

weitere Variation ist nur dadurch möglich, daß man in der Formel 3 entweder den Drehungssinn des A.-Z. a, dem der A.-Z. b und c entgegengesetzt macht, oder aber in der gleichen Weise b und c den A.-Z. a c und a b gegenüberstellt. Es sind also folgende theoretische Kombinationen möglich:

a	(linksdrehend),	b	und	c	(rechtsdrehend)		
b	„	„	„	a	„	c	„
c	„	„	„	a	„	b	„

Bei der Gleichheit der Drehwerte der drei A.-Z. können diese Variationen aber keine Änderung der Drehung hervorrufen. Die drei Varianten sind untereinander identisch. Dasselbe gilt für Formel 4, in der nur je ein rechtsdrehendes A.-Z. zwei linksdrehenden gegenübersteht.

Die Ursache der Verminderung der Isomeren-Anzahl bei der 1.1.1-Tribrom-äthan-tri-essigsäure ist also dieselbe, wie bei den eingangs erwähnten Fällen der Weinsäure, Trioxy-glutarsäure und Tetraoxy-adipinsäure. Die Formel 2<sup>n</sup>, die auch bisher nicht als allgemein gültig, sondern nur als oberster Grenzwert der möglichen Anzahl stereoisomerer Formen anzusehen war, braucht also keine weitere Einschränkung ihres Gültigkeitsbereichs zu erfahren. Bei aliphatischen Körpern wird der oberste Grenzwert 2<sup>n</sup> stets dann nicht erreicht, wenn eine Anzahl gleicher A.-Z. im Molekül vorhanden sind.

#### 245. F. Arndt, B. Eistert und W. Partale: Diazo-methan und *o*-Nitroverbindungen, II.<sup>1)</sup>: *N*-Oxy-isatin aus *o*-Nitro-benzoylchlorid.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Breslau.]

(Eingegangen am 9. Mai 1927.)

Nachstehende Versuchsreihe sollte erst später und im Zusammenhang mit der Aufklärung der — in unserer ersten Mitteilung<sup>1)</sup> vorläufig beschriebenen — Reaktion zwischen Diazo-methan und *o*-Nitro-benzaldehyd veröffentlicht werden. Anlaß zu alsbaldiger Mitteilung gibt eine uns soeben zugänglich gewordene Arbeit von L. Alessandri<sup>2)</sup>, in welcher das reine *N*-Oxy-isatin (III) beschrieben ist. Dieser interessante Stoff war bisher von Reissert<sup>3)</sup> und Heller<sup>4)</sup> nur in unreinem Zustand erhalten worden, war daher nicht näher bekannt und galt als sehr zersetzlich<sup>5)</sup>. Vorliegende, von *o*-Nitro-benzoylchlorid und Diazo-methan ausgehende Reaktionsfolge liefert ihn sehr leicht in reinstem und völlig beständigem Zustand, so daß wir ihn und seine Umwandlungen näher untersuchen konnten. Der nunmehr von Alessandri beschriebene Zugangsweg ist zwar nicht entfernt so glatt und ergiebig, hat aber immerhin dem genannten Forscher ebenfalls eine nähere Untersuchung des Stoffes ermöglicht, die mit einem Teil der unsrigen zusammenfällt.

<sup>1)</sup> Mitteilung I: Arndt und Partale, B. **60**, 446 [1927].

<sup>2)</sup> L. Alessandri, Gazz. chim. Ital. **57**, 195 (März 1927).

<sup>3)</sup> A. Reißert, B. **41**, 3923, 3929 [1908], **57**, 972 [1924].

<sup>4)</sup> G. Heller, B. **42**, 473, 476 [1909].

<sup>5)</sup> Lehrbuch Meyer-Jacobson, Bd. II, Tl. 3, S. 262.

