

185. Über die Synthese von in 1-Stellung substituierten 4-Nitro-acridonen

von **K. Burdeska** und **A. Pugin**

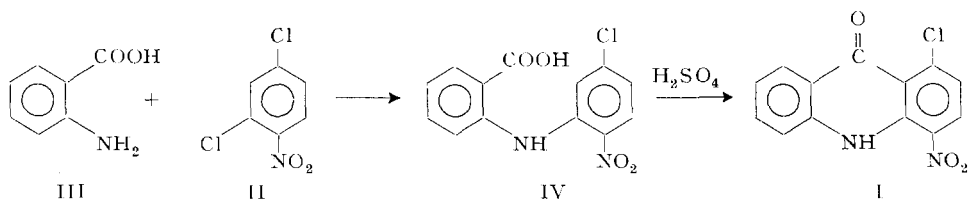
Forschungslaboratorien der Division Kunststoffe und Additive der CIBA-GEIGY AG, Basel

Herrn Prof. Dr. Erich Ziegler, Universität Graz, zum 60. Geburtstag gewidmet

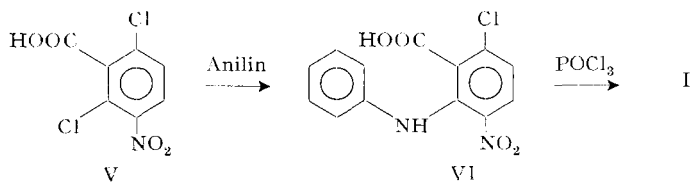
(2. III. 72)

Summary. Diphenylaminecarboxylic acids can be prepared in high yields by reacting 1-chloro-3,4-dinitrobenzene with anthranilic acids. The acridones obtained by ring closure of these diphenylaminecarboxylic acids represent valuable starting materials for the synthesis of disperse dyes and pigments.

Einleitung. – Im Zusammenhang mit der Herstellung von Nitro-Farbstoffen und Pigmenten interessierten wir uns für die Synthese des 1-Chlor-4-nitro-acridons (I). Diese Verbindung besitzt ein bewegliches Chloratom, das sich leicht durch andere Substituenten ersetzen lässt und somit für die Synthese von weiteren, in 1-Stellung substituierten 4-Nitro-acridonen besonders interessant ist. I wurde erstmals von *Nisbet* [1] durch Umsatz von 2,4-Dichlor-1-nitrobenzol (II) mit Anthranilsäure (III) zur 5-Chlor-2-nitro-diphenylamin-2'-carbonsäure (IV) und anschließendem Ringschluss mit Schwefelsäure zu I hergestellt.



Weil Angaben über die Ausbeuten fehlen, haben wir uns vor allem mit der Synthese von IV näher befasst, da ja der Ringschluss von IV zu I keine Schwierigkeit bietet. Die Komponenten II und III reagieren in den verschiedensten Lösungsmitteln wie Amylalkohol, Cyclohexanon, Nitrobenzol, Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid in Gegenwart von Cu-Katalysatoren nur bei höheren Temperaturen. Daneben treten in erheblichem Masse Verharzungen auf und die erhaltenen Produkte sind sehr unrein. Durch Variation von Reaktionszeit, Lösungsmittel und Katalysator konnten wir IV in einer maximalen Ausbeute von 58% der Theorie erhalten. Ein anderer Weg zur Synthese von I wurde von *Lehmstedt & Schrader* [2] eingeschlagen.

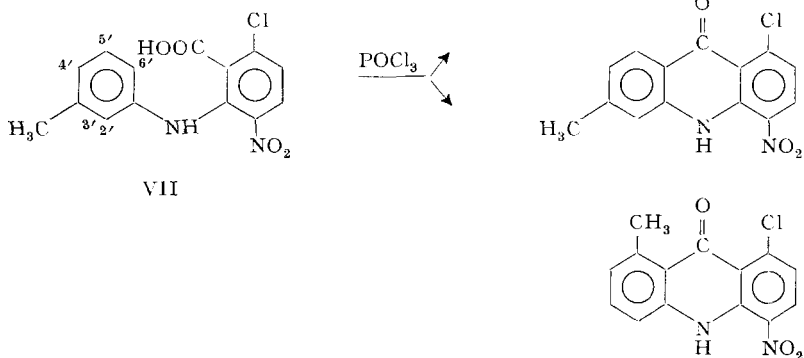


Durch Umsatz von 2,6-Dichlor-3-nitrobenzoesäure (V) mit Anilin erhielten sie die 3-Chlor-6-nitro-diphenylamin-2-carbonsäure (VI), die mit Phosphoroxychlorid zu I ringgeschlossen wurde.

