 110—111°.

0.2159 g Sbst.: 0.5493 g CO₂, 0.1074 g H₂O. — 0.1996 g Sbst.: 10.6 ccm N (17°, 721 mm).

C₁₄H₁₃O₃N. Ber. C 69.10, H 5.39, N 5.76.
Gef. » 69.39, » 5.57, » 5.87.

4-Methoxy-acridon-?-sulfosäure.

1.1 g Methoxy-diphenylamin-carbonsäure wurden in 11 ccm konzentrierter Schwefelsäure kalt gelöst und über Nacht bei Zimmertemperatur stehen ge-

¹⁾ Ullmann, Bader und Labhardt, B. 40, 4798 [1907].

²⁾ B. 25, 1734 [1892]. — A. 276, 45 [1893].

lassen. Als wir das Gemisch am andren Morgen in 45 ccm kaltes Wasser eingossen, schied sich die Sulfo-säure in gelben, glänzenden Nadelchen alsbald ab. Ausbeute 0.8 g.

Die Säure läßt sich aus Wasser, worin sie in der Wärme mäßig löslich ist, umkrystallisieren. Beim Erhitzen färbt sie sich allmählich dunkel und schmilzt schließlich unter Zersetzung bei 240—245°. Der Zersetzungspunkt hängt indes sehr von der Art des Erhitzens ab; er kann unter Umständen bis zu 10° tiefer gefunden werden. Die Lösung der Säure in Alkali, konzentrierter Schwefelsäure oder konzentrierter Salzsäure fluoresciert grün, die alkoholische blauviolett.

0.2053 g Sbst.: 0.4121 g CO₂, 0.0718 g H₂O.

C₁₄H₁₁O₅NS. Ber. C 55.05, H 3.63.

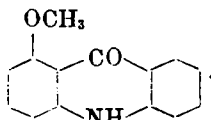
Gef. » 54.75, » 3.91.

Versetzt man die warme, wäßrige Lösung der Säure mit Silbernitrat oder Bariumchlorid, so erhält man krystallinische Niederschläge. Das Silbersalz besteht aus blaßgelben Nadelchen, das Bariumsalz aus moosartig verwachsenen Gebilden. Beim Abbrauchen von 0.2159 g aus Wasser umkrystallisiertem Bariumsalz mit konzentrierter Schwefelsäure blieben 0.0667 g Bariumsulfat zurück.

(C₁₄H₁₀O₅NS)₂Ba. Ber. Ba 18.43. Gef. Ba 18.18.

Auch das in fächerförmig angeordneten Nadeln krystallisierende Natriumsalz ist in kaltem Wasser wenig löslich.

4-Methoxy-acridon,



2.6 g Methoxy-diphenylamin-carbonsäure wurden in 52 g thiophenfreiem Benzol gelöst und mit 2.3 g Phosphorpentachlorid so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Chlorwasserstoff-Entwicklung schwächer wurde. Dann ließen wir abkühlen, fügten 3.9 g wasserfreies Aluminiumchlorid hinzu und erhitzen abermals so lange zum Sieden, bis kein Chlorwasserstoff mehr entwich. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen und zur Entfernung des Benzols mit Wasserdampf behandelt. Den Rückstand versetzten wir mit verdünnter Salzsäure, filtrierten unbedeutende säureunlösliche Verunreinigungen ab und fällten das Methoxy-acridon aus der sauren Lösung durch Natronlauge aus. Ausbeute 2 g.

Die salzsaure Lösung der Verbindung gibt beim Versetzen mit Pikrinsäure, Bichromat oder Platinchlorwasserstoffsäure gelbe Niederschläge. Des Pikrates haben wir uns zur Reinigung der Substanz bedient. Es krystallisiert aus der heißen, alkoholischen Lösung in gelben Nadelchen, kann aber auch aus Eisessig umgelöst werden und schmilzt unter Zersetzung in der Nähe von 200°, je nach der Art der

Erhitzung etwas höher oder tiefer. Das freie Methoxy-acridon ist in allen üblichen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Eisessig, schwer löslich.

Für die Analyse lösten wir das Präparat aus Alkohol um, der indes hier kein ideales Krystallisationsmittel ist. Zum Auflösen der Substanz sind ziemlich große Mengen Flüssigkeit nötig, ihre Abscheidung tritt aber beim Erkalten nicht ohne weiteres ein, sondern erst, nachdem man einen Teil des Lösungsmittels abdestilliert hat. Zudem erhält man die Verbindung auf diese Weise ebenso wie beim Umkrystallisieren aus Eisessig in wenig schöner Form als blaßgelbes, mikrokristallinisches Pulver. Schmp. 346—348°.

0.1911 g Sbst.: 0.5238 g CO₂, 0.0888 g H₂O.

C₁₄H₁₁O₂N. Ber. C 74.63, H 4.93.

Gef. > 74.76, > 5.20.

