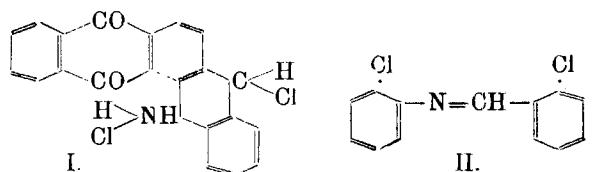


Aldehyde auch ohne Eintritt eines Substituenten nachgewiesen werden, jedoch mußten die beim Ringschluß entstehenden Verbindungen als Abkömmlinge des Dihydro-acridols (I.) gedeutet werden.



In der vorliegenden Arbeit¹⁾ ist die Untersuchung zuerst auf chlor-substituierte Aniline ausgedehnt worden. Alle Versuche wurden genau wie in der früher beschriebenen Weise angestellt, indem man auf das angewandte Amin in Nitro-benzol- oder Naphthalin-Lösung einen Überschuß von *o*-Chlor-benzaldehyd unter Zusatz der gleichwertigen Menge trockner Soda und etwas Kupferpulver bei 210—220° wirken ließ. Nebenher lief jedesmal ein Versuch, das entsprechende Azomethin durch Zusammenschluß der Komponenten auf dem Wasserbade darzustellen.

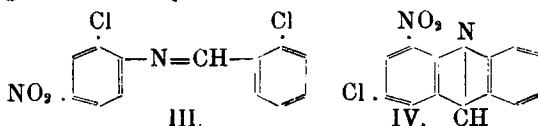
Zuerst wurden *m*-chlor-substituierte Aniline verwandt. Die Neigung zur Bildung von Aldehyden scheint selbst bei dem *o*-Chlor-anilin sehr gering zu sein. Es gelang weder, den Aldehyd aus dem Reaktionsgemisch zu isolieren (eine Beobachtung, die noch mit der bei dem *o*-Nitro-anilin gemachten übereinstimmt), noch durch Behandlung der Schmelze mit konzentrierter Schwefelsäure mit Sicherheit das Acridin nachzuweisen; dagegen wurde das Azomethin (II.) in guter Ausbeute erhalten. *m*- und *p*-Chlor-anilin lieferten, wie zu erwarten, lediglich die entsprechenden Azomethine, wobei das *m*-Derivat genau wie sein Analogon in der nitro-substituierten Reihe zwei Isomere ergab, von denen sich das höher schmelzende in das niedriger schmelzende überführen ließ. Es handelt sich, wie bereits früher besprochen, um räumliche Isomere.

Um einen Überblick zu gewinnen, wie weit Chlor-aniline stärker basisch sind als Nitro-aniline, haben wir von den *ortho*-, *meta*- und *para*-Verbindungen beider die salzsauren Salze hergestellt, indem wir die Basen in starker Salzsäure lösten und die Salze nach dem Auskrystallisieren abnutschten. Hierbei zeigte sich, daß *o*-Nitro-anilin-Chlorhydrat schon an der Luft dissoziierte (Farbänderung), während bei *m*- und *p*-Nitro-anilin-Chlorhydrat erst beim Lösen in Wasser dieser Vorgang eintrat, *o*-, *m*- und *p*-Chlor-anilin sind dagegen als Chlorhydrate in wäßriger Lösung beständig.

¹⁾ Wegen Einzelheiten vergl. die Dissertation von Irene Levis, Frankfurt a. M., 1919.

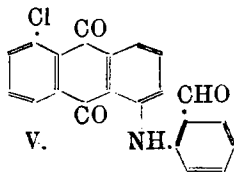
Auch die Einführung weiterer Chloratome in das Molekül bewirkte keine Hintanhaltung der Azomethin-Bildung und Begünstigung der Aldehyd-Bildung: 2,4-Dichlor-anilin bildet ein Azomethin, 2,4,6-Trichlor-anilin reagiert überhaupt nicht mehr. Nach der Literatur¹⁾ zersetzen sich die Salze der Dihalogen-Abkömmlinge des Anilins mit flüchtigen Mineralsäuren beim Abdampfen der Lösungen, während Trihalogen-Verbindungen überhaupt keine Salze mit wäßrigen Säuren bilden.

Kombination der Chlor- und Nitrogruppe zeitigte folgendes Ergebnis: 2-Chlor-4-nitro-anilin liefert ein Azomethin (III.), 4-Chlor-2-nitro-anilin dagegen offenbar den Aldehyd, welchen wir jedoch nur durch Ringschluß zum entsprechenden Acridin (IV.) nachweisen konnten. 2,6-Dichlor-4-nitro-anilin und 6-Chlor-2,4-dinitro-anilin reagieren überhaupt nicht mehr.



