

Ausführung der Reaktion.

In einem kleinen Reagensglas wurden 0.6 mg Sbst. in 0.2 ccm Eisessig gelöst. Falls die Substanz nicht völlig löslich war, wurde sehr wenig Chloroform zugesetzt. Dann wurde die Eisessiglösung vorsichtig mit 0.1 ccm einer 2-proz. Bromlösung in Chloroform unterschichtet. Die Färbung wurde mit einer entsprechenden Blindprobe verglichen.

Hrn. Prof. Windaus bin ich für die Überlassung derjenigen Substanzen dankbar, die nicht im Arbeitskreis des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Biochemie dargestellt wurden.

211. Karl Gleu und Richard Schaarschmidt*): *N*-substituierte Thio- und Seleno-acridone.

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

(Eingegangen am 23. Mai 1939.)

Thioacridone.

I) Das unsubstituierte Thioacridon.

Das seit langem bekannte unsubstituierte Thioacridon kann durch Zusammenschmelzen von Acridin und Schwefel leicht erhalten werden¹⁾. Weiter entsteht Thioacridon bei der Umsetzung von 9-Chlor-acridin mit alkoholischem Alkalisulfid²⁾. Das intensiv bräunlich rote Thioacridon löst sich in Alkalien mit gelber Farbe. Bei der Alkylierung bzw. Acylierung in alkalischer Lösung entstehen ausschließlich die *S*-Derivate, die gelb sind wie die Alkalisalze des Thioacridons.

Das Acridon verhält sich demgegenüber insofern abweichend, als die Alkylierung der Acridon-Alkalisalze am *N*-Atom erfolgt³⁾. Die isomeren *O*-Alkyläther des Acridons sind zugänglich durch Einwirkung von Alkoholat auf 9-Chlor-acridin⁴⁾. Eine Acylierung des Acridons ist bisher weder am *O*- noch am *N*-Atom gelungen⁵⁾.

II) Darstellung der *N*-substituierten Thioacridone.

Zur Darstellung *N*-alkylierter oder arylierter Acridone sind verschiedene Methoden vorhanden, die jedoch im allgemeinen versagen, wenn es sich darum handelt, die entsprechenden substituierten Thioacridone darzustellen. So erklärt es sich, daß schon der einfachste Körper dieser Art, das *N*-Methylthioacridon, bisher unbekannt ist.

Um zum *N*-Methyl-thioacridon zu gelangen, scheint der Versuch nahelegend, den leicht zugänglichen Thioacridon-*S*-methyläther in das isomere *N*-Methylderivat umzulagern. Im Falle des Acridon-*O*-methyläthers erfolgt die Umlagerung in *N*-Methyl-acridon schon durch einfaches Erhitzen auf 200°⁶⁾. Entsprechende Versuche am *S*-methylierten Thioacridon haben im Gegensatz hierzu zu keinem positiven Ergebnis geführt.

*) D. 27.

1) A. Edinger u. W. Arnold, Journ. prakt. Chem. [2] **64**, 196 [1901].

2) A. Edinger u. I. C. Ritsema, Journ. prakt. Chem. [2] **68**, 74 [1903].

3) C. Graebe u. K. Lagodzinski, A. **276**, 46 [1893].

4) K. Lehmkstedt, B. **68**, 1463 [1935].

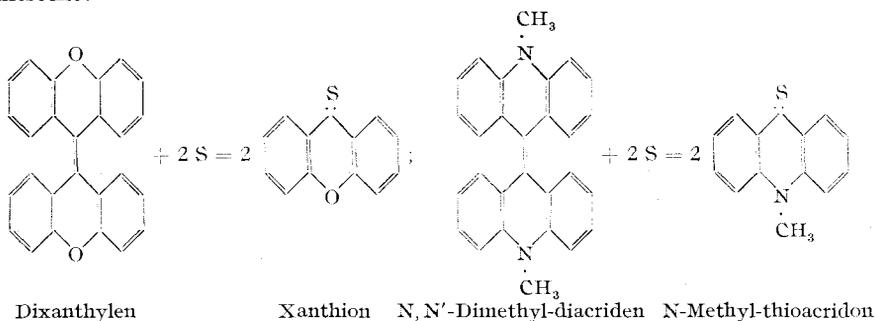
5) C. Graebe u. K. Lagodzinski, A. **276**, 46 [1893].

6) K. Lehmkstedt, B. **68**, 1464 [1935].

