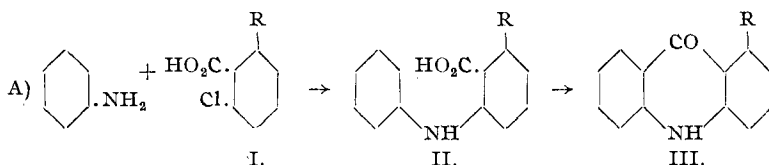


## 265. Kurt Lehmstedt und Karl Schrader: Synthesen in der Acridonreihe (XVII. Mitteil. über Acridin<sup>1)</sup>).

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Braunschweig.]  
(Eingegangen am 19. Juni 1937.)

Ehe es uns gelungen war, das 1-Chlor- und das 1-Nitro-acridon (III) durch Ringschlüsse der entsprechenden 3'-substituierten Diphenylamin-carbonsäuren-(2) herzustellen<sup>1)</sup>, hatten wir versucht, diese Verbindungen nach Schema A) aufzubauen. Doch bereits die Gewinnung der Diphenylamin-carbonsäuren (II) machte unvorhergesehene Schwierigkeiten. Denn als wir Anilin in Gegenwart von Kupferpulver auf die 2.6-Dichlor-benzoesäure (I) einwirken ließen, erhielten wir nicht die erwartete 3-Chlor-diphenylamin-carbonsäure-(2) (II, R = Cl), sondern zwei halogenfreie Säuren, die *N*-Phenyl-anthranilsäure (II, R = H) und die Benzoesäure. Daneben traten



harzige Produkte auf. Das Anilin hatte also reduzierend gewirkt, so daß die normale Reaktion nach Schema A) nicht eintreten konnte. Wir stellten dann fest, daß die 2.6-Dichlor-benzoesäure auch durch Erhitzen mit *N*-Dimethylanilin verhältnismäßig glatt zu Benzoesäure reduziert wird. Diese Reduktionen treten nur in Gegenwart von Kupfer ein, das ja die Chloratome erst umsetzungsfähig macht. Wir haben wegen dringlicher anderer Arbeiten diese merkwürdige Erscheinung noch nicht eingehender untersucht und lediglich festgestellt, daß das Chlor in den Ionen-Zustand übergeführt wird, und daß beim Arbeiten mit Dimethylanilin eine mit Wasserdampf nicht flüchtige Base entsteht, die ein schwer lösliches Pikrat bildet. Die Gegenwart oxydierend wirkender Lösungsmittel — wie Nitrobenzol — vermag die Reduktion nicht zu verhindern. Das Verhalten der 2.6-Dichlor-benzoesäure erinnert an eine Mitteilung von K. v. Auwers und Elis. Lämmerhirt<sup>2)</sup>. Nach dieser werden solche in  $\alpha$ -Stelle chlorierte oder bromierte Ketone, die sich vom Benzol oder *p*-Kresol ableiten, durch Kochen mit Dialkyl-anilinen in der Regel zu den entsprechenden Stammketonen reduziert<sup>3)</sup>. Der Mechanismus dieser Reaktionen ist noch nicht aufgeklärt worden.

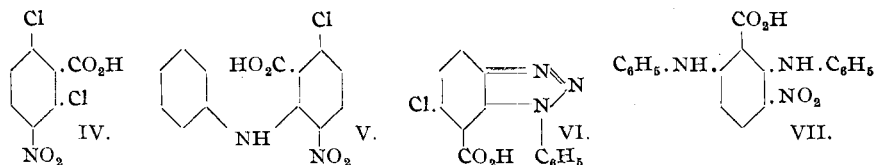
Wie oben erwähnt wurde, katalysiert das Kupfer bei der Einwirkung von Anilin auf die 2.6-Dichlor-benzoesäure den Ersatz des Chlors durch Wasserstoff. Um diese unerwünschte Wirkung des Kupfers auszuschalten, versuchten wir, ein Chloratom der Dichlor-benzoesäure durch Einführung einer Nitrogruppe so stark aufzulockern, daß es sich ohne Katalysator gegen einen Anilinoest austauschen ließe. Die Nitrierung der 2.6-Dichlor-benzoesäure lieferte ganz glatt die in 3-Stelle nitrierte Säure IV, welche beim Er-

<sup>1)</sup> XVI. Mitteil.: B. 70, 838 [1937].

<sup>2)</sup> B. 53, 428 [1920]; dort ist auch eine ältere Beobachtung von Harries angeführt und kritisch besprochen.

<sup>3)</sup> Es finden auch Ausnahmen statt; so wird das Chloraceto-*p*-kresol in das 5-Methyl-cumaranon übergeführt.

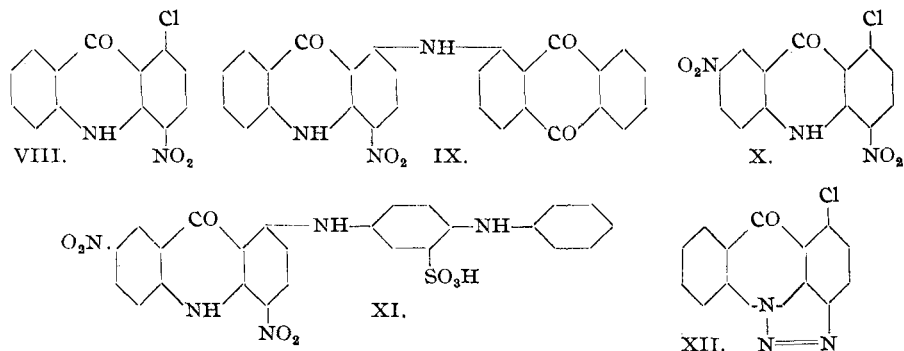
wärmen mit Anilin auf etwa 135° in die 3-Chlor-6-nitro-diphenylamin-carbonsäure-(2) (V) übergeht. Es reagiert also das zwischen der Nitrogruppe und der Carboxylgruppe befindliche Chloratom.



Aus dieser Säure (V) läßt sich die Nitrogruppe nicht in üblicher Weise entfernen. Sobald man nämlich die durch Reduktion erhaltene 6-Amino-Verbindung diazotiert, bildet sich die 1-Phenyl-6-chlor-(benzotriazol-1.2.3)-carbonsäure-(7) (VI). Mit der Bildung dieser Säure ist die Konstitution von IV und V bewiesen.

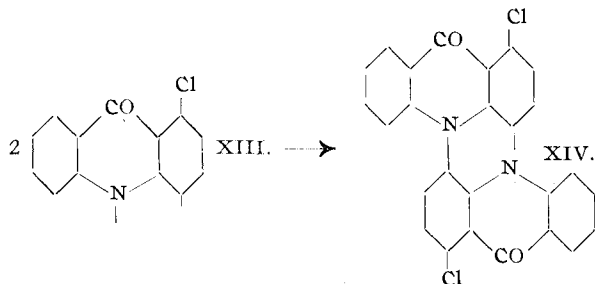
Durch stärkeres Erhitzen der 2,6-Dichlor-3-nitro-benzoesäure (IV) mit Anilin und Natriumcarbonat erhält man die 2,6-Dianilino-3-nitro-benzoesäure (VII). Als Nebenprodukt gewinnt man hierbei — wie auch bei der Herstellung von V — das 1,3-Dianilino-4-nitro-benzol, das also durch Austausch der beiden Chloratome in IV unter gleichzeitiger Decarboxylierung entstanden ist. Es zeichnet sich — ebenso wie die Säure VII — durch die tief indigoblaue Färbung aus, die seine Lösung in konz. Schwefelsäure schon bei schwachem Erwärmen gibt.