Die von Nierenstein<sup>6)</sup> gefundene normale Reaktion zwischen aromatischen Säurechloriden und Diazo-methan besteht in der Bildung der entsprechenden  $\omega$ -Chlor-acetophenone, analog der normalen Schlotterbeck'schen Reaktion der Aldehyde, bei der die entsprechenden Methylketone entstehen; bei der Nierensteinschen Reaktion bilden sich daneben dichlorierte Dioxane. Ebenso aber wie *o*-Nitro-benzaldehyd unter den Aldehyden, nimmt auch *o*-Nitro-benzoylchlorid unter den Säurechloriden in Bezug auf Verhalten gegen Diazo-methan eine Sonderstellung ein<sup>7)</sup>: Seine Reaktion mit ätherischer Diazo-methan-Lösung verläuft zwar unter sofortiger lebhafter Gasentwicklung, aber das normale Reaktionsprodukt,  $\omega$ -Chlor-*o*-nitro-acetophenon, entsteht dabei nur zu einem sehr geringen Bruchteil. Das Hauptprodukt, das in über 80% d. Th. in hellgelben Krystallen anfällt, hat die Bruttoformel  $C_8H_5O_3N_3$ ; es muß also eine Molekel Diazo-methan mit ihrem gesamten Stickstoff in die Verbindung eingetreten sein, andererseits eine Molekel Chlorwasserstoff abgespalten sein; letztere reagiert natürlich mit einer zweiten Molekel Diazo-methan unter Bildung von Stickstoff und Methylchlorid, daher die Gasentwicklung bei der Reaktion.

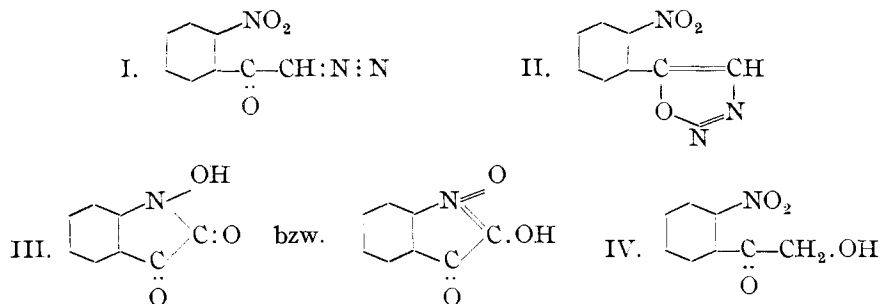
Die genannte Verbindung ist licht-empfindlich und zeigt die Eigenschaften einer aliphatischen Diazoverbindung: Bei trockenem Erhitzen detoniert sie heftig, und schon sehr milde Säure-Wirkung zersetzt unter lebhafter Stickstoff-Entwicklung. Bei Verwendung von Ameisensäure oder verd. Schwefelsäure, am besten in Eisessig, entsteht hierbei glatt reines *N*-Oxy-isatin; Näheres über dieses im Versuchsteil. Bei Verwendung von Chlor- oder Bromwasserstoffsäure bildet sich neben Oxy-isatin auch  $\omega$ -Chlor- bzw.  $\omega$ -Brom-*o*-nitro-acetophenon, deren Konstitution dadurch gesichert ist, daß sie auch durch Halogenierung von reinem *o*-Nitro-acetophenon zu erhalten sind. Merkwürdigerweise verliefen Versuche, mit diesen Halogenderivaten Keton-Reaktionen zu erhalten, negativ: Dies muß an dem Zusammenwirken von *ortho*-ständiger Nitrogruppe und  $\omega$ -ständigem Halogen liegen, denn sowohl *o*-Nitro- wie  $\omega$ -Chlor-acetophenon gaben unter gleichen Bedingungen die Keton-Reaktionen ganz glatt. Durch Einwirkung von Jod auf das primäre Reaktionsprodukt werden zwei Stickstoffatome durch zwei Jodatome ersetzt, wie bei anderen aliphatischen Diazoverbindungen.

<sup>6)</sup> Journ. chem. Soc. London **107**, 1491 [1915]; Journ. Amer. chem. Soc. **46**, 2554 [1924], **47**, 1728 [1925]. — Vergl. auch Staudinger und Mächling, B. **49**, 1975 [1916].

