

Zum Schluß sei noch bemerkt, daß die Versuche von Fikentscher und Mark sowie die von Kumichel nicht durch Gl. 5 dargestellt werden können, während, wie aus Tab. 4 hervorgeht, die Versuche von Rocha eine gute Bestätigung für Gl. 5 darstellen. Ähnlich gut stimmen auch die Versuche von Atsuki und Ishiwaras sowie die von Fikentscher an Polyvinylacetat.

#### 4) Zusammenfassung.

Im Anschluß an die Mitteilung von Hess und Philippoff<sup>1)</sup> sind Mischungsversuche an Trinitro-cellulose, Kollodiumwolle und Cellit-Fractionen ausgeführt worden. Aus den Versuchen ergibt sich die Gültigkeit einer Mischungsformel, die wohl allgemein für heterodisperse lyophile Kolloide in Betracht kommen dürfte. Die Mischungsregel ist geeignet, weitere Aussagen über Charakter und Eigenschaften von organischen Hochpolymeren zu machen.

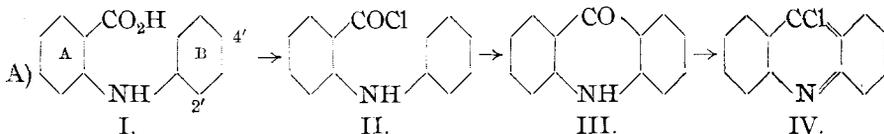
Hrn. Prof. Dr. K. Hess dankt der Verf. aufrichtigst für das entgegengebrachte fördernde Interesse.

### 152. Kurt Lehmstedt und Karl Schrader: Die Gewinnung von 1- und 3-substituierten Acridonen aus 3'-substituierten Diphenylamin-carbonsäuren-(2) (XVI. Mittel. über Acridin<sup>1)</sup>).

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

(Eingegangen am 20. März 1937.)

Von den Methoden, die zum Aufbau substituierter Acridone dienen<sup>2)</sup>, soll hier nur die praktisch wichtigste besprochen werden. Sie geht von den substituierten Diphenylamin-carbonsäuren-(2) (I) aus, welche unter dem Einfluß von Kondensationsmitteln in Acridone (III) übergehen. Zuerst wurden solche Ringschlüsse von F. Jourdan<sup>3)</sup> mit Hilfe von konz. Schwefelsäure vorgenommen. Später kamen noch andere Arbeitsweisen<sup>4)</sup> hinzu, deren eleganteste — die Phosphoroxchlorid verwendet — zuerst von F. Runge<sup>5)</sup>, einem Schüler W. Borsches, beschrieben worden ist. Hierbei entstehen zunächst die Säurechloride (II) der betr. Phenyl-anthranilsäuren (I), die dann weiter zu Acridonen (III) kondensiert werden. Der Vorgang läßt sich so leiten, daß man entspr. dem Schema A) als Endprodukt 9-Chlor-acridine (IV) erhält. — Das ist in vielen Fällen sehr erwünscht. Denn die 9-Chlor-acridine lassen sich aus



<sup>1)</sup> XV. Mittel.: B. **69**, 2399 [1936]; s. a. B. **70**, 172 [1937].

<sup>2)</sup> C. Hollins, *Synthesis of Nitrogen Ring Compounds*, London 1924; hier sollen nur die monosubstituierten Verbindungen behandelt werden.

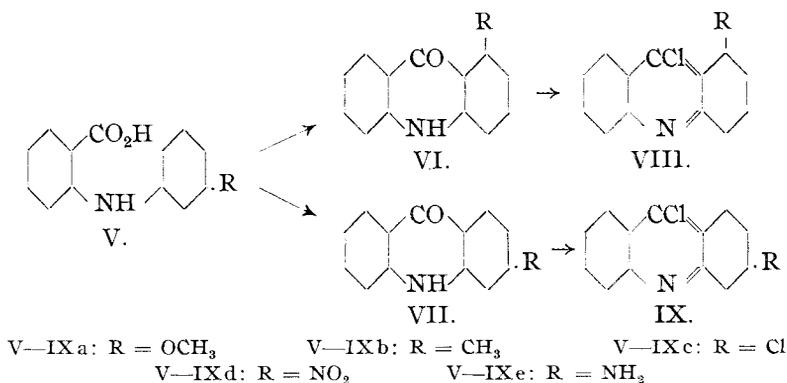
<sup>3)</sup> B. **18**, 1444 [1885].

<sup>4)</sup> Fr. Ullmann, A. **355**, 319 [1907].

<sup>5)</sup> Dissertat. Göttingen 1922; W. Borsche, F. Runge u. W. Trautner, B. **66**, 1315 [1933]; s. a. O. J. Magidson u. A. M. Grigorowski, B. **66**, 866 [1933]; W. Dirscherl u. H. Thron, A. **504**, 297 [1933].

den gebräuchlichen Lösungsmitteln gut umkrystallisieren und durch ihre Schmelzpunkte identifizieren. Die Acridone dagegen sind häufig äußerst schwer löslich und schwärzen sich bei höheren Wärmegraden (über 360°) so stark, daß ihre Schmelztemperaturen sich der Beobachtung entziehen. Daher ist es zur Gewinnung reiner Acridone manchmal sehr vorteilhaft, erst die 9-Chlor-acridine zu isolieren und aus diesen dann durch Hydrolyse die entsprechenden Acridone herzustellen.

Eindeutig verläuft der Ringschluß nur bei solchen Phenyl-anthranilsäuren (I), welche den Substituenten im Kern A tragen, oder bei solchen, die in B in *o*- oder *p*-Stellung zur Iminogruppe substituiert sind. Anders liegen die Verhältnisse bei den 3'-substituierten Diphenylamin-carbonsäuren-(2) (V). Denn bei diesen können die Ringschlüsse einmal in *o*- und das andere Mal in *p*-Stellung zum vorhandenen Substituenten R erfolgen. Im ersten Falle entsteht ein in 1 substituiertes Acridon (VI), im zweiten dagegen ein in 3 substituiertes (VII). — Bisher ist nur ein einziges Acridon bekannt,



das den Substituenten in 1-Stelle trägt. Es ist das von A. Kliegl und A. Fehrle<sup>6)</sup> aus der 3-Methoxy-diphenylamin-carbonsäure-(2) aufgebaute 1-Methoxy-acridon. Die anderen in der Literatur als 1-substituierte Acridone beschriebenen Substanzen, nämlich die Chlor-, die Nitro- und die Amino-Verbindung, sind von Fr. Ullmann<sup>7)</sup> durch Ringschlüsse der entsprechenden Phenyl-anthranilsäuren (V) erhalten worden. Sie sind in Wirklichkeit Gemische der beiden Acridon-Abkömmlinge VI und VII, wie wir weiter unten zeigen werden.