Von den *N*-substituierten Thioacridonen ist bisher nur das *N*-Phenylthioacridon beschrieben worden, das nach Schönberg⁷⁾ durch langes Kochen von *N*-Phenyl-acridon mit Phosphorpentasulfid in Benzol-Lösung entsteht. Auf die naheliegende Frage, wie sich das besonders leicht zugängliche *N*-Methyl-acridon unter diesen Bedingungen verhält, wird in der Schönberg'schen Arbeit nicht Bezug genommen. Nach unseren Versuchen verläuft die Umsetzung von *N*-Methyl- und auch von *N*-Äthyl-acridon mit Phosphorpentasulfid in Benzol nicht annähernd so glatt, so daß dieser Methode zur Darstellung *N*-substituierter Thioacridone keine allgemeine Bedeutung zukommt.

1) Diacridene und Schwefel.

Als erfolgreich hat sich dagegen die Übertragung eines Verfahrens erwiesen, das im Prinzip ebenfalls von A. Schönberg⁸⁾ stammt und auf der Addition von Schwefel an Äthylenkörper beruht. Unter Aufnahme von zwei Atomen Schwefel erfolgt eine Sprengung der C:C-Doppelbindung, und es bilden sich zwei Moleküle des Thioketons. So hat Schönberg gezeigt, daß Dixanthylen durch Erhitzen mit elementarem Schwefel in Xanthion übergeht. Entsprechend haben wir feststellen können, daß aus *N,N'*-Dimethyldiacriden und Schwefel beim Zusammenschmelzen *N*-Methyl-thioacridon entsteht:



Wegen der größeren Beständigkeit des *N*-Methyl-thioacridons im Vergleich zum Xanthion erfolgt die Addition von Schwefel an Dimethyldiacriden sogar besonders leicht und glatt.

Diese quantitative Bildung von Thioacridonen aus Diacridenen ist insofern bemerkenswert, als die Reaktion von Äthylenkörpern mit Schwefel nur in seltenen Fällen zu faßbaren Mengen an Thioketonen führt. Bisher ist der Übergang von Dixanthylen in Xanthion überhaupt das einzige Beispiel dieser Art⁹⁾, und Schönberg gibt zahlreiche aromatische Äthylenderivate an, bei denen die Thioketondarstellung vergeblich versucht wurde¹⁰⁾.

Im Falle der *N*-substituierten Diacridene ist es so gut wie sicher, daß die Thioacridonbildung nicht auf das Dimethyldiacriden beschränkt ist. Sehr wahrscheinlich wird sich dieses Verfahren auf sämtliche Diacridene erweitern lassen. Wir haben von einer Verfolgung dieses Weges Abstand genommen,

⁷⁾ A. Schönberg, O. Schütz u. S. Nickel, B. **61**, 1383 [1928].

⁸⁾ B. **58**, 1793 [1925].

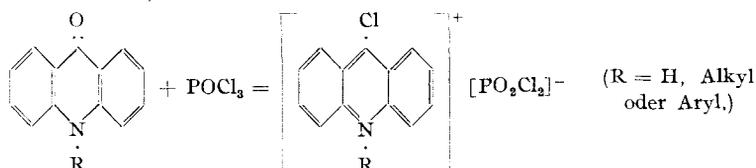
⁹⁾ A. Schönberg, O. Schütz u. S. Nickel, B. **61**, 1376 [1928].

¹⁰⁾ A. Schönberg: Thioketone, Thioacetale und Äthylensulfide, Sammlung chemischer u. chemisch-technischer Vorträge, Neue Folge, Heft **19**, S. 29. [1933].

da wir eine in der praktischen Durchführung noch einfachere Reaktion zur Darstellung von *N*-substituierten Thioacridonen aufgefunden haben, die jetzt genauer beschrieben werden soll.

2) Phosphoroxychlorid-Acridone und Sulfid.

Acridone gehen durch Erwärmen mit Phosphoroxychlorid über in Acridon-Phosphoroxychlorid-Verbindungen, die als 9-Chlor-acridinium-dichlorphosphate aufzufassen sind¹¹⁾:

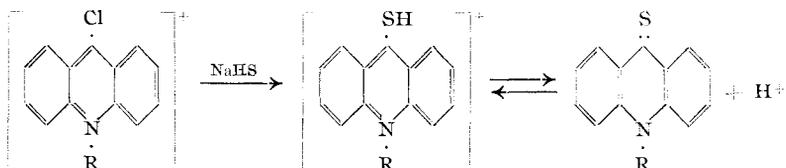


In diesen „Phosphoroxychlorid-Acridonen“ — besonders im Falle der quartären Salze — zeigt das 9-Chlor-Atom eine große Beweglichkeit und Reaktionsfähigkeit, die sich zur Darstellung von Thioacridonen ausnutzen läßt.

