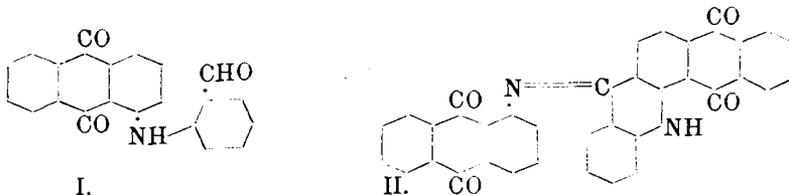


**179. Fritz Mayer und Berthold Stein: Über die Einwirkung von *o*-Chlor-benzaldehyd auf Nitramine und eine neue Bildungsweise von Acridin-Abkömmlingen.**

[Aus dem Chem. Laboratorium der Universität (Institut des phys. Vereins) zu Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 14. August 1917.)

Die Einwirkung von *o*-Chlor-benzaldehyd auf 1-Amino-anthracinon<sup>1)</sup> kann neben dem Farbstoff des D. R. P. 280711 der Firma Leop. Cassella & Co. zu Frankfurt a. M. zu zwei anderen Verbindungen führen, deren Konstitution in der angeführten Arbeit restlos aufgeklärt worden ist. Es sind dies der *o*-(Anthrachinonyl-1-amino)-benzaldehyd<sup>2)</sup> (I.) und das (1-Anthrachinonyl-imino)-(anthrachinon 2.1-acridon)<sup>3)</sup> (II.):



War also, wie die Formel (I) zeigt, statt der üblichen Azomethinbildung (Schiffschen Base) unter Abspaltung von Salzsäure die Bildung eines substituierten Amino-aldehydes — allerdings unter bestimmten Bedingungen, nämlich bei hoher Temperatur in Nitrobenzollösung und in Anwesenheit von Kupferpulver — eingetreten, so konnte dies seine Erklärung in der Tatsache finden, daß 1-Amino-anthracinon nur schwach basische Eigenschaften zeigt, hervorgerufen durch die Beeinflussung, welche die Aminogruppe durch die Anwesenheit einer Carbonylgruppe in *ortho* Stellung zu ihr erfährt. Andererseits ist im *o*-Chlor-benzaldehyd das Chlor gelockert durch die Nähe der Aldehydgruppe.

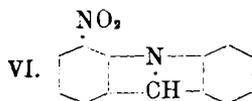
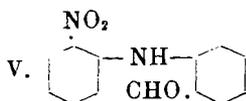
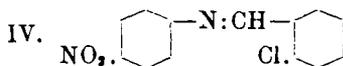
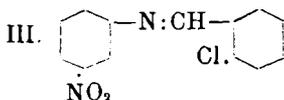
Der eine von uns (M.) hat daher bereits eine umfassende Untersuchung über die Einwirkung von *o*-Chlor-benzaldehyd auf schwach basische Amine angekündigt<sup>2)</sup>. Diese erste Abhandlung<sup>3)</sup> beschränkt sich auf Nitramine und bringt noch einen Versuch zur Aufklärung der Konstitution der Verbindungen, welche aus dem Aldehyd (I.) durch Ringschluß entstehen.

<sup>1)</sup> G. Kalischer und F. Mayer, B. 49, 1994 [1916].

<sup>2)</sup> a. a. O. Fußnote von F. Mayer, S. 1995.

<sup>3)</sup> Vergl. auch die demnächst im Druck erscheinende Dissertation von Berthold Stein, Frankfurt a. M. 1917.

Um ganz einfache und durchsichtige Verhältnisse zu wählen, haben wir zuerst *o*-, *m*- und *p*-Nitranilin in Betracht gezogen. In diesen wie in allen übrigen Fällen wurden die Versuche so angestellt, daß man auf das angewandte Amin in Nitrobenzol- oder auch Naphthalinlösung einen Überschuß von *o*-Chlor-benzaldehyd unter Zusatz der gleichwertigen Menge trockner Soda und wenig Kupferpulver bei 220° wirken ließ. *m*- und *p*-Nitranilin lieferten das entsprechende Azomethin (III. und IV.); beim ersteren konnte ein Dimorphismus des Azomethinkörpers wahrgenommen werden, je nachdem man die Verbindung auf die oben geschilderte Art oder nach der üblichen Azomethin-Bildungsweise (Erhitzen der Komponenten auf dem Wasserbade) darstellte.



Möglicherweise handelt es sich hier auch um Raum-Isomere, wie dies ähnlich schon von Hantzsch und Schwab<sup>1)</sup>, Anselmino<sup>2)</sup> und Manchot<sup>3)</sup> beobachtet worden ist.

Die Einwirkung von *o*-Chlor-benzaldehyd auf *o*-Nitranilin führt zwar bestimmt zu dem *o*-(2-Nitrophenyl-1-amino)-benzaldehyd (V.), der sich aber aus dem verschmierten Einwirkungsprodukt nicht abtrennen ließ. Sein Vorhandensein ergibt sich aber aus der Tatsache, daß man aus der Schmiere durch Kondensation mittels konzentrierter Schwefelsäure bei 100° unter Wasserabspaltung das 1-Nitro-acridin (VI.) erhalten kann, welches durch Oxydation in das 1-Nitroacridon<sup>4)</sup> übergeht. Da die in der Literatur beschriebenen<sup>5)</sup>  $\alpha$ - und  $\beta$ -Nitroacridine den unsrigen nicht gleichen, so können erstere nur 2-, 3- oder 4-Nitro-acridin sein.

Es war somit eine neue Bildungsweise für Acridin-Abkömmlinge gefunden. Für die Darstellung des Acridins selbst aus Anilin- und *o*-Chlor-benzaldehyd fehlt die beeinflussende Nitrogruppe, aber aus Jodbenzol und *o*-Amino-benzaldehyd erhält man durch die Umkehrung der Reaktion den *o*-(Phenyl-amino)-benzaldehyd, welcher jedoch nicht rein erhalten werden konnte. Seine Bildung ist wiederum bewiesen durch

<sup>1)</sup> B. 34, 822 [1901].

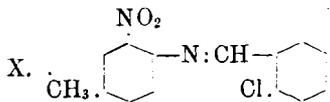
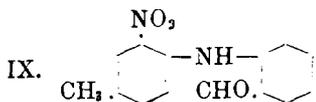
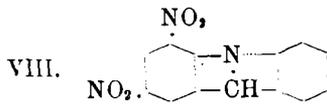
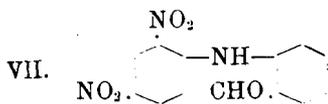
<sup>2)</sup> B. 38, 3989 [1905]; 40, 3465 [1907]; 43, 462 [1910].

<sup>3)</sup> B. 42, 3030, 4383 [1909]; 43, 949 [1910].

