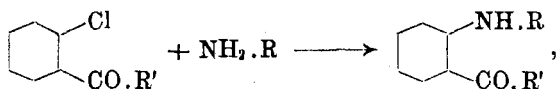


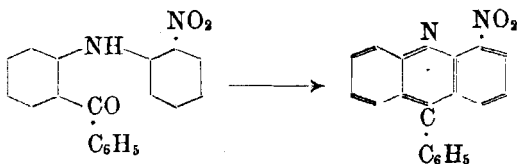
230. Fritz Mayer und Walter Freund (gemeinsam mit Kaspar Pfaff und Hermann Wernecke¹⁾): Umsetzung von *o*-halogenierten Ketonen mit schwach basischen Aminen und Aufbau von *ms*-Phenyl-acridin-Abkömmlingen.

(Eingegangen am 8. April 1922.)

In mehreren Arbeiten hat der eine von uns (Mayer) die Einwirkung von *o*-Chlor-benzaldehyd²⁾ auf schwach basische Amine untersucht. Die Übertragung des Leitgedankens vom *o*-Chlor-benzaldehyd auf *o*-halogen-substituierte Ketone führt zu Verbindungen folgender Konstitution:



die wir kurz als »Imino-ketone« bezeichnen wollen. Als »R« kommt in Betracht ein *o*-nitro-substituiertes Amin der Benzol-Reihe, ferner aus der Naphthalin-Reihe das 1-Amino-2-nitro-naphthalin, endlich Anthrachinon-Abkömmlinge, welche die Aminogruppe in α -Stellung tragen. Für »R'« haben wir die Methyl-³⁾ oder die Phenylgruppe in den Bereich der Untersuchung gezogen. Nur im Falle, daß für »R'« die Phenylgruppe verwandt wird, gelingt weiter der Ringschluß, welcher zu Abkömmlingen des *ms*-Phenyl-acridins führt, z. B.



Die Synthese ist grundsätzlich verschieden von der von F. Ullmann⁴⁾ beschriebenen Acridin-Synthese, weil dieser auf Amine halogen-substituierte Ketone einwirken läßt, deren Halogengruppe durch eine in *p*-Stellung befindliche Nitrogruppe erst reaktionsfähig wird.

1) Betreffs Einzelheiten, insbesondere der Analysen vergl. die Dissertationen der HHrn. Walter Freund, Kaspar Pfaff und Hermann Wernecke, Frankfurt a. M. 1921 u. 1922.

2) G. Kalischer und F. Mayer, B. 49, 1934 [1916]; F. Mayer und B. Stein, B. 50, 1306 [1917]; F. Mayer und I. Levis, B. 52, 1641 [1919]; F. Mayer und A. Bansa, B. 54, 16 [1921].

3) Hier mußten allerdings die leichter zugänglichen methylierten Acetophenone benutzt werden.

4) F. Ullmann und H. W. Ernst, B. 39, 298 [1906], F. Ullmann und J. Broido, B. 39, 356 [1906].

Beachtenswert erscheint ferner, daß so erstmals Acridin-Abkömmlinge der Anthrachinon-Reihe erhalten werden konnten, da bekanntlich die gleiche, mit *o*-Chlor-benzaldehyd ausgeführte Umsetzung nur Dihydro-acridol-Abkömmlinge liefert. Die erhaltenen Phenyl-acridin-Abkömmlinge der Anthrachinon-Reihe sind Farbstoffe, welche Wolle und Baumwolle schwach rotviolett bis schwarzviolett anfärben und beim Sulfieren saure Wollfarbstoffe ergeben. Endlich ist die Umkehrung der Reaktion möglich, indem sowohl *o*-Amino-benzophenon z. B. mit Jod-benzol, α - und β -Brom-naphthalin und α -Chlor-anthrachinon reagiert und die entsprechenden »Imino-ketone« liefert.