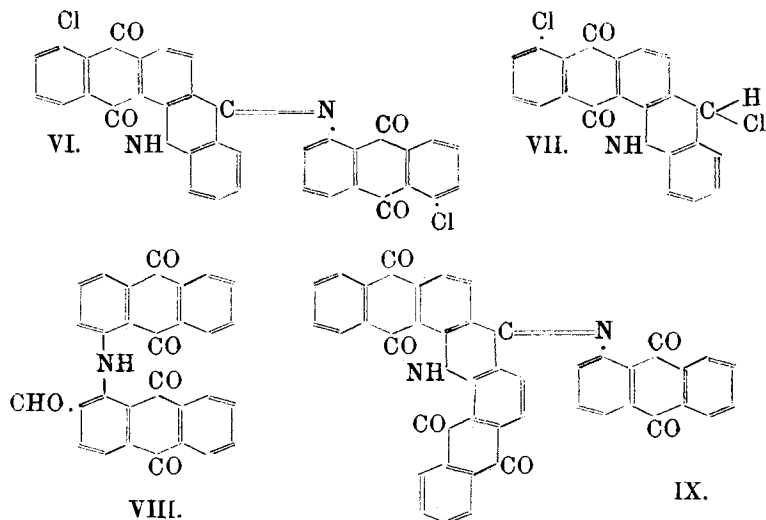
Auch den wechselseitigen Einfluß der Methyl- und Chlorgruppe haben wir mit Rücksicht auf die früher gemachten Erfahrungen in Betracht gezogen. 1-Methyl-3-chlor-4-amino-benzol lieferte nur ein Azomethin und keinen Mischkörper aus Azomethin und Iminoaldehyd. Die Substitution der Nitrogruppe im *o*-Chlor-benzaldehyd, welche wir anhangsweise prüften, indem wir den 5-Nitro-2-chlor-benzaldehyd mit 2,4-Dinitro-anilin und auch mit 1-Amino-anthrachinon in Reaktion zu bringen suchten, lieferte kein Ergebnis, indem Umsetzung überhaupt nicht eintrat, dagegen entstand mit *p*-Chlor-anilin ein Azomethin.

Versuche mit Aminen des Fluorens, bei welchen wir die saure Natur dieses Kohlenwasserstoffes auszunutzen hofften, hatten nicht den gewünschten Erfolg: 2-Amino-fluoren wie auch 2-Amino-fluorenon, ja 2-Nitro-7-amino-fluoren lieferten nur Azomethine. 1-Nitro-2-amino-fluoren, dessen chlorwasserstoffsäures Salz sehr leicht dissoziiert, reagiert merkwürdigerweise überhaupt nicht mehr oder verschmiert. Dieses Ergebnis fällt durchaus aus dem Rahmen der bisherigen Versuche heraus.



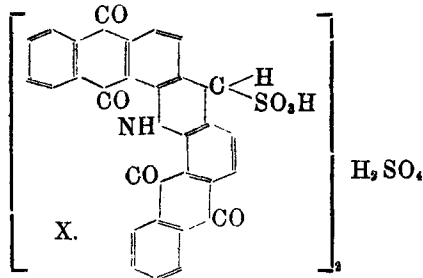
¹⁾ B. 16, 634 [1883].

1-Amino-5-chlor-anthrachinon dagegen liefert glatt den gesuchten Aldehyd (V.). Der gebildete Aldehyd ist — analog dem aus 1-Amino-anthrachinon erhaltenen — fähig, durch weiteren Eintritt eines Moleküls Chlor-amino-anthrachinon das (Chlor-5-anthrachinonyl-1-imino)-(5'-chlor-anthrachinon)-(ms-dihydro-2,1-acridin) (VI.) zu liefern und auch in Übereinstimmung mit früheren Versuchen durch Ringschluß Ester des (5-Chlor-anthrachinonyl)-2,1-(ms-dihydro-acridols) (VII.) zu bilden. Die Verbindungen