Thioacridone entstehen in quantitativer Ausbeute, wenn man die Acridon-Phosphoroxychlorid-Verbindungen in alkoholischer Lösung mit Alkalihydrosulfid umsetzt. Dabei fallen die Thioacridone als rote, in Alkohol schwer lösliche Niederschläge aus, die im allgemeinen durch einmaliges Umkrystallisieren in reinem Zustand zu erhalten sind.

Bei den am Stickstoff nicht substituierten Phosphoroxychlorid-Acridonen ist dieses Verfahren im Grunde identisch mit der schon von Edinger eingeführten Reaktion zwischen 9-Chlor-acridin und Sulfid. Die Phosphoroxychlorid-Verbindungen der nicht-*N*-substituierten Acridone stellen nichts anderes dar als Salze des 9-Chlor-acridins mit der in freiem Zustande unbekanntem Dichlorphosphorsäure $\text{H}[\text{PO}_2\text{Cl}_2]$. Beim Zusammentreffen mit dem alkalisch reagierenden Alkalihydrosulfid bildet sich aus dem Acridiniumsalz zunächst die freie Base, das 9-Chlor-acridin, das dann in normaler Weise durch das im Überschuß vorliegende Alkalihydrosulfid in Thioacridon umgewandelt wird.

Im Falle der *N*-substituierten Acridon-Phosphoroxychlorid-Verbindungen handelt es sich um quartäre 9-Chlor-acridiniumsalze, die nicht in 9-Chlor-acridin übergehen können, sondern mit Alkalihydrosulfid das bewegliche 9-Chlor-Atom gegen die SH-Gruppe austauschen. Das H-Atom der Mercapto-Gruppe wird anschließend mit der positiven Ladung des Acridinium-Ions als Wasserstoff-Ion abgespalten unter Zurücklassung von *N*-substituiertem Thioacridon:



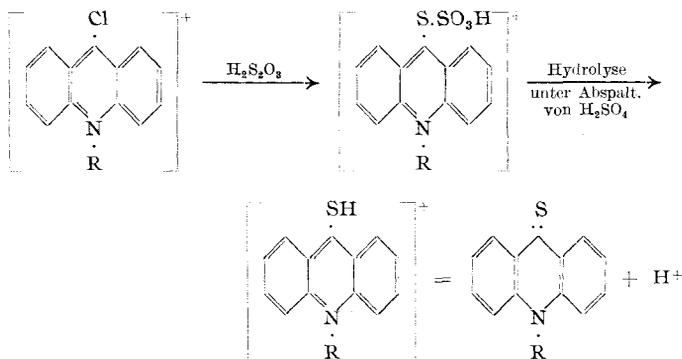
Dieses Verfahren zur Darstellung *N*-substituierter Thioacridone ist danach als sinngemäße Verallgemeinerung der lange bekannten Umsetzung von 9-Chlor-acridin mit Sulfid zu unsubstituiertem Thioacridon zu betrachten.

¹¹⁾ K. Gleu, S. Nitzsche u. A. Schubert, B. 72, 1093 [1939].

3) Phosphoroxychlorid-Acridone und Thiosulfat.

Die Darstellung von *N*-substituierten Thioacridonen mit Hilfe der Acridon-Phosphoroxychlorid-Verbindungen läßt sich noch bequemer und vor allem angenehmer gestalten, wenn man Natriumthiosulfat an Stelle der Salze des Schwefelwasserstoffs verwendet. Man vermeidet so die Bildung giftiger und übelriechender mercaptan-ähnlicher Nebenprodukte. Zur Durchführung dieses Verfahrens brauchen die Acridon-Phosphoroxychlorid-Verbindungen nicht isoliert zu werden, sondern man versetzt die erhitzte Lösung von *N*-substituiertem Acridon in Phosphoroxychlorid nach dem Erkalten mit Eis und gibt zu der kalten gelben Lösung eine Lösung von Natriumthiosulfat in mäßigem Überschuß. Nach dem Zusatz des Thiosulfats scheidet sich das *N*-substituierte Thioacridon fast augenblicklich als roter Niederschlag ab, der nach einmaligem Umkrystallisieren rein erhalten wird.

Die Reaktion ist so zu deuten, daß die Thioschwefelsäure $H_2S_2O_3$ als „sulfurierter Schwefelwasserstoff“, $HS \cdot SO_3H$, primär mit den 9-Chlor-acridinium-Ionen reagiert unter Bildung von *S*-sulfurierten 9-Mercapto-acridiniumsalzen. Aus diesen nicht beständigen Zwischenverbindungen wird der Sulfonsäurerest sofort hydrolytisch als Schwefelsäure abgespalten, und es bleiben die 9-Mercapto-acridiniumsalze zurück. Der basische Charakter dieser Verbindungen ist so gering, daß sie selbst bei saurer Reaktion unbeständig sind und unter Abspaltung von Wasserstoff-Ionen in die in verdünnten Säuren unlöslichen Thioacridone übergehen:



