

289. Kurt Lehmstedt: Über Acridin-*N*-oxyde und die „Acridole“ (XII. Mitteil. über Acridin¹⁾ und III. Mitteil. über *ms*-Acridin-Derivate²⁾).

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Braunschweig.]
(Eingegangen am 25. Juni 1935.)

A. Kliegl und A. Fehrle³⁾ haben durch Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf eine Lösung von *o*-Nitro-benzaldehyd in Benzol, neben anderen Produkten, einen Acridin-Abkömmling $C_{13}H_9O_2N$ erhalten, dem sie wegen seiner sauren Eigenschaften die Formel I eines *N*-Oxy-acridons zuschrieben. I. Tanasescu und R. Ramontianu⁴⁾ vertreten dagegen in einer neueren Arbeit die Ansicht, daß in dieser Verbindung ein 9-Oxy-*N*-oxo-acridin II⁵⁾ vorliege. Sie begründen ihre Anschauung folgendermaßen: Die Substanz geht beim Erhitzen in hochsiedenden Lösungsmitteln (wie Nitro-benzol oder Phenylcyanat) in Acridon über; bei der Verseifung des Benzoyl-Derivats IV mit alkohol. Natronlauge wird die ursprüngliche Verbindung II zurückgebildet, während alkohol. Salzsäure zu chlor-haltigen, nicht mehr alkali-löslichen Verbindungen von Acridon-Charakter führt⁶⁾. Schließlich wird sowohl die Substanz $C_{13}H_9O_2N$ als auch ihr Methyläther in wäßrig-alkoholischer Lösung durch Zinkstaub und etwas Calciumchlorid zu Acridon $C_{13}H_9ON$ reduziert. Das nach Kliegl und Fehrle durch Behandlung von I bzw. II mit Natrium-amalgam entstehende „Acridol“ $C_{13}H_9ON$ soll nach Tanasescu und Ramontianu die Struktur eines Acridin-*N*-oxyds V haben.

Das von den zuletzt genannten Forschern veröffentlichte Versuchsmaterial erschien zu unbestimmt, um überzeugend zu wirken. Ihre Annahme⁷⁾ über den Verlauf der Reduktion des Methyläthers der Verbindung $C_{13}H_9O_2N$ stand in Widerspruch zu Beobachtungen, die ich früher machte. Auch fanden sich Widersprüche mit den Angaben von Kliegl und Fehrle. Alles das veranlaßte mich zu einer kritischen Nachprüfung beider Arbeiten^{3) 4)}.

Auffällig war, daß Kliegl und Fehrle für die Verbindung $C_{13}H_9O_2N$ den Schmp. 256⁰, Tanasescu und Ramontianu dagegen einen Schmp. „oberhalb 300⁰“ angeben. Ich stellte nun fest, daß die Substanz oberhalb 200⁰ nach der Gleichung A) $2 C_{13}H_9O_2N = C_{13}H_9ON + O_2$ zerfällt und dabei zum größten Teil in Acridon, $C_{13}H_9ON$, übergeht. Es wird nur etwa die Hälfte der berechneten Menge Sauerstoff gefunden, da ein Teil des Materials weitergehend oxydiert wird (s. Versuchs-Teil). Das entstandene Gemisch schmilzt dann bei etwa 350⁰. Wenn man die Krystalle vor dem Erhitzen mit Acridon verreibt, tritt keine Erniedrigung des Schmelzpunktes ein⁸⁾. Anders ist es, wenn man die Verbindung $C_{13}H_9O_2N$ in ein 250⁰ heißes Bad eintaucht: Dann zersetzt sie sich sofort unter Aufschäumen und Schwarzfärbung. Bei einer Badtemperatur von 245⁰ dagegen tritt Zerfall nach Gleichung A) unter Sauerstoff-Entwicklung ein. Die Spaltung der Substanz

¹⁾ XI. Mitteil.: B. 67, 336 [1934]. ²⁾ II. Mitteil.: B. 64, 1232 [1931].

³⁾ B. 47, 1629 [1914]; s. a. A. Kliegl, B. 41, 1845 [1908], 42, 591 [1909].

⁴⁾ Bull. Soc. chim. France [5] 1, 547 [1934].