Um die Ringschlüsse der 3'-substituierten Diphenylamin-carbonsäuren-(2) (V) aufzuklären und die reinen, in 1-Stelle ersetzten Acridone einer näheren Bearbeitung unterziehen zu können, haben wir zunächst die Säuren V untersucht, in denen R = OCH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>, Cl, NO<sub>2</sub> und NH<sub>2</sub> ist. Es war denkbar, daß das jeweils angewandte Kondensationsmittel die Ausbeuten an VI und VII beeinflussen würde. Daher haben wir alle Versuche einerseits mit konz. Schwefelsäure und andererseits mit Phosphoroxychlorid durchgeführt. Die Verwendung der Schwefelsäure führt bei den Phenyl-anthranilsäuren Va und Vb zu Komplikationen, da gleichzeitig mit dem Ringschluß Sulfonierung erfolgt. Die Sulfonsäuregruppen lassen sich aber durch Erhitzen mit 30-proz.

<sup>6)</sup> B. 47, 1638 [1914].

<sup>7)</sup> A. 355, 333 [1907]; Beilstein, IV. Aufl.

Schwefelsäure wieder abspalten, so daß man Gemische der Methoxy- bzw. Methyl-acridone VI und VII erhält. Das Mengenverhältnis der einzelnen Bestandteile in diesen Gemischen ist annähernd dasselbe, wie wenn man die Kondensation mit Phosphoroxychlorid vornimmt und die erhaltenen 9-Chlor-acridine VIII und IX zu den entspr. Acridonen VI und VII verseift. Das wurde einerseits durch thermische Analyse<sup>8)</sup> und andererseits durch fraktionierte Krystallisation der rohen Ringschlußprodukte festgestellt.

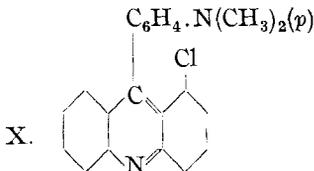
Die Trennung der beiden Methoxy-9-chlor-acridine VIIIa und IXa gelingt leicht durch Umkrystallisieren aus Benzol, in dem die 1-Verbindung VIIIa leicht löslich ist. Das Chlor ist in diesen Basen verhältnismäßig fest gebunden, und die Hydrolysierbarkeit der beiden Isomeren ist recht verschieden: So läßt sich das 1-Methoxy-acridon aus dem 1-Methoxy-9-chlor-acridin durch 2-stdg. Erhitzen mit verd. Salzsäure auf dem Wasserbade gewinnen, während die Hydrolyse der 3-Methoxy-Verbindung IXa mindestens 24-stdg. Erwärmen mit 20-proz. Salzsäure erfordert.

Bei den Methyl-Verbindungen VIIIb und IXb gelang die Zerlegung des mit Phosphoroxychlorid erhaltenen rohen Isomeregemisches nicht, da die Löslichkeiten zu wenig verschieden sind. Die Trennung ließ sich hier auf Grund der verschiedenen Hydrolysegeschwindigkeiten des 1- und des 3-Methyl-9-chlor-acridins durchführen. Im Gegensatz zu den Methoxy-Verbindungen ist nämlich das in 3-Stelle substituierte 9-Chlor-acridin bedeutend leichter verseifbar als das 1-Isomere VIIIb. Auf diese Weise gelang die Herstellung des noch nicht bekannten 1-Methyl-acridons vom Schmp. 336°.

Während die bisher besprochenen Methoxy- und Methyl-acridone durch ihre Schmelzpunkte identifiziert und die Zusammensetzung der rohen Gemische durch thermische Analyse annähernd festgestellt werden konnte, entfiel diese Möglichkeit bei den Chlor-, Nitro- und Amino-Verbindungen, da diese schon vor dem Schmelzen verkohlen. Das aus der 3'-Chlor-diphenylamin-carbonsäure-(2) (Vc) mit Phosphoroxychlorid erhaltene Gemisch der isomeren 9-Chlor-acridine VIIIc und IXc konnte durch Umkrystallisieren zerlegt werden. Das 3,9-Dichlor-acridin (IXc) ist bereits früher auf anderem Wege erhalten worden<sup>9)</sup>.

Zur Kennzeichnung von Acridonen, die beim Erhitzen verkohlen, ist deren Überführung in niedrighschmelzende Verbindungen erforderlich. Hierzu bedient man sich oft einer von Ullmann und Mitarb.<sup>10)</sup> aufgefundenen Arbeitsweise, die darauf beruht, daß

man das betr. Acridon mittels Phosphoroxychlorids mit *N*-Dimethyl-anilin kondensiert. Das so aus dem 3-Chlor-acridon erhaltene 3-Chlor-9-*[p*-dimethylamino-phenyl]-acridin<sup>11)</sup> schmilzt bei 238°, während die jetzt von uns aus dem 1,9-Dichlor-acridin<sup>12)</sup> bereitete isomere 1-Chlor-Verbindung X bei 262° schmilzt.



<sup>8)</sup> Über experimentelle Einzelheiten und Schmelzdiagramme s. K. Schrader, Dissertat. Braunschweig 1937.

<sup>9)</sup> Dtsch. Reichs-Pat. 571 449; Frdl., Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. **19**, 1173.

<sup>10)</sup> Fr. Ullmann, W. Bader, H. Labhardt, B. **40**, 4797 [1907].

<sup>11)</sup> K. Lehmstedt, B. **65**, 839 [1932].

<sup>12)</sup> Die 9-Chlor-acridine treten bei der Reaktion nach 10) als Zwischenprodukte auf.

Das 1,9- und das 3,9-Dichlor-acridin (VIIIc und IXc) lassen sich mit verd. Säuren leicht zum 1- und 3-Chlor-acridon (VIc und VIIc) verseifen. Der Ringschluß der 3'-Chlor-diphenylamin-carbonsäure-(2) (Vc) mittels konz. Schwefelsäure führte zu einem Gemisch von 1- und 3-Chlor-acridon, wie durch deren Umwandlung in die 9-Chlor-acridine und die anschließend durchgeführte Trennung der beiden Isomeren bewiesen werden konnte.