Die Herstellung der zur Umsetzung nötigen Ketone ist bekanntlich eine höchst einfache. In der Phenyl-Reihe erfolgt sie mit Vorteil durch Einwirkung von *o*-Chlor- oder *o*-Brom-benzoylchlorid auf Benzol oder Homologe. In der Methyl-Reihe ist es nötig, die Chlor- (bzw. Brom-) Abkömmlinge des Benzols vor der Acetylierung in der *p*-Stellung zu substituieren, um den Eintritt des Acetylrestes in die *o*-Stellung zur Halogengruppe zu erzwingen. Schon Claus¹⁾ hat auf diese Weise aus *p*-Chlor-toluol 1-Methyl-3-acetyl-4-chlor-benzol erhalten können. Als wir in der Absicht, die Ausbeute bei der Umsetzung zu »Imino-ketonen« noch zu steigern, an Stelle von *p*-Chlor-toluol *p*-Brom-toluol verwandten, machten wir die merkwürdige Beobachtung, daß die »Imino-ketone« aus der Umsetzung mit acetyliertem, wie auch benzoiliertem *p*-Chlor-toluol einerseits nicht die gleichen waren, wie andererseits die aus acetyliertem oder benzoiliertem *p*-Brom-toluol. Es zeigte sich weiter, daß dagegen auffallender Weise acetyliertes oder benzoiliertes *o*-Brom-toluol die gleichen »Imino-ketone« liefert wie das *p*-Brom-toluol. Daraus war zu schließen, daß die Umsetzung von *o*-Brom-toluol einerseits und *p*-Brom-toluol andererseits mit Acylresten bei Gegenwart von Aluminiumchlorid anomal verläuft.

Die Untersuchung dieser Ketone mit Keton-Reagenzien ergab, daß die acetylierten Ketone aus beiden Brom-toluolen von einander verschiedene Oxime, Phenyl-hydrazone und *p*-Nitrophenyl-hydrazone lieferten, während die Semicarbazone gleich waren.

Die benzoilierten Ketone gaben dagegen gleiche Semicarbazone und gleiche Oxime, wenn auch bei letzteren eine Unstimmigkeit bestehen blieb (s. Beschreibung der Versuche).

¹⁾ J. pr. [2] 43, 360 [1891]; 46, 20 [1892].

Es besteht hier zwar die Möglichkeit der Bildung stereoisomerer Formen, es läßt sich aber auch annehmen, daß die bei der Friedel-Craftsschen Reaktion entstehenden Ketone Gemische sind, welche bei der Umsetzung mit Aminenzu bzw. Keton-Reagenzien auswählend reagieren. Es ließ sich weiter feststellen, daß die unter sich gleichen »Imino-ketone« aus benzoyliertem *o*- und *p*-Brom-toluol des Ringschlusses zu Acridinen fähig sind, was nur mit der *o*-Stellung der Bromgruppe zu dem Benzoylrest verträglich ist.

Des weiteren wurden die Ketone entbromt und oxydiert, wobei in beiden Fällen *p*-Benzoyl-benzoesäure gefaßt wurde, womit auch der Ort der Methylgruppe festgelegt erscheint. In dem Reaktionsprodukt aus der Friedel-Craftsschen Reaktion ist also eine Verbindung enthalten, welche die Acylgruppe in *o*-Stellung zum Brom trägt und bei welcher — offenbar unter der absplittenden Wirkung des Aluminiumchlorides — die Methylgruppe in *p*-Stellung zum eintretenden Acylrest verpflanzt wird.

Diese Feststellung steht in einem gewissen Widerspruch zu einer Arbeit von G. Heller¹⁾, welcher bei der Einwirkung von Phthalsäureanhydrid auf *o*- und *p*-Brom-toluol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid ebenfalls ein und dieselbe Brom-toluyll-benzoesäure erhielt, die durch Ringschluß ein Brom-methyl-anthrachinon liefert, dem er die Konstitution eines 2-Brom-3-methyl-anthrachinons zuweist. Die Stellung der Methylgruppe ist gleicherweise wie in unserem Falle angenommen, die abweichende Stellung des Broms aus dem Ausbleiben der Umsetzung mit Toluidin, deren Eintritt für α -substituierte Verbindungen der Anthrachinon-Reihe charakteristisch ist, geschlossen worden.