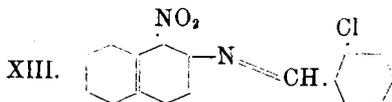
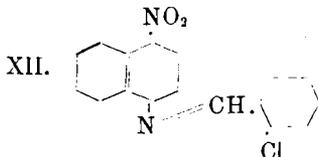
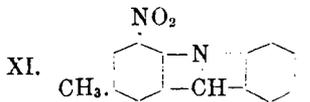
<sup>4)</sup> Ullmann, A. 355, 328 [1907].      <sup>5)</sup> A. 158, 275 [1871].

die Kondensation des Einwirkungsproduktes mittels Schwefelsäure zu Acridin.

Erst bei Verwendung von 2,4-Dinitranilin gelang es, den zugehörigen *o*-(2,4-Dinitrophenyl-1-amino)-benzaldehyd (VII.) zu erhalten, der leicht in das 1,3-Dinitroacridin (VIII.) übergeht. Ein Azomethin bildet 2,4-Dinitranilin nicht mehr. Bei der ferner versuchten Einwirkung von *o*-Chlor-benzaldehyd auf 1-Methyl-3-nitro-4-amino-benzol ist offenbar die Methylgruppe nicht ohne Einfluß auf das Verhalten. Es gelingt zwar, den *o*-[(2-Nitro-4-methyl-phenyl)-1-amino]-benzaldehyd



(IX.) zu erhalten, dagegen führt die Anwendung von Kaliumcarbonat statt Soda schon zum Azomethin (X.). Aber auch die Einwirkung unter den üblichen Bedingungen liefert nicht mit Sicherheit den reinen Aldehyd. Man erhält meist chlorhaltige Körper, deren Analysenzahlen auf eine Verbindung aus 1 Mol. Aldehyd (IX.) und 1 Mol. Azomethin (X.) stimmen. Eine Trennung in diese beiden Teile wurde auf mannigfache Weise ohne Erfolg versucht. Auffallend war auch, daß eine Mischung von reinem Aldehyd mit reinem Azomethin in Alkohol erhitzt, beim Erkalten den gleicherweise zusammengesetzten Körper ausschied. Ganz reinen Aldehyd haben wir zu diesem Zweck aus 1-Methyl-3-nitro-4-chlor-benzol und *o*-Amino-benzaldehyd dargestellt, wodurch jeder Zweifel an der Reinheit ausgeschlossen wurde. Entscheidend für die Auffassung der Konstitution der Doppelverbindung sind die Werte der Molekulargewichtsbestimmung in siedendem Chloroform wie auch in gefrierendem Benzol. Sie deuten einen Zerfall in die beiden Komponenten an, so daß die Verbindung etwa den Charakter einer »Molekülverbindung« hat. Das 1-Nitro-3-methyl-acridin (XI.) entsteht auf die übliche Weise.

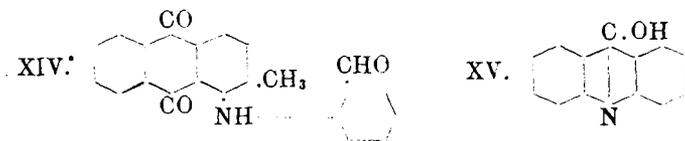


In der Naphthalinreihe haben wir aus 1-Amino-4-nitro-naphthalin das erwartete Azomethin (XII.), aber auch aus 2-Amino-1-nitro-naphthalin nur den isomeren Körper (XIII.) erhalten können, weitere Versuche müssen das abweichende Verhalten der letzteren Base klären.

So ergibt sich für die Benzolreihe das Gesetz, daß die Nitrogruppe in *ortho*-Stellung zur Aminogruppe imstande ist, die Azomethinbildung hintanzuhalten und die Entstehung eines substituierten Aminobenzaldehyds zu begünstigen.

In der Anthrachinonreihe haben wir den *o*-[(2-Methyl-anthrachinonyl)-1-amino]-benzaldehyd (XIV.) gewonnen und damit gezeigt, daß eine Beeinflussung der Aminogruppe durch die Methylgruppe dort nicht statthat. Unaufgeklärt war aber die schon von Kalischer und dem einen von uns gemachte Beobachtung, daß die Analysenzahlen des Kondensationsproduktes aus dem Aldehyd (I.) mit Schwefelsäure oder anderen Mitteln keine auf das entsprechende Acridin stimmenden Werte gaben. Sie stimmten vielmehr auf Acridon, auch die mit Hydrosulfit erhaltene Küpe war der gekennzeichneten des Acridons (blauviolett, geküpte Baumwolle gibt beim Verhängen über orangerot ein blautichiges Rot) so ähnlich, daß in schwer verständlicher Umsetzung Acridon entstanden zu sein schien. Schließlich ist von dem einen von uns die Vermutung<sup>1)</sup> ausgesprochen worden, daß es sich hier um Abkömmlinge des Anthrachinon-2.1-dihydro-acridols handeln könne.

Bekanntlich ist von A. Kliegl und A. Fehrle<sup>2)</sup> bei der Kondensation von *o*-Nitro-benzaldehyd mit Benzol ein Körper erhalten worden, in dem beide das lang gesuchte Acridol (XV.) erblicken wollen.



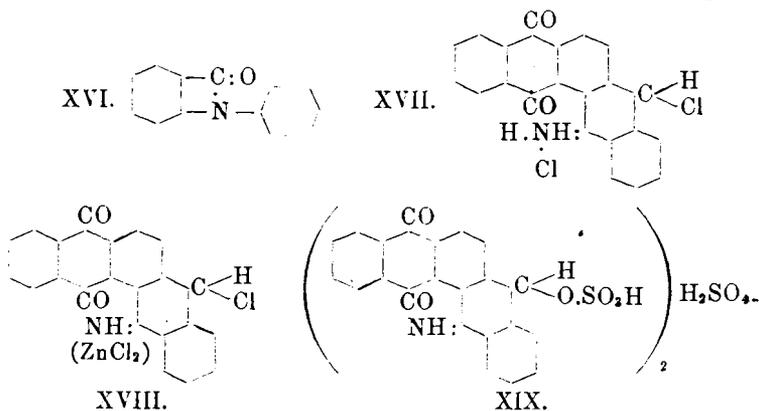
<sup>1)</sup> Als ich in der Sitzung der Chemischen Gesellschaft zu Frankfurt a. M. vom 28. November 1916 diese Vermutung aussprach, wurde von Hrn. Dr. E. Hepp †, Höchst a. M., mitgeteilt, daß die Einwirkung von *o*-Chlor-benzaldehyd auf schwach basische Amine auch in den Farbwerken vorm. Meister, Lucius & Brüning von ihm und Hrn. Dr. C. Hartmann gemeinsam bearbeitet worden sei und er bereits das Chlorzinkdoppelsalz und ein schwefelsaures Salz des Anthrachinonyl-2.1-dihydro acridols dargestellt hatte. Auch meine Auffassung von der Konstitution des Farbstoffs D. R. P. 280711 fand seine Zustimmung.