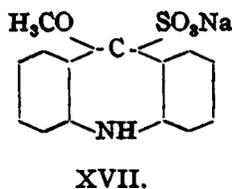
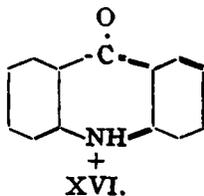
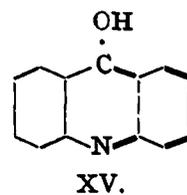
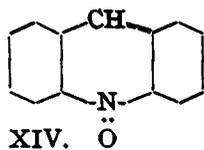
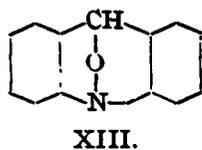
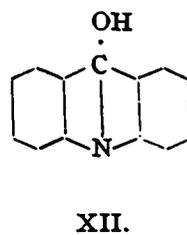
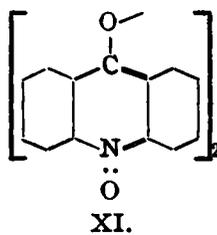
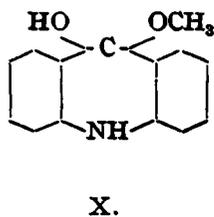
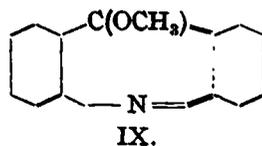
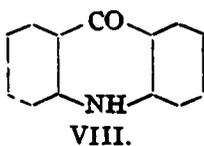
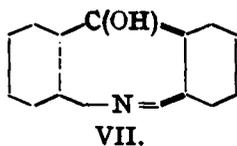
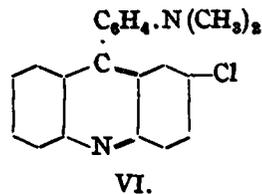
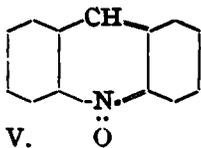
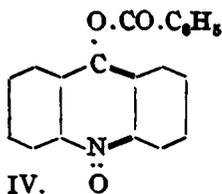
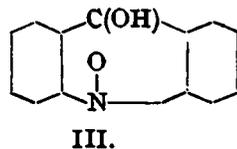
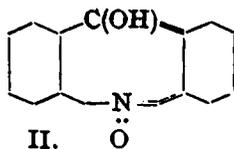
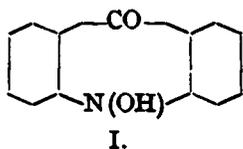
⁵⁾ Hier nach der Formel von K. v. Auwers u. R. Kraul, B. 58, 543 [1925], geschrieben.

⁶⁾ Allerdings haben die Autoren wegen Material-Mangels keine Analyse dieser Chlor-Produkte ausführen können.

⁷⁾ I. c., S. 557.

⁸⁾ Acridon schmilzt bei 352⁰.

$C_{13}H_9O_2N$ in Acridon und Sauerstoff ist unter Zugrundelegung der Formel I kaum zu erklären, wohl aber nach II, denn viele *N*-Oxyde entwickeln beim Erhitzen Sauerstoff und liefern die ursprünglichen Basen zurück⁹⁾. Das als Zwischenprodukt anzunehmende Acridol-(9) ist unbeständig und lagert sich sofort in Acridon um (s. u.).



⁹⁾ z. B. das Dimethyl-anilin-*N*-oxyd, E. Bamberger, F. Tschirner, B. 82, 345 [1899].

Man könnte dann noch die Formel III mit brücken-artig gebundenem Sauerstoff in Betracht ziehen, welche ebenfalls die Sauerstoff-Abspaltung beim Erhitzen (ev. unter Zwischenbildung von II) verständlich erscheinen läßt. Die Tatsache aber, daß die Verbindung $C_{18}H_9O_2N$ sich gegenüber Wolle wie ein (gelber) Säure-Farbstoff verhält, spricht unbedingt für die Formel II. Denn nur diese enthält neben einem chinoiden System auch eine auxochrome Hydroxylgruppe. Auch die — allerdings schwache — Braunrotfärbung der alkohol. Lösung bei Zusatz von Eisen(III)-chlorid steht mit der Enol-Formel II in Einklang. Beim Erhitzen der Substanz und ihres 9-Methyl- und Benzoyl-Derivats (IV) mit Diphenylamin-Schwefelsäure tritt Blaufärbung ein, was ebenfalls auf das Vorliegen von *N*-Oxyden (II) hindeutet¹⁰).

Eigenartig ist das Verhalten der Verbindung $C_{13}H_9O_2N$ gegen Salzsäure. Sie wird von dieser in siedendem Alkohol oder in Eisessig bei 100° nicht angegriffen. Sie ähnelt darin anderen *N*-Oxyden, z. B. dem des Chinaldins¹¹), das hohes Erhitzen mit mäßig verd. Salzsäure verträgt. Überhaupt scheinen die meisten *N*-Oxyde gegen Salzsäure ziemlich widerstandsfähig zu sein. Zu einer glatten Umwandlung in gechlorte Basen sind meist stärkere Mittel, wie anorganische Säure-chloride¹²), erforderlich.

Daher ist es sehr auffällig, daß durch die Veresterung und Verätherung der 9-Oxygruppe in II die Umsetzung des *N*-Sauerstoffatoms mit Salzsäure sehr erleichtert wird. Die Benzoylverbindung IV und der Methyläther von II werden nämlich durch alkohol. Salzsäure sehr schnell in 2-Chloracridon übergeführt; daneben entsteht aber auch etwas Acridon¹³). E. Bamberger und Fr. Tschirner haben bei ihren Versuchen mit Dimethylanilin-*N*-oxyd das Auftreten von *o*- und *p*-substituierten Abkömmlingen des Dimethylanilins beobachtet¹⁴). Demnach hätte man hier die Bildung von 2- und 4-Chloracridon erwarten können. Die Chloracridone lassen sich nun durch die Schmelzpunkt-Bestimmung nicht identifizieren, denn sie schmelzen sehr hoch unter vorheriger Zersetzung. Daher mußte das erhaltene Chlorprodukt in eine niedriger schmelzende Verbindung übergeführt werden. Zu diesem Zwecke wurde es mittels Phosphoroxychlorids mit Dimethylanilin zum Chlor-9-*[p*-dimethylamino-phenyl]-acridin (VI) kondensiert. Dies zuerst von Fr. Ullmann, W. Bader und H. Labhardt¹⁵) bei einigen Acridon-Abkömmlingen durchgeführte Verfahren verlief auch im vorliegenden Falle glatt und mit guter Ausbeute. Die erhaltene Base vom Schmp. 230° erwies sich als identisch mit der entsprechenden, aus 2-Chloracridon hergestellten Substanz¹⁶). Das 4-Chloracridon konnte

¹⁰) vergl. hierzu: A. M. Berkenheim, A. N. Tschiwikowa (russ. Chimitscheski Shurnal. Ser. A. Shurnal obschtschei Chimii), C. 1935, I 376.