Beschreibung der Versuche²⁾.

1. Darstellung und Konstitutionsbeweise der Ketone.

o-Chlor-benzophenon ist kurz von B. Overton³⁾ sowie C. Graebe und F. Keller⁴⁾ erwähnt worden. Man erhält es nach unseren Versuchen in einer Ausbeute von 93% aus beispielsweise 100 g Aluminiumchlorid, 100 ccm Schwefelkohlenstoff, 80 g Benzol, welche man mit 100 g *o*-Chlor-benzoylchlorid

¹⁾ B. 45, 793 [1912].

²⁾ Die Auswahl und Anzahl der hergestellten Verbindungen ist ursprünglich, abgesehen von den Zwecken der Konstitutionsermittlung, nach gewissen technischen Gesichtspunkten erfolgt.

³⁾ B. 26, 29 [1893].

⁴⁾ B. 32, 1687 [1899].

versetzt. Stehen über Nacht, halbstündiges Erhitzen auf dem Wasserbad, Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs, Wasserdampf-Destillation, Ausäthern des das Keton enthaltenen Rückstandes und Destillation im Vakuum.

o-Brom-benzophenon¹⁾ wurde gleicherweise dargestellt; *o*-Aminobenzophenon nach der Vorschrift von F. Ullmann und H. Bleier²⁾.

Für 1-Methyl-3-acetyl-4-chlor-benzol mußte die Claussche Vorschrift³⁾ verbessert werden: 130 g *p*-Chlortoluol, in 150 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst, wurden zuerst mit 100 g Aluminiumchlorid und nach und nach mit 100 g Acetylchlorid versetzt. Die Umsetzung wird durch Erwärmen in Gang gebracht, weitere 50 g Aluminiumchlorid zugefügt und 2 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Stehen über Nacht, Zersetzen und Aufarbeiten: Ausbeute 110 g = 65% eines Öles vom Sdp. 239–240°. Die Oxydation des Ketons lieferte die 4-Chlorphthalsäure vom Schmp. 293°. Der Schmp. des Oxims wurde bei 100–101° (Clau: 94°) gefunden. Kondensationsprodukt mit *p*-Chlor-benzaldehyd: Schmp. 105–106°, mit Anisaldehyd: 83–84°.

Für die Acetylierung des *p*-Brom-toluols gilt die gleiche abgeänderte Vorschrift: Ein Ansatz aus 170 g liefert 130–135 g = 60% Ausbeute an Keton vom Sdp. 257–258°; Oxim: Schmp. 112–114° (Clau: 109°); Semicarbazon: Schmp. 224°; *p*-Nitrophenyl-hydrizon: Schmp. 173° (aus Xylol).

Technisch reines *o*-Brom-toluol wurde zur Sicherheit noch nach der Vorschrift von Louguinine⁴⁾ durch Behandeln mit Natrium in Äther-Lösung gereinigt: Sdp. 183°.

Die Acetylierung liefert ein Keton⁵⁾ vom Sdp.₇₆₀ 262–264°, Sdp.₁₂ 132–137°. Ausbeute 50–70%. Das Oxim schmilzt bei 104°. Depression im Schmp. mit dem Oxim aus acetyliertem *p*-Bromtoluol auf 80°. Semicarbazon: Schmp. 224° (aus verd. Eisessig), Mischprobe mit dem Semicarbazon aus acetyliertem *p*-Bromtoluol 222°. *p*-Nitrophenyl-hydrizon: Schmp. 203°, Misch-Schmelzpunkt mit obigem aus *p*-Bromtoluol 183°.