<sup>7)</sup> Als die vorliegenden Versuche im Gange waren, teilte Hr. Nierenstein, durch das Erscheinen unserer ersten Mitteilung veranlaßt, mir freundlichst mit, daß er schon vor einigen Jahren das anomale Verhalten von *o*-Nitro-benzoylchlorid, im Gegensatz zur *m*- und *p*-Verbindung, festgestellt habe. Nierenstein hat dann hierüber B. **60**, 1026 [1927] berichtet. Schon vor Absendung seiner Mitteilung hatte aber ein Briefwechsel zwischen uns die gänzliche Verschiedenheit der beiderseits erhaltenen primären Reaktionsprodukte ergeben; dagegen wurde angenommen, daß Nierensteins „Chlor-nitraldin“ mit unserem Umwandlungsprodukt gleicher Bruttoformel und Schmp., dessen Konstitution als  $\omega$ -Chlor-nitro-acetophenon damals, mangels Keton-Reaktionen, noch unsicher war, identisch sein könne. Diese Identität besteht aber nicht, da unser Stoff in Äther spielend löslich ist und keinen Formaldehyd liefert. Es besteht daher kein Grund zum Zweifel, daß der Nierensteinsche Stoff ein besonderes Individuum nitraldin-artiger Struktur darstellt; aber weder Hr. Nierenstein noch ich vermögen einstweilen anzugeben, warum meine Mitarbeiter und ich ihn nicht erhalten. Arndt.

Die Bildung dieser Halogenverbindungen läßt darauf schließen, daß die Verbindung  $C_8H_5O_3N_3$   $\omega$ -Diazo-*o*-nitro-acetophenon (*o*-Nitrobenzoyl-diazo-methan, I) ist. Dies bedeutet, daß hier das Diazo-methan mit dem Säurechlorid ebenso reagiert hat, wie von Staudinger<sup>8)</sup> allgemein für die Reaktion von Diazo-essigester mit Säurechloriden gefunden wurde. Nach den Ausführungen Staudingers<sup>9)</sup> ist die desmotrope Formel II (*o*-Nitrophenyl-furodiazol) abzulehnen, könnte jedoch als vorletzte Stufe in einem über das chlorierte Dihydro-furodiazol laufenden Reaktionsmechanismus<sup>10)</sup> angenommen werden. I erklärt natürlich die Bildung der Halogen-Derivate auf das zwangloseste<sup>11)</sup>; auffällig ist dagegen der glatte Übergang in *N*-Oxy-isatin (III) durch ganz milde Säure-Wirkung, bei der man die Bildung von  $\omega$ -Oxy-*o*-nitro-acetophenon (*o*-Nitrobenzoyl-carbinol, IV) erwarten sollte. Immerhin wäre dieser Übergang vergleichbar z. B. der Isomerisation von *o*-Nitrophenyl-propionsäure-ester in Isatogensäure-ester<sup>12)</sup>, die allerdings viel stärkere Säure-Wirkung erfordert.

Da aber Formel I nicht befriedigend erklärt, warum von allen bisher untersuchten Säurechloriden nur *o*-Nitro-benzoylchlorid, und nicht die *p*-Verbindung<sup>7)</sup>, in dieser Weise mit Diazo-methan reagiert, so soll die Formel I noch nicht endgültig angenommen, sondern die Möglichkeit offengelassen werden, daß auch beim *o*-Nitro-benzoylchlorid, ebenso wie beim Übergang von *o*-Nitro-benzaldehyd in Nitraldin, die Nitrogruppe an der Reaktion beteiligt ist.



### Beschreibung der Versuche.

$\omega$ -Diazo-*o*-nitro-acetophenon (*o*-Nitrobenzoyl-diazomethan, I) (oder Diazo-nitraldin?).