Erhebliche Schwierigkeiten bereitete uns anfangs die Isolierung der beim Ringschluß der Säure Vd durch Phosphoroxychlorid entstandenen Nitro-9-chlor-acridine VIII d und IX d, da das Chlor in diesen Verbindungen außerordentlich leicht hydrolysierbar ist. Dann zeigte sich aber, daß man die Basen VIII d und IX d ohne wesentliche Verluste gewinnen kann, wenn man bei der Zerlegung der Reaktionsmasse das Auftreten von H-Ionen verhindert. Denn diese beschleunigen die Hydrolyse ganz außerordentlich. Verdünnt man nämlich die Phosphoroxychlorid-Lösung der Nitro-9-chlor-acridine, wie sie beim Ringschluß erhalten wird, mit einem indifferenten Lösungsmittel — Chloroform erwies sich wegen seines guten Lösungsvermögens als sehr geeignet — und setzt dann die Acridinbasen durch Eingießen in überschüssiges Ammoniak in Freiheit, so lösen sich die 9-Chlor-acridine in dem Chloroform und werden so der Hydrolyse entzogen. Die beiden Basen wurden dann durch wiederholtes Umkrystallisieren rein erhalten und dienten zur Herstellung des 1- und des 3-Nitro-acridons.

Das aus der 3'-Nitro-diphenylamin-carbonsäure-(2) (Vd) mittels konz. Schwefelsäure erhaltene Gemisch der beiden Nitro-acridone wurde mit Phosphoroxychlorid in die Nitro-9-chlor-acridine übergeführt, die sich dann in der angegebenen Weise trennen ließen. Zwischen dem Verlauf des Ringschlusses mit Schwefelsäure und mit Phosphoroxychlorid besteht kein grundlegender, sondern höchstens ein geringer gradueller Unterschied.

Schon früher hatten wir einen Hinweis dafür gefunden, daß die Kondensation der Säure Vd nach beiden Richtungen verläuft. Wenn man nämlich das rohe Nitro-acridon mit Dimethyl-anilin in Gegenwart von Phosphoroxychlorid kuppelt, so erhält man zwei verschiedene Nitro-9-[*p*-dimethylamino-phenyl]-acridine (analog Formel X) vom Schmp. 281° und 236°. Nun kondensierten wir die reinen 1- und 3-Nitro-9-chlor-acridine mit Dimethyl-anilin<sup>12)</sup> und erhielten so einmal die 1-Nitro-Verbindung vom Schmp. 281° und das andere Mal die bereits bekannte 3-Nitro-Verbindung vom Schmp. 255°<sup>13)</sup>. Die bei 236° schmelzende Substanz erwies sich als ein Gemisch gleicher Teile der 1- und der 3-Nitro-Base. Da sie durch Umkrystallisieren nicht zerlegt werden konnte, ist sie möglicherweise als Molekülverbindung aufzufassen.

Fr. Ullmann<sup>14)</sup> hat durch Reduktion seines vermeintlichen „1-Nitro-acridons“ ein „1-Amino-acridon“ hergestellt. Dieselbe Verbindung will er aus der 3'-Amino-diphenylamin-carbonsäure-(2) (Ve) durch Ringschluß erhalten haben, obwohl kaum anzunehmen ist, daß die Kondensation zu 100% in *o*-Stellung zur Aminogruppe stattgefunden hat. Er beschreibt die Verbindung als gelbe Nadeln vom Schmp. 285°. Es ist wohl rein zufällig, daß die Eigenschaften des aus dem reinen 1-Nitro-acridon gewonnenen 1-Amino-acridons mit den von Ullmann beschriebenen übereinstimmen. Der Schmelzpunkt des 1-Amins ist nicht genau zu ermitteln, da vor dem Schmelzen Schwarzfärbung eintritt.

<sup>13)</sup> K. Lehmstedt, B. 65, 1004 [1932].

<sup>14)</sup> A. 355, 333 [1907].

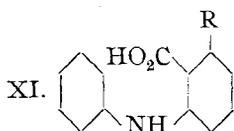
Kürzlich ist von A. Albert und W. H. Linnell<sup>15)</sup> der Ringschluß der 5.3'-Dinitro-diphenylamin-carbonsäure-(2) untersucht worden. Auch in diesem Falle fand die Kondensation gleichzeitig in *o*- und in *p*-Stelle zum 3'-Substituenten statt, so daß sich das 1.6- und das 3.6-Dinitro-acridon bildeten.

Im folgenden sollen unsere Ergebnisse über die Ringschlüsse der 3'-substituierten Phenyl-anthranilsäuren kurz zusammengefaßt werden: Die beiden Kondensationsmittel, konz. Schwefelsäure und Phosphoroxychlorid, führen zu annähernd gleich zusammengesetzten Gemischen der beiden Acridone VI und VII. Für die Methoxy- und Methyl-Verbindungen Va und Vb wurden durch thermische Analyse 40% 1- und 60% 3-Methoxy-acridon bzw. 14% 1- und 86% 3-Methyl-acridon gefunden<sup>8)</sup>. Allerdings sind die ermittelten Werte unsicher, weil die Schmelzpunkte der rohen Ringschlußprodukte durch Verunreinigungen herabgesetzt werden, die sich bei der Kondensation oder auch bei der Verseifung der 9-Chlor-acridine bilden. Zieht man diese Schmelzpunkt-erniedrigung in Betracht, so ist es sehr wahrscheinlich, daß folgende Verhältnisse der Ausbeuten — wie sie auch durch Wägung bestätigt wurden — vorliegen:

|                           | Substituent steht in              |              |
|---------------------------|-----------------------------------|--------------|
|                           | 1-Stellung                        | 3-Stellung   |
| Methyl-acridon . . . . .  | etwa 18 %                         | etwa 82 %    |
| Methoxy-acridon . . . . . | etwa 50 %                         | etwa 50 %    |
| Chlor-acridon . . . . .   | etwa 75—82 %                      | etwa 20—28 % |
| Nitro-acridon . . . . .   | etwa 75—80 %                      | etwa 20—25 % |
| Amino-acridon . . . . .   | etwa wie bei der Nitro-Verbindung |              |

Für die Ermittlung der Zusammensetzung der Gemische der Chlor-, Nitro- und Amino-acridone fehlt eine geeignete Methode. Sie sollte auf spektrometrischem Wege versucht werden; es wurde aber davon Abstand genommen, da bei den Ringschlüssen immer etwas gefärbte Beimengungen entstehen, die die Anwendung einer optischen Methode von vornherein als nicht aussichtsreich erscheinen ließen. Es mag noch bemerkt werden, daß die bisher bekannten 1-substituierten 9-Chlor-acridine niedriger schmelzen und sich leichter lösen als die in 3-Stellung ersetzten Isomeren.