Die »Imino-ketone« (siehe später) aus acetyliertem *o*- und *p*-Bromtoluol sind identisch, beide Ketone enthalten also jedenfalls 1-Methyl-3-brom-4-acetyl-benzol.

¹⁾ C. Graebe, A. 276, 56 [1893]; M. Schöpff, B. 23, 3436 [1890]; V. Meyer und Cathcart, B. 25, 1498 [1892].

²⁾ B. 35, 4273 [1902]. ³⁾ a. a. O. ⁴⁾ B. 4, 517 [1871].

⁵⁾ Schöpff, B. 24, 3769 [1891], gibt 269–272° an, Clau, a. a. O., den gleichen Sdp. wie oben.

Die Benzoylierung von *p*-Chlor-toluol vollzieht sich glatt in der Wärme. 130 g *p*-Chlor-toluol lieferten 110–120 g Keton = 50% Ausbeute. Schmp. 35–36⁰₁).

Die Benzoylierung von 90 g *p*-Brom-toluol lieferte 100 g Keton vom Sdp. 204⁰ (12–13 mm) (60% Ausbeute). Oxim: Schmp. 143–145⁰, daneben auch eine Form vom Schmp. 100⁰. Semicarbazon: Schmp. 168–172⁰, unter Sintern bei 156⁰. Die Benzoylierung von *o*-Brom-toluol (Ansatz: 90 g *o*-Brom-toluol, 100 g Aluminiumchlorid, 175 ccm Schwefelkohlenstoff und 100 g Benzoylchlorid; 12-stündiges Stehen in der Kälte, Zersetzung und Ausäthern) ergab ein Keton (gelbes Öl) vom Sdp. 206⁰ (15–16 mm); Oxim in geringer Menge vom Schmp. 143–145⁰, daneben eine Form, welche bei 79–80⁰ schmilzt und nicht unbedingt einheitlich ist. Semicarbazon: Schmp. 168–172⁰, unter Sintern bei 164⁰. Misch-Schmelzpunkt mit dem Semicarbazon des benzoylierten *o*-Brom-toluols ohne Depression. Die »Imino-ketone« und Acridine sind identisch mit denen aus *o*-Brom-toluol; beide Ketone enthalten jedenfalls 1-Methyl-3-brom-4-benzoyl-benzol.

Oxydation: Je 10 g des durch Benzoylierung aus *o*-Brom-toluol wie *p*-Brom-toluol erhaltenen Ketones wurden in absol. Alkohol mit 10 g verkupfertem Zinkstaub gekocht. Nach 24 Stdn. wurde aufgearbeitet. Je 5 g des entbromten Ketones wurden in Eisessig-Lösung in der Kälte mit 7.5 g Chromsäure versetzt und einige Stunden gekocht. Nach dem Aufarbeiten wurde der sodalösliche Anteil abgetrennt und die in ihm enthaltenen entstandenen Säuren je zweimal aus verd. Eisessig und dann aus Chloroform umkrystallisiert. Schmp. 194⁰, Misch-Schmelzpunkt mit auf anderem Wege hergestellter *p*-Benzoyl-benzoesäure 194⁰, wie diese selbst. Schwache Bromreaktion am Kupferdraht.

Säure aus *o*-Brom-toluol: 0.1062 g Sbst.: 0.2881 g CO₂, 0.0415 g H₂O. — Säure aus *p*-Brom-toluol: 0.0858 g Sbst.: 0.2329 g CO₂, 0.0328 g H₂O.

C₁₄H₁₀O₃ (226.15). Ber. C 74.31, H 4.45.
Gef. » 74.01, 74.05, » 4.37, 4.28.

Die allgemeine Darstellungsweise der »Imino-ketone« war die folgende: 3 Mol. des halogenierten Ketones, 1 Mol. der angewendeten Base, 3/2 Mol. trocknes Natriumcarbonat, 0.5 g Kupferpulver und 20 g Naphthalin oder 40 g Nitro-benzol (Kupfer und Lösungsmittelmenge auf einen Ansatz von etwa 40 g Keton) wurden unter Rühren (Luftkühler, Quecksilber-Verschluß) 2 Stdn. auf

¹⁾ Heller, B. 46, 1498 [1913].

