

132. Kurt Lehmstedt: Die Nitrierung des Acridins. Das β -, das 1- und das 3-Nitro-acridin (XVIII. Mittell. über Acridin¹⁾).

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

(Eingegangen am 16. März 1938.)

C. Graebe und H. Caro²⁾ haben das Acridin durch Erwärmen mit Salpetersäure (*d* 1.45) nitriert. Durch Verdünnen des Reaktionsgemisches schieden sie zunächst das nicht basische Dinitro-acridin³⁾ ab und fällten dann aus dem Filtrat mit Ammoniak die rohe einfach nitrierte Verbindung aus. Diese lösten sie aus Alkohol um und gewannen ein α -Nitro-acridin $C_{13}H_8O_2N_2$ vom Schmp. 214°, das sich später als die in 2-Stelle nitrierte Base erwies⁴⁾, und eine β -Verbindung $C_{13}H_8O_2N_2$ vom Schmp. 154°. Ich erhielt beim Nacharbeiten der von den Autoren gemachten Angaben diese Substanz in blaßgelben Blättchen, die scharf bei 150° schmolzen. Sie gab bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig ein Gemisch von 1 Tl. 2-Nitro-acridon mit 3 Tln. 4-Nitro-acridon. Das deutete darauf hin, daß das β -Nitro-acridin ein Mischkrystallisat aus 2- und 4-Nitro-acridin im Verhältnis 1:3 ist. Dies wurde auch durch die Aufnahme des Schmelzdiagramms der beiden Isomeren⁵⁾ bestätigt. Die Kurve hat einen eutektischen Punkt bei 150°, der dem Mischungsverhältnis 1:3 entspricht. Das aus den beiden Isomeren künstlich bereitete β -Nitro-acridin stimmt mit der nach Graebe und Caro erhaltenen Verbindung überein. Es ändert seinen Schmp. beim Umlösen aus Alkohol nicht, obwohl darin die Löslichkeiten seiner beiden Bestandteile sehr verschieden sind⁶⁾. Durch Umkrystallisieren aus Chlorbenzol läßt es sich — allerdings unter großen Verlusten — zerlegen.

Wenn man das rohe Nitro-acridin nicht nach Graebe und Caro mit Alkohol aufarbeitet, sondern erst durch Umkrystallisieren aus Chlorbenzol das 2-Nitro-acridin abscheidet, darauf einengt und die dann ausgefallenen Krystalle A weiter aus Benzol umlöst, so erhält man als zweite Verbindung das 4-Nitro-acridin in silbrigen Blättchen vom Schmp. 167°. Die Mutterlauge davon liefert dann das Graebesche β -Nitro-acridin.

Aus den Chlorbenzol-Filtraten von A läßt sich noch eine Base $C_{13}H_8O_2N_2$ vom Schmp. 154° isolieren, das 1-Nitro-acridin (I). Zur Konstitutionsermittlung wurde diese bisher unbekannte Verbindung in Eisessig mit Chromsäure zu einem Nitro-acridon $C_{13}H_8O_3N_2$ oxydiert. Dieses löste sich in alkoholischer Kalilauge orangefarben, was auf das Vorliegen von 1-Nitro-acridon (II) hindeutete⁷⁾, denn die isomeren Nitro-acridone (2-, 3- und 4-) geben tiefrote Lösungen. Die Verbindung $C_{13}H_8O_3N_2$ ließ sich durch den Schmelzpunkt nicht mit dem 1-Nitro-acridon identifizieren, weil beide Sub-

¹⁾ XVII. Mittell.: B. 70, 1526 [1937].

²⁾ A. 158, 275 [1871].

³⁾ Gemisch mehrerer Isomere.

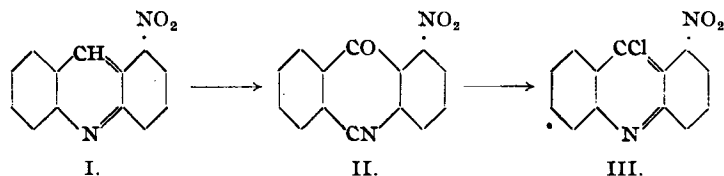
⁴⁾ H. Jensen u. M. Friedrich, Amer. chem. Journ. 49, 1049 [1927]; K. Lehmstedt, B. 60, 1370 [1927].