Die 3-Chlor-6-nitro-diphenylamin-carbonsäure-(2) (V) geht unter dem Einfluß von Phosphoroxychlorid oder konz. Schwefelsäure in das orange-farbige 1-Chlor-4-nitro-acridon (VIII) über. In dieser Verbindung ist das Chlor ungemein reaktionsfähig. Kurzes Aufkochen mit Anilin genügt, um das Halogen gegen den Anilinoest auszutauschen. Mit 1-Amino-anthraquinon entsteht in Nitrobenzol-Lösung bei Gegenwart von Kaliumcarbonat die rote Substanz IX. Das 1-Chlor-4-nitro-acridon läßt sich leicht zu einer Dinitro-Verbindung nitrieren, in der nach den beim Acridon gültigen Substitutionsregeln<sup>4)</sup> zweifellos die 4,7-Dinitroverbindung X vorliegt. Diese wurde mit der 4-Amino-diphenylamin-sulfonsäure-(2) in Nitrobenzol-Lösung gekuppelt. Es entsteht ein dunkelroter Säurefarbstoff XI, der auf Wolle rotbraun aufzieht.



<sup>4)</sup> K. Lehmstedt, B. **64**, 2381 [1931]; K. Lehmstedt u. H. Hundertmark, B. **64**, 2386 [1931].

Die Nitrogruppe im Acridon VIII ist in üblicher Weise mit Zinnchlorür zur Aminogruppe zu reduzieren. Wenn man dann diazotiert, so tritt sofort Ringschluß ein unter Bildung eines Triazols, des 1-Chlor-4.10-azo-acridons (XII). Dasselbe gilt für die nicht in 1-Stelle chlorierte Substanz. Beide Azimide spalten bei längerem Erhitzen für sich oder in hochsiedenden Lösungsmitteln Stickstoff ab. Diese Erscheinung wurde an der chlorhaltigen Verbindung XII etwas eingehender untersucht, weil sie sich bei niedrigerer Temperatur (218°) zersetzt als die halogenfreie Grundsubstanz (Zers.-Pkt. 259°) und auch günstigere Löslichkeitsverhältnisse zeigt als diese. Es gelang, eine blaßgelbe Verbindung vom Schmp. 369—371° zu gewinnen, welche nach folgender Gleichung entstanden sein dürfte:  $B) 2C_{13}H_6ON_3Cl = 2N_2 + C_{26}H_{12}O_2N_2Cl_2$ . Die Stickstoffabspaltung ist sicher mit dem Auftreten zweier freier Valenzen an 4 und 10 verbunden (XIII). Daß diese Valenzen sich gegenseitig absättigen, ist nicht anzunehmen, da ein Dreiring mit recht hoher Ringspannung entstehen müßte<sup>5)</sup>. Dagegen ist es nicht unwahr-



scheinlich, daß sich 2 Diradikale XIII zu einem Pyrazinabkömmling XIV zusammenlagern. Die Analyse des Zersetzungsproduktes bestätigte die Formel  $C_{26}H_{12}O_2N_2Cl_2$ . Eine Molekulargewichtsbestimmung ließ sich wegen der Schwerlöslichkeit der Verbindung (auch in Campher) nicht durchführen. Die Zersetzung des Azimids XII nach Gleichung B) wird durch Kupfer begünstigt. Daher erklärt es sich auch, daß bei den Versuchen, das Azimid XII mit 1-Amino-anthrachinonen zu Anthrimiden zu koppeln, stets Substanzen erhalten wurden, deren Stickstoffgehalt der Formel XIV entsprach (Anthrachinonyl-(1)-amino-Reste an Stelle der Chloratome). Die Anwesenheit von Kupfer war erforderlich, da sonst kein Austausch des Chlors erfolgte. Die Anthrimide sind schwarze krystalline Substanzen, die schwer verküpen.

Die 3-Nitro-diphenylamin-carbonsäure-(2) (II,  $R = NO_2$ ) konnten wir nach Schema A) aus Anilin und 2-Chlor-6-nitro-benzoesäure aufbauen. Allerdings erreichten wir bestenfalls nur eine Ausbeute von 15% d. Th. Es gelang uns dagegen nicht, den Ringschluß zum 1-Nitro-acridon (III,  $R = NO_2$ ) zu bewerkstelligen. Konz. Schwefelsäure und Phosphoroxychlorid, die geeignetsten Kondensationsmittel in diesem Falle, wirkten zwar auf die Säure II ein, die Produkte hatten aber nicht die Eigenschaften des 1-Nitro-acridons<sup>6)</sup>. Auch die Anwendung der „Säurechloridmethode“ (Fr. Ullmanns<sup>7)</sup>) hatte keinen Erfolg<sup>8)</sup>. Im Zusammenhang hiermit mag darauf hingewiesen

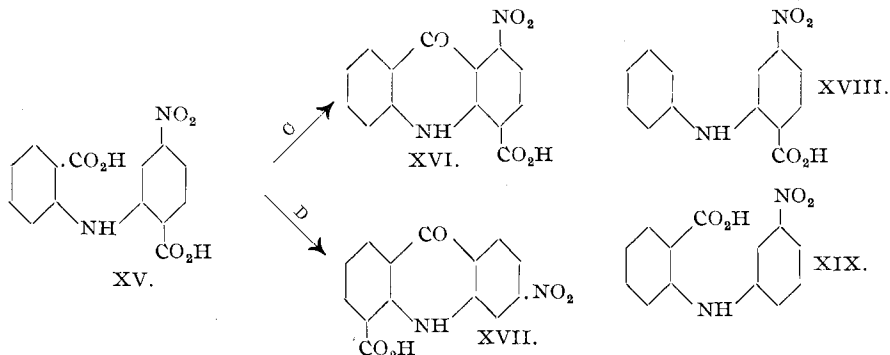
<sup>5)</sup> Das durch Stickstoff-Abspaltung aus *N*-Phenyl-azimido-benzol entstehende Diradikal stabilisiert sich zu Carbazol; C. Graebe u. Fr. Ullmann, A. **291**, 16 [1896]; s. a. Fr. Ullmann, A. **332**, 82 [1904].

<sup>6)</sup> K. Lehmstedt u. K. Schrader, B. **70**, 847 [1937]. <sup>7)</sup> A. **355**, 318 [1907].

<sup>8)</sup> Experimentelle Einzelheiten s. K. Schrader, Dissertat. Braunschweig 1937.