Mayer.

<sup>2)</sup> B. 47, 1629 [1914].

Der gleiche Körper ist früher schon von Moriz Freund<sup>1)</sup>, neuerdings von Drechsler<sup>2)</sup> untersucht worden und von beiden als Phenylanthranil (XVI.) angesprochen worden, eine Ansicht, der sich auch Heller<sup>3)</sup> kürzlich angeschlossen hat.

Uns ist es nun gelungen, durch Kondensation des Aldehyds (I.) mit chlorwasserstoffhaltigem Eisessig unter ganz bestimmten Bedingungen einen Körper zu erhalten, welchem nach den Analysenzahlen nur die Formel und Konstitution eines salzsauren Salzes des Chlorwasserstoffesters des Anthrachinonyl-2.1-dihydro-acridols (XVII.) zukommen kann. Gleichermassen haben wir das Chlorzinkdoppelsalz



XVIII., identisch mit dem von Hepp und Hartmann dargestellten, und ein Sulfat des Schwefelsäureesters des Anthrachinonyl-2.1-dihydro-acridols (XIX.) gewinnen können. Danach geht die Kondensation beim Aldehyd (I.) nicht bis zum Acridin, sondern bleibt ohne Wasserabspaltung beim Dihydroacridol stehen. Versucht man, den Salzsäure- oder Schwefelsäurerest abzuspalten und die freie Base zu erhalten, so bekommt man Stoffe, welche zwar auf die Analysenzahlen des Dihydro-acridols stimmende Werte liefern, aber sich dem Acridon gegenüber so ähnlich verhalten, daß möglicherweise wenigstens zum Teil eine Aboxydation von 2 Wasserstoffatomen eingetreten zu sein scheint. Eine Entscheidung läßt sich nicht treffen, weil die Analysenwerte von Acridon- und Dihydro-acridol-Verbindung nur um etwa ein halbes Prozent aus einander liegen. Auch die Lösungsfarbe in Chloroform und Schwefelsäure ist der des Acridon-Abkömmlings völlig gleich.

Nur ein einziges Mal ist es gelungen, durch fraktionierte Kristallisation eines durch Kondensation mittels Eisessig und wäßriger

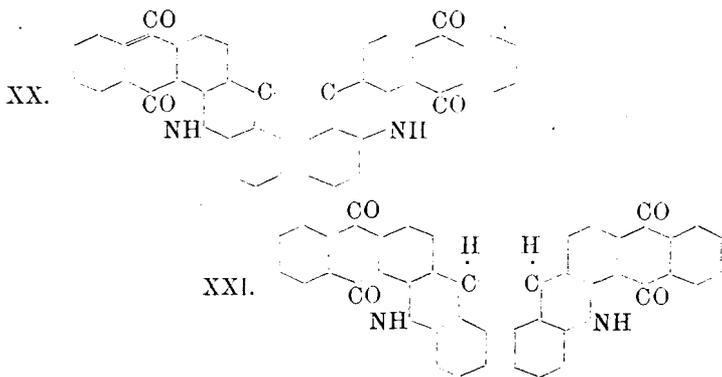
<sup>1)</sup> M. 17, 395 [1896]. <sup>2)</sup> M. 35, 533 [1914]. <sup>3)</sup> B. 49, 2758 [1916].

Salzsäure gewonnenen und durch Zusatz von Ammoniak vom Säurerest befreiten Körpers aus Anilin eine neue Verbindung zu gewinnen, welche in prächtig blauen Krystallen krystallisiert und in Chloroform mit bischofsblauer Farbe (das entsprechende Acridon mit rotvioletter Farbe) löslich ist. Es gab ebenfalls die gleichen, auf Dihydro-acridol- wie Acridon-Verbindung stimmenden Analysenwerte. Eine Wiedergewinnung ist trotz aller aufgewendeten Mühe bis heute nicht geglückt.

Ist nun unsere Ansicht über das Kondensationsprodukt aus dem Aldehyd (I.) richtig, so ergeben sich daraus Schlüsse auf die Konstitution des Farbstoffes des D. R. P. 280711.

In der Farbstoffschmelze (*o*-Chlor-benzaldehyd, 1-Amino-anthracinon, Naphthalin, Kaliumacetat, Kupferchlorür) wird vermutlich zuerst die Bildung des Aldehyds (I.) eintreten. Sodann kann sich der Acridon-Abkömmling (II.) bilden. Als weitere Möglichkeiten ergeben sich nur die Entstehung des Anthrachinon-2.1-acridons selbst oder die Entstehung des Dihydro-acridol-Abkömmlings.

Da nun feststeht, daß auch aus der Verbindung (II.) beim Erhitzen über freier Flamme ein grüner Farbstoff<sup>1)</sup> gebildet wird, welcher in seinen Reaktionen und Analysenzahlen mit dem Patentfarbstoff übereinstimmt, und da die Analysenzahlen des Patentfarbstoffes auf  $C_{42}H_{22}O_4N_2$  (das sind 2 Mol. 1-Amino-anthracinon + 2 Mol. *o*-Chlorbenzaldehyd weniger 2 Mol. Salzsäure und 2 Mol. Wasser) stimmen, so könnte für den Farbstoff eine der beiden folgenden Konstitutionsformeln (XX.) oder (XXI.) möglich sein.



Der Farbumschlag, welchen der Farbstoff mit Säure erleidet, ließe sich noch besser mit Formel XXI vereinigen. Diese Auffassung findet sich auch in einer gewissen Übereinstimmung mit einer Bemerkung

<sup>1)</sup> G. Kalischer und F. Mayer, a. a. O. S. 1998.

Friedländers<sup>1)</sup>, welcher dem Farbstoff acridonartige Konstitution zuschreibt. Es soll versucht werden, im Verlaufe der im Gange befindlichen weiteren Arbeiten über die Einwirkung von *o*-Chlor-benzaldehyd auf Amine dieser Frage durch Verwendung von Stilben-Abkömmlingen näherzutreten.