¹¹) G. Heller, W. Dietrich, G. Reichardt, Journ. prakt. Chem. [2] 118, 138 [1928]; vergl. dagegen das Verhalten des salzsauren Dimethylanilin-*N*-oxyds: E. Bamberger, P. Leyden, B. 34, 12 [1901].

¹²) G. Heller u. Mitarb., s. 11); ferner J. Meisenheimer, B. 59, 1852 [1926].

¹³) Ähnliche Desoxydationen bei *N*-Oxyden: E. Bamberger, P. Leyden, B. 34, 12 [1901]; W. Wernick, R. Wolfenstein, B. 31, 1553 [1898]; G. Heller u. Mitarb., l. c.

¹⁴) z. B. bei der Umsetzung mit salpetriger und schwefliger Säure, B. 32, 345, 1882 [1899].

¹⁵) B. 40, 4797 [1907].

¹⁶) I. Tanasescu, M. Macarovici, Bull. Soc. chim. France [4] 49, 1299 [1931].

nicht nachgewiesen werden; dessen der Base VI entsprechendes Kondensationsprodukt schmilzt bei 279°.

Nach Tanasescu und Ramontianu wird sowohl die Substanz $C_{13}H_9O_2N$ (II) als auch ihr Methyläther in wäßrig-alkohol. Lösung durch Zinkstaub und etwas Chlorcalcium zu Acridon reduziert. Die Autoren nehmen an, daß das an den Stickstoff gebundene Sauerstoffatom durch den naszierenden Wasserstoff als Wasser abgespalten werde, so daß zunächst das Acridol-(9) (VII), bzw. dessen Methyläther (IX) entstehe. Das Acridol soll sich dann in Acridon (VIII) umlagern und der Äther IX als „unbeständige“ Verbindung ebenfalls in dieses übergehen. Nun habe ich aber das 9-Methoxy-acridin (IX) hergestellt und gefunden, daß es bei der Behandlung mit Zinkstaub nach der Vorschrift von Tanasescu und Ramontianu praktisch unverändert bleibt. Es kann also bei der Reduktion des Methyläthers von II zu Acridon nicht als Zwischenprodukt auftreten. Die Einwirkung von Wasser auf den Äther IX, die unter Zwischenbildung von X erfolgt, legt den Gedanken nahe, daß sich bei der Behandlung mit Zinkstaub zunächst 2 Wasserstoffatome an die semipolare $N \rightarrow O$ -Bindung addieren, worauf durch Umlagerung die Verbindung X entsteht, die dann durch Methylalkohol-Abspaltung Acridon (VIII) ergibt.

Die Substanz $C_{13}H_9O_2N$ (II) wird in alkalischer Lösung durch Kaliumpermanganat nach folgender Gleichung oxydiert: $B) 6 C_{13}H_9O_2N + 2 KMnO_4 = 3 C_{26}H_{16}O_4N_2 + 2 MnO_2 + 2 KOH + 2 H_2O$. Das Peroxyd $C_{26}H_{16}O_4N_2$ (XI) wird durch Jodwasserstoffsäure leicht zur ursprünglichen Verbindung II wieder reduziert. Der Methyläther von II ist (in Aceton-Lösung) gegen Permanganat beständig.

Kliegl und Fehrle³⁾ haben die Substanz II bei Zimmer-Temperatur mit Natrium-amalgam reduziert und neben Acridin und Dihydro-acridin eine gelbe Base $C_{13}H_9ON$ erhalten, die also isomer mit Acridon (VIII) ist und sich beim Erhitzen mit Essigsäure-anhydrid in dieses umlagert. Die Forscher haben ihr zunächst die Formel XII eines 9-Oxy-acridins zugeschrieben¹⁷⁾. Später aber haben A. Kliegl und seine Schüler¹⁸⁾ die Formel XIII eines Isoxims bevorzugt. Tanasescu und Ramontianu⁴⁾ entscheiden sich dagegen für die Konstitution XIV des Acridin-N-oxyds. Sie glauben, daß das Natrium-amalgam in der Verbindung II ausschließlich das Enol zu einer CH-Gruppe reduziere und den N-Sauerstoff unangegriffen lasse. Beweise haben sie aber nicht dafür erbracht. Für die Formel XIV würde sprechen, daß die Substanz in Diphenylamin-Schwefelsäure-Lösung beim Erhitzen Blaufärbung gibt. Da diese Reaktion aber erst bei 180° eintritt, läßt sie keinen sicheren Schluß auf die Konstitution des „Acridols“ zu. Denn eine Base der Formel XIII könnte sich bei dieser hohen Temperatur in das Acridin-N-oxyd XIV umlagern. Auch die Tatsache, daß die Verbindung durch Kaliumpermanganat in saurer Lösung zum 9-Oxy-acridin-N-oxyd II oxydiert wird, spricht weder eindeutig für die eine noch die andere Formel (XIII oder XIV). Dagegen ist mit der Konstitution XIV kaum zu vereinbaren, daß das „Acridol“ $C_{13}H_9ON$ eine Base ist, die wohl charakterisierte Salze bildet, während die Benzoylverbindung III und der Methyl-

¹⁷⁾ Sie haben also nicht die Enol-Formel XV angenommen; B. 47, 1632 [1914].