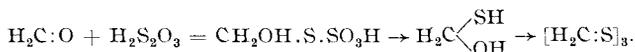
Diese Reaktion verläuft mit quantitativer Ausbeute auch bei Gegenwart eines großen Überschusses an Mineralsäure. Daraus ergibt sich, daß die Umsetzung der freien Thioschwefelsäure mit den quartären 9-Chlor-acridiniumsalzen viel schneller verläuft, als der Zerfall der Thioschwefelsäure in Schwefel und Schweflige Säure vor sich geht. Bei den gewöhnlichen (nicht quartären) Salzen des 9-Chlor-acridins ist die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Thioschwefelsäure erheblich geringer. Der Zerfall der Thioschwefelsäure und die Bildung von Thioacridon erfolgen mit etwa vergleichbarer Geschwindigkeit, so daß der Niederschlag viel Schwefel neben Thioacridon enthält. Zur Darstellung von nicht *N*-substituierten Thioacridonen ist dieses Thiosulfatverfahren demgemäß nicht zu empfehlen.

Die glatte Reaktionsweise der Thioschwefelsäure als „sulfurierter Schwefelwasserstoff“ ist dem Anorganiker im allgemeinen weniger vertraut

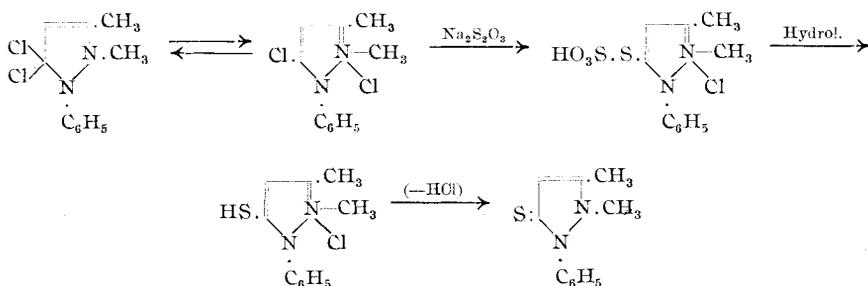
als dem Organiker. Nach Bildung und Zerfall erscheint die Thioschwefelsäure im wesentlichen als Additionsprodukt von Schwefel an Schweflige Säure und nicht als Additionsprodukt von Schwefelwasserstoff an Schwefelsäure-anhydrid. In der anorganischen Chemie gibt es kaum Reaktionen, die eindeutig die Berechtigung für die Bezeichnung „Thioschwefelsäure“ erkennen lassen. Die bekanntesten Fällungen von Schwermetallsulfiden mit Thiosulfat in saurer Lösung geben wenigstens einen Hinweis, daß die Thioschwefelsäure tatsächlich ein Derivat des Schwefelwasserstoffs ist.

Ganz anders liegen die Verhältnisse in der organischen Chemie. Die Reaktionsweise der Thioschwefelsäure als sulfurierter Schwefelwasserstoff stellt den Normalfall dar, und bei vielen Synthesen kann man Thiosulfat an Stelle von Sulfid benutzen. Es sei z. B. an das Methylenblau erinnert, dessen erste Darstellung mit Hilfe von Sulfid bald darauf durch die Einführung des Thiosulfat-Verfahrens verbessert wurde. A. Bernthsen¹²⁾ ist es gelungen, die Wirkungsweise des Thiosulfats bei der Methylenblau-Synthese aufzuklären.

Die bei Anwendung von Thiosulfat intermediär entstehenden *S*-sulfurierten Mercapto-Verbindungen entziehen sich im allgemeinen der Beobachtung, da sie einer schnellen Hydrolyse unterliegen. Der Nachweis der Existenz der Zwischenverbindungen konnte aber in einigen Fällen erbracht werden. Erwähnt sei als besonders einfaches Beispiel die Umsetzung von Formaldehyd mit Thiosulfat in salzsaurer Lösung zu Trithioformaldehyd, die nach L. Vainino¹³⁾ und O. Schmidt¹⁴⁾ über die Formaldehyd-thioschwefelsäure als Zwischenprodukt verläuft:



In engstem Zusammenhang mit unserem Verfahren zur Darstellung *N*-substituierter Thioacridone steht eine Beobachtung von A. Michaelis¹⁵⁾, wonach Antipyrin-dichlorid mit Thiosulfat in Thioantipyrin übergeht:



Das 5-Chlor-Atom in dem quartären Salz des 1-Phenyl-3-methyl-pyrazols reagiert in analoger Weise wie das 9-Chlor-Atom in den quartären Acridiniumsalzen. Diese Gegenüberstellung läßt gleichzeitig die allgemeine Bedeutung der Reaktion erkennen: Mesomere Ketone mit Phenolbetain-Charakter können über die mit den Ketodichloriden tautomeren „Chlor-Oniumsalze“ in Thioketone übergeführt werden.