### Beschreibung der Versuche.

I. Einwirkung von *o*-Chlor-benzaldehyd auf *o*-, *m*- und *p*-Nitranilin.

#### 1-Nitro-acridin (VI.).

7 g ( $\frac{1}{30}$  Mol.) *o*-Nitranilin und 21 g ( $\frac{3}{20}$  Mol.) *o*-Chlor-benzaldehyd wurden mit 8 g ( $\frac{3}{40}$  Mol.) wasserfreier Soda und 45 g frisch destilliertem Nitrobenzol unter Zusatz von 0.5 g Kupferpulver (Naturkupfer C) im Rundkolben am Steigrohr unter Rühren 3—4 Stunden bei 220° Badtemperatur erhitzt. Das Nitrobenzol wurde sodann abgeblasen, bis nur noch eine klare Flüssigkeit überging. Der Rückstand, welcher aus einer zähen Masse bestand, ließ sich nicht kristallisieren. Daher wurde er zur Verwandlung in das Nitroacridin mit 40 ccm konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbade erhitzt, die Lösung mit wenig Wasser verdünnt und von der ausgeschiedenen Schmiere abfiltriert. Die Mischung wurde darauf mit Wasser stärker verdünnt, mit Tierkohle gekocht, filtriert und mit Ammoniak gefällt.

Die ausgefallene braune Masse wurde einmal aus Benzol und einmal aus Methylalkohol umgenommen und besteht dann aus silberglänzenden, zum Niesen reizenden Blättchen vom Schmp. 167°. Getrocknet bei 110°.

4.420 mg Sbst.: 11.32 mg CO<sub>2</sub>, 1.42 mg H<sub>2</sub>O. — 0.1394 g Sbst.: 15.6 ccm N (18°, 754.7 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (224.08). Ber. C 69.62, H 3.59, N 12.50.

Gef. » 69.85, » 3.60, » 13.04.

Auch beim Ersatz des Nitrobenzols durch Naphthalin konnte keine Verbesserung des Verfahrens erzielt werden.

#### 1-Nitro-acridon.

0.56 g ( $\frac{1}{40}$  Mol.) Nitro-acridin wurden in 10 ccm heißem Eisessig gelöst, mit 0.2 g ( $\frac{2}{120}$  Mol.) Chromsäureanhydrid, in etwa 5 ccm Eisessig gelöst, versetzt und 5 Minuten gekocht. Dann wurde in Wasser gegossen und der ausgeschiedene Körper auf dem Wasserbade getrocknet. Rohausbeute 0.49 g vom Schmp. 257—258°. Aus Toluol wurden gelbbraune Krystalle vom Schmp. 258—259° erhalten. Ullmann<sup>2)</sup> gibt den Schmp. zu 262° an.

<sup>1)</sup> Fortschritte der Teerfarbenfabrikation, XII, 391.

<sup>2)</sup> A. 355, 328 [1907].

## 3-Nitro-1-[(2'-chlor-benzyliden)-amino]-benzol (III).

13.8 g ( $\frac{1}{10}$  Mol.) *m*-Nitranilin und 42 g ( $\frac{3}{10}$  Mol.) *o*-Chlor-benzaldehyd wurden mit 15.9 g ( $\frac{3}{20}$  Mol.) wasserfreier Soda und 0.5 g Kupferpulver in 60 g Nitrobenzollösung in der beim *o*-Nitranilin beschriebenen Weise erhitzt und verarbeitet. Der Rückstand der Wasserdampf-Destillation wurde mit abs. Alkohol ausgekocht und der aus dem Alkohol ausgeschiedene Körper zweimal aus Methylalkohol umgelöst. Es sind graue Blätter vom Schmp. 116—117°.

Den gleichen Körper erhält man, wenn man 2.75 g ( $\frac{2}{100}$  Mol.) mit 2.8 g ( $\frac{2}{100}$  Mol.) *o*-Chlor-benzaldehyd eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Es sind aber nunmehr bräunlich gefärbte Nadeln vom Schmp. 117° unter Erweichen bei 115°. Die Mischprobe mit dem zuerst dargestellten zeigt keine Depression.

0.1196 g Sbst.: 0.2610 g CO<sub>2</sub>, 0.0379 g H<sub>2</sub>O. — 0.1594 g Sbst.: 15 ccm N (18°, 746.7 mm). — 0.1697 g Sbst.: 0.925 g AgCl.

C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl (260.54). Ber. C 59.87, H 3.48, N 10.76, Cl 13.61.  
Gef. » 59.52, » 3.55, » 10.48, » 13.84.

## 4-Nitro-1-[(2'-chlor-benzyliden)-amino]-benzol (IV).

Der Ansatz wurde mit der halben Menge, wie beim *m*-Derivat beschrieben, durchgeführt. Der Rückstand der Wasserdampf-Destillation lieferte, aus Benzol umgelöst, graue Blättchen vom Schmp. 136.5°. Getrocknet bei 110°.

0.1225 g Sbst.: 0.2687 g CO<sub>2</sub>, 0.0417 g H<sub>2</sub>O. — 0.1618 g Sbst.: 15.35 ccm N (20°, 747.4 mm). — 0.1590 g Sbst.: 0.0873 g AgCl.

C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl (260.54). Ber. C 59.87, H 3.48, N 10.75, Cl 13.61.  
Gef. » 59.82, » 3.81, » 10.86, » 13.59.

## Acridin.

4.08 g ( $\frac{2}{100}$  Mol.) Jodbenzol wurden mit 2.42 g ( $\frac{2}{100}$  Mol.) *o*-Amino-benzaldehyd, 1.06 g ( $\frac{1}{100}$  Mol.) wasserfreier Soda und einer Spur Kupferpulver in der angegebenen Weise erhitzt. Der gebildete Aldehyd war nach der Wasserdampf-Destillation nicht zu fassen, deshalb wurde der Rückstand mit konzentrierter Schwefelsäure eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, in Wasser gegossen und die ammoniakalisch gemachte Flüssigkeit mit Äther ausgeschüttelt. Dieser lieferte einen aus Alkohol krystallisierbaren Rückstand vom Schmp. 105° (Acridin 107°). Die schwefelsaure Lösung fluoresciert prächtig.

II. Einwirkung von *o*-Chlor-benzaldehyd auf 2,4-Dinitranilin, auf 1-Methyl-3-nitro-4-amino-benzol und auf 1-Nitro-4-amino-naphthalin, sowie auf 1-Nitro-2-amino-naphthalin.

*o*-(2,4-Dinitrophenyl-1-amino)-benzaldehyd (VII).

Zur Anwendung kamen 14.6 g ( $\frac{3}{100}$  Mol.) 2,4-Dinitranilin und 33.6 g ( $\frac{24}{100}$  Mol.) *o*-Chlor-benzaldehyd mit 12.7 g ( $\frac{12}{100}$  Mol.) wasser-

freier Soda und 0.5 g Kupferpulver in einer Lösung von 70 g Nitrobenzol. Der Destillationsrückstand wurde mit Benzol ausgekocht. Die abgeschiedenen Krystalle wurden erst zweimal aus Benzol, dann viermal aus Eisessig umkrystallisiert, wobei der Schmp. auf 194° steigt unter Erweichen bei 192—193°. Die Lösungsfarbe der Krystalle in konzentrierter Schwefelsäure ist rot, sie schlägt beim Erwärmen der Lösung nach gelb um (Acridinbildung).