¹⁸⁾ Dissertationen von W. Beisswenger, Tübingen 1920; H. Behringer, Tübingen 1923; Th. Beck, Tübingen 1924.

äther des 9-Oxy-acridin-*N*-oxyds II keinerlei basische Eigenschaften zeigen. Es ist also mit ziemlicher Sicherheit zu schließen, daß das Acridin-*N*-oxyd XIV ebenfalls keine Base sein wird. Die Base $C_{13}H_9ON$ verhält sich bei der Behandlung mit Zinkstaub und Calciumchlorid in wäßrig-alkohol. Lösung ganz anders als die Substanz II und ihr Methyläther. Während diese beiden *N*-Oxyde quantitativ Acridon geben, sollte die um ein Sauerstoffatom ärmere Verbindung $C_{13}H_9ON$ das Acridin $C_{13}H_9N$ liefern. Das ist aber nicht der Fall; es entsteht ein braunes Harz von schwach saurem Charakter, das nicht weiter untersucht wurde. Aus allen diesen Gründen ist die von Kliegl vorgeschlagene Formel XIII z. Zt. als die wahrscheinlichste anzunehmen. Zu einer völligen Klärung müßte das von Kliegl und seinen Mitarbeitern¹⁸⁾ gebrachte Versuchs-Material wohl noch durch physikalisch-chemische Untersuchungen ergänzt werden. Ich habe meine Arbeit in dieser Richtung nicht weiter ausgedehnt, um nicht mit den Forschungen von Kliegl zu kollidieren.

Versuche, das Acridin-*N*-oxyd oder die Verbindung XIII durch Oxydation des Acridins mit Benzopersäure herzustellen, verliefen unerwartet: Die Benzopersäure beteiligte sich nämlich an der Reaktion, indem eine Verbindung $C_{33}H_{22}O_4N_2$ entstand. Dieser Vorgang soll noch näher untersucht werden.

Die Frage nach der Existenz-Möglichkeit des Acridols-(9) (XV) ist schon sehr lange diskutiert worden¹⁹⁾. Bei allen Versuchen zu seiner Darstellung bildete sich stets das Acridon (VIII)²⁰⁾. Bei der Betrachtung der Formel XV des Acridols-(9), die unter Zugrundelegung der Auwersschen Acridin-Formel²¹⁾ geschrieben ist, sehen wir, daß sie an den Enden eines konjugierten Systems ein basisches Stickstoffatom und eine saure Hydroxylgruppe enthält. Diese Gruppen werden sich betain-artig absättigen (XVI). Dann ist die Anordnung der Atome identisch mit der des Acridons; nur die Elektronen-Bahnen sind verschieden. Es liegt auf der Hand, daß unter Bindungs-Verschiebung leicht ein Ausgleich der Ladungen erfolgen wird²²⁾, so daß das Acridon (VIII) entsteht. Beim Acridol-(9) trifft also das Bestreben zum Ausgleich der elektrischen Ladungen mit der Tendenz zur Umlagerung in eine möglichst weitgehend aromatisch abgesättigte Verbindung, das Acridon, zusammen. Daher dürfte es nicht existenzfähig sein.

In Anbetracht dieser Überlegungen erschien es sehr überraschend, daß A. Marzin²³⁾ durch Erhitzen von 9-Chlor-acridin in Nitro-benzol und folgende Destillation mit gespanntem Wasserdampf das Acridol in Form dunkelroter Krystalle erhalten haben wollte. Der Schmp. dieser roten Prismen sollte bei 250° liegen und mit Acridon keine Schmelzpunkts-Erniedrigung geben. Obwohl diese Zahl (250°) dreimal angegeben ist, handelt es sich doch wohl um einen Irrtum, denn das Acridon schmilzt 100° höher. Beim Nacharbeiten des Marzinschen Versuchs mit reinsten Ausgangs-Materialien konnte ich außer einer geringen bräunlichen Verfärbung keinerlei Veränderung

¹⁹⁾ F. Jourdan, B. 18, 1446 [1885]; C. Graebe, K. Lagodzinski, B. 25, 1735 [1892]; A. 276, 38, 49 [1893]; M. Schöpff, B. 27, 2316 [1894]; A. Kliegl, A. Fehrlé, B. 47, 1632 [1914].

²⁰⁾ Näheres: W. Beisswenger, Über das Acridol, Dissertat., Tübingen 1920.

²¹⁾ K. v. Auwers, R. Kraul, B. 58, 543 [1925].

²²⁾ vergl. hierzu K. Lehmsstedt, H. Hundertmark, B. 68, 1231 [1930].

²³⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 188, 99 [1933].

des 9-Chlor-acridins beobachten; bei der Wasserdampf-Destillation tritt — in Übereinstimmung mit früheren Beobachtern²⁴⁾ — geringe Verflüchtigung der Chlorverbindung und größtenteils Verseifung zu Acridon ein. Das „Acridol“ von Marzin ist also als Acridon zu betrachten, das durch eine Verunreinigung rot gefärbt ist. Dafür sprechen auch alle Umsetzungen, die Marzin mit seiner Verbindung vorgenommen hat: sie sind sämtlich typisch für Acridon.