⁵⁾ Die Schmelzpunkte des 2- und 4-Nitro-acridins liegen bei 215.5° und 167°.

⁶⁾ Das erinnert an das Verhalten der Thiophen-carbonsäuren-(2 und 3), welche durch Umlösen nicht getrennt werden konnten; V. Meyer, A. 236, 221 [1886]; G. L. Voerman, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 26, 293 [1907].

⁷⁾ K. Lehmstedt u. K. Schrader, B. 70, 849 [1937].

stanzen beim Erhitzen verkohlen. Daher wurde das Oxydationsprodukt durch Phosphoroxychlorid in das entspr. 9-Chlor-acridin $C_{13}H_7O_2N_2Cl$ übergeführt, das sich als 1-Nitro-9-chlor-acridin (III) vom Schmp. 140—141° erwies⁸⁾.



Die Reindarstellung des 1-Nitro-acridins machte außerordentliche Schwierigkeiten, da es mit dem in 4 substituierten Isomeren Mischkrystalle bildet. Später wurde seine Herstellung durch die Beobachtung erleichtert, daß die Reaktionsgeschwindigkeiten bei der Oxydation der isomeren Nitro-acridine mittels Chromsäure sehr verschieden sind. Die in 2- und die in 4-Stelle substituierten Basen werden nämlich in wenigen Minuten zu den entspr. Nitro-acridonen oxydiert⁹⁾, während das 1- und das 3-Nitro-acridin in derselben Zeit praktisch unverändert bleiben. Auf diese Weise können die leichtlöslichen Fraktionen, welche das 1- neben etwas 3-Nitro-acridin enthalten, von den Isomeren befreit werden.

Die Mononitrierung des Acridins mit Salpetersäure verläuft wenig glatt, da sich neben einfach nitrierter Base stets eine größere Menge verschiedener Dinitro-acridine bildet. Es ist zweckmäßiger, in konz. Schwefelsäure mit etwas mehr als der berechneten Menge Mischsäure zu arbeiten. Dann entstehen nur wenig Dinitro-Derivate, und es bleibt nur wenig Acridin unangegriffen, das sonst beim Umkrystallisieren stört. Neben der Nitrierung verlaufen stets Oxydationsvorgänge, die zur Bildung von Nitro-acridonen, insbesondere 4-Nitro-acridon, führen. — Nach dem Dtsch. Reichs-Pat. 545265 soll man ein einheitliches Nitro-acridin — die in 2 substituierte Verbindung — in einer Ausbeute von 75% d. Th. erhalten, wenn man beim Nitrieren mit Mischsäure unterhalb 25° bleibt. Ich fand aber, daß das Ergebnis der Nitrierung durch die dabei eingehaltene Temperatur nicht wesentlich beeinflußt wird¹⁰⁾. Weder die Zweifachnitrierung noch die Oxydationsvorgänge lassen sich durch niedrige Versuchstemperatur unterdrücken.

Wie zu erwarten ist, tritt keine Nitrierung im Pyridinring des Acridins ein. In der Hauptsache entsteht das 2-Nitro-acridin, daneben die in 4-Stelle nitrierte Base und in kleinerer Menge die 1-Nitro-Verbindung; ganz untergeordnet ist die Bildung des 3-Nitro-acridins. Das Mengenverhältnis der genannten Isomeren ist ungefähr: 130:25:5:1, wenn man die β -Nitro-Verbindung entsprechend ihrer Zusammensetzung in die Rechnung einbezieht¹¹⁾. Der Verlauf der Nitrierung ist also ein völlig anderer als beim Chinolin, wo die Einwirkung von Mischsäure zur Bildung etwa gleicher Mengen 5- und 8-Nitro-chinolin führt. — Die relative Höhe der Schmelzpunkte der vier

⁸⁾ s. 7), S. 848.

⁹⁾ K. Lehmstedt, B. 60, 1370 [1927].

¹⁰⁾ Dasselbe wurde festgestellt durch K. Schrader, Dissertat. Braunschweig 1937.