220° erhitzt. Nach dem Abblasen des Naphthalins bzw. Nitrobenzols hinterblieb ein meist zäher Rückstand, der aus geeigneten Lösungsmitteln umkrystallisiert wurde.

Die allgemeine Darstellungsweise der Acridine war die folgende: 2 g des »Imino-ketons« wurden mit etwa 15 ccm konz. Schwefelsäure 1/2 Stde. auf dem Wasserbade erhitzt. Die Lösung zeigt einen Farbenschlag, sie wird sodann in Wasser gegossen und mit Ammoniak übersättigt. Das ausgeschiedene Acridin wurde umkrystallisiert.

2. Versuche mit *o*-Chlor-benzophenon¹⁾.

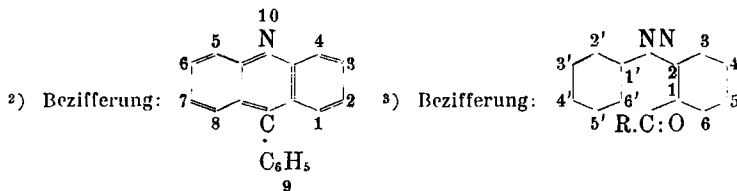
Umsetzung mit *o*-Nitranilin: Das Keton selbst konnte nicht gefaßt werden. Der Rückstand von der Wasserdampf-Destillation wurde unmittelbar auf 4-Nitro-9-phenyl-acridin²⁾ verarbeitet. Braungelbe Blättchen, Schmp. 218° (aus Benzol).

mit 2.4-Dinitranilin: 2-[2'.4'-Dinitro-anilino]-1-benzoyl-benzol³⁾, gelbe Nadeln aus Eisessig, Schmp. 161—162°. Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure rot, beim Erhitzen gelb. Daraus 2.4-Dinitro-9-phenyl-acridin⁴⁾, Schmp. 240° (aus Eisessig).

mit 1-Methyl-3-nitro-4-amino-benzol: 2-[2'-Nitro-4'-methyl-anilino]-1-benzoyl-benzol, goldgelbe Nadeln aus Eisessig, Schmp. 125—126°; daraus 2-Methyl-4-nitro-9-phenyl-acridin, gelbe Nadeln aus Eisessig, Schmp. 202°. Die Reduktion des Acridins mit Zinnchlorür und Salzsäure führt zu 2-Methyl-4-amino-9-phenyl-acridin, braune Krystalle aus Eisessig, deren Lösung in konz. Schwefelsäure grün fluoresciert.

mit 4-Chlor-2-nitranilin: 2-[2'-Nitro-4'-chlor-anilino]-1-benzoyl-benzol, braungelbe Nadeln aus Benzol, Schmp. 124—125°, Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure rot, beim Erwärmen nach gelb. Das 2-Chlor-4-nitro-9-phenyl-acridin bildet glänzend goldgelbe Nadeln aus Eisessig, Schmp. 251—252°.

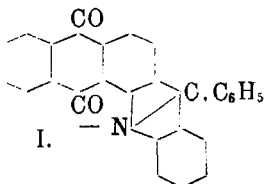
1) Die Analysen sind der Raumersparnis halber fortgelassen.