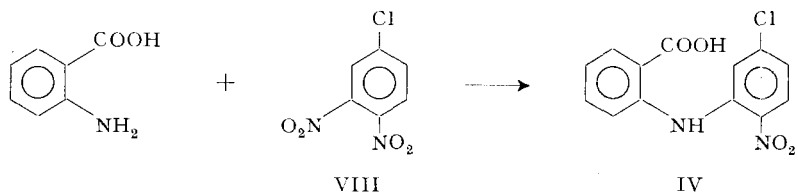
Während auch bei dieser Synthese der Ringschluss von VI zu I in 95proz. Ausbeute ohne Schwierigkeit verläuft, wird die Diphenylamin-carbonsäure nur in einer Ausbeute von 56% der Theorie erhalten. Der Grund für diese mässige Ausbeute ist, wie die Verfasser feststellten, die leichte Decarboxylierung von V. Als Nebenprodukt erhielten sie 2,4-Dianilino-1-nitrobenzol. Wie wir nun feststellen konnten, reagiert V mit substituierten Anilinen noch schlechter als mit Anilin und mit schwächer basischen Anilinen, wie etwa *p*-Chloranilin, sowie mit *o*-substituierten Anilinen gar nicht mehr.

m-Toluidin konnten wir jedoch mit V in ca. 50proz. Ausbeute zur 3-Chlor-6-nitro-3'-methyl-diphenylamin-2-carbonsäure (VII) umsetzen.

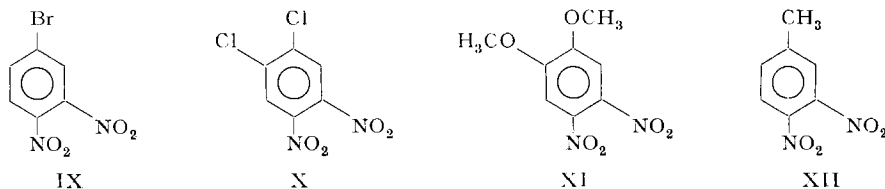
Der Ringschluss von VII zum Acridon in Phosphoroxychlorid führt aber zu einem Isomerengemisch, weil der Ringschluss in 2'- oder 6'-Stellung erfolgen kann.



Da, wie wir später zeigen werden, I ein wichtiges Ausgangsprodukt für die Herstellung von Dispersionsfarbstoffen ist, schienen uns die bisher beschriebenen Verfahren zur Herstellung von I wegen der mässigen Ausbeuten an IV und VI und der anderen aufgeführten Nachteile unbefriedigend. Angeregt durch Arbeiten von *Mangini* [3] [4] über die Beweglichkeit der Nitrogruppe in 3-Stellung im 1-Chlor-3,4-dinitrobenzol (VIII) haben wir nun versucht, VIII auch mit Anthranilsäure zu IV umzusetzen. Der Umsatz von VIII mit Anthranilsäure zu IV ist schon, aber erfolglos, von *Mangini* [5] versucht worden. Der Verfasser führt für das Misslingen der Reaktion sterische Gründe an. Wir fanden jedoch, dass die Komponenten in Gegenwart von Kalium- oder Natriumcarbonat nach folgender Gleichung reagieren:



Die Reaktion verläuft ohne Kupferkatalysatoren in den verschiedensten Lösungsmitteln sehr glatt. Die besten Ausbeuten wurden in *n*-Butanol, Amylalkohol, Chlorbenzol, *o*-Dichlorbenzol und Wasser erzielt. Mit gleichem Erfolg reagieren VIII oder andere *o*-Dinitrobenzole wie 1-Brom-3,4-dinitrobenzol (IX), 1,2-Dichlor-3,4-dinitrobenzol (X), 1,2-Dimethoxy-3,4-dinitrobenzol (XI) auch mit substituierten Anthra-