20.425 mg Subst.: 40.525 mg CO<sub>2</sub>, 5.900 mg H<sub>2</sub>O. — 20.385 mg Subst.: 40.485 mg CO<sub>2</sub>, 6.085 mg H<sub>2</sub>O. — 0.1616 g Subst.: 21 ccm N (24°, 750.9 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub> (287.10). Ber. C 54.34, H 3.16, N 14.64.  
Gef. » 54.11, 54.16, » 3.23, 3.34, » 14.75.

### 1.3-Dinitro-acridin (VIII).

1.5 g des Aldehydes wurden mit 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbade erhitzt; nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt und mit Ammoniak übersättigt. Die so gefällte Verbindung wurde einmal aus Benzol und zweimal aus Eisessig umgelöst. Sie besteht aus braunen Krystallen vom Schmp. 274°, unter Erweichen bei 273°. Getrocknet bei 110°.

0.1215 g Subst.: 0.2590 g CO<sub>2</sub>, 0.0307 g H<sub>2</sub>O. — 0.1618 g Subst.: 22.4 ccm N (19°, 753 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> (269.09). Ber. C 57.97, H 2.62, N 15.62.  
Gef. » 58.13, » 2.82, » 15.62.

Das 2.4-Dinitraulin bildet kein Azomethin durch Erhitzen mit *o*-Chlor-benzaldehyd auf dem Wasserbade.

*o*-[(2'-Nitro-4-methyl-phenyl)-1-amino]-benzaldehyd (IX.)  
und 2-Nitro-4-methyl-1-[(2'-chlor-benzyliden)-amino]-benzol (X.).

15 g (<sup>1</sup>/<sub>10</sub> Mol.) 1-Methyl-3-nitro-4-amino-benzol wurden mit 42 g (<sup>3</sup>/<sub>10</sub> Mol.) *o*-Chlor-benzaldehyd, 15.9 g (<sup>3</sup>/<sub>10</sub> Mol.) wasserfreier Soda und 0.5 g Kupferpulver und 45 g Nitrobenzol wie üblich in Reaktion gebracht. Der Rückstand der Wasserdampf-Destillation wurde in Alkohol gelöst. Daraus krystallisierten braungelbe Krystalle, die nochmals aus Alkohol und Methylalkohol umgelöst wurden. Der Schmelzpunkt liegt bei 127°, unter Erweichen bei 125°. Der Körper ist chlorhaltig und besteht, wie sich später ergibt, aus einem Molekül Aldehyd (IX.) und einem Molekül Azomethin (X.).

Bei einer Wiederholung des Versuchs mit 20.75 g (<sup>3</sup>/<sub>10</sub> Mol.) Kaliumcarbonat statt Soda fand sich als Hauptprodukt ein Körper, der in feinen weißen Nadeln aus Benzol krystallisiert und den Schmp. 149° zeigt. Der gleiche Körper wird erhalten, wenn man 3.04 g

( $\frac{2}{100}$  Mol.) des 1-Methyl-3-nitro-4-amino-benzols mit 2.8 g ( $\frac{2}{100}$  Mol.) *o*-Chlor-benzaldehyd eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Es ist das Azomethin (X.).

4.592 mg Subst.: 10.35 mg CO<sub>2</sub>, 1.67 mg H<sub>2</sub>O. — 0.1425 g Subst.: 13 ccm N (16°, 750 mm). — 0.1782 g Subst.: 0.0921 g AgCl.

C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl (274.57). Ber. C 61.19, H 4.03, N 10.22, Cl 12.91.  
Gef. » 61.47, » 4.07, » 10.64, « 12.79.

Es wurden nun Versuche mit Naphthalin (40 g) als Lösungsmittel angestellt; auch hier gewannen wir nach mehrfachem Umkrystallisieren den Körper vom Schmp. 127°. Kürzere Einwirkungsdauer (1 Stunde) mit Nitrobenzol als Lösungsmittel lieferte ebenfalls den Doppelkörper vom Schmp. 127°, allerdings verunreinigt mit dem Ausgangsstoff.

Von allen diesen noch vielfach abgeänderten Versuchen wurden Proben gereinigt und analysiert.

0.1258 g Subst.: 0.2937 g CO<sub>2</sub>, 0,0487 g H<sub>2</sub>O. — 4.370 mg Subst.: 10.25 mg CO<sub>2</sub>, 1.76 mg H<sub>2</sub>O. — 0.1529 g Subst.: 0.3537 g CO<sub>2</sub>, 0.0600 g H<sub>2</sub>O. — 4.535 mg Subst.: 10.545 mg CO<sub>2</sub>, 1.84 mg H<sub>2</sub>O. — 4.435 mg Subst.: 10.32 mg CO<sub>2</sub>, 1.76 mg H<sub>2</sub>O. — 0.1444 g Subst.: 13.4 ccm N (17°, 763 mm). — 0.1446 g Subst.: 13.3 ccm N (18.5°, 751.4 mm). — 0.1422 g Subst.: 0.0406 g AgCl

Für eine Verbindung aus gleichen Teilen Aldehyd (IX.) und Azomethin (X.) C<sub>28</sub>H<sub>23</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>Cl (530.68):

Ber. C 63.32,	H 4.37,
Gef. » 63.67, 63.97, 63.15, 63.42, 63.46.	» 4.33, 4.51, 4.39, 4.54, 4.44,
	Ber. N 10.56, Cl 6.68,
	Gef. » 10.9, 10.62, » 7.06.

Ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmung. Lösungsmittel: 29.15 g Chloroform.

0.1484 g Subst. ergaben eine Erhöhung von 0.080°. — 0.2832 g Subst. ergaben eine Erhöhung von 0.118°. — 0.4174 g Subst. ergaben eine Erhöhung von 0.180°.

Ber. für eine Verbindung C<sub>28</sub>H<sub>23</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>Cl = 530.68.]

Ber. für eine Mischung von C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> (256.12) und C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl (274.57) =  $\frac{256.12 + 274.57}{2} = 265.34.$

Gef. M 232, 301, 290. Mittel M 274.

Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung: Lösungsmittel: 23.4 g Benzol.

0.2600 g Subst. gaben eine Erniedrigung von 0.220°. Gef. M 252.5.

Die Chloroformlösung von der Molekulargewichtsbestimmung ließ beim Eindunsten dreierlei Krystalle zurück, wovon eine Art als das Azomethin festgestellt werden konnte. Die Benzollösung ließ ebenfalls

dreierlei Arten Krystalle zurück, von denen die eine als reiner späterhin zu beschreibender Aldehyd (IX.) vom Schmp. 122°, die zweite als Azomethin vom Schmp. 145° und die dritte als Mischkörper erkannt wurden. Eine Trennung in größerem Maßstabe ließ sich auf diese Weise nicht erzielen.