Im Zusammenhang mit dem „Acridol“-Problem erschien es interessant, das Verhalten der Äther des Acridols-(9) beim Erhitzen und gegenüber solchen Reagenzien zu prüfen, welche sich an Acridine in 9.10-Stellung anzulagern pflegen. 9-Alkoxy- und 9-Aryloxy-acridine sind in Patentschriften²⁵⁾ erwähnt worden; sie lassen sich durch Erhitzen mit Aminen in Acridyl-(9)-amine überführen. Zur Nachprüfung der Arbeit von Tanasescu und Ramontianu⁴⁾ hatte ich das 9-Methoxy-acridin (IX) aus 9-Chlor-acridin und Natrium-methylat hergestellt. Diese Verbindung lagert sich beim Erhitzen, ähnlich den entsprechenden Äthern des Chinolins²⁶⁾ und Pyridins²⁷⁾, in *N*-Methyl-acridon um. Beim Erhitzen der nicht entwässerten, mit 1 Mol Wasser krystallisierenden Substanz IX entstehen neben wenig *N*-Methyl-acridon Methylalkohol und Acridon. Zweifellos lagert sich das Wasser an den Mittelkern des Acridins zu der Verbindung X an, die dann unter Methanol-Abspaltung das Acridon ergibt. Natriumbisulfit addiert sich offenbar ebenso wie an das Acridin²⁸⁾ zum Natriumsalz der 9-Methoxy-9.10-dihydro-acridin-9-sulfonsäure (XVII), das dann zum Acridon hydrolysiert wird. Blausäure reagiert ebenfalls glatt²⁹⁾: Unter Methylalkohol-Abspaltung wird quantitativ 9-Cyan-acridin gebildet. Die Umsetzung stellt also praktisch eine glatte Substitution des Methoxyls durch die Cyangruppe dar.

Beschreibung der Versuche.

Da die Angaben über die Ausbeuten an 9-Oxy-acridin-*N*-oxyd verschieden sind³⁰⁾, sei hier eine genaue Arbeitsweise angegeben: 40 g *o*-Nitrobenzaldehyd werden in 250 ccm Benzol gelöst und mit 120 ccm konz. Schwefelsäure in einer Stöpselflasche 4 Tage unter öfterem Schütteln stehen gelassen. Dann wird die Benzol-Schicht abgezogen, welche *o*-Nitrobenzophenon enthält, und die Schwefelsäure noch einmal mit Benzol ausgeschüttelt und dekantiert. Die schwarze Säure (zweckmäßig von mehreren Ansätzen) wird dann unter Rühren in mehrere Liter Wasser eingetragen: Es fällt eine schwarze, schmierige Masse aus, die mehrmals mit Wasser durchgearbeitet und dann 5-mal auf dem Wasserbade mit je 250 ccm etwa 0.3-*n*. Natronlauge kräftig durchgeschüttelt wird. Um eine zu starke Verschmutzung der Lauge zu verhindern, kühlt man jedesmal vor dem Dekan-

²⁴⁾ C. Graebe, K. Lagodzinski, A. 276, 48 [1893].

²⁵⁾ Dtsch. Reichs-Patente 364032 u. 367084; 9-Äthoxy-acridin: s. 20).

²⁶⁾ H. Meyer, Monatsh. Chem. 27, 259 [1906].

²⁷⁾ H. Haitinger, A. Lieben, ebendort 6, 321 [1885].

²⁸⁾ K. Lehmstedt, E. Wirth, B. 61, 2044 [1928]. ²⁹⁾ s. 28) und 22).

³⁰⁾ A. Kliegl (B. 41, 1850 [1908]) gibt eine Ausbeute von 10% des angewandten *o*-Nitrobenzaldehyds an, während später (A. Kliegl u. A. Fehrle, B. 47, 1634 [1914]) nur 5% und weniger gewonnen wurden. — I. Tanasescu u. R. Ramontianu, Bull. Soc. chim. France [5] 1, 557 [1934], wollen 20% erhalten haben.

tieren ab. Die trotzdem in die alkalische Lösung gelangten schwarzen Schmierer entfernt man durch Schütteln mit etwas Kohle und Filtrieren durch ein Filter von aufgeschwemmtem Asbest. Das alkalische Filtrat gibt dann beim Einengen das schwer lösliche, orange gefärbte Salz des 9-Oxy-acridin-*N*-oxyds. Man erhält hieraus 4.8—5 g der freien Verbindung, die praktisch rein ist. Sie ist — entsprechend den Angaben von Kliegl und Fehrle — braunstichig-gelb, nicht ziegelrot, wie Tanasescu und Ramontianu angeben. Sie schmilzt (beim Eintauchen in ein 240° heißes Bad) bei 350°.

Verhalten des 9-Oxy-acridin-*N*-oxyds beim Erhitzen: Es wurde wie bei einer Zerewitinoff-Bestimmung³¹⁾ gearbeitet, nur war mit dem Nitrometer an Stelle des Schüttelgefäßes ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr verbunden, das am äußersten Ende zu einer Kugel aufgeblasen war, welche die Substanz enthielt. Die Kugel wurde in ein 200° heißes Metallbad getaucht und weiter erhitzt. Bei 230° erfolgte stürmische Gasentwicklung, die in wenigen Sekunden beendet war. In dem Glasrohr hatte sich etwas Feuchtigkeit (Wasser?) niedergeschlagen.