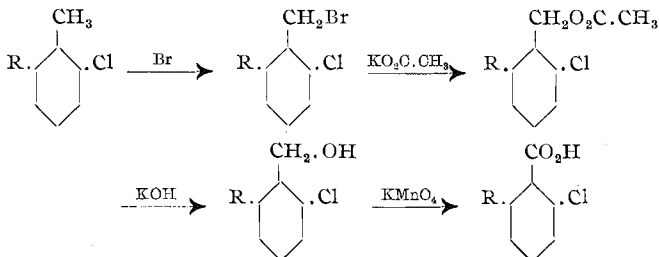
werden, daß auch sonst eine Nitrogruppe in *o*-Stellung zur Carboxylgruppe die Kondensation mit aromatischen Kohlenwasserstoffen außerordentlich erschwert<sup>9)</sup>.

Es wurde nun noch versucht, auf anderem Wege eine Synthese des 1-Nitro-acridons zu erreichen: Durch Kupplung der Anthranilsäure mit der 2-Chlor-4-nitro-benzoesäure wurde die 5-Nitro-diphenylamin-dicarbon-säure-(2,2') (XV) aufgebaut. Für den Ringschluß dieser Säure, der leicht vonstatten geht, bestehen zwei Möglichkeiten, je nachdem, ob die Carboxylgruppe des einen oder des anderen Kernes in Reaktion tritt — entsprechend Schema C und D. Von den beiden Monocarbonsäuren XVIII und XIX



läßt sich die erste nur schwierig (über das Säurechlorid) in das 3-Nitro-acridon überführen<sup>10)</sup>, während die zweite leicht (schon durch konz. Schwefelsäure) kondensiert wird<sup>11)</sup>. Daher hätte man annehmen können, daß C die bevorzugte Umsetzung ist. Es zeigte sich aber, daß durch die Einführung einer zweiten Carboxylgruppe in eine der beiden Säuren XVIII und XIX (so daß XV entsteht) das chemische Verhalten weitgehend geändert wird. Denn die aus XV erhaltene Nitro-acridon-carbonsäure erwies sich als nach der Formel XVII aufgebaut. Sie gibt nämlich beim Decarboxylieren das 3-Nitro-acridon, das durch Überführung in das bekannte 3-Nitro-9-(*p*-dimethylamino-phenyl)-acridin<sup>12)</sup> vom Schmp. 255° identifiziert wurde.

Die für die Durchführung dieser Untersuchung nötigen substituierten *o*-Chlor-benzoesäuren, die 2,6-Dichlor-, die 2-Chlor-4-nitro- und die 2-Chlor-6-nitro-benzoesäure, stellten wir nach folgendem Schema aus den entsprechenden Toluolen dar:



<sup>9)</sup> R. Geigy u. W. Koenigs, B. 18, 2400 [1885]; M. Boetius u. H. Römisch, B. 68, 1924 [1935].

<sup>10)</sup> Fr. Ullmann, A. 355, 364 [1907].

<sup>11)</sup> zu 75—80% 1-Nitro-acridon neben 20—25% 3-Nitro-acridon; K. Lehmsstedt u. K. Schrader, B. 70, 842 [1937].

<sup>12)</sup> K. Lehmsstedt, B. 65, 1004 [1932].

Sämtliche Stufen verlaufen glatt. Da die einzelnen Zwischenprodukte nicht isoliert zu werden brauchen, gestaltet sich die Arbeitsweise recht einfach.

Hrn. Dr. Fredegar Gosch und Hrn. Dr. Kurt Strial sei für ihre eifrige Hilfe bei einigen Versuchen herzlich gedankt.

### Beschreibung der Versuche.

2.6-Dichlor-toluol: In eine heiße Lösung von 120 g 2-Chlor-6-nitrotoluol in 800 ccm Alkohol und 60 ccm 25-proz. Ammoniakwasser wird Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis er nicht mehr aufgenommen wird. Darauf destilliert man den Alkohol ab und zieht den verbliebenen Rückstand mit 2 l 1-n. Salzsäure aus. Aus dem Filtrat krystallisiert das salzsaure Salz des Amins in Schuppen aus. Es wird mit 30-proz. Natriumnitrit-Lösung diazotiert und dann in eine Lösung von 150 g Kupfer(I)-chlorid in 200 ccm konz. Salzsäure eingetragen. Nach 2-stdg. Nacherwärmen auf dem Wasserbade wird das 2.6-Dichlor-toluol mit Wasserdampf überdestilliert. Ausb. 79 g vom Sdp. 198—200°, entspr. 70% d. Th.

2.6-Dichlor-benzoesäure: 75 g 2.6-Dichlor-toluol werden unter Rückfluß bei 170—180° im Sonnenlicht tropfenweise mit 25 ccm Brom versetzt. Die Reaktion ist nach 1½ Stdn. beendet. Dann wird das erhaltene 2.6-Dichlor-benzylbromid mit einer Lösung von 100 g Kaliumacetat in 600 ccm Alkohol 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Verdünnen mit 2½ l Wasser trennt man das Benzylacetat im Scheidetrichter ab und wäscht es zweimal mit etwas Wasser nach. Ausbeute etwa 95 g. Darauf wird der Ester mit 30 g Ätznatron und 120 ccm Wasser 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt, mit 800 ccm Wasser verdünnt und dann portionsweise innerhalb von 2—3 Stdn. mit 100 g Kaliumpermanganat oxydiert. Der abfiltrierte Braunstein wird mit Wasser aufgeköcht und gewaschen. Aus den vereinigten Filtraten fällt die 2.6-Dichlor-benzoesäure auf Zusatz von konz. Salzsäure in farblosen prismatischen Nadeln vom Schmp. 139—140° aus. 81 g, entspr. 91% d. Th. Sie kann durch Umkrystallisieren aus Benzin (Sdp. 100—110°) oder durch Vakuumdestillation völlig rein erhalten werden; Schmp. 144°.

Umsetzung der 2.6-Dichlor-benzoesäure mit Anilin: 2.3 g 2.6-dichlorbenzoesaures Kalium, 4 ccm Anilin, 1.5 g Kaliumcarbonat, 2 ccm Amylalkohol und etwas Naturkupfer C wurden 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Nach der Wasserdampfdestillation wurde mit Tierkohle entfärbt und mit Salzsäure gefällt. Der Niederschlag (0.6 g) war halogenfrei und schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bei 181°. Er erwies sich durch Analyse, Mischschmelzpunkt und Überführung in Acridon als Diphenylamin-carbonsäure-(2). Aus dem sauren Filtrat der rohen Säure ließ sich durch Ausäthern und Umlösen aus Wasser noch Benzoesäure gewinnen (0.05 g), die durch den Mischschmelzpunkt 121° und sonstige Eigenschaften identifiziert wurde.

Zu ähnlichen Ergebnissen führten auch viele andere Versuche, bei denen die Mengen an Lösungsmittel und Anilin verändert wurden. Bei den Ansätzen ohne Kupferzusatz wurde die Dichlor-benzoesäure zurückgewonnen. Mit Nickel als Katalysator erfolgte langsame Umsetzung. Auch in diesem Falle wurde die Diphenylamin-carbonsäure-(2) erhalten.