Ein weiterer Versuch mit geschmolzenem Natriumacetat an Stelle von Soda [7.6 g ( $\frac{1}{20}$  Mol.) 1-Methyl-3-nitro-4-amino-benzol, 7 g ( $\frac{1}{20}$  Mol.) *o*-Chlor-benzaldehyd, 4.1 g ( $\frac{1}{20}$  Mol.) Natriumacetat, 0.5 g Kupferpulver und 30 g Nitrobenzol] lieferte nur das Azomethin.

Endlich gelang die Gewinnung des Aldehyds durch Verwendung einer geringeren Menge *o*-Chlor-benzaldehyd und Nitrobenzol als Lösungsmittel. Es wurden 15.2 g ( $\frac{1}{10}$  Mol.) Base und 14 g ( $\frac{1}{10}$  Mol.) *o*-Chlor-benzaldehyd mit 5.3 g ( $\frac{1}{20}$  Mol.) Soda und 0.5 g Kupferpulver in 40 g Nitrobenzol gelöst und 4 Stunden erhitzt. Der Destillationsrückstand, eine schwarze zähe Masse, wurde auf Ton getrocknet und mit 150 ccm Alkohol ausgekocht. Von der aus der erkaltenden Lösung sich ausscheidenden schwarzen Schmiere wurde zweimal abgegossen. Zuerst schied sich dann der Mischkörper aus, aus der Mutterlauge kamen aber nochmals Krystalle zur Abscheidung, die aus Methylalkohol umgenommen wurden. Es waren braunrote Blättchen vom Schmp. 121°, die mit reinem Aldehyd, auf später zu beschreibende Weise dargestellt, nur eine geringfügige Depression zeigten. Der Körper ist fast chlorfrei, denn es zeigte sich nur bei der Verbrennung im kalten Teile des Rohres ein Hauch von Chlorkupfer. Die Beilsteinprobe war negativ.

Die Verbindung wurde bei 90° getrocknet.

0.1216 g Sbst.: 0.2899 g CO<sub>2</sub>, 0.0508 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> (256.12). Ber. C 65.60, H 4.72.

Gef. » 65.02, » 4.67.

Erhitzt man molekulare Mengen des eben beschriebenen Aldehydes und des oben erwähnten Azomethins in Alkohol, so kristallisiert beim Erkalten der Mischkörper vom Schmp. 126—127° aus.

Aldehyd von vollkommener Reinheit erhielten wir, als 4.84 g ( $\frac{1}{25}$  Mol.) *o*-Amino-benzaldehyd und 6.86 g ( $\frac{1}{25}$  Mol.) 1-Methyl-3-nitro-4-chlor-benzol mit 2.1 g ( $\frac{1}{50}$  Mol.) Soda und 0.25 g Kupferpulver, in 30 g Naphthalin gelöst, 3 Stunden bei 220° Badtemperatur erhitzt wurden. Nach der üblichen Aufarbeitung ließ sich der Rückstand aus Methylalkohol unter Zusatz von Tierkohle umkristallisieren und ergab tiefbraune, glänzende Blättchen vom Schmp. 123°. Zur Analyse wurde auf dem Wasserbade getrocknet.

0.1252 g Sbst.: 0.3020 g CO<sub>2</sub>, 0.0512 g H<sub>2</sub>O. — 0.1703 g Sbst.: 16 ccm N (16°, 749.9 mm).

$C_{14}H_{12}O_3N_2$  (256.12). Ber. C 65.60, H 4.72, N 10.94.  
Gef. » 65.78, » 4.58, » 10.95.

Das Oxim des *o*-[(2-Nitro-4-methyl-phenyl)-1-amino]-benzaldehydes entstand, als 1.3 g ( $1/200$  Mol.) des Aldehydes in 40 ccm heißem Alkohol gelöst und mit 0.35 g ( $1/200$  Mol.) Hydroxylamin-chlorhydrat, gelöst in 3 ccm Wasser, und 0.27 g ( $1/400$  Mol.) Soda, gelöst in 5 ccm Wasser, 5 Minuten gekocht wurden. Beim Erkalten schieden sich prächtig rote Krystalle ab, welche zweimal aus Toluol umgenommen wurden. Das Oxim schmilzt bei 160—161°. Getrocknet bei 105°.

0.1090 g Sbst.: 14.9 ccm N (18°, 752.7 mm).

$C_{14}H_{13}O_3N_3$  (271.09). Ber. N 15.50 Gef. N 15.88.

Beim Kochen des Oxims mit konzentrierter Salzsäure entsteht das nachfolgend beschriebene 1-Nitro-3-methyl-acridin.

#### 1-Nitro-3-methyl-acridin (XI).

Der Ringschluß wurde in der schon bei anderen Aldehyden beschriebenen Weise ausgeführt. Das Acridin besteht aus braunen Nadeln, aus Methylalkohol krystallisierbar und schmilzt bei 201—202°.

4.538 mg Sbst.: 11.76 mg  $CO_2$ , 1.76 mg  $H_2O$ . — 0.1280 g Sbst.: 13.4 ccm N (18°, 754.7 mm).

$C_{14}H_{10}O_2N_2$  (238.1). Ber. C 70.56, H 4.23, N 11.76.  
Gef. » 70.67, » 4.34, » 12.20.

#### 1-Nitro-3-methyl-acridon.

Da *o*-(Anthrachinonyl-1-amino)-benzaldehyd noch mit einem weiteren Molekül 1-Amino-anthrachinon<sup>1)</sup> in Reaktion treten kann und die Verbindung (II.) dabei entsteht, so wurde ein derartiger Versuch auch mit dem Aldehyd (IX.) angestellt.

Es wurden 1.28 g ( $1/200$  Mol.) des Aldehyds und 0.76 g ( $1/200$  Mol.) 1-Methyl-3-nitro-4-amino-benzol in 5 ccm Nitrobenzol gelöst und mit einem Körnchen Quecksilbersulfat am Steigrohr während  $1\frac{1}{2}$  Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die ausgeschiedene geringe Menge abfiltriert, vom Quecksilbersalz durch Waschen mit Wasser befreit und aus Benzol umgenommen. Es sind rotglänzende Krystalle vom Schmp. 250°. Getrocknet bei 120°.

4.365 mg Sbst.: 10.615 mg  $CO_2$ , 1.60 mg  $H_2O$ . — 4.378 mg Sbst.: 0.440 ccm N (22°, 730 mm).

$C_{14}H_{10}O_3N_2$  (254.10). Ber. C 66.12, H 3.96, N 11.02.  
Gef. » 66.32, » 4.10, » 11.17.

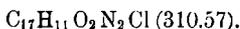
In einem anderen solchen Versuche ist das Acridin erhalten worden.

<sup>1)</sup> Kalischer und F. Mayer, a. a. O.