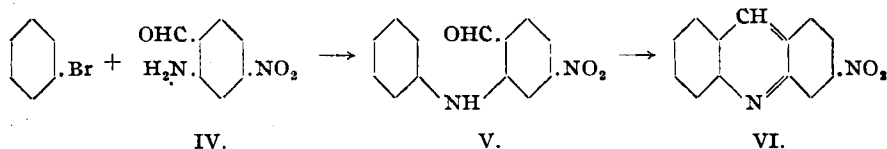
¹¹⁾ Die 3-Nitro-Verbindung wurde nicht als solche isoliert; s. Versuchsteil.

Nitro-acridine wird offenbar durch die Stellung der Nitrogruppe zum Ringstickstoff bestimmt. Es zeigt sich hierin eine Analogie zu den Nitro-chinolin¹²⁾: Am höchsten schmilzt die 2(6)-Verbindung, dann folgt die 3(7)-substituierte Base, dann das 4(8)- und schließlich das in 1(5)-substituierte Produkt.

Das 1-Amino-acridin ließ sich in üblicher Weise durch Reduktion der Nitroverbindung I darstellen. Im Gegensatz zum 4-Amin ist es gegen Luftsauerstoff durchaus beständig.

Schon früher wurde versucht¹³⁾, auf folgendem Wege zum 1-Nitro-acridin zu gelangen: Durch Nitrierung des 2-Acetamino-acridins sollte eine Nitrogruppe in 1-Stelle eingeführt und dann die Acetaminogruppe in üblicher Weise entfernt werden. Es zeigte sich aber, daß Salpetersäure unter den verschiedensten Versuchsbedingungen mit 2-Acetamino-acridin rote Einwirkungsprodukte gibt, deren Verhalten und Analyse auf eine uneinheitliche Zusammensetzung schließen lassen.

Das 3-Nitro-acridin konnte auf folgende Weise aufgebaut werden:



Die Herstellung des 2-Amino-4-nitro-benzaldehyds IV durch teilweise Reduktion des 2,4-Dinitro-benzaldehyds mittels TitanIII-chlorids¹⁴⁾ wurde zweckentsprechend abgeändert, so daß die Ausbeuten an reinem Aldehyd verdoppelt werden konnten. Der Diphenylamin-aldehyd V wurde nicht als solcher isoliert, sondern gleich roh mit Hilfe von Schwefelsäure zum 3-Nitro-acridin VI kondensiert.

Beschreibung der Versuche.

Nitrierung des Acridins: In 240 ccm konz. Schwefelsäure wurden 238 g Acridinsulfat (1 Mol Acridin entspr.) eingerührt. Dann ließ man innerhalb von 3 Stdn. unter kräftigem Rühren ein Gemisch von 48 ccm nitrosefreier Salpetersäure (98%, 1.1 Mol) mit 75 ccm konz. Schwefelsäure bei 50—55° eintropfen. Darauf wurde langsam auf 90—95° erwärmt und $\frac{1}{4}$ Stde. auf dieser Temperatur gehalten. Die erkaltete Masse wurde dann in etwa 10 l Wasser gegossen und am folgenden Tage warm filtriert; erhalten etwa 10 g orangefelbes Dinitro-acridin. Durch Fällen des Filtrates mit Lauge bei 70° wurden 200 g hellgelbes Nitro-acridin gewonnen, das aber noch durch eine nichtbasische Substanz verunreinigt war. Deshalb löste man es in warmer 5-proz. Schwefelsäure wieder auf und filtrierte von der ungelösten

¹²⁾ Die in Klammern angegebenen Ziffern' geben die Stellung der Nitrogruppen in den Nitro-chinolinen an.

¹³⁾ K. Schrader, Dissertat. Braunschweig 1937.

¹⁴⁾ Fr. Sachs u. E. Sichel, B. 37, 1862 [1904].

Substanz A (etwa 10 g) ab. Aus dem Filtrat gewann man nun das Nitro-acridin durch Fällen mit Natronlauge. Ausb. 190 g (85% d. Th.).