Die 3-substituierten Diphenylamin-carbonsäuren-(2) (XI), welche sich zu 1-substituierten Acridonen kondensieren lassen, sind synthetisch schwer zugänglich<sup>16)</sup>. Außerdem versagt diese Aufbaumethode gerade im wichtigsten Falle, der 3-Nitro-diphenylamin-carbonsäure-(2). Denn der Ringschluß dieser Verbindung zum 1-Nitro-acridon hat sich bisher nicht verwirklichen lassen<sup>17)</sup>. Daher dürften die in dieser Arbeit gezeigten Wege zur Synthese 1-substituierter Acridone erst die weitere Untersuchung dieser Verbindungen ermöglichen.



gänglich<sup>16)</sup>. Außerdem versagt diese Aufbaumethode gerade im wichtigsten Falle, der 3-Nitro-diphenylamin-carbonsäure-(2). Denn der Ringschluß dieser Verbindung zum 1-Nitro-acridon hat sich bisher nicht verwirklichen lassen<sup>17)</sup>. Daher dürften die in dieser

### Beschreibung der Versuche.

3'-Methoxy-diphenylamin-carbonsäure-(2)<sup>18)</sup>: 38 g *o*-chlorbenzoesaures Kalium, 32 g *m*-Anisidin, 20 g gepulvertes Kalium-

<sup>15)</sup> Journ. chem. Soc. London 1936, 88.

<sup>16)</sup> Bisher gibt es nur die Methoxyl-Verbindung, s. 6).

<sup>17)</sup> K. Schrader, Dissertat. Braunschweig 1937.

<sup>18)</sup> Die Vorschrift von Fr. Ullmann, A. 355, 345 [1907], wurde zweckentsprechend umgeändert.

carbonat und etwas Naturkupfer C werden in 150 ccm Amylalkohol 1 Stde. im Metallbade unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abtreiben der flüchtigen Bestandteile mit Wasserdampf wird aus der filtrierten Lösung die Säure durch vorsichtigen Zusatz von 2-n. Salzsäure in der Weise abgeschieden, daß das zuerst ausfallende dunkle Harz abgetrennt werden kann. Die Substanz wird so in weißgrauen Krystallen gewonnen, die aus 100 ccm Benzol unter Zugabe von Kohle umgelöst werden. Ausb. 87 g vom Schmp. 132°.

3- und 1-Methoxy-9-chlor-acridin: 4.8 g (2 Zentimole) 3'-Methoxy-diphenylamin-carbonsäure-(2) werden mit 10 ccm Phosphoroxychlorid 30 Min. im Metallbade auf 100° erhitzt<sup>19)</sup>. Nach dem Erkalten und Verdünnen mit 60 ccm Chloroform wird das Gemisch in 2 l 5-proz. Ammoniakwasser eingetragen. Die Chloroformschicht ergibt nach dem Trocknen und Eindunsten im Vak. 4.4 g 9-Chlor-acridine, d. s. 92% d. Th. Dies Basengemisch wird aus 30 ccm Benzol umkrystallisiert. Das 3-Methoxy-9-chlor-acridin kommt in langen, gelbgrünen Nadeln vom Schmp. 170° heraus.

37.7 mg Sbst.: 96.4 mg CO<sub>2</sub>, 15.3 mg H<sub>2</sub>O. — 6.910 mg Sbst.: 0.366 ccm N (22.5°, 740 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>ONCl (243.55). Ber. C 69.25, H 4.12, N 5.76.

Gef. „ 69.10, „ 4.52, „ 5.95.

Die Verbindung löst sich leicht in Aceton und hochsiedenden Flüssigkeiten, schwer dagegen in Benzin und Äther. Die Lösungen sind gelb und fluoescieren blau. Aus Alkohol oder Benzol läßt sich die Substanz gut umkrystallisieren. Aus der Lösung in Anilin scheiden sich nach einiger Zeit schöne rote Krystalle ab, die aus 3-Methoxy-9-anilino-acridin bestehen dürften.

Das Benzol-Filtrat der 3-Methoxy-Verbindung wird abdestilliert und der Rückstand 2-mal aus je 30 ccm Cyclohexan umgelöst: 1.2 g 1-Methoxy-9-chlor-acridin vom Schmp. 124—125°, entspr. 27% d. Th. Die Substanz ist in organischen Flüssigkeiten leichter löslich als ihr 3-Isomeres. Die Lösungen sind gelb und fluoescieren grünblau. Verd. Mineralsäuren lösen die Base mit orangeroter Farbe ohne Fluorescenz.

32.1 mg Sbst.: 80.8 mg CO<sub>2</sub>, 11.6 mg H<sub>2</sub>O. — 7.014 mg Sbst.: 0.350 ccm N (22.5°, 757 mm). — 106.6 mg Sbst.: 62.2 mg AgCl.

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>ONCl (243.55). Ber. C 69.25, H 4.12, N 5.76, Cl 14.55.

Gef. „ 68.70, „ 4.02, „ 5.74, „ 14.45.

3- und 1-Methoxy-acridon aus den 9-Chlor-Verbindungen: 0.5 g 3-Methoxy-9-chlor-acridin werden mit 30 ccm 20-proz. Salzsäure 24 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Die mit Ammoniak gefällte Substanz wird filtriert und mit Wasser gewaschen. Schmp. 260—265°. Ausbeute quantitativ. Durch Umlösen aus Nitrobenzol steigt der Schmelzpunkt bis 273°<sup>20)</sup>. Die Verbindung ist schwächer basisch als das 1-Methoxy-acridon<sup>6)</sup>, sie löst sich in warmen verd. Säuren auf. Leicht löslich ist sie in Eisessig, Alkohol und Anilin, auch in der Kälte. Schwer lösen Benzol und Benzin. Konz. Schwefelsäure löst unter Sulfonierung.

32.6 mg Sbst.: 89.0 mg CO<sub>2</sub>, 14.0 mg H<sub>2</sub>O. — 4.060 mg Sbst.: 0.218 ccm N (20°, 751 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N (225.1). Ber. C 74.62, H 4.92, N 6.22.

Gef. „ 74.73, „ 4.81, „ 6.16.

<sup>19)</sup> Die Temperaturen sind — auch bei den folgenden Versuchen — stets im Metallbade gemessen.

<sup>20)</sup> Fr. Ullmann gibt für dieselbe Verbindung den Schmp. 290° an; A. 355, 371 [1907].

Das 1-Methoxy-9-chlor-acridin wurde wie die 3-Methoxy-Verbindung verseift; es genügte aber 2-stdg. Erwärmen mit 1-n. Salzsäure. Das rohe 1-Methoxy-acridon schmolz bei 315—320°, nach dem Umkrystallisieren aus Nitrobenzol bei 346°<sup>8)</sup>.