Als das 2,6-dichlor-benzoesaure Kalium mit 4 ccm *N*-Dimethyl-anilin, 1.5 g Kaliumcarbonat und etwas Naturkupfer C in der oben für die Behandlung mit Anilin angegebenen Weise behandelt wurde, ergaben sich etwa 25% d. Th. Benzoesäure.

2,6-Dichlor-3-nitro-benzoesaure: 95.5 g ( $\frac{1}{2}$  Mol) 2,6-Dichlor-benzoesaure wurden mit 250 ccm konz. Schwefelsäure auf 65° erwärmt. In diese Lösung wurde dann bei einer Temperatur von 65—72° eine Mischsäure unter Umschütteln eingetragen, die aus 75 ccm konz. Schwefelsäure und 22.8 ccm Salpetersäure ( $d$  1.52, entspr. 0.55 Mol) bereitet worden war. Das Gemisch wurde dann noch 2 Stdn. auf dem Wasserbade nacherhitzt und nach dem Abkühlen in 850 ccm Wasser gegossen. Der gelblichweiße Niederschlag wurde zuerst mit 2-*n*. Schwefelsäure und dann mit Wasser gewaschen. Ausbeute 110.1 g 2,6-Dichlor-3-nitro-benzoesaure vom Schmp. 150° bis 152°; aus dem Filtrat noch 1.15 g; zusammen 94% d. Th. Die Säure ist zur weiteren Verwendung genügend rein. Durch Umlösen aus Toluol wird der Schmp. schärfer (152°).

35.6 mg Sbst.: 4.8 mg H<sub>2</sub>O, 46.7 mg CO<sub>2</sub>. — 5.528 mg Sbst.: 0.285 ccm N (18°, 763 mm). — 152.4 mg Sbst.: 187.0 mg AgCl.

C<sub>7</sub>H<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>N (235.9). Ber. C 35.61, H 1.28, N 5.93, Cl 30.10.  
Gef. „ 35.78, „ 1.50, „ 5.93, „ 30.35.

Die 2,6-Dichlor-3-nitro-benzoesaure löst sich merklich in Wasser. In organischen Flüssigkeiten außer Benzin ist sie leicht löslich. Toluol oder Chlorbenzol eignen sich zum Umkrystallisieren.

3-Chlor-6-nitro-diphenylamin-carbonsäure-(2): 47.3 g 2,6-Dichlor-3-nitro-benzoesaure (0.2 Mol.) wurden mit 57 ccm Anilin (0.62 Mol.) 20 Min. auf 135—140° erhitzt. Rotbraune Lösung. Die heiße Masse wurde zur Entfernung des unveränderten Anilins in 750 ccm 2-*n*. Salzsäure gegossen und warm von der ungelösten rohen Säure abfiltriert. Diese wurde dann in Natriumcarbonatlösung aufgelöst, wobei etwa 12 g einer neutralen braungelben Verbindung vom Schmp. 172—178° zurückblieben (rohes 1,3-Dianilino-4-nitro-benzol, s. u.). Aus dem alkalischen Filtrat fiel die 3-Chlor-6-nitro-diphenylamin-carbonsäure-(2) auf Zusatz von Salzsäure in hellgelben Nadeln vom Schmp. 203° aus. Ausbeute 32.5 g, entspr. 56% d. Th. Die Substanz ist zur Weiterverarbeitung genügend rein. Durch Umkrystallisieren aus Toluol oder Chlorbenzol steigt der Schmp. auf 206°. Die Verbindung ist in organischen Lösungsmitteln — außer Benzin — ziemlich leicht löslich.

22.5 mg Sbst.: 44.1 mg CO<sub>2</sub>, 6.7 mg H<sub>2</sub>O. — 2.842, 2.927 mg Sbst.: 0.231, 0.241 ccm N<sub>2</sub> (18.5°, 761 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Cl (292.6). Ber. C 53.31, H 3.11, N 9.60.  
Gef. „ 53.44, „ 3.33, „ 9.53, 9.65.

Die sauren Filtrate wurden zur Rückgewinnung der unverändert gebliebenen 2,6-Dichlor-3-nitro-benzoesaure mehrmals mit Benzol ausgeschüttelt. Diesem wurde die Säure durch 1-*n*. Natronlauge entzogen. Durch Fällung mit konz. Salzsäure wurden dann 9 g Ausgangsmaterial zurückerhalten.

3,6-Dianilino-3-nitro-benzoesaure: 9.5 g 2,6-Dichlor-3-nitro-benzoesaure werden mit 30 ccm Anilin und 10 g wasserfreiem Natriumcarbonat 30 Min. zum Sieden erhitzt. Danach wird mit 300 ccm 2-*n*. Salzsäure verdünnt und vom ausgeschiedenen Niederschlag abfiltriert. Durch Aus-

kochen des Rückstandes mit Sodalösung lassen sich etwa 5 g einer neutralen braunroten Substanz (1.3-Dianilino-4-nitrobenzol, s. u.) abtrennen. Aus dem Filtrat wird dann die gelbe 2.6-Dianilino-3-nitro-benzoesäure durch Salzsäure abgeschieden. Sie schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 167—169<sup>0</sup> unt. Zers.

22.6 mg Sbst.: 53.8 mg CO<sub>2</sub>, 9.1 mg H<sub>2</sub>O. — 3.278, 2.396 mg Sbst.: 0.335, 0.247 ccm N<sub>2</sub> (18<sup>0</sup>, 763 mm).

C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub> (349.1). Ber. C 65.28, H 4.35, N 12.03.

Gef. „ 64.93, „ 4.50, „ 12.02, 12.12.

Die Säure löst sich schwer in Äther und Benzin. Andere Lösungsmittel nehmen die Substanz leicht auf.

1.3-Dianilino-4-nitrobenzol: 10 g des neutralen Nebenproduktes, das bei der Herstellung der 3-Chlor-6-nitro-diphenylamin-carbonsäure-(2) oder der 2.6-Dianilino-3-nitro-benzoesäure entstanden ist, werden in 50 ccm Eisessig gelöst und in der Hitze mit 120 ccm Alkohol versetzt: 7.3 g fleischfarbene Blättchen mit violetter Schimmer vom Schmp. 178<sup>0</sup>. Durch nochmaliges Umlösen aus einem Gemisch gleicher Raumteile Eisessig und Alkohol wird die Verbindung in orangefarbenen Nadeln vom Schmp. 180.5<sup>0</sup> erhalten.

32.59 mg Sbst.: 84.67 mg CO<sub>2</sub>, 13.67 mg H<sub>2</sub>O. — 3.988 mg Sbst.: 0.480 ccm N<sub>2</sub> (22<sup>0</sup>, 760 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub> (305.2). Ber. C 70.79, H 4.96, N 13.77.

Gef. „ 70.86, „ 4.69, „ 13.93.

Die Verbindung ist leicht löslich in Aceton, Chloroform, Benzol und Eisessig, schwerer in Alkohol. Ihre Lösung in konz. Schwefelsäure ist braun-gelb; bereits bei schwachem Erwärmen tritt intensive Blaufärbung ein.