Die Substanz A war ein Gemisch von Nitro-acridonen. Durch Auskochen mit Eisessig gelang es, das 4-Nitro-acridon herauszulösen. Schmp. 257° (Mischprobe).

0.1513 g Sbst.: 0.3594 g CO₂, 0.0496 g H₂O.

C₁₃H₈O₂N₂ (240.1). Ber. C 64.97, H 3.65. Gef. C 64.79, H 3.67.

Das in Eisessig Ungelöste zeigte das Verhalten des 2-Nitro-acridons¹⁵⁾: Verkohlen beim Erhitzen, leicht löslich in alkoholischer Lauge mit tieferer Farbe.

Das rohe Nitro-acridin wurde aus Chlor-benzol umgelöst. So wurden 134 g 2-Nitro-acridin, d. s. 60% d. Th. erhalten. Gelbe Blättchen vom Schmp. 215.5°. Die Chlorbenzol-Filtrate wurden zur Hälfte eingengt und mit Kohle behandelt: B = 24 g Nitro-acridin vom Schmp. 144—150°. Durch Umlösen dieser Fraktion aus Benzol wurden 6.3 g reines 4-Nitro-acridin vom Schmp. 167° und 9 g der Graebeschen β-Verbindung vom Schmp. 150° neben Mischprodukten erhalten. Die Chlorbenzol-Mutterlauge von B wurden nach Zugabe von Salzsäure mit Wasserdampf abgeblasen und von einem braunen Rückstand (4.5 g) abfiltriert. Dieser hatte die Eigenschaften von Nitro-acridonen (s. o.). Durch Umlösen aus Eisessig ließ sich daraus 4-Nitro-acridon vom Schmp. 257° (Mischprobe) gewinnen. Das salzsaure Filtrat gab nach dem Behandeln mit Kohle beim Fällen mit Ammoniak 21 g braunes Nitro-acridin C. Dessen Umkrystallisation — zunächst aus 200 ccm Alkohol — war äußerst mühevoll und kann hier nicht näher beschrieben werden. Viele Fraktionen enthielten 4-Nitro-acridon, das offenbar aus dem vorhandenen 4-Nitro-acridin immer wieder gebildet wird; es kann aber leicht auf Grund seiner Unlöslichkeit in verd. Säuren abgetrennt werden. Schließlich konnten 1.8 g 1-Nitro-acridin in flachen gelben Nadeln vom Schmp. 154° gewonnen werden. Es ist in organischen Lösungsmitteln etwas leichter löslich als sein in 4-Stelle substituiertes Isomeres. Seine Lösungen, auch die in Mineralsäuren, fluorescieren nicht.

23.45 mg Sbst.: 59.84 mg CO₂, 7.20 mg H₂O. — 2.836 mg Sbst.: 0.315 ccm N (22°, 759 mm).

C₁₃H₈O₂N₂ (224.1). Ber. C 69.61, H 3.60, N 12.50. Gef. C 69.60, H 3.44, N 12.58.

Wie weiter unten gezeigt wird, ist die 1-Nitro-Verbindung im Gegensatz zu ihrem 2- und 4-Isomeren durch Chromsäure nur langsam zu oxydieren. Hiervon wurde Gebrauch gemacht, um einige Fraktionen, welche zwischen 138° und 148° schmolzen, vom 4-Nitro-acridin zu befreien. Die Base (2.16 g) wurde in 15 ccm Eisessig gelöst, mit einer Lösung von 0.6 g Natriumbichromat in 5 ccm Eisessig vermischt und 5 Min. unter Rückfluß gekocht. Dann wurde mit 115 ccm Wasser gefällt und filtriert. Der Rückstand hinterließ beim Ausziehen mit *n*-Salzsäure 0.52 g 4-Nitro-acridon. Aus dem Filtrat wurden mit Ammoniak 1.59 g 1-Nitro-acridin vom Schmp. 151—152° abgetrennt.

Als eine noch leichter lösliche Fraktion (1.8 g vom Schmp. 107—112°) in entspr. Weise oxydiert worden war, wurden neben 0.77 g 4-Nitro-acridon

¹⁵⁾ Das 3-Nitro-acridon verhält sich ebenso, dürfte aber hier nicht vorliegen.