Ringschluß der 3'-Methoxy-diphenylamin-carbonsäure-(2) mit konz. Schwefelsäure: 2.43 g Substanz werden mit 15 ccm konz. Schwefelsäure 10 Min. auf dem Wasserbade erwärmt und nach dem Erkalten in 150 ccm Wasser eingetragen. Der gelbe Niederschlag wird nach 2-stdg. Stehenlassen abgesaugt und mit verd. Salzsäure und Wasser gewaschen. Er besteht aus einem Gemisch von Sulfonsäuren der beiden Methoxy-acridone und ist in verd. Sodalösung vollständig löslich; 2.5 g vom Schmp. 230—236°. Diese Sulfonsäuren bilden sich auch bei 3-tägigem Aufbewahren der Schwefelsäure-Lösung bei Zimmertemperatur.

0.5 g Sulfonsäuren werden mit 25 ccm 30-proz. Schwefelsäure 5—6 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Dann wird von etwas Ungelöstem abfiltriert und mit Ammoniak gefällt. 0.3 g schwach gelbes Pulver, das sich wie ein Gemisch der beiden Methoxy-acridone verhält. Schmp. 248°.

Ein wie oben mit Phosphoroxychlorid erhaltenes Gemisch der Methoxy-9-chlor-acridine wurde durch Kochen mit 10-proz. Salzsäure verseift und dann alkalisch gemacht. Die so gewonnene Substanz schmolz bei etwa 250°. Nach dem Schmelzdiagramm<sup>8)</sup> besteht sie aus etwa 40% 1-Methoxy- und 60% 3-Methoxy-acridon. Wenn man berücksichtigt, daß der Schmelzpunkt des Gemisches durch Verunreinigungen herabgesetzt ist, dürften in Wirklichkeit ungefähr 50% eines jeden Isomeren vorhanden sein.

3'-Methyl-diphenylamin-carbonsäure-(2)<sup>21)</sup>: 78 g o-Chlorbenzoesäure werden mit 200 ccm *m*-Toluidin unter Zusatz von 80 g gepulvertem Kaliumcarbonat und etwas Naturkupfer C kondensiert. Nach der Wasserdampfdestillation wird die filtrierte Lösung mit Salzsäure gefällt. Der graue Niederschlag wird abgesaugt, mit heißer verd. Salzsäure gewaschen und nach gutem Abpressen in 500 ccm Alkohol gelöst. Die mit Tierkohle behandelte Lösung wird mit so viel siedendem Wasser versetzt, bis eine bleibende Trübung eintritt. Nach dem Erkalten setzt man noch 300 ccm Wasser hinzu. 68 g farblose, schwach graustichige Krystalle vom Schmp. 137°, d. s. 60% d. Th.

Ringschluß mit Phosphoroxychlorid: 9.1 g (4 Zentimole) 3'-Methyl-diphenylamin-carbonsäure-(2) werden im Metallbade mit 20 ccm Phosphoroxychlorid 10 Min. auf 100°<sup>19)</sup> erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit 100 ccm Chloroform verdünnt und in der bei den Methoxy-Verbindungen beschriebenen Weise auf die 9-Chlor-acridine verarbeitet. Ausbeute quantitativ. Es gelang nicht, aus dem Gemisch durch Umkrystallisieren die einheitlichen Methyl-9-chlor-acridine zu gewinnen<sup>8)</sup>.

3- und 1-Methyl-acridon: Das rohe Gemisch der 9-Chlor-acridine wird mit 50 ccm 1-n. Salzsäure 2 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Das 3-Methyl-acridon scheidet sich als gelbbrauner Niederschlag ab, der nach

<sup>21)</sup> Abgeänderte Vorschrift von Fr. Ullmann, A. **355**, 324 [1907].

dem Umkrystallisieren aus Nitrobenzol bei 312°<sup>22)</sup> schmilzt. Ausb. 6.5 g, entspr. 78% d. Th.

39.0 mg Sbst.: 114.6 mg CO<sub>2</sub>, 18.0 mg H<sub>2</sub>O. — 4.227 mg Sbst.: 0.249 ccm N (20°, 751 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>ON (209.1). Ber. C 80.33, H 5.30, N 6.69.  
Gef. „ 80.14, „ 5.16, „ 6.76.

Das saure Filtrat vom 3-Methyl-acridon wird noch 24 Stdn. auf dem Wasserbade weiter erhitzt. Während dieser Zeit scheidet sich ein gelber Niederschlag aus, der nach dem Umlösen aus Nitrobenzol bei 336° schmilzt. Ausb. 1.4 g, d. s. 17% d. Th. Das 1-Methyl-acridon hat ganz ähnliche Löslichkeiten wie sein in 3-Stellung substituiertes Isomer. Seine Lösungen fluorescieren stark blaugrün.

24.9 mg Sbst.: 73.4 mg CO<sub>2</sub>, 11.6 mg H<sub>2</sub>O. — 4.340 mg Sbst.: 0.253 ccm N (20°, 751 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>ON (209.1). Ber. C 80.33, H 5.30, N 6.69.  
Gef. „ 80.39, „ 5.21, „ 6.69.

Ringschluß der 3'-Methyl-diphenylamin-carbonsäure-(2) mit konz. Schwefelsäure: 2.3 g werden mit 15 ccm konz. Schwefelsäure 6 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wird das Gemisch in Wasser gegossen, der Niederschlag in 60 ccm *n*-Sodalösung aufgelöst und das Filtrat mit verd. Salzsäure angesäuert. Der körnige, kanariengelbe Niederschlag (2.5 g) besteht nicht aus den freien Sulfonsäuren, sondern ihren Natriumsalzen. Er wird mit 75 ccm 30-proz. Schwefelsäure 2½ Stdn. unter Rückfluß gekocht. Schon nach 15 Min. beginnt sich aus der anfangs klaren Lösung eine grünlich-gelbe Substanz abzuscheiden. Nach dem Abkühlen wird filtriert und mit heißer Sodalösung und Wasser gewaschen. Ausb. 1.25 g vom Schmp. 301—304°.

Das mit Phosphoroxychlorid erhaltene Gemisch der beiden Methyl-9-chlor-acridine gab nach dem Kochen mit verd. Salzsäure und Zugabe von Ammoniak ein Gemisch von 1- und 3-Methyl-acridon, das bei 306—307° schmolz. Der Schmelzpunkt würde einem Gemisch von etwa 14% der 1- und 86% der 3-Verbindung entsprechen<sup>8)</sup>, ohne daß allerdings die vorhandenen Nebenprodukte berücksichtigt werden konnten.