0.3290 g Sbst.: 10.0 ccm feucht. O (22°, 751 mm). — Bei einem zweiten Versuch wurde sehr vorsichtig erhitzt und bei beginnender Gasentwicklung stets sofort abgekühlt: 0.2924 g Sbst.: 9.2 ccm feucht. O (22°, 751 mm). — Bei beiden Versuchen wurde die Temperatur zuletzt bis 350° gesteigert.

$C_{13}H_9O_2N$ (211.1). Ber.³²⁾ O 7.58. Gef. O 3.87, 4.00.

Der braune Röhren-Inhalt wurde zerstoßen und mit Alkohol ausgezogen. Aus der Lösung wurden 0.49 g Acridon vom Schmp. 350° (Mischprobe) gewonnen. 0.08 g braunschwarze, sehr hoch schmelzende Substanz blieben ungelöst zurück. Ein Teil davon löste sich in verd. Natronlauge (nicht in Soda) und fiel beim Ansäuern in dunkelbraunen Flocken aus.

Farbreaktionen des 9-Oxy-acridin-*N*-oxyds (II), seiner Methyl- und Benzoyl-Verbindung (III) und des „Acridols“ (XIII oder XIV) mit Diphenylamin-Schwefelsäure: Gleiche Mengen der einzelnen Substanzen wurden in kalter Diphenylamin-Schwefelsäure gelöst und dann in einem Paraffin-Bade gemeinsam erhitzt. Die Temperatur wurde um etwa 6°/Min. gesteigert. Die Probe II wurde bei 115° blaugrün³³⁾, dann folgten bei 170—173° III und der Methyläther von II, zuletzt färbte sich die „Acridol“-Probe bei 180°. — Mit Brucin-Schwefelsäure¹⁰⁾ treten braune Färbungen auf; die Verfärbung ist nicht so deutlich wie mit Diphenylamin.

Einwirkung von alkohol. Salzsäure auf die Benzoyl-Verbindung III: 1.5 g wurden in 225 ccm Alkohol und 75 ccm konz. Salzsäure $\frac{1}{2}$ Stde. gekocht³⁴⁾. Dann wurde der Alkohol unter Zutropfen von Wasser abdestilliert: 1.05 g blaßgelber, halogen-haltiger Niederschlag. Er wurde zur Entfernung von sehr wenig 9-Oxy-acridin-*N*-oxyd mit verd. Sodalösung ausgekocht und nach dem Trocknen mit etwas Alkohol ausgezogen. Aus dem Filtrat schied sich 0.3 g blaßgelbe Nadeln ab (Schmp. 320—330°), die offenbar aus einem Gemisch von Acridon und 2-Chlor-acridon bestanden³⁵⁾ (Chlorgehalt 11.6%, statt 15.4% für Chlor-acridon berechnet). Das Gemenge löste sich vollständig in kalter alkohol. Lauge.

³¹⁾ Th. Zerewitinoff, B. 40, 2026 [1907].

³²⁾ Nach Gleichung A).

³³⁾ Die kalten Lösungen sind gelb.

³⁴⁾ Die Lösung ist klar; nach Tanasescu⁴⁾ fällt ein Niederschlag aus.

³⁵⁾ Über Sauerstoff-Abspaltung bei solchen Vorgängen: W. Wernick, R. Wolfenstein, B. 31, 1553 [1898]; G. Heller u. Mitarb., Journ. prakt. Chem. [2] 118, 138 [1928].

Der Rückstand (0.6 g) schmolz über 360° und verhielt sich wie ein Chlor-acridon³⁶⁾. 0.5 g dieses Rückstandes wurden in 5 ccm Dimethyl-anilin heiß suspendiert, nach dem Abkühlen mit 0.8 ccm Phosphoroxychlorid versetzt und dann 2 Stdn. im Wasserbade erhitzt. Zusatz von Natronlauge, Wasserdampf-Destillation. Rohe Base in verd. Salzsäure gelöst, von harzigen Substanzen abfiltriert, mit Ammoniak gefällt. Nach Verreiben mit Alkohol wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Gelbe Prismen (0.27 g) vom Schmp. 220—223°. Durch nochmaliges Umkrystallisieren aus Benzol-Benzin-Gemisch stieg der Schmp. auf 230°. Bei der Mischprobe mit synthetischem 2-Chlor-9-[*p*-dimethylamino-phenyl]-acridin trat keine Schmelzpunkts-Erniedrigung ein³⁷⁾.

30.79 mg Sbst.: 85.40 mg CO₂, 14.71 mg H₂O. — 3.784 mg Sbst.: 0.279 ccm N (20°, 766 mm).

C₂₁H₁₇N₂Cl (332.6). Ber. C 75.77, H 5.15, N 8.42.

Gef. „ 75.65, „ 5.35, „ 8.66.

Einige der von Tanasescu und Macarovici³⁷⁾ für diese Verbindung angegebenen Eigenschaften müssen berichtigt werden: Die Substanz fluoresciert in Toluol gelbgrün (nicht orangegrün), in Xylol dagegen orangegrün (nicht gelbgrün); die Lösungen in Pyridin und in Benzin zeigen keine Fluorescenz. Die gleichen Erscheinungen weist das isomere 3-Chlor-Derivat³⁸⁾ auf. Beide Verbindungen lösen sich in Eisessig mit intensiv blauroter Farbe.