Die Fähigkeit des 4-Methoxy-acridons, sich in verdünnten Säuren glatt zu lösen, hat uns sehr überrascht und zu einer genaueren Orientierung über die »Basizität« des Acridons veranlaßt. Während Acridin und diejenigen seiner Derivate, welche die *ms-C*, *N*-Bindung enthalten, als ausgesprochene »Basen« bezeichnet werden dürfen, ist die Basizität des Dihydro-acridins minimal; sie dürfte etwa der des Diphenylamins entsprechen. Demgegenüber ist die Neigung des Acridons zur Säure-Addition merkwürdig groß. Der eine von uns hat schon früher gezeigt, daß sich mit Hilfe von Eisessig-Säure-Mischungen gut krystallisierende Acridon-Säure-Verbindungen gewinnen lassen¹⁾. Wir haben jetzt weiter gefunden, daß sich eine solche sogar schon beim Kochen von Acridon mit 15-prozentiger Salzsäure bildet; wenigstens löst diese Salzsäure weit mehr Acridon als reines Wasser, und aus der gelben, grünblau fluoreszierenden, salzsauren Lösung, die sich von der violett fluoreszierenden, rein wäßrigen Lösung deutlich unterscheidet, krystallisieren beim Erkalten in nicht unbeträchtlicher Menge lange, feine Nadeln aus, welche die größte Ähnlichkeit mit dem Einwirkungsprodukt von Eisessig-Salzsäure auf Acridon haben.

Immerhin werden doch die Salze des Acridons durch viel Wasser vollständig hydrolytisch gespalten. Durch den Eintritt einer Methoxygruppe in 4-Stellung (*o*-Stellung zur Carbonylgruppe) wird also zweifelsohne die Basizität ganz bedeutend erhöht. Dafür eine gute Erklärung zu finden, dürfte recht schwierig sein, so lange man die Acridon-Säure-Verbindungen für Ammoniumsalze ansieht. Dagegen bietet nach den Erfahrungen, die Baeyer und Villiger²⁾ an den Methoxyderivaten des Dibenzal-acetons und Triphenyl-carbinols gesammelt haben, die relativ große Basizität des 4-Methoxy-acridons

¹⁾ Kliegl, B. 42, 593 [1909]. ²⁾ B. 35, 3019 [1902].

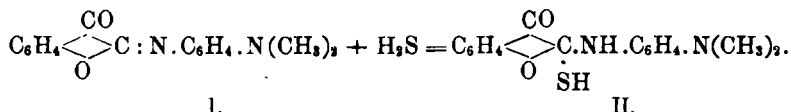
nichts besonderes Auffälliges, sofern der Träger der Basizität beim Acridon das Carbonyl-Sauerstoffatom ist. Über das Verhalten der übrigen *C*-Methoxy-acridone gegen verdünnte Säuren findet sich leider in ihrer Beschreibung von Ullmann und seinen Mitarbeitern¹⁾ nichts angegeben.

**237. K. Fries, A. Hasselbach und L. Schröder:
Über Abkömmlinge des 2-Cumaran-2-benzdihydrothiazol-
spirans.**

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingegangen am 8. Mai 1914.)

Versuche, aus dem Diketocumaran-2- [*p*-dimethylamino-anil]²⁾ (I) mittels Schwefelammoniums den Oxindigo zu gewinnen, die aber nicht zum Ziel führten, gaben den Anlaß, auch die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf das Anil zu prüfen. Beide treten leicht mit einander in Reaktion. Dabei entsteht ein Additionsprodukt, das Mercaptan-Eigenschaften besitzt und dem die Formel II zukommt.



Methyliert man das Mercaptan, indem man es in alkalischer Lösung mit Dimethylsulfat behandelt, dann tritt gleichzeitig Zerfall in Methylmercaptan und das Anil I ein.

Gegen Luftsauerstoff ist die alkalische Mercaptanlösung empfindlich, es scheiden sich allmählich leuchtend rot gefärbte Flocken eines Oxydationsproduktes aus, das man rasch auf Zusatz einer Lösung von Ferricyankalium erhält. Die nächstliegende Annahme ist die, daß es sich um eine regelrechte Oxydation des Mercaptans zu dem Disulfid $[\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}-]_2$ handelt. Dem entgegen steht aber einmal die Tatsache, daß die rote Verbindung nicht mehr zum Mercaptan reduzierbar ist, dann das Ergebnis der Molekulargewichtsbestimmung und weiter das der Analyse, das deutlich zu erkennen gibt, daß das Oxydationsprodukt aus dem Mercaptan durch Fortnahme zweier Wasserstoffatome entsteht, daß ihm also die empirische Formel $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ zukommt.

¹⁾ Ullmann und Kipper, B. 38, 2125 [1905]; A. 355, 344 [1907]. — Ullmann und Wagner, A. 355, 371 [1907].

²⁾ Fries und Hasselbach, B. 44, 124 [1911].