3'-Chlor-diphenylamin-carbonsäure-(2)<sup>23)</sup>: 78 g *o*-Chlor-benzoesäure, 100 g *m*-Chlor-anilin, 80 g gepulvertes Kaliumcarbonat und 150 ccm Amylalkohol werden mit etwas Naturkupfer C 4 Stdn. im Metallbade unter Rückfluß gekocht. Nach der Wasserdampfdestillation wird filtriert und das Filtrat mit Salzsäure gefällt. Die rohe Säure wird aus Alkohol umkrystallisiert. Ausb. 61 g vom Schmp. 167°.

3.9- und 1.9-Dichlor-acridin: 9.9 g 3'-Chlor-*N*-phenyl-anthranilsäure werden mit 20 ccm Phosphoroxychlorid 15 Min. auf 100°, dann langsam auf 120° erhitzt<sup>19)</sup>, bis die Gasentwicklung nachläßt. Das erkaltete Gemisch wird mit 100 ccm Chloroform verdünnt und in 400 ccm 5-proz. Ammoniakwasser eingetragen. Die Chloroformschicht wird mit Natriumsulfat getrocknet und im Vak. eingedunstet. Ausb. 9.2 g Dichlor-acridin. 93% d. Th. — 7.0 g dieser Substanz werden mit einer Mischung von 10 ccm 25-proz. Ammoniak und 100 ccm Alkohol heiß ausgezogen. Nach dem Absaugen und Abpressen wird mit einem wie oben bereiteten Alkohol-Ammoniak-Gemisch

<sup>22)</sup> A. Senier u. F. G. Shephard, Journ. chem. Soc. London **1909**, 441; E. Bamberger, B. **42**, 1719 [1909]. <sup>23)</sup> Fr. Ullmann, A. **355**, 337 [1907].

gewaschen und schnell auf dem Wasserbade getrocknet. Der Rückstand wird 2-mal aus Benzin (Sdp. 120—180°) umgelöst. 1.7—2.0 g schwach gelbe Nadeln des 3.9-Dichlor-acridins<sup>24)</sup> vom Schmp. 169—170° (25—28% d. Th.).

7.195 mg Sbst.: 0.348 ccm N (22.5°, 750 mm).

$C_{13}H_7NCl_2$  (248.0). Ber. N 5.64. Gef. N 5.68.

Die Eigenschaften der Verbindung stimmen mit den in der Literatur<sup>24)</sup> für das 3.9-Dichlor-acridin angegebenen überein.

Die alkoholisch-ammoniakalischen Mutterlaugen werden mit Wasser gefällt und vom ausgeschiedenen blaß gelbgrünen Niederschlag schnell abgesaugt. Der gut abgepreßte Rückstand wird in Chloroform gelöst, wobei durch Verseifung entstandenes Chlor-acridon zurückbleibt. Das mit Natriumsulfat getrocknete Filtrat wird eingedampft und das rohe 1.9-Dichlor-acridin mit 100 ccm Essigester aufgekocht. Nach dem Abkühlen und Filtrieren wird die Lösung im Vak. eingedunstet und liefert die rohe Base vom Schmp. 104—108°. Sie wird in wenig heißem Benzol gelöst und mit der gleichen Menge Benzin (Sdp. 100—110°) versetzt. Es krystallisieren etwa 2 g 1.9-Dichlor-acridin in langen, blaß grüngelben Nadeln aus. Schmp. 116—117°.

33.3 mg Sbst.: 76.5 mg CO<sub>2</sub>, 8.4 mg H<sub>2</sub>O. — 6.659 mg Sbst.: 0.330 ccm N (21°, 767 mm).

$C_{13}H_7NCl_2$  (248.0). Ber. C 62.95, H 2.86, N 5.64.

Gef. „ 62.70, „ 2.72, „ 5.82.

Die Base ist in den meisten organischen Lösungsmitteln außer Benzin leicht löslich. Die Lösung in Eisessig und in konz. Schwefelsäure fluoresciert grün. Mit Anilin gibt das 1.9-Dichlor-acridin eine gelborange Verbindung, wahrscheinlich das 1-Chlor-9-anilino-acridin. Beim Liegenlassen an der Luft wird sie hydrolysiert (Braunfärbung durch gebildetes Hydrochlorid).

Ringschluß der 3'-Chlor-diphenylamin-carbonsäure-(2) mit konz. Schwefelsäure: 9.9 g werden mit 70 ccm konz. Schwefelsäure 45 Min. auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wird das Gemisch in 250 ccm Wasser eingerührt. Der Niederschlag wird filtriert, mit Wasser, 2-n. Sodalösung und dann wieder mit Wasser gewaschen. Die Ausbeute an Chlor-acridonen entspricht der berechneten. Durch Umsetzen dieses Gemisches mit Phosphoroxchlorid in der oben beschriebenen Weise werden 9.1 g rohe Dichlor-acridine (92% d. Th.) gewonnen, die sich beim Aufarbeiten genau so verhalten, wie wenn der Ringschluß von vornherein mit Phosphoroxchlorid vorgenommen wäre.

1-Chlor-9-[p-dimethylamino-phenyl]-acridin: 0.5 g 1.9-Dichlor-acridin werden mit 4 ccm Dimethyl-anilin und 0.2 ccm Phosphoroxchlorid 2 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Alkalischemachen mit Sodalösung wird das überschüss. Dimethyl-anilin mit Wasserdampf abgeblasen. Die gelbbraune rohe Base, 0.6 g, wird in heißem Benzol gelöst und mit etwa der doppelten Menge Aceton versetzt. Die Verbindung fällt in schönen gelben Krystallen vom Schmp. 252—253° aus. Ausb. 0.5 g, entspr. 75% d. Th. Die Substanz löst sich leicht in Benzol und hochsiedenden Lösungsmitteln, schwerer in Äther, Alkohol, Aceton und Benzin. Verd.

<sup>24)</sup> Dtsch. Reichs-Pat. 571 449 der I.-G. Farbenindustrie A.-G.; Frdl., Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. **19**, 1173; O. J. Magidson u. A. M. Grigorowski, B. **69**, 404 [1936]. — Dort ist der Schmp. 167—168°, bzw. 166—167° angegeben.

Säuren nehmen die Base mit gelber Farbe und grüner Fluoreszenz auf. Eisessig löst mit stark violetter Farbe.

47.0 mg Sbst.: 130.4 mg CO<sub>2</sub>, 21.9 mg H<sub>2</sub>O. — 4.670 mg Sbst.: 0.341 ccm N (21°, 767 mm). — 83.2 mg Sbst.: 31.4 mg AgCl.