4) B. 39, 361 [1906].

mit 1-Amino-2-nitro-naphthalin: 2-[2'-Nitro-naphthyl-1'-amino]-1-benzoyl-benzol. Der völlig verschmierte Rückstand von der Wasserdampf-Destillation muß hier erst mit Äther verrieben werden, und die zurückbleibenden Krystalle werden abwechselnd aus Eisessig und Xylol umkrystallisiert. Hellgelbe Nadeln vom Schmp. 273°. Es ist bemerkenswert, daß dies das einzige Naphthalin-Derivat ist, mit welchem die Umsetzung gelang (vergl. hierzu die Erörterungen bei den Umsetzungen mit *o*-Chlorbenzaldehyd)¹⁾. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist citrongelb und ändert sich beim Erwärmen nicht, weil kein Ringschluß infolge besetzter Orthostellung eintreten kann.

mit 1-Amino-anthrachinon: Die Nitro-benzol-Menge muß bei Anthrachinon-Abkömmlingen auf das Doppelte erhöht werden. 2-[Anthrachinonyl-1'-amino]-1-benzoyl-benzol bildet braune Krystalle vom Schmp. 146°, Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure grün, die beim Erwärmen nach rot umschlägt. Blauviolette Küpe, färbt Wolle und Baumwolle schwach rotviolett. Die gleiche Verbindung wird aus *o*-Amino-benzophenon und 1-Chlor-anthrachinon erhalten. Das [Anthrachinon-2.1]-*ms*-phenyl-acridin (I.) bildet gelbbraune Krystalle aus Nitro-



benzol, Schmp. 273—274°, violette Küpe, Wolle wird schwach rotviolett angefärbt. Die Sulfonsäure färbt Wolle aus saurem Bade an. Die Nitrierung führt zu einem Mononitro-Derivat, rotbraune Krystalle aus Nitro-benzol, Schmp. 284—285°; die Küpe zeigt keine Farbänderung.

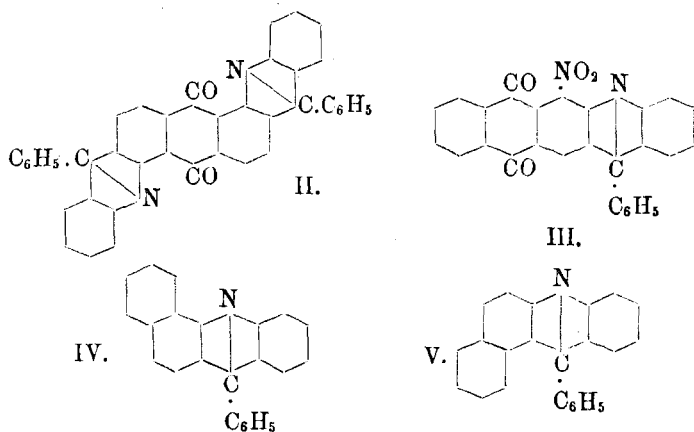
mit 1-Amino-2-methyl-anthrachinon: 2-[2'-Methyl-anthrachinonyl-1'-amino]-1-benzoyl-benzol, dunkelrote Krystalle aus Eisessig, Schmp. 173°. Die gelbgrüne Farbe der Lösung in konz. Schwefelsäure schlägt beim Erhitzen in rot um, obwohl kein Ringschluß eintreten kann.

mit 1.5-Diamino-anthrachinon: Bis-[2'-benzoyl-anilino]-1.5-anthrachinon, $C_{14}H_6O_2(NH.C_6H_4.CO.C_6H_5)_2$, dun-

¹⁾ F. Mayer und A. Bansa, B. 54, 16 [1921].

kelrote Krystalle aus Nitro-benzol, Schmp. 248⁰, schwer löslich in kalter konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe, die beim Erhitzen nach rot umschlägt, nicht verküpfbar. Das [Anthrachinon-2.1, 6.5-di-*ms*-phenyl-acridin (II.) bildet schwarzblaue Krystalle.

mit 1-Nitro-2-amino-anthrachinon: Da 2-Amino-anthrachinon sich nicht umsetzt, so wurde die Basizität der Amino-gruppe durch eine *o*-ständige Nitrogruppe geschwächt. Das Keton konnte nicht abgetrennt werden, dafür aber nach dem Behandeln mit konz. Schwefelsäure das [1-Nitro-anthrachinon-3.2]-*ms*-phenyl-acridin (III.), ein lineares Acridin der Anthrachinon-Reihe, hellbraunes Pulver, das eine weinrote Küpe gibt, Wolle wird orangegelb angefärbt.