Hier sei noch berichtend eingefügt, daß die Angaben von Fr. Ullmann³⁹⁾ über die 4'-Chlor-diphenylamin-2-carbonsäure mit Ausnahme des Schmp. 177° nicht stimmen. Die Säure ist in Alkohol und Benzol leicht löslich. Aus verd. Alkohol (2:1) kommt sie in farblosen, flachen Prismen heraus, aus Benzol-Benzin (1:1) in farblosen Nadeln.

4-Chlor-9-[*p*-dimethylamino-phenyl]-acridin: 1.2 g 4-Chlor-acridon wurden in 10 ccm Dimethyl-anilin suspendiert und mit 1.2 ccm Phosphoroxychlorid 2 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Erst olivgrüne, dann rotbraune Lösung und Abscheidung gelber Krystalle. Nach Zusatz von Natronlauge wurde das Dimethyl-anilin mit Wasserdampf abgeblasen. Die rohe Base bildet gelbbraune Kügelchen, die mit etwas Alkohol gekocht und dann filtriert wurden. 1.38 g gelbe Krystalle, die nach 1-maligem Umlösen aus Benzol in hellgelben, langgestreckten Täfelchen vom Schmp. 279° erhalten wurden.

29.35 mg Sbst.: 81.41 mg CO₂, 14.00 mg H₂O. — 3.814 mg Sbst.: 0.279 ccm N (20°, 766 mm). — 0.1465 g Sbst.: 0.0636 g AgCl.

C₂₁H₁₇N₂Cl (332.6). Ber. C 75.77, H 5.15, N 8.42, Cl 10.66.

Gef. „ 75.65, „ 5.34, N 8.59, „ 10.74.

Die Substanz löst sich schwer (ohne Fluorescenz) in Alkohol, Aceton und Ligroin. Aus Benzol (grüne Fluorescenz) läßt sie sich umkrystallisieren. In Chloroform löst sie sich leicht mit orangegrüner Fluorescenz. Eisessig gibt eine tiefblaue Flüssigkeit.

Oxydation des 9-Oxy-acridin-*N*-oxyds mit Kaliumpermananganat in alkalischer Lösung: Durch Vorversuche war die Gültigkeit der Gleichung B) festgestellt worden. Zur weiteren Aufklärung wurden folgende Versuche angesetzt: I) 0.1265 g Sbst. wurden in 3 ccm 2-*n*. Natron-

³⁶⁾ Die Eigenschaften der drei bekannten 2-, 3- und 4-Chlor-acridone sind einander sehr ähnlich.

³⁷⁾ Bull. Soc. chim. France [4] 49, 1295 [1931].

³⁸⁾ K. Lehmstedt, B. 65, 839 [1932].

³⁹⁾ A. 355, 339 [1907].

lauge und Wasser gelöst und bei 20° unter Schütteln mit 10 ccm (ber. 9.99 ccm) n_{10} -Kaliumpermanganat-Lösung versetzt. Sofortige Braunstein-Abscheidung. Die Lösung wurde dann mit 4 ccm 2-n. Schwefelsäure angesäuert und in saure Kaliumjodid-Lösung eingegossen. Bei der Rücktitration mit n_{10} -Thiosulfat wurden 9.00 ccm verbraucht, also 90% der berechneten Menge, wenn sich folgender Vorgang abspielt: $C_{26}H_{16}O_4N_2 + 2H = 2C_{13}H_8O_2N$, also das Ausgangsmaterial II zurückgebildet wird. — II) 0.1673 g Sbst., wie oben mit 13.20 ccm n_{10} -Kaliumpermanganat behandelt, erforderten 11.93 ccm n_{10} -Thiosulfat-Lösung zum Zurücktiteren, also 90.5% d. Th.

Die bei beiden Versuchen gewonnenen Krystalle wogen 0.269 g (91% d. Th.). Sie erwiesen sich durch Schmp., Zers.-Pkt. usw. als 9-Oxy-acridin-*N*-oxyd.

Bis-[*N*-oxo-acridyl]-9.9'-peroxyd: 0.1088 g 9-Oxy-acridin-*N*-oxyd wurden mit 8.60 ccm (ber. 8.59 ccm) n_{10} -Kaliumpermanganat-Lösung wie oben titriert. Der Niederschlag wurde durch eine Glasfritte filtriert, mit Wasser gewaschen und dann mit kaltem Aceton ausgezogen. Durch Einengen des Acetons in der Kälte wurden 90 mg braune Blättchen erhalten. Das Peroxyd ist unlöslich in Wasser, mäßig löslich in Alkohol (daraus in Blättchen); leichter wird es von Eisessig aufgenommen (hieraus in langen Nadeln). Konz. Schwefelsäure gibt eine carminrote Lösung, die bald gelb wird und dann blaugrün fluoresciert. Die Substanz sintert beim Eintauchen des Schmelzröhrchens in ein 220° heißes Bad zusammen und schmilzt erst bei etwa 315°. Beim Einbringen in ein 223° heißes Bad tritt sofortige Zersetzung unter Aufschäumen ein.