C<sub>21</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>Cl (332.6). Ber. C 75.75, H 5.32, N 8.42, Cl 10.67.

Gef. „ 75.80, „ 5.18, „ 8.55, „ 10.55.

1-Chlor-acridon: 1.0 g 1.9-Dichlor-acridin wird mit etwa 125 ccm 2-n. Salzsäure 2 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Umkrystallisieren des Niederschlags aus Eisessig erhält man das 1-Chlor-acridon (0.9 g) in feinen, schwach gelben Nadeln, die über 360° schmelzen. In niedrigsiedenden Flüssigkeiten ist die Verbindung wenig löslich mit blauer Fluoreszenz. Eisessig oder Nitrobenzol eignen sich zum Umkrystallisieren. Konz. Schwefelsäure nimmt das 1-Chlor-acridon mit gelber Farbe und blauer Fluoreszenz auf. Es löst sich auch merklich in konz. Salzsäure, besonders in der Wärme.

32.2 mg Sbst.: 79.8 mg CO<sub>2</sub>, 9.1 mg H<sub>2</sub>O. — 6.336 mg Sbst.: 0.336 ccm N (21.5°, 748 mm). — 84.4 mg Sbst.: 51.9 mg AgCl.

C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>ONCl (229.5). Ber. C 67.95, H 3.52, N 6.10, Cl 15.42.

Gef. „ 67.65, „ 3.14, „ 6.05, „ 15.23.

Das 3-Chlor-acridon wurde aus dem 3.9-Dichlor-acridin ebenso hergestellt wie die 1-Chlor-Verbindung. Es wurde durch Überführung in das 3-Chlor-9-[*p*-dimethylamino-phenyl]-acridin<sup>25)</sup> vom Schmp. 238° charakterisiert.

3'-Nitro-diphenylamin-carbonsäure-(2)<sup>26)</sup>: 78 g *o*-Chlor-benzoesäure, 120 g *m*-Nitranilin, 80 g Kaliumcarbonat und etwas Naturkupfer C werden mit 200 ccm Amylalkohol im Metallbade 2½ Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach der Wasserdampfdestillation wird aus der filtrierten Lösung durch verd. Salzsäure die Nitro-phenyl-anthranilsäure abgeschieden und 2-mal aus Eisessig (1000 und 800 ccm) umkrystallisiert. Ausb. 55–60 g vom Schmp. 218°.

3- und 1-Nitro-9-chlor-acridin: 10.3 g 3'-Nitro-diphenylamin-carbonsäure-(2) werden mit 20 ccm Phosphoroxychlorid 10 Min. im Metallbade auf 100° erhitzt<sup>19)</sup>. Dann wird die Temperatur innerhalb von 3–5 Min. auf 120° gesteigert und weitere 5 Min. auf dieser Höhe gehalten. Ein großer Teil des überschüss. Phosphoroxychlorids destilliert dabei ab. Nach dem Erkalten wird die Masse mit 120–150 ccm Chloroform verdünnt und unter Rühren und Wasserkühlung in 400 ccm 5-proz. Ammoniak-Lösung eingetragen. Es wird so lange durchgeschüttelt, bis die ursprünglich rote Chloroformschicht gelb geworden ist. Das Lösungsmittel wird nach dem Trocknen mit Natriumsulfat im Vak. eingedunstet: 9.7 g rohes Nitro-chlor-acridin, entspr. 94% d. Th. Dies Gemisch wird mit 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff aufgeköcht und nach Erkalten filtriert. Dann wird der Rückstand 2-mal aus je 70 ccm Benzol umgelöst. 2.1 g 3-Nitro-9-chlor-acridin vom Schmp. 214°, d. s. 22% des rohen Gemisches. Die Substanz stimmt mit einem Vergleichspräparat, das aus der 5-Nitro-diphenylamin-carbonsäure-(2) hergestellt worden war, überein<sup>27)</sup>.

<sup>25)</sup> K. Lehmstedt, B. **65**, 839 [1932].

<sup>26)</sup> Fr. Ullmann, A. **355**, 330 [1907].

<sup>27)</sup> A. Albert u. W. H. Linnell, Journ. chem. Soc. London **1936**, 1617.

Das Tetrachlorkohlenstoff-Filtrat vom rohen 3-Nitro-9-chlor-acridin wird im Vak. verdampft und der Rückstand 3-mal aus Essigester (70, 60 und 50 ccm) umkrystallisiert. 3 g gelbe Krystalle des 1-Nitro-9-chlor-acridins vom Schmp. 140—141°, d. s. 31% des rohen Gemisches. Die Mutterlaugen enthalten noch erhebliche Mengen 1- und 3-Nitro-9-chlor-acridin. Die Base ist in organischen Flüssigkeiten, außer in Äther und Benzin, leicht mit gelber Farbe und ohne Fluorescenz löslich. Mit Anilin reagiert sie unter Selbsterwärmung und Bildung einer roten Verbindung (wahrscheinlich 1-Nitro-9-anilino-acridin).

43.9 mg Sbst.: 96.8 mg CO<sub>2</sub>, 10.2 mg H<sub>2</sub>O. — 3.595 mg Sbst.: 0.342 ccm N (21°, 753 mm). — 114.1 mg Sbst.: 62.5 mg AgCl.

C<sub>13</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl (258.6). Ber. C 60.30, H 2.71, N 10.82, Cl 13.69.  
Gef. „ 60.15, „ 2.58, „ 10.92, „ 13.55.

Ringschluß der 3'-Nitro-diphenylamin-carbonsäure-(2) mit konz. Schwefelsäure: 10.3 g werden mit 70 ccm konz. Schwefelsäure 30 Min. auf dem Wasserbade erwärmt und nach dem Erkalten in 300 ccm Wasser eingetragen. Der braungelbe Niederschlag wird mit Wasser, Soda-lösung und dann nochmals mit Wasser gewaschen. 8.7 g (91% d. Th.) rohes Nitro-acridon. Dies wurde mit Phosphoroxychlorid — wie oben beschrieben — in die 9-Chlor-acridine übergeführt. Das erhaltene Basengemisch verhielt sich beim Aufarbeiten ebenso wie das durch unmittelbaren Ringschluß der 3'-Nitro-diphenylamin-carbonsäure-(2) mittels Phosphoroxychlorids gewonnene rohe Nitro-9-chlor-acridin.

