

3. 3-Isonitroso-7.8-dimethoxy-chromanon (XIII).

Man stellt eine Lösung von 1 g 7.8-Dimethoxy-chromanon in 10 ccm absol. Äthylalkohol in Eis, wobei das Chromanon teilweise wieder ausfällt und gibt zu der Aufschlammung 0.56 g Amylnitrit und 0.2 g Kalium, gelöst in 5 ccm Alkohol. Dann läßt man das gut verschlossene Kölbchen 24 Stdn. im Eisschrank stehen. Das ungelöste Chromanon geht nach einiger Zeit in Lösung, während sich ein gelb-braunes Pulver ausscheidet, welches abfiltriert, mit absol. Äther gewaschen und in wenig Wasser gelöst wird. Säuert man die filtrierte Lösung unter Eiskühlung mit verd. Essigsäure an, so scheidet sich ein flockiger, gelber Niederschlag aus, den man aus verd. Alkohol umkrystallisiert. Der reine Isonitrosokörper bildet schwach gelbliche Nadeln vom Zersetzungspunkt 170°. Leicht löslich in wäßrigem Ammoniak, Alkohol und Äther, schwer löslich in Wasser. Ausbeute an reinem Produkt 0.35 g.

4.876 mg Subst.: 0.252 ccm N (18°, 760 mm).

$C_{11}H_{11}O_5N$. Ber. N 5.91. *Gef. N 6.06.

4. 7.8-Dimethoxy-chromonol (VIII).

Man versetzt eine Lösung von 0.3 g des Isonitroso-chromanons XIII in 2–3 ccm Eisessig mit 4–5 ccm 2-n. Schwefelsäure und erhitzt die trüb-gewordene Flüssigkeit 2–3 Min. zum Sieden. Beim Erkalten scheiden sich dann lange Nadeln vom Schmp. 174° aus, die aus verd. Alkohol umkrystallisiert werden. Das reine 7.8-Dimethoxy-chromonol bildet farblose Nadeln vom maximalen Schmp. 174–175°, die ohne Zersetzung schmelzen. Leicht löslich in Eisessig, Alkohol und Äther, schwerlöslich in Ligroin, Petroläther und Wasser. In wäßrigem Alkali und wäßrigem Ammoniak beim Erwärmen mit gelber Farbe löslich. Ausbeute an reinem Produkt 0.18 g = 64% d. Th.

6.463 mg Subst.: 14.147 mg CO_2 , 2.768 mg H_2O .

$C_{11}H_{10}O_5$. Ber. C 59.46, H 4.54. Gef. C 59.70, H 4.79.

Bonn, Chemisches Institut der Universität, im Juni 1925.

356. Karl Saftien: Eine Acridin-Synthese aus Benzo-4.5-cumarandion und Anilin.

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Braunschweig.]

(Eingegangen am 15. Juli 1925.)

Die Fortsetzung der von Fries und Pusch begonnenen Untersuchung über die Einwirkung von Anilin auf das Benzo-4.5-cumarandion¹⁾ führte zur Auffindung einer Synthese von Abkömmlingen der Acridin-carbonsäure-9. Läßt man einen Überschuß von Anilin auf das Benzo-4.5-cumarandion einwirken, so bildet sich das [Oxy-2-naphthoyl-1]-[ameisensäure-anil-anilid]. Diese Verbindung geht beim Erhitzen mit Essigsäure-anhydrid in das Benzo-4.5-cumarandion-anil-3 über, während sie beim längeren Kochen mit Eisessig die schon von Stollé²⁾ auf ganz andere Weise her-

¹⁾ A. 442, 276 [1925]. Zu dieser Arbeit ist noch zu bemerken, daß das dort beschriebene [Oxy-2-naphthoyl-1]-[ameisensäure-anilid] sehr leicht Anilin abspaltet und in das Benzo-4.5-cumarandion übergeht. Schon beim längeren Erhitzen auf dem Wasserbade tritt diese Umwandlung quantitativ ein.