1-Phenyl-6-chlor-(benzotriazol-1.2.3)-carbonsäure-(7): 2.9 g 3-Chlor-6-nitro-diphenylamin-carbonsäure-(2) werden in 60 ccm 2-n. Natronlauge gelöst und mit einer Lösung von 18 g Eisen(II)-chlorid in 150 ccm Wasser vermischt. Dann wird noch Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion hinzugefügt. Nach 2-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade wird das ausgeschiedene Eisen(III)-hydroxyd abgesaugt und das Filtrat mit konz. Salzsäure angesäuert. Darauf wird mit einer 30-proz. Natriumnitritlösung bis zur Blaufärbung von Jodkaliumstärkepapier diazotiert. Hierbei scheidet sich ein heller Niederschlag ab, der nach dem Absaugen und Trocknen aus Nitrobenzol umkrystallisiert wird: Schöne weiß-rosafarbene Krystalle vom Schmp. 230<sup>0</sup>. Das Azimid löst sich leicht in Alkohol und Aceton, schwer in Benzin, Benzol und Toluol. Alkalien nehmen die Verbindung leicht auf, durch Zusatz von Säuren wird sie wieder abgeschieden.

21.4 g Sbst.: 44.6 mg CO<sub>2</sub>, 6.5 mg H<sub>2</sub>O. — 4.507, 2.881 mg Sbst.: 0.590, 0.375 ccm N<sub>2</sub> (18.5<sup>0</sup>, 763 mm). — 218.0 mg Sbst.: 114.8 mg AgCl.

C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Cl (273.5). Ber. C 57.00, H 2.96, N 15.33, Cl 12.95.

Gef. „ 56.84, „ 3.39, „ 15.40, 15.30, „ 13.02.

1-Chlor-4-nitro-acridon: 58.5 g 3-Chlor-6-nitro-diphenylamin-carbonsäure-(2) werden mit 100 ccm Phosphoroxchlorid vorsichtig erhitzt. Nach der ersten stürmischen Reaktion (Bildung des Säurechlorids) scheiden sich Krystalle ab (Chlor-nitro-acridon), die sich dann wieder lösen (9-Chloracridon). Nach 30 Min. langem Sieden läßt man erkalten und trägt die halbhart gewordene Masse in 600 ccm Wasser ein. Zwecks Vervollständigung der Hydrolyse wird das Gemisch auf dem Wasserbade erwärmt, bis

eine Probe mit Ammoniak keine Fällung mehr gibt. Ausb. 52.2 g (95% d. Th.) vom Zers.-Pkt. 247—248°. Aus Nitrobenzol kommt das 1-Chlor-4-nitro-acridon in orangefarbenen Nadeln vom Zers.-Pkt. 249° heraus.

32.9 mg Sbst.: 68.0 mg CO<sub>2</sub>, 6.7 mg H<sub>2</sub>O. — 3.041 mg Sbst.: 0.270 ccm N (21°, 753 mm). — 79.9 mg Sbst.: 41.2 mg AgCl.

C<sub>13</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Cl (274.5). Ber. C 56.50, H 2.58, N 10.20, Cl 12.92.  
Gef. „ 56.35, „ 2.28, „ 10.22, „ 12.75.

Der Ringschluß der Carbonsäure kann auch durch 1/2-stdg. Erwärmen mit der 8-fachen Menge konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade bewirkt werden. Das 1-Chlor-4-nitro-acridon fällt aber dann beim Verdünnen in feiner, äußerst schlecht filtrierbarer Form aus.

1-Chlor-2,7-dinitro-acridon: In eine Lösung von 13.7 g 1-Chlor-4-nitro-acridon (1/20 Mol) in 50 ccm konz. Schwefelsäure wird ein Gemisch von 2.28 ccm Salpetersäure (*d* 1.52, entspr. 1.1/20 Mol) mit 12 ccm Eisessig unter Rühren unterhalb von 25° eingetropft. Dann wird das Gemisch langsam auf dem Wasserbade erwärmt und 20 Min. auf etwa 95° gehalten. Durch Wasserzusatz fallen 15.4 g bräunlich-gelbe Krystalle der Dinitro-Verbindung (96% d. Th.) vom Schmp. 260—265° aus. Durch Umlösen aus Chlorbenzol und aus Eisessig steigt der Schmp. auf 275—277°. Hellbraune körnige Krystalle, nur in höher siedenden Flüssigkeiten (wie Chlorbenzol, Nitrobenzol) gut löslich.

36.42 mg Sbst.: 65.39 mg CO<sub>2</sub>, 5.60 mg H<sub>2</sub>O. — 5.221 mg Sbst.: 0.613 ccm N<sub>2</sub> (20°, 756 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>Cl (319.5). Ber. C 48.82, H 1.89, N 13.15.  
Gef. „ 48.97, „ 1.71, „ 13.33.

1-Anilino-4-nitro-acridon: 0.1 g 1-Chlor-4-nitro-acridon werden mit 1 ccm Anilin etwa 3 Min. zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit verd. Salzsäure angesäuert. Die dadurch abgeschiedenen gelben Nadeln (0.1 g) werden aus 3 ccm Toluol umkrystallisiert. Schmp. 224°.

2.557 mg Sbst.: 0.285 ccm N<sub>2</sub> (21°, 753 mm).

C<sub>19</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub> (331.1). Ber. N 12.68. Gef. N 12.82.

1-[Anthrachinonyl-(1)]-amino-4-nitro-acridon: 2.75 g 1-Chlor-4-nitro-acridon, 2.25 g 1-Amino-anthrachinon und 1.8 g gepulvertes Kaliumcarbonat wurden in 20 ccm Nitrobenzol erhitzt, sodaß 20 Min. eine Innentemperatur von etwa 205° herrschte. Dann wurde abgekühlt und vom Niederschlag abfiltriert. Das rohe Kupplungsprodukt wurde zur Entfernung anhaftenden Nitrobenzols mit Alkohol und darauf zur Befreiung von Kaliumsalzen mit Wasser verrieben: 3.45 g orangefarbene kleine Prismen, die bei sehr hoher Temperatur unter Schwärzung schmelzen. Zur Analyse wurde die Substanz aus Nitrobenzol umkrystallisiert. Sie löst sich in den üblichen Lösungsmitteln sehr schwer.

3.955 mg Sbst.: 0.320 ccm N<sub>2</sub> (20°, 757 mm).

C<sub>27</sub>H<sub>15</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub> (461.2). Ber. N 9.10. Gef. N 9.20.

4,7-Dinitro-acridonyl-(1)-[4-amino-diphenylamin-sulfonsäure-(2)]: 3.2 g 1-Chlor-4,7-dinitro-acridon, 2.8 g Amino-diphenylamin-sulfonsäure-(2) und 2.8 g trocknes gepulvertes Natriumacetat wurden in 30 ccm Nitrobenzol unter Umrühren im Metallbade erbitzt. Nachdem das Gemisch eine Temperatur von 205° erreicht hatte, wurde es noch 1/4 Stde. im Sieden erhalten. Das nach dem Erkalten abgeschiedene Natrium-



salz der Sulfonsäure wurde abgesaugt, mit Nitrobenzol gedeckt und durch Wasserdampfdestillation von anhaftendem Lösungsmittel und Salzen befreit. 5.4 g dunkelbraunrote mikroskopisch kleine Prismen, entspr. 95% d. Th. Zur Analyse wurde das Salz aus Wasser umgelöst und in der Pistole (Wasser) getrocknet.