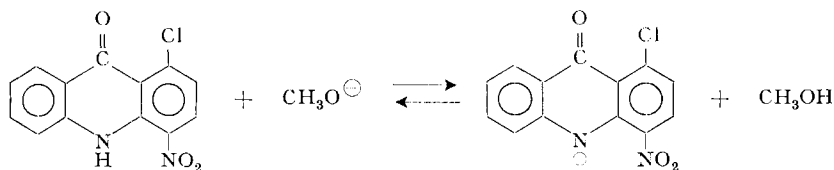


nilsäuren sowie mit 2-Aminonaphthalin-3-carbonsäure. Die Reaktion von XI mit Anthranilsäure verläuft allerdings schlecht. Mit XII konnte kein Umsatz erzielt werden; wir nehmen an, dass die sich intermediär bildende salpetrige Säure die aktivierte Methylgruppe angreift, was zu Verharzung führt.

Die in Tab. 1 beschriebenen Diphenylamin-carbonsäuren wurden analog, wie bei IV beschrieben, hergestellt. Alle Diphenylamincarbonsäuren wurden für die Analyse aus Eisessig umkristallisiert. Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

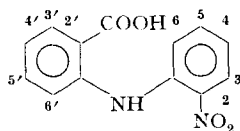
Die in Tab. I aufgeführten Diphenylamincarbonsäuren konnten ohne Schwierigkeiten mit Phosphoroxchlorid, konz. Schwefelsäure oder Polyphosphorsäure in die entsprechenden Acridone ringgeschlossen werden. Die Ausbeuten lagen über 90% der Theorie. Die Acridone sind schwerlösliche, farbige Verbindungen, die zur Analyse aus *o*-Dichlorbenzol oder Chlorbenzol umkristallisiert wurden. Die analytischen Daten sind in Tab. 2 angegeben.

Wie anfangs erwähnt, zeichnet sich das Chloratom im 1-Chlor-4-nitroacridon durch grosse Reaktionsfähigkeit aus. Die Geschwindigkeitskonstante beim Austausch des Chloratoms gegen die Methoxygruppe wurde gemessen. Die Messungen wurden in Methanol bei 25° durchgeführt. Die Konstante ist von der Konzentration der Methylat-Ionen abhängig. Dies kann durch Vorliegen eines Gleichgewichtes zwischen Neutramolekel und Anion erklärt werden.



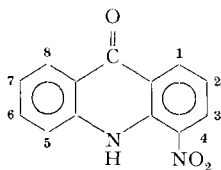
Bei einer 0,36 M Natriummethylatlösung wurde für die Konstante ein Wert von $1,1 \cdot 10^{-4} \text{ Mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ gefunden, was praktisch auf die Reaktion des Anions zurückgeführt werden kann. Die Geschwindigkeit der Reaktion der Neutramolekel kann nicht direkt gemessen werden. Bei verdünnteren Methylatlösungen wurde eine Erhöhung der Geschwindigkeitskonstante festgestellt. Bei unendlicher Verdünnung errechnet sich für die Reaktion der Neutramolekel eine Geschwindigkeitskonstante von ca. $5,5 \cdot 10^{-3} \text{ Mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Tabelle 1