Umsetzungen von *o*-Amino-benzophenon ergaben: mit Jod-benzol das von Bernthsen¹⁾ dargestellte 9-Phenyl-acridin vom Schmp. 179—180⁰ (Bernthsen: 182—183⁰), mit α -Brom-naphthalin und nachfolgendem Ringschluß 9-Phenyl-[3.4-benzo-acridin] (IV.), gelbe Nadeln, Schmp. (noch unscharf) 129⁰, mit β -Brom-naphthalin: 9-Phenyl-[1.2-benzo-acridin] (V.), identisch mit dem von Cfaus und Richter²⁾ beschriebenen vom Schmp. 198⁰.

3. Versuche mit 1-Methyl-3-acetyl-4-chlor-benzol:

mit 2.4-Dinitranilin: Das 2-[2.4'-Dinitro-anilino]-5-methyl-1-acetyl-benzol bildet orangefarbene Blättchen aus Benzol, Schmp. 177—178⁰, Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure

1) A. 192, 19 [1878].

2) B. 17, 1595 [1884].

gelb, beim Erwärmen gelb. Acridine konnten in dieser Reihe nicht erhalten werden, obwohl sichtlich Kondensation eintrat.

mit 1-Amino-anthrachinon: 2-[Anthrachinonyl-1'-amino]-5-methyl-1-acetyl-benzol besteht aus schwarzen Nadeln mit rötlichem Schimmer, Schmp. 209—210° aus Benzol, Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure grün, beim Erwärmen gelb. Das Keton aus dem acetylierten *p*-Brom-toluol und 1-Amino-anthrachinon schmilzt bei 212°, Misch-Schmelzpunkt beider 195°, also Verschiedenheit.

mit 1-Amino-4-oxy-anthrachinon: 2-[4'-Oxy-anthrachinonyl-1'-amino]-5-methyl-1-acetyl-benzol, schwarzviolette Nadeln aus Eisessig, Schmp. 237—238°, Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure grünblau, beim Erwärmen amethystfarben. Das entsprechende Keton aus acetyliertem *p*-Brom-toluol schmilzt bei 235—236°, Misch-Schmelzpunkt beider 215—216°, also Verschiedenheit.

4. Versuche mit acetyliertem *o*- und *p*-Brom-toluol:

mit 2,4-Dinitranilin: 2-[2',4'-Dinitro-anilino]-4-methyl-1-acetyl-benzol entsteht aus beiden Brom-toluolen:

Verbindung aus *o*-Brom-toluol: Schmp. 236°, braungelbe, glitzernde Nadeln. — Verbindung aus *p*-Brom-toluol: Schmp. 240°, braungelbe, glitzernde Nadeln. — Mischprobe: Schmp. 237°.

Analyse des aus *o*-Brom-toluol dargestellten »Iminoketons«: 0.1827 g Sbst.: 0.3887 g CO₂, 0.0716 g H₂O. — 0.0994 g Sbst.: 0.2112 g CO₂, 0.3080 g H₂O. — 0.1609 g Sbst.: 0.3423 g CO₂, 0.0632 g H₂O. — 0.0937 g Sbst.: 10.5 ccm N (19°, 771 mm).

C₁₅H₁₃O₅N₃ (315.21).

Ber. C 57.13, H 4.15, N 13.33.

Gef. » 58.04, 57.96, 58.01, » 4.38, 4.28, 4.39, » 13.29.

Analyse des aus *p*-Brom-toluol dargestellten »Iminoketons«: 0.1145 g Sbst.: 0.2409 g CO₂, 0.0457 g H₂O. — 0.0975 g Sbst.: 0.2052 g CO₂, 0.0106 g H₂O. — 0.1084 g Sbst.: 13.1 ccm N (23°, 757 mm).

Gef. C 57.38, 57.40, H 4.47, 4.66, N 13.52.