mit Salzsäure und Schwefelsäure enthalten aber nur 1 Mol der Säure esterartig gebunden; die Salze, welche wir beim 1-Amino-anthrachinon gewinnen konnten, sind — offenbar durch den Einfluß des Chlors in 5-Stellung (!) — nicht mehr existenzfähig. Auch die Abspaltung des Säureesters führte zu Verbindungen, welche der Analyse nach auf die freie Dihydro-acridol-Base stimmen, aber möglicherweise — wie auch schon beim 1-Amino-anthrachinon beobachtet — infolge Oxydation als Acridon-Derivate angesprochen werden müssen. Da es uns bis jetzt nicht gelang, die entsprechenden Acridone aus 1.5-Dichlor-anthrachinon und Anthranilsäure oder umgekehrt aus 1-Amino-5-chlor-anthrachinon und *o* Chlor-benzoesäure darzustellen, um die Eigenschaften der neuen Verbindung mit denen des Acridons zu vergleichen, ist eine sichere Entscheidung nicht möglich.

Endlich haben wir den 1-Chlor-anthrachinon-2-aldehyd in den Kreis unserer Betrachtungen gezogen, um das Material in der Anthrachinon-Reihe weiter zu vervollständigen. Er gibt mit 1-Amino-anthrachinon den 1-(Anthrachinonyl-1'-amino)-anthrachinon-



2-aldehyd (VIII.), welcher normalerweise durch Einwirkung eines weiteren Moleküls 1-Amino-anthrachinons das (1-Anthrachinonylimino)-(*ms*-dihydro-dianthrachinon-2.1-acridin) (IX.) lieferte und durch Ringschluß wieder das Sulfat des Schwefelsäure-esters des Anthrachinonyl-2.1-*ms*-(dihydro-acridol)-anthrachinons (X.).

So darf als das Ergebnis dieser Arbeit gewertet werden, daß die Verhältnisse beim Eintritt von Chlor in das Anilin geklärt sind, und die Untersuchungen in der Anthrachinon-Reihe eine weitere Vertiefung erfahren haben. Als nächstes Ziel ist die systematische Untersuchung der substituierten Naphthylamine ins Auge gefaßt, bei welchen bereits in zwei Fällen nur Azomethin-Bildung beobachtet werden konnte.

Den Farbwerken vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. sind wir durch Überlassung zum Teil recht kostbarer Präparate auch dieses Mal zu besonderem Dank verpflichtet.

Versuche.

In allen Fällen wurden zwei Versuche durchgeführt, die vorweg allgemein genau beschrieben werden:

1) Azomethin-Bildung auf dem Wasserbade: Molekulare Mengen der Base und des *o*-Chlor-benzaldehyds wurden auf dem Wasserbade, manchmal unter Zufügung von wenig Alkohol, etwa $\frac{1}{2}$ Std. erhitzt. Die beim Erkalten erstarrende Masse wurde durch Umlösen aus einem geeigneten Lösungsmittel gereinigt und dann zur Analyse gebracht.

2) Aldehyd- bzw. Azomethin-Bildung: 1 Mol der Base wurde mit 1–3 Mol *o*-Chlor-benzaldehyd, 0.5 g Kupferpulver (auf etwa 10–15 g Base) und der dem Chlor des *o*-Chlor-benzaldehyds äquivalenten Menge scharf getrockneter Soda etwa $\frac{1}{2}$ Std. unter Zusatz von mindestens 10 g Nitro-benzol oder Naphthalin als Verdünnungsmittel unter Rühren auf 210–220° im Ölbad (Thermometer im Bade) erhitzt. Die Lösung wurde dann heiß vom Kupfer und gebildetem Kochsalz bzw. der unveränderten Soda. abgenutscht. Beim Erkalten

sich ausscheidende Krystalle wurden näher untersucht. In allen Fällen wurde die Mutterlauge so weiter verarbeitet, daß das Nitro-benzol bzw. das Naphthalin abgeblasen und der Rückstand auf etwa vorhandenen Aldehyd geprüft wurde. Gelang es nicht, ihn abzutrennen, so wurde der Rückstand mit konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmt und die Schmelze in Wasser gegossen. Sodann wurde ammoniakalisch gemacht und ein etwa ausfallender Niederschlag auf ein Acridin-Derivat untersucht.

I. Einwirkung von *o*-Chlor-benzaldehyd auf chlor-substituierte Aniline.

2-Chlor-1-[(2'-chlor-benzyliden)-amino]-benzol (II).

Das Azomethin ließ sich aus Ligroin umkrystallisieren und schmilzt bei 112—113° (weich bei 108°).

0.1958 g Sbst.: 0.4451 g CO₂, 0.0574 g H₂O. — 0.2100 g Sbst.: 11.2 ccm N (25°, 758 mm). — 0.2062 g Sbst.: 0.2343 g AgCl.