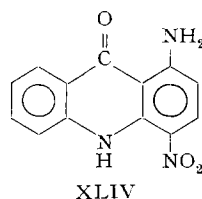
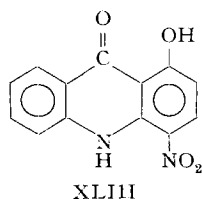
	Substituenten	Ausbeute % d. Th.	Smp. °C	Analysen	% Ber. % Gef.
IV	5-Chlor-	96	228–229	C 53,35 H 3,10 Cl 12,12 N 9,57 ,, 53,47 ,, 3,12 ,, 12,06 ,, 9,43	
XIII	5-Brom-	93	240–242	C 46,31 H 2,69 Br 23,71 ,, 46,54 ,, 2,66 ,, 23,57	
XIV	5,4'-Dichlor-	87	257–258	C 47,78 H 2,47 Cl 21,72 ,, 47,84 ,, 2,60 ,, 21,54	
XV	5,5'-Dichlor-	85	264–265	C 47,78 H 2,47 Cl 21,72 ,, 47,84 ,, 2,50 ,, 21,70	
XVI	5-Chlor-3'-Methyl-	96	183–184	C 54,82 H 3,61 Cl 11,56 N 9,13 ,, 54,80 ,, 3,63 ,, 11,77 ,, 9,20	
XVII	5-Chlor-4'-Methyl-	93	240–241	C 54,82 H 3,61 Cl 11,56 N 9,13 ,, 54,62 ,, 3,65 ,, 11,51 ,, 9,15	
XVIII	5-Chlor-5'-Methyl-	94	274–276	C 54,82 H 3,61 Cl 11,56 N 9,13 ,, 54,96 ,, 3,58 ,, 11,70 ,, 9,09	
XIX	5-Chlor-6'-Methoxy-	92	239–241	C 52,00 H 3,43 Cl 10,99 N 8,67 ,, 51,94 ,, 3,45 ,, 11,03 ,, 8,66	
XX	5-Chlor-4'- Acetylamino-	89	285–286 Zers.	C 51,50 H 3,44 Cl 10,00 N 12,00 ,, 51,70 ,, 3,54 ,, 9,76 ,, 11,94	
XXI	4,5-Dichlor-	90	269–271	C 47,75 H 2,47 Cl 21,70 ,, 47,63 ,, 2,30 ,, 21,86	
XXII	4,5,5'-Trichlor-	76	278–279	C 43,20 H 1,95 Cl 29,42 ,, 43,40 ,, 2,04 ,, 29,22	
XXIII	4,5,4'-Trichlor-	75	264–265	C 43,20 H 1,95 Cl 29,42 ,, 43,45 ,, 2,06 ,, 29,18	
XXIV	4,5-Dichlor-4'- Methyl-	95	274–276	C 49,28 H 2,95 Cl 20,78 N 8,21 ,, 49,07 ,, 3,02 ,, 20,48 ,, 8,16	
XXV	5-Chlor-4',5'-Benzo-	91	276–277	C 59,50 H 3,21 N 8,16 ,, 59,76 ,, 3,30 ,, 8,27	
XXVI	4,5-Dimethoxy-	45	209–211	C 56,60 H 4,43 N 8,79 ,, 56,69 ,, 4,50 ,, 8,94	

Tabelle 2

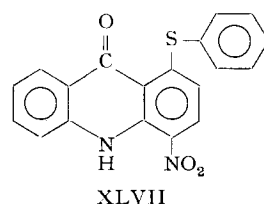
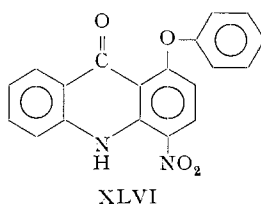
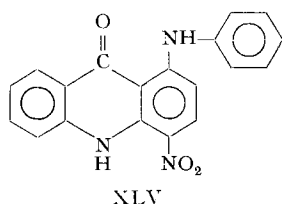