0.98 g einer hellgelben Base erhalten, die bei 119—121° schmolz. Durch vielfaches Umlösen aus Alkohol wurden 0.3 g gelbe Nadeln vom Schmp. 139—141° gewonnen, deren Mischprobe mit 1-Nitro-acridin bei 147—149° schmolz. Es findet also beim Umkrystallisieren eine Anreicherung der in 1 nitrierten Substanz statt. Die Analyse eines aus den Mutterlaugen erhaltenen Krystallisats vom Schmp. 125—127° stimmte genau auf die Formel des Nitro-acridins $C_{13}H_8O_2N_2$. Da das 4-Isomere durch die Oxydation entfernt worden war, mußte hierin das vierte Nitro-acridin, die in 3-Stelle substituierte Verbindung, enthalten sein.

Bei einer Wiederholung dieser Versuche dürfte es sich empfehlen, die Fraktion C gleich durch Oxydation von den isomeren Nitrobasen zu befreien, um dann bequemer auf die Isolierung des in 1 bzw. in 3 nitrierten Acridins hinarbeiten zu können.

β -Nitro-acridin vom Schmp. 150°: Da Graebe und Caro für diese Substanz einen um 4° höheren Schmp. angegeben haben²⁾, wurde sie analysiert:

4.689 mg Sbst.: 11.950 mg CO₂, 1.58 mg H₂O. — 2.881 mg Sbst.: 0.325 ccm N (22°, 748 mm).

$C_{13}H_8O_2N_2$ (224.1). Ber. C 69.61, H 3.60, N 12.50. Gef. C 69.53, H 3.77, N 12.59.

Oxydation: 2.24 g β -Nitro-acridin wurden in 30 ccm Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 0.8 g Chromsäure in 20 ccm Eisessig vermischt. Beim Erhitzen schieden sich bald gelbe Krystalle ab, und die Flüssigkeit wurde grün. Nach 5 Min. langem Kochen wurde heiß filtriert. Der Rückstand A wog 0.46 g; aus dem Filtrat kamen orange Krystalle heraus, deren Abscheidung noch durch Zusatz von Wasser vervollständigt wurde. B = 1.7 g.

A verkohlte beim Erhitzen und löste sich in alkoholischer Lauge mit roter Farbe. Danach konnte das 2-¹⁶⁾ oder das 3-Nitro-acridon¹⁷⁾ vorliegen. Um das zu entscheiden, wurde die Verbindung nach dem Umlösen aus Nitrobenzol mit Hilfe von Phosphoroxychlorid mit *N*-Dimethyl-anilin zum Nitro-9-[*p*-dimethylamino-phenyl]-acridin¹⁸⁾ kondensiert. Die erhaltene Base erwies sich als identisch mit der in 2-Stelle nitrierten Verbindung vom Schmp. 225°¹⁸⁾. — B wurde mit 35 ccm Eisessig gekocht und von etwas ungelöstem A heiß abfiltriert: Orange Nadeln vom Schmp. 258°, also lag 4-Nitro-acridon vor (Mischprobe).

Aus dem β -Nitro-acridin sind also bei der Oxydation etwa 3 Tle. 4-Nitro-acridon neben 1 Tl. 2-Nitro-acridon gebildet worden. Demnach liegt in der β -Verbindung Graebes ein Gemisch von 4- mit 2-Nitro-acridin im Verhältnis 3:1 vor. Aus der alkoholischen Lösung der entspr. genau abgewogenen Mengen der beiden Nitrobasen schieden sich dann auch die rechteckigen Krystalle des β -Nitro-acridins vom Schmp. 150° ab. — Um zu sehen, ob hier eine Molekülverbindung vorlag, wurde die Schmelzpunktkurve der Gemische des 2- und 4-Nitro-acridins ermittelt. Es zeigte sich, daß die β -Verbindung das eutektische Gemisch darstellt. Da nur das eine Eutektikum vorhanden ist, kann das β -Nitro-acridin trotz seiner Beständigkeit beim Umkrystallisieren keine Molekülverbindung sein.

¹⁶⁾ Fr. Ullmann, W. Bader u. H. Labhardt, B. **40**, 4797 [1907].