C₁₃H₉Cl₂N (250.07). Ber. C 62.40, H 3.60, N 5.60, Cl 28.36.
Gef. > 61.99, > 3.28, > 5.83, > 28.11.

Die Versuche zur Bildung des Aldehyds lieferten in der Hauptmenge Azomethin. Auch allmähliches Zutropfenlassen des *o*-Chlor-benzaldehyds, in Nitro-benzol gelöst, ergab kein besseres Ergebnis, ebensowenig Erhöhung der Menge des *o*-Chlor-benzaldehyds. In den Rückständen scheinen Spuren von Aldehyd vorhanden zu sein, die Überführung in das Acridin ließ sich aber nicht zweifelsfrei durchführen.

3-Chlor-1-[(2'-chlor-benzyliden)-amino]-benzol.

Das Azomethin ließ sich aus Methylalkohol umkrystallisieren. Schmp. 39—40°.

0.1750 g Sbst.: 0.4000 g CO₂, 0.0500 g H₂O. — 0.1012 g Sbst.: 4.7 ccm N (12°, 763 mm). — 0.1804 g Sbst.: 0.2076 g AgCl.

C₁₃H₉Cl₂N (250.07). Ber. C 62.40, H 3.60, N 5.60, Cl 28.36.
Gef. > 62.33, > 3.19, > 5.58, > 28.46.

Der Versuch zur Bildung des Aldehyds ergab in schlechter Ausbeute das Isomere des Azomethins vom Schmp. 104°, aus Methylalkohol umkrystallisiert. Es geht, geschmolzen und mit Krystallen des bei 39—40° schmelzenden Isomeren gemischt, in dieses über.

0.8880 g Sbst.: 1.0310 g AgCl.

C₁₃H₉Cl₂N (250.07). Ber. 28.36. Gef. 28.88.

4-Chlor-1-[(2'-chlor-benzyliden)-amino]-benzol.

Das Azomethin wurde aus Methylalkohol umkrystallisiert. Schmp. 65—68°.

0.1764 g Sbst.: 0.4036 g CO₂, 0.0563 g H₂O. — 0.2089 g Sbst.: 10.9 ccm N (24°, 751 mm). — 0.2097 g Sbst.: 0.2426 g AgCl.

C₁₃H₉Cl₂N (250.07). Ber. C 62.40, H 3.60, N 5.60, Cl 28.36.

Gef. » 62.40, » 3.58, » 5.91, » 28.61.

Der Versuch zur Bildung des Aldehydes ergab ein negatives Resultat, es wurde nur Azomethin erhalten.

2.4-Dichlor-1-[(2'-chlor-benzyliden)-amino]-benzol.

Das Azomethin ließ sich aus Methylalkohol und Benzol umkrystallisieren. Es schmilzt bei 97—98°.

0.0802 g Sbst.: 0.1624 g CO₂, 0.0223 g H₂O. — 0.1938 g Sbst.: 9.16 ccm N (24°, 751 mm). — 0.1081 g Sbst.: 0.1627 g AgCl.

C₁₃H₈Cl₂N (284.52). Ber. C 54.85, H 2.83, N 4.92, Cl 37.39.

Gef. » 54.22, » 3.18, » 5.36, » 37.24.

Der Versuch zur Bildung des Aldehydes ergab nur Azomethin.

Einwirkung von *o*-Chlor-benzaldehyd auf 2.4.6-Trichlor-anilin.

Zwei Versuche mit reinem Trichlor-anilin vom Schmp. 77° auf dem Wasserbade und in Nitro-benzol-Lösung ergaben nur Ausgangsmaterial. Dagegen ergab ein Versuch mit technischem Trichlor-anilin (Schmp. 55—63°) unscharf einen Körper, der nach mehrfachem Umkrystallisieren bei 109° schmolz. Die Analyse stimmte, abgesehen vom Kohlenstoff, auf ein Trichlor-1-[(2'-chlor-benzyliden)-amino]-benzol.

0.0792 g Sbst.: 0.1291 g CO₂, 0.0136 g H₂O. — 34.785 mg Sbst.: 1.5 ccm N (21°, 712 mm). — 0.0548 g Sbst.: 0.1000 g AgCl.

C₁₃H₇Cl₄N (318.97). Ber. C 48.93, H 2.21, N 4.39, Cl 44.47.

Gef. » 44.46, » 1.95, » 4.66, » 45.15.