	Substituenten	Smp. °C	λ_{\max} in DMF	ϵ	Analysen	% Ber. % Gef.
XXVII	1-Chlor-	252–254	440 nm	8600	C 56,84 H 2,57 Cl 12,91 ,, 56,73 ,, 2,44 ,, 13,01	
XXVIII	1-Brom-	254–255	441 nm	8300	C 48,93 H 2,21 Br 25,04 ,, 48,90 ,, 2,12 ,, 25,24	
XXIX	1,7-Dichlor-	300–301	446 nm	5200	C 50,51 H 1,96 Cl 22,94 N 9,07 ,, 50,37 ,, 1,89 ,, 23,09 ,, 9,12	
XXX	1,6-Dichlor-	257–258	438 nm	7000	C 50,51 H 1,96 Cl 22,94 ,, 50,39 ,, 1,89 ,, 22,84	
XXXI	1-Chlor-7-Methyl-	238–240	449 nm	7850	C 58,30 H 3,15 Cl 12,30 ,, 58,20 ,, 3,05 ,, 12,43	
XXXII	1-Chlor-8-Methyl-	216–217	442 nm	9800	C 58,30 H 3,15 Cl 12,30 N 9,69 ,, 58,49 ,, 3,14 ,, 12,46 ,, 9,78	
XXXIII	1-Chlor-6-Methyl-	283–284	440 nm	7900	C 58,30 H 3,15 Cl 12,30 N 9,69 ,, 58,33 ,, 3,16 ,, 12,27 ,, 9,81	
XXXIV	1-Chlor-5-Methoxy-	316–318	449 nm	9200	C 55,20 H 2,98 Cl 11,65 ,, 55,41 ,, 2,96 ,, 11,88	
XXXV	1-Chlor-7-Acetylamino-	> 330	457 nm	8100	C 54,30 H 3,05 N 12,69 ,, 54,46 ,, 2,98 ,, 12,84	
XXXVI	1,2-Dichlor-	215–217	455 nm	6500	C 50,51 H 1,96 Cl 22,94 ,, 50,43 ,, 2,03 ,, 22,86	
XXXVII	1,2,6-Trichlor-	287–288	449 nm 475 nm	4600	C 45,45 H 1,46 Cl 31,01 N 8,15 ,, 45,66 ,, 1,57 ,, 30,94 ,, 8,06	
XXXVIII	1,2,7-Trichlor-	238–239	454 nm	8900	C 45,45 H 1,46 Cl 31,01 N 8,15 ,, 45,58 ,, 1,48 ,, 30,80 ,, 8,35	
XXXIX	1,2-Dichlor-7-Methyl	272–273	469 nm	15200	C 52,03 H 2,49 Cl 21,94 N 8,67 ,, 51,92 ,, 5,20 ,, 22,12 ,, 8,65	
XL	1-Chlor-6,7-Benzo-	330–335 Zers.	475 nm	7200	C 62,80 H 2,77 Cl 10,92 ,, 62,57 ,, 2,70 ,, 11,03	
XLI	1,2-Dimethoxy-	220–221	461 nm	11000	C 60,00 H 4,02 N 9,34 ,, 59,78 ,, 4,03 ,, 9,19	
XLII	1-Chlor-2-Methoxy-	263–264	483 nm	8750	C 55,18 H 2,98 Cl 11,65 N 9,19 ,, 55,00 ,, 3,00 ,, 11,84 ,, 9,03	

Infolge seiner grossen Reaktionsfähigkeit lässt sich das Chloratom in I leicht gegen andere Substituenten austauschen. Mit Kaliumhydroxid bzw. Ammoniak wurden in sehr guten Ausbeuten das 1-Hydroxy-4-nitroacridon (XLIII) und das 1-Amino-4-nitroacridon (XLIV) hergestellt.

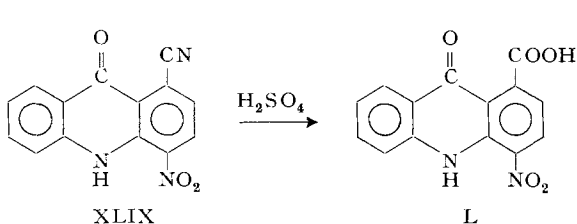
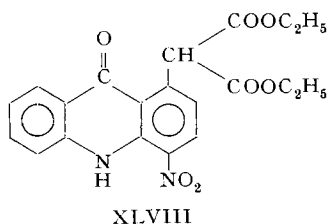


Sehr leicht reagiert I auch mit Anilin, Phenol und Thiophenol zu XLV, XLVI und XLVII.



Die Umsatzprodukte von I mit aliphatischen und aromatischen Mercaptanen sind Dispersionsfarbstoffe für Polyesterfasern [6].

Weiterhin lassen sich durch Umsatz von I mit Natriummalonester und mit Kupfer(I)-cyanid die Verbindungen XLVIII und XLIX herstellen.