¹²⁾ A. **251**, 13 [1889].

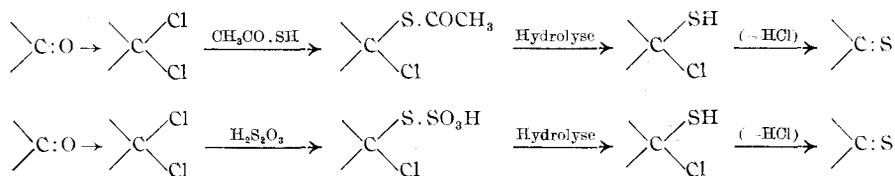
¹³⁾ B. **35**, 3251 [1902].

¹⁴⁾ B. **39**, 2413 [1906], und B. **40**, 865 [1907].

¹⁵⁾ A. **331**, 197 [1904].

Unser Verfahren zur Umwandlung von Acridonen in Thioacridone zeigt eine offensichtliche Parallele zu einer Methode von Schönberg¹⁶⁾, durch die seine „Bemühungen, eine brauchbare Synthese für das Thiobenzophenongebiet aufzufinden, ihren Abschluß gefunden haben“¹⁷⁾. Nach Schönberg erfolgt die Darstellung von aromatischen Thioketonen aus den Ketonen über die Ketodichloride, die mit Thioessigsäure umgesetzt werden.

Wenn man nun berücksichtigt, daß sich die Phosphoroxychlorid-Acridone chemisch wie Acridondichloride verhalten¹⁸⁾, so ergibt sich schematisch folgende Gegenüberstellung:



Man erkennt: Bei dem Schönbergschen Verfahren dient der „acetylierte Schwefelwasserstoff“ (d. h. die Thioessigsäure) zur Einführung des Schwefels, während unsere Methode den „sulfurierten Schwefelwasserstoff“ (die Thio-schwefelsäure) benutzt.

II) Eigenschaften der Thioacridone.

In der tiefroten Farbe zeigen die *N*-substituierten Thioacridone keinen wesentlichen Unterschied gegenüber dem nicht-substituierten Grundkörper. Daraus ist zu schließen, daß das freie Thioacridon strukturell so gut wie ausschließlich in derselben Form vorliegt wie die *N*-substituierten Derivate, d. h. als Thioketon. Die gelben Alkalisalze des Thioacridons, die dieselbe Farbe besitzen wie die gelben Thioacridon-*S*-Äther, dürften sich dagegen im wesentlichen von der tautomeren Thiophenolform ableiten. Die Übertragung dieser Auffassung auf das Acridon und seine Alkalisalze muß fraglich erscheinen, denn der Unterschied im Alkylierungsergebnis der Alkalisalze von Acridon gegenüber Thioacridon ist bei analoger Konstitution schwer verständlich.

Die *N*-substituierten Thioacridone sind strukturell vergleichbar mit dem Xanthion, das sie hinsichtlich der Beständigkeit wesentlich übertreffen. Dieser Unterschied kommt auch in der Farbe zum Ausdruck, denn es hat sich allgemein gezeigt, daß die Beständigkeit von monomeren Thioketonen mit abnehmender Farbtiefe wächst. Demgemäß ist das Xanthion erheblich dunkler als die fast rein roten Thioacridone.

Durch eine intensive Farbreaktion gelingt es leicht, die *N*-substituierten Thioacridone von dem nicht substituierten Grundkörper zu unterscheiden. Die Lösung der *N*-substituierten Verbindungen in Eisessig nimmt beim Kochen mit einer Spur Kupferpulver eine tief violettrote, permanganatähnliche Färbung an, die auch nach längerem Kochen bestehen bleibt. Das

¹⁶⁾ A. Schönberg, O. Schütz u. S. Nickel, B. **61**, 1375 [1928].

¹⁷⁾ A. Schönberg, O. Schütz u. S. Nickel, B. **61**, 1376 [1928].

¹⁸⁾ K. Gleu, S. Nitzschke u. A. Schubert, B. **72**, 1098 [1939].

nicht substituierte Thioacridon liefert unter diesen Bedingungen zwischen- durch ebenfalls eine rotviolette Lösung. Nach kurzem Kochen tritt aber völlige Entfärbung der Lösung ein unter Abscheidung eines dunkelbraunen mißfarbigen Niederschlags.