10 g *o*-Nitro-benzoylchlorid<sup>13)</sup>, in 50 ccm Äther gelöst, werden in eine auf  $-5^{\circ}$  gekühlte ätherische Diazo-methan-Lösung, deren Gehalt etwa  $2\frac{1}{2}$  Molen entspricht, eingetragen: Lebhaftes Gasentwicklung, nach kurzer Zeit beginnt das Reaktionsprodukt I in hellgelben Krystallen sich auszu-

<sup>8)</sup> Staudinger, Becker und Hirzel, B. **49**, 1978 [1916]. Auf die zusammenfassende Abhandlung Staudingers, B. **49**, 1884 ff. [1916], sei besonders verwiesen.

<sup>9)</sup> a. a. O., S. 1980.

<sup>10)</sup> vergl. Lewis, Nierenstein und Rich, Journ. Amer. chem. Soc. **47**, 1730 [1925].

<sup>11)</sup> vergl. über  $\omega$ -Diazo-acetophenon: A. Angeli, Gazz. chim. Ital. **23**, II 349, **25**, II 495; L. Wolff, A. **325**, 141 [1902].

<sup>12)</sup> A. Baeyer, B. **14**, 174 [1881], **15**, 780 [1882].

<sup>13)</sup> Unser *o*-Nitro-benzoylchlorid schmolz bei  $23^{\circ}$  und gab mit Anilin nach Schotten-Baumann *o*-Nitro-benzanilid vom Schmp.  $154-155^{\circ}$ ; vergl. Pictet, C. **1897**, I 413.

scheiden. (Bei einem Versuche wurden die Gase in gekühlter alkoholischer Ammoniak-Lösung aufgefangen; diese gab nach längerem Stehen und Verdünnen reichlich Chloridreaktion.) Nach Beendigung der Gasentwicklung wird noch  $\frac{1}{2}$  Stde. (vor Licht geschützt) stehen gelassen; nach Isolierung der Krystalle werden durch Einengen des Filtrates im Vakuum noch weitere Krystallisationen gewonnen. Gesamte Rohausbeute etwa 9 g. Das letzte ätherische Filtrat hinterließ 1–2 g öligen Verdampfungsrückstand, aus dem neben I auch  $\omega$ -Chlor-o-nitro-acetophenon isoliert wurde.

Versuche, bei denen nach Staudinger bereitetes gasförmiges Diazo-methan in eine gekühlte, trockne, ätherische Lösung des o-Nitro-benzoylchlorids eingeleitet wurde, führten zu demselben Ergebnis.

Das Produkt wird am besten aus Methylalkohol unter Vermeidung zu langen Kochens umkrystallisiert: Hellgelbe, derbe Prismen, Schmp. 105–106°, zunächst ohne Zersetzung. Auch aus Benzol krystallisierbar, jedoch tritt dabei leichter etwas Zersetzung ein, und der Schmelzpunkt ist niedriger. Der reine Stoff ist im Dunklen längere Zeit unverändert haltbar; am Lichte tritt schnell Rotbraun-Färbung unter Verwitterungs-Erscheinungen ein. Mäßig löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, wenig in Äther. Die Lösung in Eisessig entwickelt beim Erwärmen Stickstoff. Bei trockenem Erhitzen heftige Detonation; auch Berührung mit konz. Schwefelsäure bewirkt, selbst in Verdünnung mit viel Eisessig, heftige Verpuffung; ähnlich wirkt Dimethylsulfat.

0.1446 g Sbst.: 0.2673 g CO<sub>2</sub>, 0.0336 g H<sub>2</sub>O. — 0.1456 g Sbst.: 28.1 ccm N (20°, 751 mm, kor.).

C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 50.3, H 2.6, N 22.0. Gef. C 50.4, H 2.6, N 22.2.