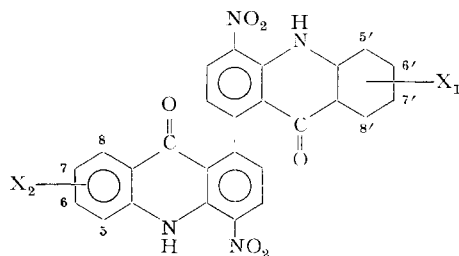


Aus XLIX lässt sich durch Verseifung mit 80proz. Schwefelsäure die 4-Nitroacridon-1-carbonsäure (L) in guter Ausbeute gewinnen.

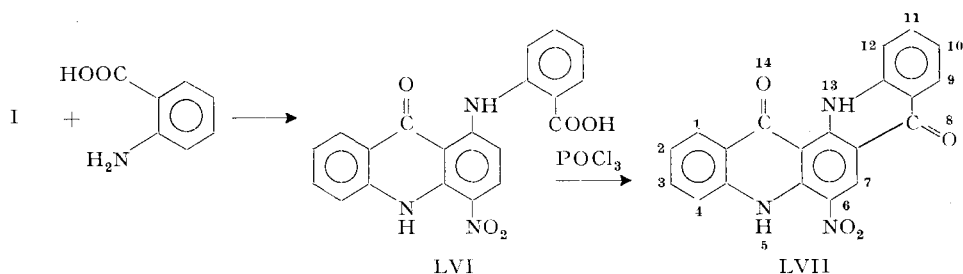
I oder Substitutionsprodukte von I lassen sich leicht mit aktiviertem Kupfer in Dimethylformamid nach *Ullmann* zu 1,1'-Bis-4-nitroacridonen umsetzen. Einige dieser Verbindungen, die alle, wie bei LIV beschrieben, hergestellt wurden, sind in Tab. 3 aufgeführt.

Die in Tab. 3 aufgeführten 1,1'-Bis-4-nitroacridone sind farbstarke, schwerlösliche und hochschmelzende Pigmente, die jedoch nur mässige Lichtechtheit besitzen. I und Substitutionsprodukte von I sind auch vorzügliche Ausgangsprodukte für die Herstellung von angularen «Chinacridonen». Z. B. wurde durch Umsatz von I mit Anthranilsäure das Produkt LVI erhalten, das nach Ringschluss mit POCl_3 das angulare «Chinacridon» LVII ergab.

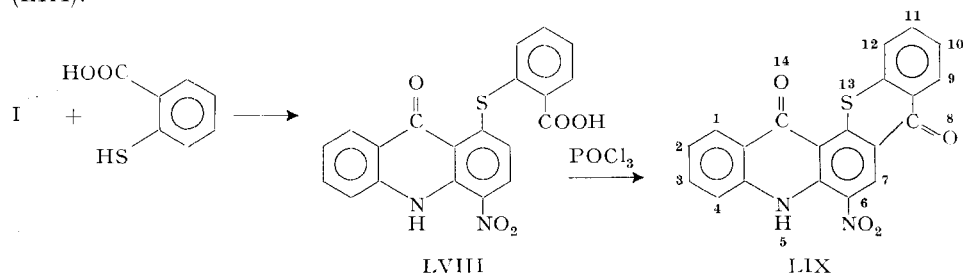
Tabelle 3



	$X_1 = X_2$	λ_{\max} in DMF	ϵ
LI	H	444 nm	18800
LII	7,7'-Dimethyl-	453 nm	19300
LIII	7,7'-Dimethoxy-	466 nm	16450
LIV	7,7'-Dichlor-	443 nm	9700
LV	6,6',7,7'-Dibenzo-	484 nm	—



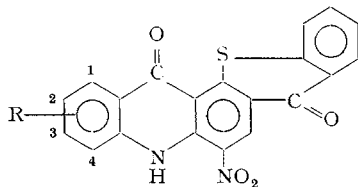
Dieselbe Reaktion lässt sich auch mit Thioisalicylsäure durchführen. Man erhält über LVIII das 6-Nitro-5,14-dihydro-8*H*-1-benzothiopyrano[2,3-*a*]acridin-8,14-dion (LIX).



Einige Derivate von LIX, die in analoger Weise hergestellt wurden, sind in Tab. 4 aufgeführt.