0.2134 g Sbst.: 90.4 mg BaSO<sub>4</sub>. — 0.2431 g Sbst.: 29.7 mg Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>25</sub>H<sub>19</sub>O<sub>6</sub>N<sub>5</sub>SNa (569.3). Ber. S 5.63, Na 4.04. Gef. S 5.82, N 3.96.

Die Verbindung färbt Wolle in saurem Bade braunrot an. Die freie Sulfonsäure ist braunrot und verkohlt beim Erhitzen.

1-Chlor-4-amino-acridon: 3.5 g 1-Chlor-4-nitro-acridon, 5 ccm Alkohol und 5 ccm konz. Salzsäure werden zu einem Brei verrührt und mit einer Lösung von 12 g Zinnchlorür in 12 ccm konz. Salzsäure vermischt. Nach 6-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade (unter öfterem Durchkneten) wird abgekühlt. Der scharf abgepreßte Krystallbrei wird darauf mit 50 ccm 2-n. Natronlauge 30 Min. auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wird er abgesaugt und mit 2-n. Ammoniak und Wasser gewaschen. Das auf Ton getrocknete olivgelbe Rohprodukt wird mit 80 ccm Alkohol aufgekocht und filtriert. Das Chlor-amino-acridon scheidet sich in grünlich-gelben feinen Nadelchen ab. Dieselbe Operation wird mit der Mutterlauge nochmals wiederholt. Zur Analyse wird das Amin nochmals aus Alkohol umkrystallisiert. Ausb. etwa 2.8 g, entspr. 90% d. Th.

33.7 mg Sbst.: 78.2 mg CO<sub>2</sub>, 11.7 mg H<sub>2</sub>O. — 2.755 mg Sbst.: 0.277 ccm N<sub>2</sub> (22.5°, 750 mm). — 82.3 mg Sbst.: 48.4 mg AgCl.

C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>ON<sub>2</sub>Cl (244.6). Ber. C 63.65, H 3.72, N 11.43, Cl 14.50.

Gef. „ 63.29, „ 3.89, „ 11.46, „ 14.56.

Der Zers.-Pkt. der Base ist nur unter Innehaltung bestimmter Bedingungen zu reproduzieren: Eine bei 220° in das Heizbad eingetauchte Probe schmilzt bei 224—227° unter Zers. und Blauschwarzfärbung. Wird dagegen das Amin von 214° ab erhitzt, so schwärzt es sich und schmilzt erst bei sehr hoher Temperatur.

Das 1-Chlor-4-amino-acridon löst sich leicht in Methylalkohol und Aceton, ziemlich leicht in Äthylalkohol. Benzol, Toluol und Benzin nehmen die Verbindung kaum auf. Diese Lösungen fluoescieren nicht. Verd. und konz. Salzsäure lösen schwer; es scheint sich das schwer lösliche Chlorid zu bilden (weiße Krystalle). Die Lösung desamins in konz. Schwefelsäure ist gelb und fluoesciert grün.

1-Chlor-4.10-azo-acridon: 24.5 g fein gepulvertes 1-Chlor-4-amino-acridon (oder 37 g rohes, mit Natronlauge behandeltes Amin, s. o.) wurden in 400 ccm konz. Salzsäure gut verrührt und innerhalb von 1<sup>1</sup>/<sub>4</sub> Stde. mit 200 ccm 1-mol. Natriumnitrit-Lösung vermischt. Dann wurde mit konz. Ammoniak alkalisch gemacht und der Niederschlag mit verd. Ammoniak nachgewaschen. Aus Benzol 16 g fleischrote Prismen vom Zers.-Pkt. 218°. Aus der Mutterlauge können nach der Behandlung mit Kohle noch weitere Fraktionen gewonnen werden. Das 1-Chlor-4.10-azo-acridon färbt sich am Licht langsam dunkel. In Alkohol, Äther, Aceton und Benzin löst es sich schwer, leichter in hochsiedenden Lösungsmitteln.

33.1 mg Sbst.: 74.2 mg CO<sub>2</sub>, 6.9 mg H<sub>2</sub>O. — 3.798 mg Sbst.: 0.546 ccm N<sub>2</sub> (22.5°, 740 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>ON<sub>3</sub>Cl (255.5). Ber. C 61.00, H 2.36, N 16.42.

Gef. „ 61.13, „ 2.33, „ 16.17.

Das 4-Amino-acridon wurde entspr. der 1-Chlor-Verbindung hergestellt. Fr. Ullmann<sup>13)</sup> gibt den Schmp. 355° an. Wir fanden für die im Hochvakuum (0.3 mm) sublimierte Substanz den Zers.-Pkt. 340—342° nach Schwärzung, wenn die Probe bei 330° eingetaucht wurde. Wird das Schmelzröhrchen von 325° an erhitzt, so tritt derartig starke Schwärzung ein, daß der Zers.-Pkt. nicht beobachtet werden kann.

4.10-Azo-acridon: 1.35 g rohes 4-Amino-acridon wurden — wie bei der Herstellung des 1-Chlor-4.10-azo-acridons beschrieben — mit salpetriger Säure umgesetzt. Das grauviolette Rohprodukt wurde mit 60 ccm Benzol ausgezogen und das Filtrat nach dem Behandeln mit Kohle eingengt. 0.95 g blaßrote, flache Nadeln vom Zers.-Pkt. 258—259°. Zur Analyse wurde noch einmal aus Chlorbenzol umkrystallisiert; der Zers.-Pkt. blieb unverändert. Braune, flache, prismatische Nadeln.

31.25 mg Sbst.: 80.61 mg CO<sub>2</sub>, 8.43 mg H<sub>2</sub>O. — 2.682 mg Sbst.: 0.453 ccm N<sub>2</sub> (21°, 759 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>7</sub>ON<sub>3</sub> (221.1). Ber. C 70.55, H 3.19, N 19.01.  
Gef. „ 70.34, „ 3.02, „ 19.18.

Die Verbindung zeigt ähnliche, aber schlechtere Löslichkeiten als das 1-Chlor-4.10-azo-acridon.

Stickstoff-Abspaltung aus dem 1-Chlor-4.10-azo-acridon: 0.1280 g Sbst. wurden in einer Glaskugel im Metallbade auf 240—250° erhitzt. Das entwickelte Gas wurde ähnlich wie bei einer Zerewitinoff-Bestimmung gemessen. Das Volumen wurde nach 1<sup>1</sup>/<sub>4</sub> Stdn. konstant. Erhalten 10.6 ccm feuchter N<sub>2</sub> (26°, 742 mm). Gewichtsverlust: 0.0112 g.

C<sub>13</sub>H<sub>6</sub>ON<sub>3</sub>Cl (255.5). Ber. 2 N 10.96. Gef. N 8.93, 8.75.

Daß nur etwa 80% der ber. Menge Stickstoff gefunden wurden, liegt z. Tl. daran, daß Substanz an den Wandungen des Gefäßes emporkletterte und sich so der Zersetzung entzog. Der Rückstand war schwarz.