28.76 mg Sbst.: 78.16 mg CO₂, 9.30 mg H₂O. — 0.1018 g feingepulverte Sbst., mit Eisessig befeuchtet und in angesäuerte Kaliumjodid-Lösung eingetragen, verbrauchten 9.45 ccm n_{10} -Thiosulfat-Lösung; ber. 9.70 ccm.

$C_{26}H_{16}O_4N_2$ (420.2). Ber. C 74.25, H 3.84. Gef. C 74.11, H 3.79.

Oxydation der Base $C_{13}H_9ON$ mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung: 0.1027 g wurden in verd. Schwefelsäure gelöst und mit der nach der Gleichung: $C_{13}H_9ON + O = C_{13}H_9O_2N$ berechneten Menge n_{10} -Kaliumpermanganat-Lösung (10.5 ccm) versetzt. Bräunlichgelber Niederschlag. Dieser wurde in verd. Sodalösung gelöst, von wenig Rückstand abfiltriert und mit Salzsäure ausgefällt. 0.09 g gelbe Nadeln von den Eigenschaften des 9-Oxy-acridin-*N*-oxyds.

Acridin-9-methyläther: 10.7 g ($\frac{1}{2}$ Dezimol) 9-Chlor-acridin werden mit 125 ccm absol. Methylalkohol übergossen, der 1 Dezimol Natrium-methylat enthält, und 2 Stdn. in gelindem Sieden erhalten. Nach dem Abkühlen wird vom Kochsalz abfiltriert und so weit eingengt, wie es das zunehmende Stoßen erlaubt. Dann wird Wasser bis zum Aufhören der Fällung hinzugegeben. Der gelbliche Niederschlag läßt beim Umkrystallisieren aus Benzin etwas Acridin (0.1 g) ungelöst zurück. Ausbeute 8.4 g fast farblose Nadeln vom Schmp. 103° (unter Entweichen von Wasserdampf). Der Rest kann durch Ausäthern des wäßrigen Filtrats gewonnen werden. Die Substanz ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich, meist mit blauer Fluoreszenz.

28.34 mg Sbst.: 76.76 mg CO₂, 14.74 mg H₂O. — 4.351 mg, 6.430 mg Sbst.: 0.238 ccm N (19°, 758 mm), 0.350 ccm N (20°, 757 mm). — 1.1348 g Sbst. verloren in der Pistole (Aceton) 0.0913 g.

$C_{14}H_{11}ON + H_2O$ (227.1). Ber. C 73.98, H 5.77, N 6.17, H₂O 7.93.
Gef. „ 73.86, „ 5.82, „ 6.38, 6.32, „ 8.03.

Der wasser-freie Äther schmilzt bei 63°.

Verhalten des krystallwasser-haltigen Methyläthers beim Erhitzen: 1.1 g wurde im zugeschmolzenen Rohr 1½ Stdn. in siedendem Nitro-benzol erhitzt. Nach etwa 20 Min. setzte Krystallisation ein. In der Capillare hatte sich Flüssigkeit angesammelt, die sich als brennbar erwies und bei der Oxydation mit Kupferoxyd Formaldehyd gab: es war also Methanol gebildet worden. Die bräunlich-gelbe Krystallmasse schmolz bei 290—305°. Durch Auskochen mit Benzin (Sdp. 100—110°) wurden 0.15 g *N*-Methyl-acridon vom Schmp. 198° gewonnen (Mischprobe unverändert). Der Rückstand zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmp. 352° des Acridons (Mischprobe).

Verhalten des Methyläthers beim Erhitzen: 1.05 g wurde im geschlossenen Rohr 1½ Stdn. in siedendem Nitro-benzol erhitzt. Das braune Einwirkungsprodukt schmolz bei 170—180°. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Kohle wurden 0.8 g *N*-Methyl-acridon vom Schmp. 198° erhalten (Mischprobe).

Einwirkung von Natriumbisulfit auf den Acridin-9-methyl-äther: 0.34 g krystallwasser-haltiger Äther wurden mit einer Lösung von Natriumbisulfit in wäßrigem Methanol (1:1) ½ Stde. auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Verdampfen des Methylalkohols wurden 0.28 g hellgelbe Blättchen erhalten, die sich als Acridon erwiesen. Schmp. 350°.

3.637 mg Sbst.: 0.226 ccm N (18°, 755 mm).

$C_{13}H_9ON$ (195.1). Ber. N 7.18. Gef. N 7.24.

Das 9-Äthoxy-acridin²⁰⁾ verhielt sich ebenso.

Einwirkung von Cyanwasserstoff auf den Acridin-9-methyl-äther: 1.05 g (½ Zentimol) wurden in 10 ccm Alkohol gelöst, mit 2 ccm 25-proz. benzolischer Blausäure-Lösung vermischt und ½ Stde. in ganz gelindem Sieden erhalten. Der Kolben-Inhalt war dann zu einem Krystallbrei erstarrt. Nach dem Erkalten wurde abgesaugt und mit Alkohol gedeckt. 0.92 g hellgelbe Nadeln vom Schmp. 181° und den Eigenschaften des 9-Cyan-acridins²⁸⁾. Die Verbindung wurde zum Acridin-9-carbonamid verseift²⁸⁾.

2.545 mg Sbst.: 0.299 ccm N (18°, 757 mm).

$C_{14}H_9N_2$ (204.1). Ber. N 13.73. Gef. N 13.85.

Der I.-G. Farbenindustrie bin ich für die Förderung der Arbeit zu Dank verpflichtet.