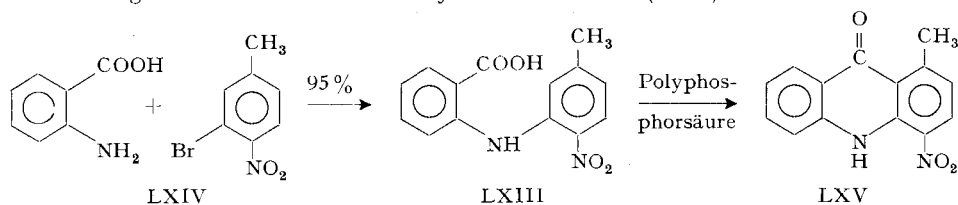
LVII und Derivate von LVII sowie die in Tab. IV aufgeführten Verbindungen sind farbstärke Pigmente, die jedoch nur mässige Licht- und Migrationsechtheiten besitzen.

Tabelle 4

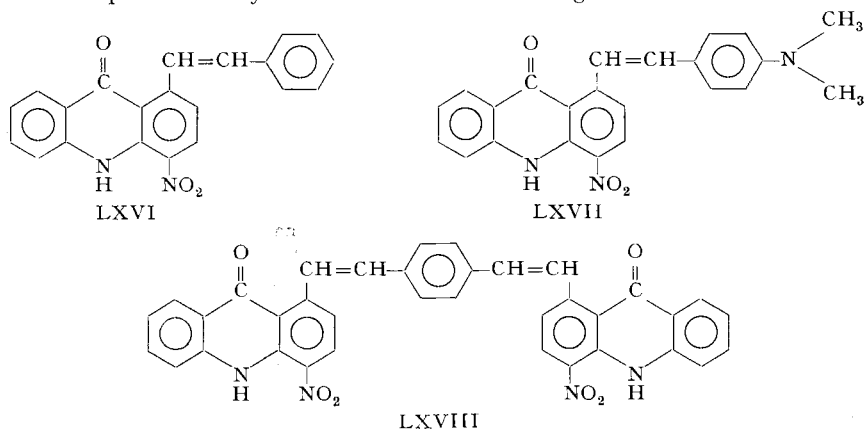


	R	λ_{\max} in DMF	Farbe im Druck	ϵ
LIX	H	431 nm	Grüngelb	20 500
LX	2-CH ₃	437 nm	Rotgelb	18 800
LXI	2-OCH ₃	441 nm	Orange	11 650
LXII	2, 3-Benzo	442 nm	Gelbbraun	21 100

Wie schon vorher beschrieben, konnten wir das 3,4-Dinitrotoluol XII nicht mit Anthranilsäure zur 5-Methyl-2-nitrodiphenylamin-2'-carbonsäure (LXIII) kondensieren. LXIII wurde deshalb durch Umsatz von 1-Nitro-2-brom-4-methylbenzol (LXIV) mit Anthranilsäure in Amylalkohol und in Gegenwart von Kupferacetat hergestellt. Nach Ringschluss in Polyphosphorsäure (POCl₃ führt zu Verharzung) erhielten wir in guter Ausbeute das 1-Methyl-4-nitro-acridon (LXV).



Wie wir erwartet hatten, ist die Methylgruppe in LXV so stark aktiviert, dass sich die Verbindung glatt mit Aldehyden und Dialdehyden zu Stilbenderivaten kondensieren lässt. So wurde durch Umsatz von LXV mit Benzaldehyd das Styrylderivat LXVI, mit 4-Dimethylamino-benzaldehyd das *p*-Dimethylaminostyrylderivat LXVII und mit Terephthalaldehyd das Produkt LXVIII hergestellt.



LXVI und LXVII besitzen ein gewisses Ziehvermögen auf Polyesterfasern, während das schwerlösliche LXVIII mehr den Charakter eines Pigments hat, das jedoch eine schlechte Lichtechtheit besitzt.