### N-Oxy-isatin (III).

Beim Erwärmen des Stoffes I mit 2-n. wäßriger Schwefelsäure bildet sich unter lebhafter Stickstoff-Entwicklung N-Oxy-isatin, jedoch in weniger reinem Zustand. Bessere Vorschrift: 1 g des Stoffes wird mit 2–3 ccm Eisessig überschichtet; dann werden wenige Tropfen 2-n. wäßriger Schwefelsäure oder noch besser konz. Ameisensäure einzeln, nach Maßgabe der Stickstoff-Entwicklung, zugefügt und etwa zu lebhafter Reaktion durch zeitweilige Kühlung gemäßigt. Nach Beendigung der Gasentwicklung scheidet sich schon vor Abkühlung das Oxy-isatin aus; nach einigem Stehen in der Kälte und Zusatz von etwas Äther Ausbeute 0.7 g. Aus Eisessig carminstichig-orangerote, schön glänzende Nadeln. Ziemlich löslich in Alkohol und Aceton, wenig in Äther und kaltem Wasser.

0.1328 g Sbst.: 0.2869 g CO<sub>2</sub>, 0.0358 g H<sub>2</sub>O. — 0.1542 g Sbst.: 12.1 ccm N (19°, 724 mm, kor.).

C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. C 58.9, H 3.1, N 8.6. Gef. C 58.9, H 3.0, N 8.7.

Der Stoff ist dem Isatin in vieler Hinsicht zum Verwechseln ähnlich: Er gibt die Indophenin-Reaktion genau wie dieses, zeigt auch gegen verd. Lauge auf den ersten Blick das gleiche Verhalten (siehe unten), und auch den Schmelzpunkt, den Alessandri zu 192–193° angibt, finden wir zu 200 bis 201°, also übereinstimmend mit dem des Isatins; im Unterschied zu diesem tritt aber beim Schmelzen Zersetzung zu schmutzig-grauer Schmelze ein, und der Misch-Schmelzpunkt wurde 25° tiefer gefunden. Im übrigen ist das Oxyisatin, selbst gegen saure Einwirkung, ungleich beständiger als frühere Angaben<sup>5)</sup> vermuten lassen.

Verhalten gegen Alkalien: Bei Einwirkung von Lauge auf Isatin sind bekanntlich zwei Stufen zu unterscheiden: 1. Salzbildung des Isatins selber bzw. einer seiner tautomeren Formen: intensiv violette Farbe. 2. Ringöffnung zum Salz der *o*-Aminobenzoyl-ameisensäure: gelbe Farbe. Bei dieser Stufe bleibt die Reaktion dann stehen, bei Ansäuern und Erwärmen wird der alte Ring des Isatins wieder geschlossen. Beim *N*-Oxy-isatin hat man dagegen drei Stufen: 1. Salzbildung, die hier, infolge stärkerer Acidität des *N*-Oxy-isatins, viel leichter eintritt: tiefviolette Farbe. 2. Ringöffnung zum Salz der *o*-Hydroxylaminobenzoyl-ameisensäure. 3. Neuer Ringschluß zum Salz der Anthroxansäure. Beim Lösen des Oxy-isatins in kalter 2-*n*. Natronlauge verschwindet die violette Farbe der ersten Stufe sehr schnell, die Lösung ist fast sofort rötlichgelb. Hier dürfte, wenigstens zum Teil, die zweite Stufe vorliegen, denn beim Ansäuern erhält man Oxy-isatin zurück. Wird aber die Laugen-Lösung erwärmt oder einige Zeit in der Kälte stehen lassen, so verschwindet die Farbe ganz, und man erhält beim Ansäuern einen farblosen Niederschlag von Anthroxansäure (charakteristischer Unterschied gegen Isatin). Die Anthroxansäure krystallisiert aus Wasser in farblosen Nadeln, Schmp. 197—198<sup>0</sup> unter lebhafter Zers.; der Rückstand wird wieder fest, um bei etwa 240<sup>0</sup> abermals zu schmelzen.