¹⁷⁾ Fr. Ullmann u. C. Wagner, A. **355**, 364 [1907].

¹⁸⁾ K. Lehmstedt, B. **60**, 1371 [1927].

1-Nitro-acridon: 2.24 g 1-Nitro-acridin wurden in 15 ccm Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 1.1 g Natriumbichromat in 15 ccm Eisessig vermischt. Nach 8-stdg. Kochen wurde das Gemisch mit Wasser bis zur Beendigung der Fällung verdünnt. Der Niederschlag wurde dann mit heißer $n/2$ -Salzsäure ausgekocht. Der Rückstand (1.1 g), gelbe Prismen von den Eigenschaften des 1-Nitro-acridons⁷⁾, wurde zur Analyse aus Nitrobenzol umgelöst.

29.76 mg Sbst.: 70.99 mg CO₂, 8.38 mg H₂O. — 3.198 mg Sbst.: 0.323 ccm N (22°, 773 mm).

C₁₃H₈O₃N₂ (240.1). Ber. C 64.97, H 3.36, N 11.67. Gef. C 65.05, H 3.15, N 11.66.

Das salzsaure Filtrat wurde in der Hitze mit Ammoniak gefällt und 0.87 g 1-Nitro-acridin vom Schmp. 150° zurückgewonnen.

1-Nitro-9-chlor-acridin: 1.2 g 1-Nitro-acridon wurden in 2 ccm Phosphoroxychlorid im Metallbade auf 100° erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde noch 5 Min. bei 120° nacherwärmt, so daß ein großer Teil des Phosphoroxychlorids abdestillierte. Der Rückstand wurde in 15 ccm Chloroform aufgenommen und unter Rühren und Kühlen in 50 ccm 5-proz. Ammoniak-Lösung eingetragen. Nachdem das Chloroform gelbe Farbe angenommen hatte, wurde es mit Natriumsulfat getrocknet und im Vak. eingedunstet. Der aus Essigester umgelöste Rückstand zeigte das Verhalten des 1-Nitro-9-chlor-acridins¹⁹⁾. Misch-Schmp. 140—141°.

1-Amino-acridin: 1 g 1-Nitro-acridin wurde mit einer Lösung von 5 g ZinnII-chlorid in 8 ccm konz. Salzsäure unter öfterem Umrühren 2 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Das braune Zinndoppelsalz zerlegte man durch 30 Min. langes Erwärmen mit 20 ccm 2-n. Natronlauge auf dem Wasserbade und krystallisierte das gelbe Rohprodukt aus Ligroin um. 0.7 g orangebraune prismatische Nadeln vom Schmp. 165—170° (unter Dunkelung).

29.42 mg Sbst.: 86.50 mg CO₂, 13.91 mg H₂O. — 2.825 mg Sbst.: 0.360 ccm N (22°, 773 mm).

C₁₃H₁₀N₂ (194.1). Ber. C 80.37, H 5.19, N 14.44. Gef. C 80.19, H 5.29, N 14.70.

Die Verbindung löst sich in organischen Flüssigkeiten leicht mit gelber Farbe. In Chloroform fluoresciert sie orange, in Benzin grün. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grünlichgelb mit grüner Fluorescenz. — Das salzsaure Salz bildet blauschwarze Prismen vom Zers.-Pkt. 286° (bei 240° eingetaucht), die sich in Wasser mit violetter Farbe und schwacher blauvioletter Fluorescenz lösen. Pikrat: Unlösliche grünschwarze Prismen.

1-Acetamino-acridin: 1 g 1-Amino-acridin wurde mit 2 ccm Essigsäure-anhydrid unter Rückfluß gekocht, bis die anfangs violette Lösung gelb geworden war. Dann wurde in Wasser gegossen und mit Ammoniak gefällt. Nach dem Umkrystallisieren aus 25-proz. Alkohol schmilzt die Verbindung bei 225—226°. Graugelbe Nadelchen.

3.109 mg Sbst.: 0.325 ccm N (22°, 768 mm).

C₁₅H₁₂ON₂ (236.1). Ber. N 11.87. Gef. N 11.98.