Es scheint also im technischen Trichlor-anilin ein weiteres Isomeres vorhanden zu sein.

2-Chlor-4-nitro-1-[(2'-chlor-benzyliden)-amino]-benzol (III).

Das Azomethin besteht aus gelblichen Krystallen, aus Benzol zu reinigen, vom Schmp. 155—156°.

20.680 mg Sbst.: 39.970 mg CO₂, 5.275 mg H₂O. — 35.460 mg Sbst.: 3.2 ccm N (17°, 715 mm). — 0.1312 g Sbst.: 0.1275 g AgCl.

C₁₃H₈O₂Cl₂N₂ (295.07). Ber. C 52.79, H 2.73, N 9.49, Cl 24.03.

Gef. » 52.72, » 2.85, » 9.99, » 24.04.

Weder in Nitro-benzol- noch in Naphthalin-Lösung konnte ein Aldehyd gewonnen werden.

4-Nitro-2-chlor-acridin (IV).

Ein Versuch auf dem Wasserbade mit 4-Chlor-2-nitro-anilin vom Schmp. 115° ergab einen Körper, welcher roh bei 94° schmolz und erst nach dem Umkrystallisieren sich als unverändertes Ausgangsmaterial erwies. Deshalb wurde der Versuch mit analysenreinem Ausgangsmaterial wiederholt und ohne weiteres Umkrystallisieren der erhaltene Körper analysiert, da die Möglichkeit bestand, daß das Azomethin leicht in die Komponenten zerfalle. Die Analyse ergab jedoch, daß nur Ausgangsmaterial vorlag.

34.06 mg Sbst.: 5.05 ccm N (15.5°, 715 mm).

4-Chlor-2-nitro-anilin, $C_6H_5O_2N_2Cl$ (172.55). Ber. N 16.24.

Azomethin, $C_{13}H_8O_2N_2Cl_2$ (295.07). » » 9.49.

Gef. » 16.52.

Ein Versuch mit Nitro-benzol als Lösungsmittel ergab ebenfalls nur Ausgangsmaterial, ein gleicher mit Naphthalin ergab neben einer großen Menge unveränderten Ausgangsmaterials gelbliche Flocken, welche aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle zweimal umkrystallisiert wurden. Man erhält so gelbliche Nadeln vom Schmp. 219—221°. Die Analyse ergab für das Acridin stimmende Werte.

9.450 mg Sbst.: 20.820 mg CO_2 , 2.250 mg H_2O .

$C_{13}H_7O_2N_2Cl$ (258.60). Ber. C 60.35, H 2.72.

Gef. » 60.09, » 2.66.

4-Methyl-2-chlor-1-[(2'-chlor-benzyliden)-amino]-benzol.

Das Azomethin läßt sich aus Alkohol umkrystallisieren und hat den Schmp. 68—70°.

20.255 mg Sbst.: 47.175 mg CO_2 , 7.570 mg H_2O . — 0.3564 g Sbst.: 1.9 ccm N (19°, 719 mm). — 0.1902 g Sbst.: 0.2061 g AgCl.

$C_{14}H_{11}NCl_2$ (264.09). Ber. C 63.64, H 4.20, N 5.30, Cl 26.85.

Gef. » 63.51, » 4.18, » 5.81, » 26.68.

Versuche zur Bildung des Aldehydes lieferten nur Azomethin.

4-Chlor-1-[(2'-chlor-5'-nitro-benzyliden)-amino]-benzol.

Der 5-Nitro-2-chlor-benzaldehyd wurde nach den Angaben von Erdmann¹⁾ dargestellt. Das Azomethin läßt sich aus Methylalkohol umkrystallisieren und schmilzt bei 124—125°.

20.12 mg Sbst.: 39.045 mg CO_2 , 5.495 mg H_2O . — 0.1637 g Sbst.: 12.4 ccm N (19°, 755 mm). — 0.1260 g Sbst.: 0.1224 g AgCl.

$C_{13}H_8O_2N_2Cl_2$ (295.07). Ber. C 52.79, H 2.73, N 9.49, Cl 24.03.

Gef. » 52.92, » 3.05, » 8.80, » 24.03.

Ein Versuch zur Aldehydbildung mit 2,4-Dinitro-anilin und ein ebensolcher mit 1-Amino-anthrachinon ergab nur Ausgangsmaterial.

¹⁾ A. 272, 153 [1893].