5. Versuche mit benzoyliertem *o*- und *p*-Brom-toluol:

2-[2'-4'-Dinitro-anilino]-4-methyl-1-benzoyl-benzol entsteht aus 2,4-Dinitranilin und beiden Brom-toluolen:

Verbindung aus *o*-Brom-toluol: Schmp. 143°, orangefarbene Nadeln oder Blättchen. — Verbindung aus *p*-Brom-toluol: Schmp. 141—142°, orangefarbene Nadeln oder Blättchen. — Misch-Schmelzprobe: 142—143°.

Analyse der Verbindung aus *o*-Brom-toluol: 0.1034 g Sbst.: 0.2520 g CO₂, 0.0423 g H₂O. — 0.1502 g Sbst.: 14.1 ccm N (21°, 760 mm).

$C_{20}H_{15}O_5N_3$ (377.25). Ber. C 63.64, H 4.01, N 11.14.

Gef. » 63.42, » 4.36, » 10.90.

Analyse der Verbindung aus *p*-Brom-toluol: 0.1579 g Sbst.: 0.3698 g CO_2 , 0.0596 g H_2O . — 0.1383 g Sbst.: 12.7 ccm N (14°, 771 mm).

Gef. C 63.89, H 4.22, N 11.08.

Das aus beiden hergestellte 3-Methyl-5.7-dinitro-9-phenyl-acridin hatte hier wie dort den Schmp. 273°, ebenso lag der Misch-Schmelzpunkt. Die Verbindung bildet hellgelbe Krystalle aus Eisessig.

Analyse der Verbindung aus *o*-Brom-toluol: 0.1587 g Sbst.: 0.3875 g CO_2 , 0.0567 g H_2O . — 0.1672 g Sbst.: 16.4 ccm N (18°, 757 mm).

$C_{20}H_{15}O_4N_3$ (359.23). Ber. C 66.84, H 3.65, N 11.7.

Gef. » 66.61, » 3.99, » 11.46.

Analyse der Verbindung aus *p*-Brom-toluol: 0.1736 g Sbst.: 0.4239 g CO_2 , 0.0518 g H_2O . — 0.1521 g Sbst.: 14.8 ccm N (24°, 776 mm).

Gef. C 66.62, H 3.34, N 11.42.

mit 1-Methyl-3-nitro-4-amino-benzol: das aus beiden Brom-toluolen entstehende 2-[2'-Nitro-4'-methyl-anilino]-4-methyl-1-benzoyl-benzol bildet rotgelbe Krystalle aus Eisessig, Schmp. 133.5°. Die Analysenzahlen ergeben gleichfalls Übereinstimmung. Ebenso sind die aus beiden »Imino-ketonen« hergestellten 3.7-Dimethyl-5-nitro-9-phenyl-acridine vom Zers.-Pkt. 241° (hellgelbes, feinkrystallinisches Pulver aus Eisessig) miteinander identisch. Auch hier gaben die Analysenzahlen Übereinstimmung.

6. Versuche mit benzoyliertem *p*-Chlor-benzol:

mit 2.4-Dinitranilin: 2-[2'.4'-Dinitro-anilino]-5-methyl-1-benzoyl-benzol bildet gelbe Nadeln aus Ligroin, Schmp. 136—137°. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist rot, beim Erwärmen gelb. Das daraus entstehende 2-Methyl-5.7-dinitro-9-phenyl-acridin schmilzt bei 285—287°, Nadeln aus Eisessig. Durch seine Bildung ist die Konstitution des benzoylierten *p*-Chlor-benzols als eines 1-Methyl-3-benzoyl-4-chlor-benzols gewährleistet. Durch Reduktion entsteht das 2-Methyl-5.7-diamino-9-phenyl-acridin, rotbraune Nadeln aus 50-proz. Alkohol, Schmp. 151°, Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure gelb mit leuchtend grüner Fluoreszenz.

Frankfurt a./M., April 1922.