5.1 g 1-Chlor-4.10-azo-acridon wurden in 13 ccm *o*-Nitrotoluol mit etwas Kupferchlorür 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. 3.6 g Rohprodukt, das durch Auskochen mit Benzol von unverändertem Azimid befreit wurde. Brauner Rückstand, 2.9 g. Zur Analyse wurde er im Vakuum sublimiert (0.3 mm): blaßgelbe Krystalle vom Schmp. 369—371° (nach vorhergehender Dunkel-färbung, bei 350° ins Bad getaucht).

35.46 mg Sbst.: 89.43 mg CO<sub>2</sub>, 7.95 mg H<sub>2</sub>O. — 4.950 mg Sbst.: 0.267 ccm N<sub>2</sub> (22°, 759 mm). — 0.1436 g Sbst.: 0.0895 g AgCl.

C<sub>26</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (455.0). Ber. C 68.58, H 2.66, N 6.16, Cl 15.59.  
Gef. „ 68.76, „ 2.51, „ 6.11, „ 15.42.

Die Verbindung ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln nur schlecht löslich. In Alkohol zeigt sie eine violette Fluoreszenz, die bei Zusatz von Kalilauge in Grün umschlägt; die Flüssigkeit wird dabei gelb. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb und fluoresciert blaugrün.

Kupplung des 1-Chlor-4.10-azo-acridons mit 1-Amino-anthrachinon: 7.7 g Azimid, 7.4 g 1-Amino-anthrachinon, 6 g gepulvertes Natriumacetat und 0.3 g Kupferchlorür wurden in 88 ccm Tetralin 6 Stdn. unter Rühren im Sieden erhalten. Die Masse färbte sich bald dunkelbraun, und es begannen sich Krystalle abzuscheiden. Nach dem Stehenlassen über Nacht wurde der Niederschlag abfiltriert und durch Waschen mit Alkohol

<sup>13)</sup> A. 355, 329 [1907].

und Wasser von anhaftendem Lösungsmittel und anorganischen Beimengungen befreit. 11.5 g braunschwarze Krystalle, die beim Erhitzen verkohlen. In allen Lösungsmitteln schwer löslich. Schlecht verküpfbar. — Zur Analyse wurde die Substanz mit Eisessig und Salzsäure ausgekocht.

33.16 mg Sbst.: 94.80 mg CO<sub>2</sub>, 9.78 mg H<sub>2</sub>O. — 6.670 mg Sbst.: 0.424 ccm N<sub>2</sub> (22°, 745 mm).

C<sub>64</sub>H<sub>28</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub> (828.2). Ber. C 78.25, H 3.41, N 6.77.

Gef. „ 77.97, „ 3.30, „ 7.06.

In gleicher Weise wurden die Kupplungsprodukte mit 1-Amino-5-benzoylamino- und 1-Amino-8-benzoylamino-anthrachinon hergestellt. Diese beiden isomeren Anthrimide gleichen weitgehend der vorstehend beschriebenen Verbindung.

1-Amino-5-benzoylamino-Verbindung: 3.828 mg Sbst.: 0.273 ccm N<sub>2</sub> (22°, 755 mm).

1-Amino-8-benzoylamino-Verbindung: 3.962 mg Sbst.: 0.284 ccm N<sub>2</sub> (22°, 755 mm).

C<sub>68</sub>H<sub>38</sub>O<sub>8</sub>N<sub>6</sub> (1066.4). Ber. N 7.88. Gef. N 8.03, 8.10.

2-Chlor-6-nitro-benzoesäure: In 103 g 2-Chlor-6-nitro-toluol werden in hellem Licht bei 170° innerhalb von 2 Stdn. 36 ccm Brom eingetropfelt. Die Reaktionsmasse wird darauf mit einer Lösung von 70 g Kaliumacetat in 250 ccm Alkohol 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht und danach mit etwa 500 ccm Wasser verdünnt. Das gebildete Chlor-nitro-benzylacetat wird — bei Handwärme — im Scheidetrichter von der wäßrigen Schicht abgetrennt. Der dreimal mit Wasser gewaschene Ester wird dann durch Erhitzen mit einem Gemisch von 50 ccm konz. Kalilauge und 700 ccm Wasser auf dem Wasserbade verseift. Die Oxydation nimmt man durch portionsweises Zusetzen von etwa 100 g Kaliumpermanganat vor. Der ausgeschiedene Braunstein wird in der Hitze abfiltriert und mit 300 ccm heißem Wasser gewaschen. Aus den vereinigten Filtraten wird die 2-Chlor-6-nitro-benzoesäure durch Zusatz von konz. Salzsäure in feinen verfilzten Nadeln gefällt. Nötigenfalls wird sie durch Umlösen aus Benzol gereinigt. Ausb. 75 g, entspr. 60% d. Th. Schmp. 161°.

3-Nitro-diphenylamin-carbonsäure-(2): 24 g 2-chlor-6-nitro-benzoesaures Kalium, 50 g Anilin, 50 ccm Amyl-alkohol, 5 g gepulvertes Kaliumcarbonat und etwas Naturkupfer C werden 24 Stdn. im Metallbade unter Rückfluß erhitzt und dann mit Wasserdampf destilliert. Durch Salzsäure wird ein dunkelbraunes Öl ausgefällt, das bei längerem Stehen teilweise erstarrt. Aus der Flüssigkeit krystallisiert noch 2-Chlor-6-nitro-benzoesäure heraus. Der gesamte Rückstand wird in 200 ccm 50-proz. Alkohol gelöst, mit Tierkohle behandelt und nach dem Filtrieren mit 250 ccm heißem Wasser verdünnt. Feine, gelbe Nadeln. Durch Einengen der Mutterlauge auf etwa die Hälfte wird noch eine zweite Fraktion gewonnen. Die Filtrate werden auf die Ausgangssäure verarbeitet. Die 3-Nitro-diphenylamin-carbonsäure-(2) wird nochmals aus 50-proz. Alkohol umgelöst. Schmp. 172°. Ausb. bis zu 4 g, entspr. 15% d. Th.

38.3 mg Sbst.: 85.2 mg CO<sub>2</sub>, 13.3 mg H<sub>2</sub>O. — 2.789 mg Sbst.: 0.260 ccm N<sub>2</sub> (21°, 751 mm).

C<sub>19</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> (258.1). Ber. C 60.44, H 3.91, N 10.85.

Gef. „ 60.66, „ 3.89, „ 10.70.

Die Säure löst sich in Alkalien mit orangegelber Farbe. Von den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer Benzin wird sie leicht aufgenommen. Sie kann auch aus Wasser umkrystallisiert werden. In konz. Schwefelsäure löst sich die Substanz mit schwach gelber Farbe; beim Erwärmen auf dem Wasserbade färbt sich die Flüssigkeit undurchsichtig karminrot, dann tiefdunkelgrün.