## 4-Nitro-1-[(2'-chlor-benzyliden)-amino]-naphthalin (XII).

Der Ansatz bestand aus 19.8 g ( $\frac{1}{10}$  Mol.) 1-Nitro-4-amino-naphthalin (95 %), 42 g ( $\frac{3}{10}$  Mol.) *o*-Chlor-benzaldehyd, 15.9 g ( $\frac{3}{20}$  Mol.) Soda, 0.5 g Kupferpulver und 60 g Naphthalin. Der Destillationsrückstand wurde einmal aus Essigester, zweimal aus Toluol und zuletzt aus Benzol-Alkohol-Gemisch (1:1) umgelöst. Das Azomethin bildet bräunliche Schuppen vom Schmp. 171°. Getrocknet bei 110°. Durch Zusammenschmelzen von 1.98 g ( $\frac{1}{100}$  Mol.) des Amins mit 1.4 g ( $\frac{1}{100}$  Mol.) *o*-Chlor-benzaldehyd auf dem Wasserbade erhält man den gleichen Körper mit gleichem Schmelzpunkt nur in Form hellgelber Nadeln.

0.1212 g Sbst.: 0.2902 g CO<sub>2</sub>, 0.402 g H<sub>2</sub>O. — 0.1391 g Sbst.: 0.3334 g CO<sub>2</sub>, 0.0463 g H<sub>2</sub>O. — 0.1412 g Sbst.: 11.2 ccm N (16°, 749.9 mm). — 0.1600 g Sbst.: 0.0748 g AgCl.



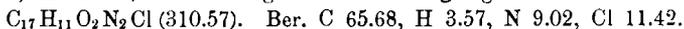
Ber. C 65.68, H 3.57, N 9.02, Cl 11.42.

Gef. » 65.30, 65.42, » 3.71, 3.73, » 9.18, » 11.56.

## 1-Nitro-2-[(2'-chlor-benzyliden)-amino]-naphthalin (XIII).

Die beiden Ansätze wurden — auf dem Wasserbade wie auch in Naphthalinlösung — genau wie beim Azomethin (XII.) beschrieben durchgeführt. Da reines 1-Nitro-2-amino-naphthalin zur Verwendung kam, so wurden für  $\frac{1}{10}$  Mol. nur 18.8 g angewandt. Aus dem Ansatz bei 220° in Naphthalinlösung ließ sich keine krystallisierte Verbindung erhalten. Auch durch Erhitzen des Destillationsrückstandes mit konzentrierter Schwefelsäure konnte kein Acridin erhalten werden. Das auf dem Wasserbade entstandene Azomethin bildet schwach bräunlich gefärbte Krystalle vom Schmp. 170—171°, die aus Benzol oder einer Mischung gleicher Teile Benzol und absolutem Alkohol umgelöst werden können.

0.1289 g Sbst.: 0.3100 g CO<sub>2</sub>, 0.0439 g H<sub>2</sub>O. — 0.1668 g Sbst.: 13.6 ccm N (17°, 732.8 mm). — 0.1636 g Sbst.: 0.0769 g AgCl.



Gef. » 65.59, » 3.81, » 9.25, » 11.63.

III. Der Ringschluß des *o*-(Anthrachinonyl-1-amino)-benzaldehyds (I).

Zinkchlorid - Doppelsalz des Chlorwasserstoff-esters des Anthrachinonyl-2.1-dihydro-acridols (XVIII.)<sup>1)</sup>

2 g des reinen Aldehyds (I.) vom Schmp. 247°, dessen Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure rein grün sein muß, wurden mit

<sup>1)</sup> Identisch mit dem von Hepp und Hartmann in den Farbwerken dargestellten.

16 g bei 0° mit Salzsäuregas gesättigtem Eisessig und 3 g frisch geschmolzenem und gepulvertem Chlorzink im Wasserbade im zugeschmolzenen Rohr erhitzt. Hierbei trat in der Wärme Lösung ein. Nach dem Abkühlen war eine reichliche Menge schöner Krystalle ausgeschieden, die auf gehärtetem Filter abfiltriert und mehrfach mit absolutem Alkohol nachgewaschen wurden. Die Ausbeute betrug 80 % der Theorie, das sind 2.3 g. Die neue Verbindung besteht aus dunkelbraunen, glänzenden Blättchen, welche in Nitrobenzol in der Siedehitze löslich sind. Sie wurde ohne weitere Reinigung bei 100° im Vakuum neben Kali bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0.1288 g Sbst.: 0.2446 g CO<sub>2</sub>, 0.0308 g H<sub>2</sub>O. — 0.2117 g Sbst.: 5.2 ccm N (14°, 750.2 mm). — 0.1960 g Sbst.: 0.1772 g AgCl. — 0.1559 g Sbst.: 0.0269 g ZnO.

C<sub>21</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>NCl<sub>2</sub>Zn (481.86).

Ber. C 52.30, H 2.51, N 2.91, Cl 22.07, Zn 13.56.

Gef. » 51.79, » 2.68, » 2.88, » 22.36, » 13.86.

#### Sulfat des Schwefelsäure-esters des Anthrachinonyl-2.1-dihydro-acridols (XIX).

5 g des reinen Aldehyds wurden mit 40 g Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1.71 <sup>1</sup>/<sub>2</sub> Stunde auf 110—115° erhitzt. Danach wurde mit 24 ccm Wasser verdünnt und bei 80° durch Glaswolle filtriert. Sodann wurden die in der Kälte ausgeschiedenen Krystalle mit Alkohol und Äther gewaschen und nochmals aus Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1.39 umgenommen und wieder unter den gleichen Bedingungen filtriert. Da jedoch beim Trocknen im Dampftrockenschrank keine Gewichtskonstanz zu erzielen war, wurde die Krystallisation aus einer Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1.42 wiederholt. Die ausgefallenen Krystalle wurden wie oben filtriert und nach dem Behandeln mit Alkohol und Äther kurz im Vakuum bei 100° getrocknet.

0.1234 g Sbst.: 0.2465 g CO<sub>2</sub>, 0.0370 g H<sub>2</sub>O. — 0.2239 g Sbst.: 5.3 ccm N (15°, 747.1 mm). — 0.1775 g Sbst.: 0.1250 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>42</sub>H<sub>20</sub>O<sub>16</sub>N<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (912.45). Ber. C 55.23, H 3.09, N 3.07, S 10.54.

Gef. » 54.49, » 3.35, » 2.76, » 9.68.

Um sicher zu sein, daß das Ergebnis nicht ein Zufall gewesen, wurde der Körper erneut dargestellt und eine neue Schwefelbestimmung gemacht.

0.1430 g Sbst.: 0.1012 g BaSO<sub>4</sub>. Gef. S 9.72.