II. Einwirkung von *o*-Chlor-benzaldehyd auf Fluoren-amine 2-[(2'-Chlor-benzyliden)-amino]-fluoren.

Nach den Angaben von Diels¹⁾ wurde das 2-Amino-fluoren dargestellt. Das Azomethin zeigt, mehrfach aus Benzol umgenommen, den Schmp. 128—129°.

20.665 mg Sbst.: 59.840 mg CO₂, 9.170 mg H₂O. — 38.730 mg Sbst.: 1.7 ccm N (17°, 714 mm). — 0.0840 g Sbst.: 0.3990 g AgCl.

C₂₀H₁₄NCl (303.68). Ber. C 79.06, H 4.64, N 4.61, Cl 11.67.

Gef. » 78.96, » 4.96, » 4.90, » 11.75.

Der Versuch zur Bildung des Aldehydes mißlang.

2-[(2'-Chlor-benzyliden)-amino]-fluorenon.

Das 2-Amino-fluorenon wurde nach den Angaben von Diels²⁾ hergestellt. Es bildet ein Azomethin, welches, aus Benzol umgenommen, bei 153—155° schmilzt.

20.285 mg Sbst.: 52.205 mg CO₂, 7.150 mg H₂O. — 34.480 mg Sbst.: 1.45 ccm N (13°, 715 mm). — 0.1002 g Sbst.: 0.0450 g AgCl.

C₂₀H₁₂ONCl (317.67). Ber. C 75.58, H 3.81, N 4.41, Cl 11.17.

Gef. » 75.55, » 3.93, » 4.68, » 11.11.

Mehrfache Versuche zur Bildung des Aldehydes scheiterten.

Aus 1-Nitro-2-amino-fluoren, welches nach den Angaben von Diels³⁾ dargestellt wurde, konnte weder ein Azomethin, noch ein Aldehyd erhalten werden. Es entstand entweder eine Schmiere, oder es blieb Ausgangsmaterial zurück.

2-Nitro-7-[(2'-chlor-benzyliden)-amino]-fluoren.

Das 2-Nitro-7-amino-fluoren wurde nach den Angaben von Diels⁴⁾ dargestellt. Das Azomethin wurde aus einer Mischung von Alkohol und Benzol umkrystallisiert und schmolz bei 230°.

0.0915 g Sbst.: 0.2301 g CO₂, 0.0286 g H₂O. — 35.780 mg Sbst.: 2.6 ccm N (23°, 715 mm). — 0.0510 g Sbst.: 0.0212 g AgCl.

C₂₀H₁₃O₂N₂Cl (348.68). Ber. C 68.86, H 3.75, N 8.03, Cl 10.17.

Gef. » 68.59, » 3.49, » 7.77, » 10.21.

Versuche zur Darstellung des Aldehydes ergaben entweder Azomethin oder Ausgangsmaterial.

III. Einwirkung von *o*-Chlor-benzaldehyd auf Anthra- chinon-amine.

o-(Anthrachinonyl-1-chlor-5-amino)-benzaldehyd (V).

Der Versuch, in üblicher Weise mit Nitro-benzol bei 215—220° durchgeführt, ergab ein Produkt, welches aus Nitro-benzol umkry-

¹⁾ B. 34, 1759 [1901]. ²⁾ B. 34, 1764 [1901]. ³⁾ B. 35, 3286 [1902].

⁴⁾ B. 35, 3288 [1902].

stallisiert und bei 150° im Trockenschrank getrocknet wurde. Es sind rotviolette Krystalle.

0.1341 g Sbst.: 0.3448 g CO₂, 0.0362 g H₂O. — 0.1520 g Sbst.: 5.2 ccm N (16°, 714 mm). — 0.0628 g Sbst.: 0.0244 g AgCl.

C₂₁H₁₂O₂NCl (361.68). Ber. C 69.70, H 3.34, N 3.87, Cl 9.80.
Gef. » 70.12, » 3.02, » 3.80, » 9.61.

(Anthrachinonyl-1-chlor-5-imino)-(5'-chlor-anthrachinon)-
(*ms*-dihydro-2.1-acridin) (VI).

0.5 g reiner Aldehyd wurden mit 0.4 g 1-Amino-5-chlor-anthrachinon, 4 ccm Nitro-benzol und einigen Krystallen Quecksilbersulfat $\frac{1}{2}$ Stunde am Steigrohr gekocht. Beim Erkalten schieden sich Krystalle aus, welche abgenutscht, gut mit Äther gewaschen und getrocknet wurden. Dann wurde mehrfach zur Entfernung des Quecksilbersulfates mit Wasser ausgekocht. Schließlich wurden die Krystalle aus Nitro benzol umgenommen und bei 120° getrocknet. Die Analyse ergab immer zu wenig Chlor.