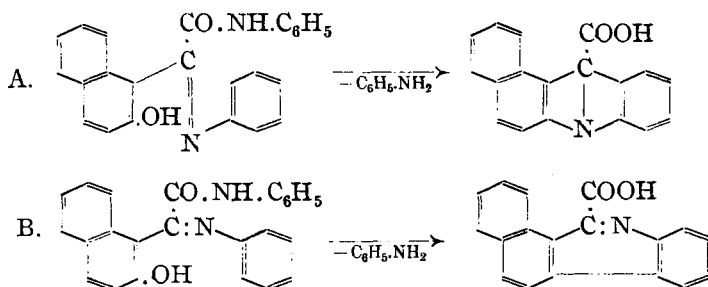
²⁾ J. pr. [2] 105, 137.

gestellte Benzo-7.8-acridin-carbonsäure-9 liefert, die auch direkt aus Benzo-4.5-cumarandion und Anilin in Eisessig entsteht.

Um die allgemeine Anwendbarkeit dieser Reaktion zu zeigen, wurde statt des Anilins β -Naphthylamin, *p*-Anisidin und Acet-*p*-phenylen-diamin angewandt und jedes Mal in guter Ausbeute die entsprechenden Acridin-carbonsäure-9-Derivate erhalten. Beim Erhitzen erfolgt bei allen diesen Säuren unter CO_2 -Abspaltung Umwandlung in meist bekannte Acridine.

Diese glatte Bildung von Acridin-Derivaten ist überraschend. Sie muß so erfolgen, daß das primär gebildete Anil-anilid der [Oxy-2-naphthoyl-1]-ameisensäure unter Wasser-Abspaltung und Verseifung nach A in die Acridin-carbonsäure übergeht, während man eigentlich die Bildung von Phenanthridin-Abkömmlingen nach B erwarten sollte.

Das Cumarandion selbst oder das Dimethyl-4.6-cumarandion reagiert mit Anilin nicht in der gleichen Weise wie das Benzo-4.5-cumarandion.



Beschreibung der Versuche.

[Oxy-2-naphthoyl-1]-[ameisensäure-anil-anilid].

Eine Lösung von $\frac{1}{100}$ Mol. Benzo-4.5-cumarandion in $\frac{1}{20}$ Mol. Anilin wird $\frac{1}{4}$ Min. zum Sieden erhitzt und nach dem Erkalten in einen Überschuß von verd. Salzsäure gegossen. Nach einiger Zeit wird das ausgeschiedene Produkt aus wenig Alkohol umkrystallisiert. Hellgelbe Prismen, die gegen 175° unscharf unter Rotfärbung schmelzen. In Benzol und Eisessig leicht löslich, in Alkohol mäßig, in Benzin schwer. Ausbeute fast quantitativ. 0.1226 g Sbst.: 8.20 ccm N (26° , 750 mm). — $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. N 7.65. Gef. N 7.69.

Längeres Kochen in Eisessig führt die Verbindung in die später beschriebene Benzo-7.8-acridin-carbonsäure-9 über.

Benzo-4.5-cumarandion-anil-3.

2 g des eben beschriebenen Anil-anilides werden in 10 ccm Essigsäureanhydrid $\frac{1}{4}$ Min. zum Sieden erhitzt. Die erkaltete Lösung wird in Wasser gegossen und das ausgeschiedene Anil aus wenig Benzol umkrystallisiert. 1.4 g Ausbeute. Frächtige, rote Nadeln vom Schmp. 182° . Benzin und Alkohol lösen selbst in der Hitze mäßig, Benzol löst heiß leicht.

0.1454 g Sbst.: 6.3 ccm N (26° , 753 mm). — $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$. Ber. N 5.16. Gef. N 5.00.

Gegen wäßrige Natronlauge ist das Anil recht beständig. Beim Kochen mit Eisessig tritt Zersetzung ein. Setzt man hierbei Anilin hinzu, so bildet sich die Benzo-7.8-acridin-carbonsäure-9.

Benzo-7.8-acridin-carbonsäure-9.