Diese noch ungeklärte Farbreaktion wird nur durch metallisches Kupfer verursacht, dagegen, soweit bisher eine Prüfung erfolgt ist, nicht durch Kupferverbindungen. KupferII-Salze bewirken keine auffallende Veränderung, und KupferI-Salze spalten schnell den Schwefel aus den Thioacridonen ab. Die vom schwarzen Cu_2S abfiltrierte Lösung ist farblos und zeigt die charakteristische violettblaue Fluoreszenz der Acridone. Die Thioacridone selbst fluorescieren in Lösung nicht. Diese Tatsache ist sehr auffallend, da die analogen Strukturformeln von Acridonen und Thioacridonen diesen Unterschied nicht erwarten lassen.

Eine bemerkenswerte Abweichung besteht im Verhalten der Acridone und Thioacridone gegenüber Reduktionsmitteln. *N*-substituierte Acridone liefern bei der Reduktion mit Zink in saurer Lösung Diacridyliumsalze oder Diacridene. Unter denselben Bedingungen entstehen aus *N*-substituierten Thioacridonen die bisher unbekanntenen Dihydro-diacridene. Über diese Verbindungen wird in einem anderen Zusammenhange später ausführlich berichtet werden.

Seleno-acridone.

I) Das unsubstituierte Seleno-acridon.

Im Gegensatz zu der leicht erfolgenden Reaktion von Acridin mit Schwefel unter Bildung von Thioacridon findet eine Addition von Selen an Acridin zu Seleno-acridon nicht statt²⁾. Das Seleno-Acridon¹⁹⁾ entsteht bei der Umsetzung von 9-Chlor-acridin mit Natriumselenid in Analogie zu dem zweiten, vorher erwähnten Verfahren zur Darstellung von Thioacridon. Der Übergang von Acridon über Thioacridon zum Seleno-acridon drückt sich äußerlich durch eine erhebliche Farbvertiefung aus. Gegenüber dem fast farblosen Acridon und dem roten Thioacridon stellt das Seleno-acridon dunkle, schwarzbraune Nadeln dar. In derselben Reihenfolge sinkt die Beständigkeit dieser Verbindungen. Die Alkylierung und Acylierung des Seleno-acridons erfolgt am Selen-Atom und nicht am Stickstoff-Atom in Analogie zum Verhalten des Thioacridons. *N*-substituierte Seleno-acridone sind bisher nicht beschrieben worden.

II) Darstellung und Eigenschaften der *N*-Alkyl-selenoacridone.

Als Ausgangsmaterial dienen die *N*-substituierten Acridone, die zunächst in die reaktionsfähigen Phosphoroxychlorid-Acridone übergeführt werden. Bei der Umsetzung dieser Phosphoroxychlorid-Verbindungen mit Natriumselenid oder Selenwasserstoff ist die Bildung der Seleno-acridone zu erwarten entsprechend der Darstellung des unsubstituierten Seleno-acridons oder der Thioketone. Auf die Ausführung dieser Reaktion, die keine neuen Gesichtspunkte bringt, haben wir verzichtet.

Da das Arbeiten mit Selenwasserstoff oder Alkaliseleniden in größeren Mengen sehr unangenehm ist, liegt es unter Berücksichtigung der voran-

¹⁹⁾ A. Edinger u. I. C. Ritsema, Journ. prakt. Chem. [2] 68, 88 [1903].

mit Phosphoroxchlorid-Acridonen primär zu erwartenden 9-Selenocyanacridiniumsalze eine Hydrolyse erleiden zu Selenoacridon und Cyansäure bzw. Ammoniak und Kohlensäure. Nach den vorläufigen Ergebnissen einiger orientierender Versuche scheint aber das leicht zugängliche Kaliumselenocyanat für diesen Zweck nicht brauchbar zu sein. Trotzdem bleibt die Möglichkeit offen, die Selenosulfate zu ersetzen durch andere geeignete Derivate des Selenwasserstoffes.

Tafel der Acridone, Thioacridone und Selenoacridone.