Durch kurzes Erhitzen in Salpetersäure (d 1.4) bis zum Sieden und Verdünnen mit Wasser entsteht eine Nitroverbindung: Orange flache Prismen.

¹⁹⁾ K. Lehmstedt u. K. Schrader, B. 70, 848 [1937].

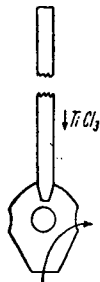
2-Acetamino-acridin¹⁹⁾: 9.7 g 2-Amino-acridin²⁰⁾ wurden mit 15 g Essigsäure-anhydrid $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade erwärmt, dann in Wasser gegossen und mit Ammoniak gefällt. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle erhielt man 10.5 g gelbe Krystalle vom Schmp. 230°.

3.598 mg Sbst.: 0.373 ccm N (22.5°, 759 mm).

$C_{16}H_{12}ON_2$ (236.1). Ber. N 11.87. Gef. N 11.96.

Die bei zahlreichen Nitrierungsversuchen gewonnenen roten Substanzen¹⁹⁾ konnten nicht rein und einheitlich erhalten werden. Sie entstehen auch bei der unmittelbaren Nitrierung des 2-Amino-acridins. Die Verseifung der Acetylverbindung scheint ihrer Nitrierung demnach vorauszugehen.

4-Nitro-2-amino-benzaldehyd (mit Hans Klee): In einem Rundkolben wurden 5.9 g 2.4-Dinitro-benzaldehyd in 230 ccm Alkohol und 15 ccm konz. Salzsäure gelöst. Nach dem Verdrängen der Luft durch Kohlensäure ließ man dann 190 g einer 15-proz. TitanIII-chlorid-Lösung durch die hohle Achse eines Wittschen Rührers (s. Abbild.) eintropfen. Der Rührer bewirkt, daß die reduzierende Lösung sofort einen Überschuß der Nitroverbindung vorfindet. Nach Zugabe überschüssigen Natriumacetats wurde filtriert und der Alkohol abgedampft. Der hinterbleibenden Flüssigkeit entzog man den Nitro-amino-benzaldehyd durch Ausschütteln mit Benzol. Der nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels erhaltene Rohaldehyd wurde aus Benzin umgelöst. Schmp. 124°. Ausb. 60% d. Th.



3-Nitro-acridin: 5.5 g 4-Nitro-2-amino-benzaldehyd, 4 ccm Brombenzol²¹⁾ und 4.6 g trockne Soda wurden mit etwas Naturkupfer C in 30 ccm frisch destilliertem Nitrobenzol im Metallbade in gelindem Sieden erhalten. Nach $3\frac{1}{2}$ Stdn. wurde das Nitrobenzol mit Wasserdampf abgeblasen. Nach dem Erkalten filtrierte man den schwarzen krystallinen Nitro-diphenylamin-aldehyd (V) ab (4 g). Er wurde gepulvert und in 30 ccm konz. Schwefelsäure 40 Min. auf dem Wasserbade erhitzt. Die erkaltete Reaktionsmasse goß man dann in 150 ccm Wasser und filtrierte. Aus der mit Kohle behandelten Lösung wurde das 3-Nitro-acridin durch Ammoniak abgeschieden: braune Flocken; Ausbeute mäßig. Die aus Alkohol umgelöste Substanz krystallisiert in gelben, rechteckigen, flachen Nadeln vom Schmp. 183°. Ihre Lösungen, auch in Mineralsäuren, fluorescieren nicht. Ihr Verhalten gegen Lösungsmittel ist dem des 1-Nitro-acridins sehr ähnlich.

17.40 mg Sbst.: 44.43 mg CO_2 , 5.85 mg H_2O . — 1.932 mg Sbst.: 0.216 ccm N (21°, 759 mm).

$C_{13}H_8O_2N_2$ (224.1). Ber. C 69.61, H 3.60, N 12.50. Gef. C 69.65, H 3.76, N 12.71.

²⁰⁾ R. Anschütz, B. 17, 437 [1884], dort als α -Amino-acridin bezeichnet.

²¹⁾ Durch Anwendung von Jodbenzol wurden die Ausbeuten nicht besser.