0.1940 g Sbst.: 0.4955 g CO₂, 0.0426 g H₂O. — 36.505 mg Sbst.: 1.4 ccm N (16°, 714 mm). — 3.900 mg Sbst.: 1.730 mg AgCl. — 0.1009 g Sbst.: 0.0447 g AgCl.

C₂₅H₁₆O₄N₂Cl₂ (599.25). Ber. C 70.12, H 2.69, N 4.66, Cl 11.83.
Gef. » 69.52, » 2.45, » 4.19, » 10.97, 10.96.

Chlorwasserstoff-ester des (5-Chlor-anthrachinonyl)-
2.1-(*ms*-dihydro-acridols) (VII).

5 g des reinen Aldehydes wurden in der Bombe im siedenden Wasserbade 6 Stdn. lang mit 25 g Eisessig, welcher zuvor mit Chlorwasserstoff gesättigt worden war, erhitzt. Die ausgeschiedenen Krystalle waren von violetter Farbe; sie wurden abfiltriert, mit Alkohol und Äther gewaschen und bei 100° im Vakuum getrocknet.

0.1308 g Sbst.: 0.3166 g CO₂, 0.0233 g H₂O. — 0.1059 g Sbst.: 0.2563 g CO₂, 0.0208 g H₂O. — 0.1335 g Sbst.: 4.35 ccm N (17°, 713 mm). — 0.1954 g Sbst.: 0.0146 g AgCl.

C₂₁H₁₁O₂NCl₂ (380.03).

Ber. C 66.34, H 2.91, N 3.68, Cl 18.66.
Gef. » 66.01, 66.00, » 1.99, 2.20, » 3.59, » 18.49.

Abspaltung des salzsauren Restes (Dihydro-acridol-Base?). 1 g des reinen Chlorwasserstoff-esters wurde auf dem Wasserbade mit einem Überschuß von konzentriertem Ammoniak schwach erwärmt. Dies wurde noch zweimal wiederholt, bis eine Probe des angesäuerten Filtrates mit Silbernitrat keinen Niederschlag mehr gab. Das zurückbleibende Produkt wurde nun gut mit Wasser ausgewaschen und bei 100° getrocknet. Es hat braunviolette Farbe.

0.1331 g Sbst.: 0.3436 g CO₂, 0.0480 g H₂O. — 0.1186 g Sbst.: 0.3044 g CO₂, 0.0417 g H₂O. — 0.1335 g Sbst.: 4.35 ccm N (17°, 713 mm). — 0.1250 g Sbst.: 0.0490 g AgCl.

C₂₁H₁₂O₂NCl (361.68). Ber. C 69.70, H 3.35, N 3.87, Cl 9.80.
Gef. » 70.40, 70.00, » 4.03, 3.93, » 3.54, » 9.69.

Schwefelsäure-ester des (5-Chlor-anthrachinonyl)-
2.1-(*ms*-dihydro-acridols).

1.25 g reiner Aldehyd wurden mit 25 g konzentrierter Schwefelsäure (1.71) in einem Bade von konzentrierter Schwefelsäure $\frac{1}{2}$ Stde. auf 115—120° erhitzt. Dann ließ man bis auf 80° erkalten und filtrierte über Glaswolle. In der Kälte schieden sich dunkelviolette Krystalle aus, die abfiltriert, nochmals aus Schwefelsäure (1.42) umkrystallisiert und sodann mit Alkohol und Äther auf dem Filter nachgewaschen wurden. Zum Schluß wurde im Vakuum eine halbe Stunde bei 100° getrocknet.

0.1242 g Sbst.: 0.2637 g CO₂, 0.0310 g H₂O. — 0.1350 g Sbst.: 2836 g CO₂, 0.0362 g H₂O. — 0.1527 g Sbst.: 4.0 ccm N (24°, 758 mm). — 0.1123 g Sbst.: 0.3520 g AgCl. — 0.1147 g Sbst.: 0.3711 g AgCl. — 0.1295 g Sbst.: 0.0730 g BaSO₄. — 0.1270 g Sbst.: 0.0694 g BaSO₄.

C₂₁H₁₂O₆NClS (441.74).

Ber. C 57.07, H 2.74, N 3.17, Cl 8.02, S 7.25.