Substanz	Summenformel u. Mol.-Gew.	Schmp.	Eigenschaften	Literatur
Grundkörper: Acridon	$C_{13}H_9ON$ 195.2	354 ^o	hellgelbe Blättchen aus Alkohol	C. Graebe, A. 276 , 45 [1893].
<i>N</i> -Methyl-	$C_{14}H_{11}ON$ 209.2	203 ^o	flache gelbliche Prismen aus Toluol	C. Graebe, A. 276 , 46 [1893]. K. Lehmsstedt, B. 64 , 2390 [1931].
<i>N</i> -Äthyl-	$C_{15}H_{13}ON$ 223.2	159 ^o	lange Prismen aus Alkohol od. derbe hellgelbe Kryst. aus Toluol	C. Graebe, A. 276 , 47 [1893].
<i>N</i> -Phenyl-	$C_{19}H_{13}ON$ 271.3	271 ^o	derbe, schw. gelbl. Kryst. aus Toluol	I. Goldberg, B. 40 , 2450 [1907]. (Schmp. 276 ^o , korr.)
Grundkörper: Thioacridon	$C_{13}H_9NS$ 211.2	275 ^o	rote Nadeln aus Xylol	A. Edinger, Journ. prakt. Chem. [2] 64 , 196 [1901].
<i>N</i> -Methyl-	$C_{14}H_{11}NS$ 225.2	263 ^o	rote Nadeln aus Xylol	Diese Abhandlung.
<i>N</i> -Äthyl-	$C_{15}H_{13}NS$ 239.2	218 ^o	breite rote Nadeln aus Xylol	Diese Abhandlung.
<i>N</i> -Phenyl-	$C_{19}H_{13}NS$ 287.3	228 ^o	aus Essigester glänzende rote Krystalle	A. Schönberg, B. 61 , 1383 [1928]. Diese Abhandlung.
Grundkörper: Selenoacridon	$C_{13}H_9NSe$ 258.2	238 ^o	aus verd. Aceton schwarzbraune Nadeln	A. Edinger, Journ. prakt. Chem. [2] 68 , 88 [1903].
<i>N</i> -Methyl-	$C_{14}H_{11}NSe$ 272.2	259 ^o	aus Xylol kristallviolett-ähnl. Nadeln m. grünen Reflexen	Diese Abhandlung.
<i>N</i> -Äthyl-	$C_{15}H_{13}NSe$ 286.2	242—243 ^o	aus Xylol tiefrotviolet. Nadeln mit stark. grünen Reflexen	Diese Abhandlung.
<i>N</i> -Phenyl-	$C_{19}H_{13}NSe$ 334.3	—	Reindarstellung bisher nicht gelungen	Diese Abhandlung.

Unsere Versuche zur Darstellung von *N*-substituierten Thio- und Seleno-acridonen haben sich auf das *N*-Methyl-, Äthyl- und Phenylacridon erstreckt. Die Thioacridone entstehen nach dem Thiosulfatverfahren in allen Fällen in ausgezeichneter Ausbeute, dagegen hat sich das *N*-Phenyl-seleno-acridon nach dem Selenosulfatverfahren bisher nicht in reinem Zustande gewinnen lassen. Die *N*-alkylierten Seleno-acridone sind dagegen auf diese Weise leicht zu erhalten. In der Farbe gleichen diese *N*-substituierten Seleno-acridone dem unsubstituierten Grundkörper. Die dunklen Krystalle sind in der Durchsicht rotbraun und zeigen im auffallenden Licht prachtvolle metallglänzende, grüne Reflexe. Diese Eigenschaft ist beim *N*-Äthyl-seleno-acridon besonders ausgeprägt. Die Lösungen sind permanganatähnlich tief rotviolett.

Beschreibung der Versuche.

1) *N*-Methyl-thioacridon.

a) *N,N'*-Dimethyl-diacriden und Schwefel.

5 g *N,N'*-Dimethyl-diacriden²¹⁾ werden mit 5 g Schwefel in einer CO₂-Atmosphäre $\frac{1}{4}$ Stde. auf 240° erhitzt. Nach dem Abkühlen kocht man das Reaktionsgemisch mit 50 ccm Schwefelkohlenstoff kurze Zeit am Rückflußkühler, um den überschüssigen Schwefel herauszulösen. Der rote Rückstand wird aus siedendem Xylol umkrystallisiert. Beim Erkalten krystallisiert das *N*-Methyl-thioacridon in roten Nadeln aus, die bei 263° schmelzen.

b) Phosphoroxchlorid-*N*-Methyl-acridon und Thiosulfat.

Man führt 5 g *N*-Methyl-acridon durch 1-stdg. Erhitzen mit 20 ccm POCl₃ auf dem Wasserbad in die Phosphoroxchlorid-Verbindung über, die sich nach dem Erkalten fast vollständig in Form gelber Krystalle abscheidet. Die Krystallmasse wird in 150 ccm kaltem Wasser gelöst und mit 30 ccm 1-*m*.Na₂S₂O₃ versetzt. Das *N*-Methyl-thioacridon fällt als roter Niederschlag aus. Nach dem Umkrystallisieren aus Xylol erhält man rote Nadeln vom Schmp. 263°. Das so dargestellte *N*-Methyl-thioacridon ist in jeder Weise identisch mit dem Reaktionsprodukt aus *N,N'*-Dimethyl-diacriden und Schwefel.

C₁₄H₁₁NS (225.2). Ber. N 6.22, S 14.22. Gef. N 6.19, S 14.25.