1-Nitro-9-[*p*-dimethylamino-phenyl]-acridin: 1.0 g 1-Nitro-9-chlor-acridin<sup>12)</sup> wird mit 4 ccm Dimethyl-anilin und 0.5 ccm Phosphoroxychlorid 6 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Zusatz von überschüss. Sodalösung wird das Dimethyl-anilin mit Wasserdampf abgeblasen. Der dunkle Rückstand wird noch feucht mit Alkohol ausgezogen. Dabei löst sich eine dunkelviolette Verunreinigung, und die hinterbleibende Rohbase schmilzt bei 240—255°. Sie wird 2-mal aus Toluol umkrystallisiert: 0.4 g rote Prismen vom Schmp. 280—281°, entspr. 31% d. Th. Die geringe Ausbeute erklärt sich durch die beträchtliche Verharzung, die aber unvermeidbar erscheint. Bei kürzerer Versuchsdauer bleibt nämlich ein großer Teil des Ausgangsmaterials unverändert.

37.5 mg Sbst.: 101.3 mg CO<sub>2</sub>, 16.3 mg H<sub>2</sub>O. — 3.109 mg Sbst.: 0.331 ccm N (19°, 757 mm).

C<sub>21</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub> (343.1). Ber. C 73.45, H 5.00, N 12.24.  
Gef. „ 73.67, „ 4.86, „ 12.43.

Das 1-Nitro-9-[*p*-dimethylamino-phenyl]-acridin löst sich mäßig in kaltem Benzol und Nitrobenzol, schwer dagegen in Alkohol, Aceton, Benzin und Tetrachlorkohlenstoff. In verd. Säuren ist es leicht löslich mit gelbgrüner Farbe. Charakteristisch ist sein Verhalten gegenüber Eisessig: Die blaue Lösung wird beim Erhitzen carminrot und beim Abkühlen wieder blau. Durch Wasser wird die Verbindung unverändert wieder ausgefällt.

Kupplung der durch Kondensation mittels Schwefelsäure (wie oben) erhaltenen rohen Nitro-acridone mit Dimethyl-anilin: 2.4 g werden mit 20 ccm Dimethyl-anilin und 3 ccm Phosphoroxychlorid 3 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Nach der unter Zusatz von Soda erfolgten Wasserdampfdestillation wird die rohe Base in verd. Salzsäure gelöst und durch Ammoniak fraktioniert gefällt. Die zuerst ausfallenden, dunklen Nieder-

schläge werden verworfen. Die so vorgereinigte Substanz (2.8 g) wird in 150 ccm heißem Benzol gelöst und mit 150 ccm heißem Alkohol versetzt. Nach 2-mal wiederholtem Umlösen aus Benzol-Alkohol schmilzt die Verbindung bei 280—281° und erweist sich als das oben beschriebene 1-Nitro-9-[*p*-dimethylamino-phenyl]-acridin (Mischprobe). Die Filtrate dieser Base werden vereingigt und auf 50—60 ccm eingeeengt. Es scheiden sich rote Krystalle ab, die im Aussehen vollkommen denen der Substanz vom Schmp. 280° bis 281° gleichen, aber nach 3-maligem Umkrystallisieren aus Benzol bei 235° schmelzen. Ausb. 0.8 g.

32.7 mg Sbst.: 87.7 mg CO<sub>2</sub>, 14.6 mg H<sub>2</sub>O. — 2.887 mg Sbst.: 0.306 ccm N (19°, 759 mm).

C<sub>21</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (343.1). Ber. C 73.45, H 5.00, N 12.24.

Gef. „ 73.15, „ 5.01, „ 12.38.

Die Eigenschaften dieser Substanz stimmen weitgehend mit denen der höherschmelzenden Verbindung überein; nur ihre Löslichkeiten sind größer, und in Tetrachlorkohlenstoff zeigt sie im Gegensatz zu der anderen Base grüne Fluorescenz. Wir konnten das Präparat vom Schmp. 235° durch Vermischen gleicher Mengen 1-Nitro- und 3-Nitro-9-[*p*-dimethylamino-phenyl]-acridin herstellen. Das Gemisch läßt sich aus Benzol oder Toluol umkrystallisieren, ohne daß sich der Schmelzpunkt ändert. Bei der Mischprobe mit der oben untersuchten Verbindung tritt keine Schmelzpunkterniedrigung ein. Da im rohen Gemisch der Nitro-acridone das 1-Nitro-acridon vorherrscht, ist es erklärlich, daß bei der Kupplung mit Dimethyl-anilin anstatt des in geringer Menge zu erwartenden 3-Nitro-9-[*p*-dimethylamino-phenyl]-acridins nur dessen einheitliche Krystallverbindung mit der 1-Nitro-Base auftritt.

1-Nitro-acridon: 1.0 g 1-Nitro-9-chlor-acridin wird mit 50 ccm *n*-Salzsäure 3 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt, wobei es sich nur unvollständig löst. Die Abscheidung des 1-Nitro-acridons setzt gleich nach dem Übergießen mit Säure ein. 0.9 g gelbe Krystalle. Das 1-Nitro-acridon ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich. Aus Nitrobenzol, schlechter aus Eisessig, kann es umkrystallisiert werden. In alkohol. Alkali löst es sich orangefarben.

39.0 mg Sbst.: 93.0 mg CO<sub>2</sub>, 11.2 mg H<sub>2</sub>O. — 2.534 mg Sbst.: 0.281 ccm N (21°, 753 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> (240.1). Ber. C 65.00, H 3.37, N 11.65.

Gef. „ 64.90, „ 3.19, „ 11.74.

Das 3-Nitro-acridon wurde aus dem entsprechenden 9-Chlor-acridin in derselben Weise gewonnen wie die 1-Nitro-Verbindung. Seine Eigenschaften stimmten mit den von Ullmann<sup>28)</sup> angegebenen überein.

1-Amino-acridon: 1.0 g 1-Nitro-acridon wird mit einer Lösung von 5 g Zinnchlorür in 8 ccm konz. Salzsäure 2 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wird das schwerlösliche Zinndoppelsalz abgesaugt und mit 2-*n*. Natronlauge zerlegt. Das rohe 1-Amino-acridon wird aus viel Cyclohexan umkrystallisiert. Beim Erhitzen schwärzt es sich gegen 275°, so daß der Schmelzpunkt nicht beobachtet werden kann. Seine Eigenschaften stimmen mit den von Fr. Ullmann<sup>29)</sup> für seine uneinheitliche Substanz angeführten überein.

3.002 mg Sbst.: 0.345 ccm N (19.5°, 749 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>2</sub> (210.1). Ber. N 13.33. Gef. N 13.22.

<sup>28)</sup> A. **355**, 337 [1907].

<sup>29)</sup> A. **355**, 333 [1907].