In 2-*n*. Natriumcarbonat-Lösung ist *N*-Oxy-isatin (in charakteristischem Unterschied gegen Isatin) schon in der Kälte mit tiefvioletter Farbe löslich: erste Stufe, beim Ansäuern Ausscheidung von reinem Oxy-isatin. Die Farbe der soda-alkalischen Lösung verschwindet auch in der Siedehitze zunächst nicht; beim Ansäuern aber Gemisch von Oxy-isatin und Anthroxansäure. Nach einigem Kochen wird auch die Soda-Lösung entfärbt und gibt dann nur Anthroxansäure. Hier ist also nur die erste und dritte Stufe nachgewiesen.

Verhalten gegen Ammoniak-Lösung<sup>14)</sup>. Die Lösungsfarbe ist in der Kälte tiefviolett und wird beim Erhitzen der Lösung schwarz; bei einigem Kochen tritt Aufhellung ein, schließlich zu schwach bräunlich-gelb. Nach Stehen in der Kälte, am besten bei Verwendung von konz. Ammoniak, scheiden sich farblose Nadeln aus, die sich als das von Reißert<sup>15)</sup> auf anderen Wegen erhaltene Amid der Anthroxansäure erwiesen: Aus Wasser farblose Nadeln, Schmp. 213<sup>0</sup> (Reißert: 211—212<sup>0</sup>), beim Erwärmen mit Lauge Ammoniak-Geruch, nach Ansäuern Ausscheidung von Anthroxansäure. (Das Filtrat vom Anthroxan-amid gibt beim Ansäuern ebenfalls Anthroxansäure.)

0.1106 g Subst.: 17.6 ccm N (22<sup>0</sup>, 724 mm, korr.).

$C_8H_6O_2N_2$ . Ber. N 17.3. Gef. N 17.5.

Derivate: Bei kurzem Kochen von Oxy-isatin mit wenig Essigsäure-anhydrid schlägt die anfangs rote Farbe der Lösung nach dunkelgelb um; in der Kälte Ausscheidung orangegelber Krystalle, aus Benzol Blättchen vom Schmp. 151—152<sup>0</sup>, übereinstimmend mit dem von Heller<sup>16)</sup> für *N*-Acetoxy-isatin angegebenen Schmelzpunkt.

Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Oxy-isatin mit einer Lösung von Phenyl-hydrazin in Eisessig und Erwärmen trat Farbumschlag nach dunkelgelb und bald Ausscheidung von Krystallblättchen ein. Schmp. 219—220<sup>0</sup>, übereinstimmend mit dem des bekannten *N*-Oxyisatin-phenylhydrazons<sup>17)</sup>. Fast unlöslich in Alkohol und Eisessig.

Verhalten gegen Diazo-methan: Beim Eintragen von *N*-Oxy-isatin in überschüssige ätherische Diazo-methan-Lösung lebhaft Gasentwicklung. Nach Stehen

<sup>14)</sup> vergl. über Einwirkung von Ammoniak auf Isatin: A. Reißert, B. 57, 972 [1924].

<sup>15)</sup> A. Reißert und K. Hessert, B. 57, 968 [1924].

<sup>16)</sup> G. Heller, B. 39, 2345 [1906].

<sup>17)</sup> G. Heller, B. 39, 2345 [1906]; A. Reißert, B. 41, 3930 [1908].

über Nacht waren farblose Nadelchen auskrystallisiert, deren Menge sich beim Einengen vermehrte. Nach Verdampfen des gesamten Äthers wurde der Rückstand auf Ton gepreßt und aus Ligroin krystallisiert: Farblose, verfilzte Nadelchen, Schmp. 129°, leicht löslich in heißem Wasser, aber anscheinend unter Veränderung. Die Farblosigkeit des Produktes läßt darauf schließen, daß es sich nicht um ein Derivat des *N*-Oxy-isatins handelt, sondern daß die Reaktion ähnlich verlaufen ist wie die von Heller<sup>18)</sup> gefundene zwischen Diazo-methan und Isatin. Weitere Verfolgung der Reaktion haben wir bisher unterlassen, möchten sie uns aber noch vorbehalten.