$\frac{1}{100}$ Mol. Benzo-4.5-cumarandion wird mit $\frac{1}{50}$ Mol. Anilin in 50 ccm Eisessig 1 Stde. gekocht, das ausgeschiedene Produkt noch heiß abgesaugt und mit Eisessig tüchtig nachgewaschen. Ausbeute 75%. Gelbe Nadeln vom Schmp. 284°, in allen Lösungsmitteln fast unlöslich; Alkali und Soda lösen leicht, konz. Schwefelsäure nimmt mit gelber Farbe ohne Fluoreszenz auf. Die geringe Löslichkeit der Säure in allen Solvenzien erklärt sich wohl durch ihren salz-artigen Charakter. Ihre Schwermetall-Salze sind in Wasser sehr schwer löslich, die Alkali-Salze leicht.

0.1562 g Sbst.: 7.10 ccm N (20°, 756 mm). — $C_{18}H_{11}O_2N$. Ber. N 5.16. Gef. N 5.25.

Erhitzt man die Säure über den Schmelzpunkt, so geht sie unter CO_2 -Abspaltung in das bekannte β -Chrysidin vom Schmp. 131° über, dessen Konstitution durch die von Banzew³⁾ beschriebene Synthese völlig sicher ist.

Dibenzo-1.2,7.8-acridin-carbonsäure-9.

$\frac{1}{100}$ Mol. Benzo-4.5-cumarandion und $\frac{1}{50}$ Mol. β -Naphthylamin werden einige Zeit in Eisessig-Lösung gekocht und das in mikroskopischen Krystallen ausgefallene Produkt heiß abgesaugt und tüchtig ausgewaschen. 85% Ausbeute.

0.2209 g Sbst.: 8.50 ccm N (18°, 750 mm). — $C_{22}H_{13}O_2N$. Ber. N 4.33. Gef. N 4.47.

Die Säure ähnelt in ihrem Verhalten völlig der oben beschriebenen Verbindung. Sie schmilzt bei 260° und geht hierbei in das Dibenzo-1.2,7.8-acridin⁴⁾ vom Schmp. 216° über.

Methoxy-2-benzo-7.8-acridin-carbonsäure-9.

Diese Säure fällt beim Kochen einer Eisessig-Lösung von Benzo-4.5-cumarandion und 2 Mol. *p*-Anisidin in mikroskopisch-kleinen, gelben Würfeln aus, die sich bei 286° zersetzen. Ihr Verhalten gleicht dem der eben beschriebenen Verbindungen.

0.2044 g Sbst.: 8.30 ccm N (18°, 755 mm). — $C_{19}H_{13}O_3N$. Ber. N 4.62. Gef. N 4.72.

Methoxy-2-benzo-7.8-acridin

wird durch Erhitzen der vorigen Verbindung über den Schmelzpunkt und nachfolgende Vakuum-Destillation erhalten. Aus wenig Alkohol umkrystallisiert, feine, gelblich-weiße Nadeln vom Schmp. 157°. Sein Verhalten gleicht dem des β -Chrysidins.

0.1448 g Sbst.: 7.00 ccm N (19°, 760 mm). — $C_{18}H_{13}ON$. Ber. N 5.40. Gef. N 5.65.

Acetamino-2-benzo-7.8-acridin-carbonsäure-9.

Benzo-4.5-cumarandion wird mit einem Überschuß von 2 Mol. Acet-*p*-phenylendiamin 1 Stde. in Eisessig gekocht. Dunkelgelbe, verfilzte Nadeln vom Schmp. 292° fallen aus.

0.1056 g Sbst.: 8.00 ccm N (18°, 745 mm). — $C_{20}H_{14}O_3N_2$. Ber. N 8.48. Gef. N 8.81.

Die Säure zeigt dasselbe Verhalten wie ihre Homologen. Erhitzt man sie über den Schmelzpunkt, so spaltet sie CO_2 ab und geht in das bekannte Acetamino-2-benzo-7.8-acridin⁵⁾ über, das aber entgegen der Ullmannschen Angabe den Schmp. 275° statt 255° zeigt. Beim Verseifen erhält man dann das Amino-2-benzo-7.8-acridin vom Schmp. 238°.

³⁾ B. 37, 3078 [1904].

⁴⁾ B. 36, 1027 [1903].

⁵⁾ Frdl. 6, 464.