#### Salzsaures Salz des Chlorwasserstoff-esters des Anthrachinonyl-2.1-dihydro-acridols (XVII).

5 g des reinen Aldehyds wurden in der Bombe mit 25 g mit Salzsäuregas gesättigtem Eisessig 3—4 Stdn. im siedenden Wasserbade

erhitzt. Dabei ging alles zu einer braunen Flüssigkeit in Lösung, die beim Erkalten reichlich Krystalle abschied. Die neue Verbindung wurde abfiltriert, mit Alkohol und Äther gewaschen und bei 100° im Vakuum  $\frac{1}{2}$  Stde. getrocknet. Die braunen Krystalle geben an der Luft langsam Salzsäure ab.

0.1238 g Sbst.: 0.2968 g CO<sub>2</sub>, 0.0418 g H<sub>2</sub>O. — 0.2747 g Sbst.: 8.5 ccm N (23.5°, 750.5 mm). — 0.1446 g Sbst.: 0.1080 g AgCl.

C<sub>21</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>NCl<sub>2</sub> (382.03). Ber. C 65.95, H 3.43, N 3.67, Cl 18.56.  
Gef. » 65.39, » 3.78, » 3.52, » 18.48.

Durch längeres Trocknen neben Kali gelang es, einen bestimmten Verlust an Salzsäure zu erreichen. Die Analysen stimmen auf den Chlorwasserstoffester des Anthrachinonyl-2.1-dihydro-acridols, so daß 1 Mol. Salzsäure abgespalten erscheint.

0.1175 g Sbst.: 0.3165 g CO<sub>2</sub>, 0.0391 g H<sub>2</sub>O. — 0.1862 g Sbst.: 6.3 ccm N (25°, 754.2 mm). — 0.2127 g Sbst.: 0.0920 g AgCl.

C<sub>21</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>NCl (345.57). Ber. C 72.94, H 3.50, N 4.05, Cl 10.26.  
Gef. » 73.49, » 3.72, » 3.85, » 10.70.

#### Versuche zur Abspaltung des gesamten Säurerestes aus den Kondensationsprodukten.

1 g des reinen Aldehydes wurden mit etwa 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure  $\frac{1}{2}$  Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, die Lösung darauf in Wasser gegossen und mit Ammoniak übersättigt. Man erhielt eine amorphe Masse, welche aus Nitrobenzol umgenommen werden konnte. Schon im allgemeinen Teil dieser Arbeit ist auf die Ähnlichkeit solcher Produkte mit Anthrachinon-2.1-acridon hingewiesen worden. Ein einziges Mal ist bei diesen Versuchen von dem einen von uns ein ebenfalls schon dort erwähnter anderer Körper durch fraktionierte Krystallisation aus Anilin erhalten worden, welcher aus blauen, glänzenden Krystallen besteht, während alle früheren oder später gewonnenen Produkte braunrote Krystalle aus Anilin oder Nitrobenzol als Lösungsmittel ergaben.

Analysen von den braunen Krystallen verschiedenster Darstellung und Aufarbeitung:

6.985 mg Sbst.: 19.79 mg CO<sub>2</sub>, 2.20 mg H<sub>2</sub>O. — 11.520 mg Sbst.: 32.40 mg CO<sub>2</sub>, 3.60 mg H<sub>2</sub>O. — 34.57 mg Sbst.: 98.6 mg CO<sub>2</sub>, 10.1 mg H<sub>2</sub>O. — 39.96 mg Sbst.: 113.8 mg CO<sub>2</sub>, 13.3 mg H<sub>2</sub>O. — 0.1342 g Sbst.: 5.4 ccm N (22°, 756 mm).

Analysen von den einmal erhaltenen blauen Krystallen:

0.1613 g Sbst.: 0.4609 g CO<sub>2</sub>, 0.0604 g H<sub>2</sub>O. — 4.433 mg Sbst.: 12.53 mg CO<sub>2</sub>, 1.54 mg H<sub>2</sub>O.

Ber. für  $C_{21}H_{11}O_3N$  (325.02) (Acridon-Abkömmling):

C 77.51, H 3.40, N 4.31.

Ber. für  $C_{21}H_{13}O_3N$  (327.02) (Dihydro-acridol-Abkömmling):

C 77.06, H 3.98, N 4.28.

Gef. für die braunen Krystalle:

C 77.27, 76.70, 77.79, 77.60, H 3.52, 3.49, 3.26, 3.72, N 4.52.

Gef. für die blauen Krystalle: C 77.93, 77.09, H 4.19, 3.89.

*o*-(2-Methyl-anthrachinonyl-1-amino)-benzaldehyd (XIV.).

2.4 g ( $\frac{1}{100}$  Mol.) 1-Amino-2-methyl-anthrachinon wurden mit 4.2 g ( $\frac{3}{100}$  Mol.) *o*-Chlor-benzaldehyd, 1.6 g ( $\frac{3}{200}$  Mol.) wasserfreier Soda und 0.3 g Kupferpulver im Rundkolben in 6 g Nitrobenzol gelöst unter Rückfluß und Rühren  $\frac{1}{2}$  Stunde auf  $210^\circ$  erhitzt. Darauf wurde vom Kochsalz abfiltriert. Aus der Lösung schied sich der neue Körper ab; er wurde aus Nitrobenzol umgenommen und bildet schöne, rotbraune Krystalle, die in Schwefelsäure mit gelbgrüner Farbe löslich sind. Beim Erhitzen tritt Farbumschlag nach Rot ein.

0.2310 g Subst.: 0.6551 g  $CO_2$ , 0.0927 g  $H_2O$ . — 0.1576 g Subst.: 0.4478 g  $CO_2$ , 0.0684 g  $H_2O$ .

$C_{22}H_{15}O_3N$  (341.12). Ber. C 77.39, H 4.43.

Gef. » 77.33, 77.49, » 4.49, 4.85.

**180. G. Woker und H. Maggi: Zur Theorie des Schardingerschen Enzyms und über wechselseitige Beeinflussung von Reduktoren bei einigen lichtchemischen Versuchen.**

(Eingegangen am 15. August 1917.)

Vor kurzem haben wir über eine Hydrogenase-Modelleigenschaft des Formaldehyds, seine Fähigkeit Schwefel zu Schwefelwasserstoff zu reduzieren, berichtet<sup>1)</sup> und diese Eigentümlichkeit seinen sonstigen der Reduktasewirkung analogen reduzierenden Fähigkeiten angereicht. In einem Fall jedoch versagt scheinbar die Analogie, und es wird vielmehr die Annahme einer weit komplizierteren Beziehung zwischen Reduktase und Formaldehyd nahegelegt. Es ist der Fall des Schardingerschen Enzyms. Wir haben daher versucht, Aufschluß über die eigentümliche Rolle des Formaldehyds bei der Schardingerschen

<sup>1)</sup> B. 50, 1189 [1917].