#### Weitere Umsetzungen von I.

$\omega$ -Chlor-*o*-nitro-acetophenon: Beim Behandeln von I in Eisessig mit etwas konz. Salzsäure entstehen Oxy-isatin und Chlor-nitro-acetophenon nebeneinander. Bei Verwendung von wenig Eisessig (wie oben) krystallisiert beim Abkühlen das Oxy-isatin aus, während das Filtrat auf Wasser-Zusatz die chlor-haltige Verbindung ausscheidet. Besser löst man 1 g Ausgangsstoff in 8–10 ccm Eisessig, gibt allmählich 1–2 ccm konz. Salzsäure zu und gießt nach Beendigung der Reaktion in Wasser, wobei nur das Chlorprodukt, anfangs ölig, aber bald krystallisierend, sich ausscheidet. Aus Ligroin oder (bei größeren Mengen besser) wenig Methylalkohol farblose, flache Nadeln, Schmp. 66–67°. Leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Äther. Die Reizwirkung auf der Haut ist besonders intensiv. Beim Erwärmen der alkoholischen Lösung mit Ammoniumsulfid bildet sich Indigo.

Mit alkoholischer Semicarbazid-Lösung wurde kein Kondensationsprodukt erhalten, während *o*-Nitro-acetophenon unter gleichen Bedingungen ein Semicarbazon vom Schmp. 210° gab. Ebenso war Erwärmen mit salzsaurer *o*-Nitrophenyl-hydrazin-Lösung wirkungslos, während sowohl *o*-Nitro- wie  $\omega$ -Chlor-acetophenon dabei rote Nitrophenyl-hydrazone gaben.

0.1285 g Sbst.: 0.2276 g CO<sub>2</sub>, 0.0380 g H<sub>2</sub>O, 0.0226 g Cl.

C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>NCl. Ber. C 48.1, H 3.0, Cl 17.8. Gef. C 48.3, H 3.3, Cl 17.6.

Der gleiche Stoff wurde aus *m*-freiem *o*-Nitro-acetophenon<sup>19)</sup> durch Einleiten von Chlor in die warme Eisessig-Lösung und Wasser-Zusatz erhalten. Schmp. und Misch-Schmp. 66–67°.

$\omega$ -Brom-*o*-nitro-acetophenon: Entsteht entsprechend aus I mit Bromwasserstoffsäure in Eisessig, oder nach Gevekoht<sup>20)</sup> durch Bromieren von *o*-Nitro-acetophenon. Beide Produkte sind identisch; aus Ligroin farblose, feine Nadeln, Schmp. 55–56°.

$\omega$ -Dijod-*o*-nitro-acetophenon: Eine Chloroform-Lösung von I wurde mit der 2 Atomen entsprechenden Menge gepulverten Jods gekocht, bis nach 1/2 Stde. unter langsamer Stickstoff-Entwicklung die Jodfarbe einer schmutzig-braunen Platz gemacht hatte. Der Verdampfungsrückstand wurde mit wäßriger Schwefeldioxyd-Lösung behandelt, aus Eisessig krystallisiert und mit Äther nachgewaschen. Hellgelbe Nadelchen, Schmp. 136–138° unt. Zers. Beim Kochen mit viel Alkohol und Ammoniumsulfid Indigo-Bildung.

0.1581 g Sbst.: 0.1352 g CO<sub>2</sub>, 0.0231 g H<sub>2</sub>O, 0.0953 g J.

C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>NJ<sub>2</sub>. Ber. C 23.0, H 1.2, J 60.9. Gef. C 23.3, H 1.6, J 60.3.

<sup>18)</sup> G. Heller, B. 52, 792 [1919].

<sup>19)</sup> Darstellung: Gevekoht, A. 221, 323 [1883]; Gabriel und Gerhard, B. 54, 1067 [1921]. Siehe dort das Mißlingen der Synthese von *o*-Nitro- $\omega$ -amino-acetophenon, aus dem I eindeutig zugänglich sein würde.