Gef. » 57.91, 57.30, » 2.79, 2.93, » 3.00, » 7.71, 7.99, » 7.74, 7.50.

1-(Anthrachinonyl-1'-amino)-anthrachinon-2-aldehyd (VIII).

Nach Ullmann wurde aus 2-Methyl-anthrachinon der 1-Chlor-anthrachinon-2-aldehyd¹⁾ dargestellt. Der Ansatz wurde dann genau wie früher mit Nitro-benzol als Lösungsmittel hergestellt. In der Kälte schieden sich aus dem Filtrat Krystalle aus, welche zweimal aus Nitro-benzol umgenommen wurden. Sie zeigten rotviolette Farbe und wurden im Trockenschrank bei 120° getrocknet. Die Substanz war chlorfrei.

0.2060 g Sbst.: 0.5730 g CO₂, 0.0553 g H₂O.

C₂₃H₁₅O₃N (457.28). Ber. C 76.13, H 3.30, N 3.06.

Gef. » 75.86, » 3.01, » — .

Da die Menge für die Stickstoffbestimmung nicht reichte, so wurde ein neuer Ansatz gemacht, und nun gelang es trotz vielfacher Bemühung nicht mehr, chlorfreie Produkte zu erzielen. Die Analyse eines derartigen Produktes ergab z. B. C 74.92, H 3.25, N 3.52, Cl 2.46 %. Offenbar war das Ausgangsprodukt durch chlorhaltige Substanzen verunreinigt.

¹⁾ B. 49, 737 [1918].

(1-Antbrachinonyl-imino)-(ms-dihydro-dianthrachinon-2.1-acridin) (IX).

0.5 g des vorher beschriebenen Aldehydes wurden mit 0.4 g 1-Amino-anthrachinon, 4 ccm Nitro-benzol und einigen Krystallen Quecksilbersulfat $\frac{1}{2}$ Stde. am Steigrohr gekocht. Die Aufarbeitung geschah wie bei Verbindung VI, Da die Beilstein-Probe Chlor anzeigte, herrührend aus dem Aldehyd, wurde versucht, dieses zu entfernen, indem mehrmals mit schwach ammoniakalischem Wasser erwärmt wurde. Schließlich wurde nochmals aus Nitro-benzol umkrystallisiert und bei 120° zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Verbindung ist von violetter Farbe.

0.1230 g Sbst.: 0.3535 g CO_2 , 0.0352 g H_2O . — 0.1501 g Sbst.: 5.4 ccm N (15° , 750 mm).

$\text{C}_{43}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{N}_2$ (660.40). Ber. C 78.16, H 3.05, N 4.24.
Gef. » 78.36, » 3.20, » 4.20.

Sulfat des Schwefelsäure-esters des Anthrachinonyl-2.1-(ms-dihydro-acridol)-anthrachinons (X).

1.25 g Aldehyd wurden wie bei der Darstellung des Schwefelsäure-esters des (5-Chlor-antbrachinonyl)-2.1-(ms-dihydro-acridols) behandelt. Die erhaltene Verbindung ist von violetter Farbe.

20.66 mg Sbst.: 45.150 mg CO_2 , 5.030 mg H_2O . — 34.545 mg Sbst.: 0.7 ccm N (16° , 720 mm), — 30.855 mg Sbst.: 19.119 mg BaSO_4 .

$\text{C}_{58}\text{H}_{33}\text{O}_{20}\text{S}_3\text{N}_2$ (1172.74). Ber. C 59.37, H 2.84, N 2.38, S 8.40.
Gef. » 59.60, » 2.72, » 2.18, » 8.49.

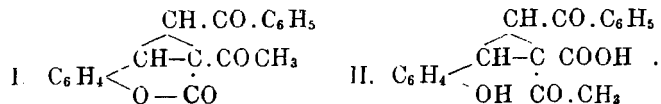
182. Oskar Widman:

Über eine neue Gruppe von Cyclo-propan-Derivaten.

IV.: Derivate der 3-Acidyl-3.4-phenacyliden-cumarine.

(Eingegangen am 10. Juli 1919.)

Das in der ersten Mitteilung¹⁾ beschriebene 3-Acetyl-3.4-phenacyliden-cumarin (I.) reagiert leicht mit verschiedenen Reagenzien mehrmals in sehr interessanter Weise.



Von Keton-Reagenzien wird es leicht angegriffen. Als faßbare Produkte habe ich nur Monoderivate erhalten. Welche von den

¹⁾ B. 51, 533 [1918].