2) *N*-Äthyl-thioacridon.

Die Phosphoroxchlorid-Verbindung entsteht durch 1-stdg. Erhitzen von 5 g *N*-Äthyl-acridon mit 12 ccm POCl₃ auf dem Wasserbad. Nach dem Abkühlen wird die Abscheidung durch Zusatz von Äther vervollständigt. Die abgesaugten gelben Krystalle löst man in 150 ccm kaltem Wasser und versetzt mit 30 ccm 1-*m*.Na₂S₂O₃. Das gefällte *N*-Äthyl-thioacridon scheidet sich aus heißem Xylol in roten Nadeln ab, die bei 218° schmelzen.

C₁₅H₁₃NS (239.2). Ber. N 5.86, S 13.40. Gef. N 5.91, S 13.51.

²¹⁾ K. Lehmstedt u. H. Hundertmark, B. **62**, 1066 [1929]; H. Decker u. W. Petsch, Journ. prakt. Chem. [2] **143**, 227 [1935].

3) *N*-Phenyl-thioacridon.

5 g *N*-Phenyl-acridon werden mit 35 ccm POCl_3 1 Stde. auf dem Wasserbad erhitzt. Aus der klaren gelben Lösung krystallisiert im allgemeinen die feste Phosphoroxchlorid-Verbindung nicht aus. Ohne das Phosphoroxchlorid-*N*-Phenyl-acridon zu isolieren, kann man so verfahren, daß man die kalte Phosphoroxchlorid-Lösung auf ein Gemisch aus 300 ccm Wasser und 300 g Eis gießt und kräftig umschüttelt. Nachdem sich alles klar mit gelber Farbe gelöst hat, versetzt man mit 25 ccm 1-*m*. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Das *N*-Phenyl-thioacridon fällt sofort als roter Niederschlag aus. Nach dem Umkrystallisieren aus Essigester erhält man die reine Verbindung in großen roten glänzenden Krystallen, die schwache violette Oberflächenreflexe zeigen. Das so dargestellte *N*-Phenyl-thioacridon schmilzt bei 228° in Übereinstimmung mit den Angaben von Schönberg⁷⁾ für das Reaktionsprodukt aus *N*-Phenyl-acridon und Phosphorpentasulfid.

4) *N*-Methyl-seleno-acridon.

Man erhitzt 2 g *N*-Methyl-acridon mit 8 ccm POCl_3 1 Stde. auf dem Wasserbad und löst die nach dem Erkalten abgeschiedenen Krystalle der Phosphoroxchlorid-Verbindung in 50 ccm kaltem Wasser. Auf Zusatz von 4 g Kalium-selenosulfat fällt ein dunkelblauer Niederschlag aus, der mit 50 ccm Xylol aufgeköcht wird. Aus der heiß filtrierte, tief violetten Lösung krystallisieren beim Erkalten schöne tieffarbige Nadeln, die bei 259° schmelzen.

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NSe}$ (272.2). Ber. N 5.15, Se 29.09. Gef. N 5.25, Se 28.80.

5) *N*-Äthyl-seleno-acridon.

2 g *N*-Äthyl-acridon werden mit 5 ccm POCl_3 in die feste Phosphoroxchlorid-Verbindung übergeführt. Nach Auflösen in 50 ccm kaltem Wasser gibt man 4 g Kalium-selenosulfat hinzu. Der dunkle Niederschlag wird mit 20 ccm Xylol aufgeköcht. Aus der heiß filtrierte permanganatfarbigen Lösung erhält man das *N*-Äthyl-seleno-acridon in schönen violettgrün schimmernden Nadeln vom Schmp. $242\text{--}243^\circ$.

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{NSe}$ (286.2). Ber. N 4.89, Se 27.66. Gef. N 5.00, Se 27.36.

Für die Selenbestimmungen durch Wägung als Ag_2SeO_3 hat sich eine etwas abgeänderte Vorschrift von W. Becker und J. Meyer²²⁾ bewährt. Ungefähr 0.2 g Substanz werden mit 0.5 g AgNO_3 und 2 ccm rauchender Salpetersäure im Bombenrohr 3 Stdn. auf 300° erhitzt. Den Bombenininhalt spült man mit Wasser in eine Schale und dampft auf dem Wasserbad zur Trockne ein. Der Rückstand wird zum Herauslösen des überschüssigen Silbernitrats mit heißem Alkohol verrieben, auf einen gewogenen Glasfildertiegel gebracht und mit heißem Alkohol bis zum Verschwinden der Silberreaktion gewaschen. Das in Alkohol unlösliche Silberselenit wird dann bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen.

²²⁾ B. **37**, 2551 [1904].