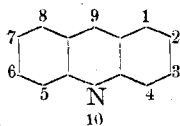
<sup>20)</sup> A. 221, 327 [1883].

Beim Kochen mit 2-n. Natronlauge schmilzt die Verbindung I und geht langsam unter Gasentwicklung in Lösung. Beim Ansäuern dieser rotbraunen Lösung tritt Cyanwasserstoff auf: Nach kurzem Kochen und Auffangen der Dämpfe in Natronlauge wurde aus dieser in üblicher Weise reichlich Berliner Blau erhalten. Auf welchem Reaktions-Mechanismus diese auffällige Bildung von Cyanwasserstoff beruht, konnte bisher nicht ermittelt werden, da die beim Ansäuern erhaltene, schmutzigbraune Ausscheidung keine definierbaren Produkte ergab.

## 246. Kurt Lehmstedt: Über Nitro- und Amino-acridine.

(Eingegangen am 9. Mai 1927.)

C. Graebe<sup>1)</sup> erhielt bei der Nitrierung des Acridins zwei Mononitroverbindungen, die bei 214° ( $\alpha$ ) und bei 154° ( $\beta$ ) schmolzen. Die Konstitution dieser Substanzen ist bisher unbekannt geblieben. Da das Acridin nach dem Deutsch. Reichs-Pat. 440771 von E. Wirth leicht zugänglich geworden ist, nahm ich mit dessen Unterstützung Graebes Versuche wieder auf.



Bei Betrachtung der nebenstehenden Acridin-Formel kann man von vornherein die Nitrierung im Mittelkern als unwahrscheinlich ausscheiden, da Pyridin-Ringe kaum nitrierbar sind. Es kommen also für die Substitution nur die Stellen 1–4 bzw. 5–8 in Betracht. Um zu entscheiden, welche von den vier Isomeren in den beiden Nitroverbindungen vorliegen, schien es am einfachsten, sie zu den Nitro-acridonen zu oxydieren und diese mit den von Fr. Ullmann und seinen Mitarbeitern synthetisierten Verbindungen zu vergleichen<sup>2)</sup>.  $\alpha$  erwies sich als 2-,  $\beta$  als 4-Nitro-acridin.

### Beschreibung der Versuche.

Die Nitrierung des Acridins wurde nach Graebe (l. c.) mit Salpeterschwefelsäure vorgenommen.

$\alpha$ -Nitro-acridin: Hellgelbe Blättchen. Schmp. 215.5° (222.5° korr.).

$\alpha$ -Nitro-acridon: 5.6 g  $\alpha$ -Nitro-acridin wurden in 200 ccm Eisessig heiß gelöst und langsam unter Schütteln mit einer Lösung von 2 g Chromsäure in 40 ccm Eisessig versetzt. Bald trat Verfärbung in grün und Krystallabscheidung ein. Nach 5 Min. langem Kochen unter Rückfluß wurde erkalten gelassen. Ausbeute 5.2 g (87% d. Th.): Hellgelbe Nadelchen, Schmp. über 300°.

0.1251 g Sbst.: 0.2978 g CO<sub>2</sub>, 0.0392 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 64.98, H 3.36. Gef. C 64.95, H 3.51.

Für die Nitro-acridone ist das Verhalten ihrer alkohol. Lösungen bzw. Suspensionen gegen Alkalilauge charakteristisch. Während das 1-Nitro-acridon orange Färbung gibt, gehen das 2-, 3- und 4-Isomere mit tieferer Farbe in Lösung. Die  $\alpha$ -Verbindung gibt solche rote Lösung, also kann 1 nicht vorliegen; 4 scheidet wegen des niedrigen Schmp. 262° (nach Ullmann) aus. Aus Nitro-benzol krystallisiert das  $\alpha$ -Nitro-acridon in Blättchen, wie

<sup>1)</sup> A. 158, 275 [1871].

<sup>2)</sup> A. 355, 312ff. [1907]; B. 40, 4797 [1907].