2-Chlor-4-nitro-benzoesäure: Die Bromierung des 2-Chlor-4-nitro-toluols wird ebenso wie bei der 6-Nitro-Verbindung (s. o.) vorgenommen, aber bei 180—190°. Die weitere Verarbeitung ist dieselbe, wie dort angegeben. Ausb. 62 g 2-Chlor-4-nitro-benzoesäure vom Schmp. 140°. Durch Einengen der Mutterlauge und Umkrystallisieren aus Benzol können weitere Mengen erhalten werden.

5-Nitro-diphenylamin-dicarbonssäure-(2,2'): 48 g 2-Chlor-4-nitro-benzoesäures Kalium, 70 g anthranilsäures Kalium, 15 g Kaliumcarbonat, 200 ccm Amylalkohol und etwas Naturkupfer C werden 4½ Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abblasen des Amylalkohols mit Wasserdampf wird die Lösung filtriert und mit konz. Salzsäure gefällt. Der getrocknete Niederschlag wird mit 200 ccm Eisessig ausgekocht, nach dem Erkalten filtriert und mit 100 ccm Eisessig und darauf mit 500 ccm heißem Wasser gewaschen. Die so vorgereinigte Säure krystallisiert man aus 1500 ccm Alkohol um. Wegen der geringen Löslichkeit der Verbindung benutzt man die Mutterlaugen nochmals zum Ausziehen der verbleibenden Rückstände. Ausb. 31 g reine Dicarbonssäure, entspr. 51% d. Th. Zers.-Pkt. 323° nach Dunkelfärbung. Orangefarbene Prismen. Die Verbindung ist in Pyridin und Anilin leicht löslich, schlecht dagegen in den üblichen Lösungsmitteln.

31.5 mg Sbst.: 64.4 mg CO<sub>2</sub>, 8.7 mg H<sub>2</sub>O. — 5.106 mg Sbst.: 0.418 ccm N<sub>2</sub> (20°, 741 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> (302.1). Ber. C 55.65, H 3.34, N 9.27.  
Gef. „ 55.75, „ 3.09, „ 9.30.

3-Nitro-acridon-5-carbonsäure: 6.0 g 5-Nitro-diphenylamin-dicarbonssäure-(2,2') werden mit 20 ccm Phosphoroxychlorid 1½ Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt und dann in 300 ccm Wasser eingetragen. Der abgeschiedene gelbe Niederschlag wird in 40 ccm heißer 2-n. Soda gelöst. Beim Erkalten fallen feine, gelbe Nadeln des Natriumsalzes der Nitro-acridon-carbonsäure aus. Durch Einengen der Mutterlauge erhält man noch eine weitere Menge. Beide Fraktionen werden vereinigt, in 100 ccm Wasser gelöst und durch 2-n. Salzsäure gefällt: 4.7 g gelbe 3-Nitro-acridon-carbonsäure-(5) vom Schmp. 331—333°, entspr. 82% d. Th. Die Säure ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer löslich. Aus Nitrobenzol kann sie umkrystallisiert werden.

48.3 mg Sbst.: 104.6 mg CO<sub>2</sub>, 12.5 mg H<sub>2</sub>O. — 4.315 mg Sbst.: 0.374 ccm N<sub>2</sub> (20°, 741 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> (284.1). Ber. C 59.15, H 2.84, N 9.85.  
Gef. „ 59.06, „ 2.90, „ 9.84.

Der Ringschluß der 5-Nitro-diphenylamin-dicarbonssäure-(2,2') kann auch durch konz. Schwefelsäure mit dem gleichen Ergebnis bewirkt werden.

3-Nitro-acridon durch Decarboxylierung der 3-Nitro-acridon-carbonsäure-(5): 0.25 g der Säure wurden mit 1 g sog. molekularem Silber

gut verrieben und im Hochvakuum mittels eines Metallbades 15 Min. auf 290—300° erhitzt. Dann wurde das Silber aus dem Rohr ausgeschüttelt und das gelbe Sublimat von den Wandungen des Gefäßes abgekratzt. Das Silber wurde noch für einen 2. und 3. Ansatz benutzt. Gesamtausb. 0.25 g 3-Nitro-acridon. Zur sicheren Kennzeichnung wurde die Substanz mit *N*-Dimethyl-anilin mit Hilfe von Phosphoroxychlorid kondensiert und ergab das 3-Nitro-9-(*p*-dimethylamino-phenyl)-acridin vom Schmp. 255°<sup>14)</sup>. Mischprobe unverändert.

## 266. Ernst Späth und Wilhelm Gruber: Zur Frage der Isomerie des Norcoralydins.

[Aus d. II. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 14. Juni 1937.)

Kürzlich haben G. Hahn und W. Kley<sup>1)</sup> gefunden, daß das durch Kondensation von Tetrahydro-papaverin mit Formaldehyd entstehende langbekannte Norcoralydin in zwei Formen auftritt: Die  $\alpha$ -Form zeigte den Schmp. 146°, die  $\beta$ -Form schmolz bei 158°. Diese Autoren<sup>2)</sup> glauben, daß es sich hierbei um die von J. Meisenheimer geforderte und seitdem vergeblich gesuchte Isomerie tertiär gebundenen Stickstoffs handelt, die dadurch entstehen kann, daß der mit drei verschiedenen Resten verbundene, an der Spitze einer flachen Pyramide stehende Stickstoff durch die Grundfläche hindurch in sein Spiegelbild umklappt. Da ähnliche Vorstellungen schon öfters zur Erklärung von scheinbaren Isomerien herangezogen worden sind, für die sich später aber andere Ursachen auffinden ließen, haben wir die Untersuchung des Norcoralydins, das wir<sup>3)</sup> seinerzeit in Händen hatten, wieder aufgenommen, um so mehr, als Hahn und Kley einige unserer Ergebnisse der Kritik unterzogen.

Das als Ausgangsmaterial benötigte Tetrahydro-papaverin haben wir entsprechend den Angaben von E. Späth und A. Burger<sup>4)</sup> durch elektrolytische Reduktion von Papaverin an einer Bleikathode dargestellt. Die Abtrennung von unverändertem Papaverin erfolgte durch die Krystallisation der sauren Oxalate aus Wasser, wobei das schwer lösliche Papaverinoxalat fast vollständig zur Abscheidung gelangte. Das Tetrahydro-papaverin ging bei 0.005 mm und 210—220° als farbloses Produkt über. Wir erhielten seinerzeit eine geringere Ausbeute an Norcoralydin als Pictet und Hahn angaben, weil das von uns verwendete Tetrahydro-papaverin nach F. L. Pyman<sup>5)</sup> dargestellt worden war, bei welcher Methode die Reindarstellung des Tetrahydro-papaverins mit Schwierigkeiten verbunden ist. Im vorliegenden Falle konnten wir die Ausbeute an Norcoralydin beträchtlich erhöhen.

<sup>14)</sup> K. Lehmstedt, B. **65**, 1004 [1932].

<sup>1)</sup> B. **70**, 685 [1937]. <sup>2)</sup> Angew. Chem. **50**, 409 [1937].

<sup>3)</sup> E. Späth u. E. Kruta, Monatsh. Chem. **50**, 341 [1928].

<sup>4)</sup> B. **60**, 704 [1927]. <sup>5)</sup> Journ. chem. Soc. London **95**, 1614 [1909].