Experimenteller Teil

5-Chlor-2-nitro-diphenylamin-2'-carbonsäure (IV). – Das Gemisch von 76,1 g Anthranilsäure (techn. 99proz.) (0,5 Mol + 10%), 720 g *n*-Butanol und 38 g wasserfreies K_2CO_3 (0,25 Mol + 10%) wird 20 Min. zum Sieden erhitzt. Nach Beendigung der CO_2 -Entwicklung werden 150 ml Butanol und gleichzeitig das bei der Neutralisation entstandene Wasser abdestilliert. Die Temperatur steigt dabei auf 117°. Es wird auf 90° abgekühlt, wobei das Kaliumsalz der Anthranilsäure zum Teil ausfällt, und in diese Suspension werden nacheinander 38 g wasserfreies K_2CO_3 und 101,3 g 1-Chlor-3,4-dinitrobenzol (VIII) eingetragen. Danach wird innerhalb von 20 Min. zum Sieden erhitzt. Bei 105–110° beginnt das rote Kaliumsalz von IV auszufallen. Es entwickelt sich stürmisch CO_2 . Es wird für weitere 5 Std. am Rückfluss gehalten, dann auf Raumtemperatur abgekühlt, das dick ausgefallene Salz abfiltriert, mit 200 ml Butanol gewaschen, fest abgepresst und 500 ml Wasser aufgeschlämmt. Die gut rührbare Suspension wird mit 240 g 15proz. HCl kongosauer gestellt, wobei ein gelber Brei entsteht. Zur Entfernung der HNO_2 , die sich beim Ansäuern, aus dem während der Reaktion entstandenen KNO_3 gebildet hat, wird vorsichtig mit 25 g Sulfaminsäure versetzt. Um das noch anhaftende Butanol abzutreiben wird das Produkt anschliessend mit Wasserdampf behandelt. Es wird heiss filtriert, mit heissem Wasser gewaschen und bei 100° im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 138–142 g (94–96%). Aus Eisessig rote Blättchen oder gelbe Nadeln. Smp. 228° (Lit. [1] Smp. 228°).

1-Chlor-4-nitroacridon (I). – 175,6 g IV (0,6 Mol) werden mit 351,2 g (2,29 Mol) Phosphoroxychlorid 30 Min. auf 90–95° erhitzt. Die braungelbe Suspension färbt sich langsam rot und das Säurechlorid fällt in roten Kristallen aus. Es entweicht stürmisch HCl und die Reaktion ist schwach exotherm (3–4°). Wenn die Salzsäureentwicklung nachgelassen hat, wird noch 2 Std. auf 105–110° erhitzt. Die entstandene braungelbe Lösung wird auf 90° abgekühlt und unter gutem Rühren in dünnem Strahl auf 1,5 kg Eis gegeben. Die angefallene braungelbe Suspension wird noch 20 Min. bei Raumtemperatur gerührt und dann 1,5 Std. auf 95–100° erhitzt. Es wird heiss filtriert und der Rückstand mit viel heissem Wasser gewaschen. Zur weiteren Reinigung wird danach noch mit 400 ml Methanol in 3 Portionen gedeckt. Nach dem Trocknen erhält man 160–162 g (97–98%) vom Smp. 244–247°. Das Produkt ist für die weiteren Reaktionen rein genug. Aus *o*-Dichlorbenzol erhält man orangefarbene Kristalle vom Smp. 252–254° (Lit. [1] Smp. 240°, [2] Smp. 249° (Zers.)).

1-Hydroxy-4-nitroacridon (XLIII). – 11 g (0,04 Mol) fein pulverisiertes I werden mit einem Gemisch von 150 ml Wasser, 50 ml Äthylenglycolmonoäthyläther und 4,82 g einer 51proz. wässrigen KOH-Lösung 2 Std. zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit verdünnter HCl angesäuert und filtriert. Nach dem Waschen mit Wasser wird bei 100° im Vakuum getrocknet. Man erhält 10 g (98%) gelbes Produkt. Aus *o*-Dichlorbenzol gelbe Kristalle vom Smp. 266°.

$C_{13}H_8N_2O_4$ (256,21) Ber. C 60,94 H 3,14 N 10,93% Gef. C 60,67 H 3,13 N 10,75%

1-Amino-4-nitroacridon (XLIV). – 27,5 g fein pulverisiertes I werden mit 250 ml Dimethylsulfoxid auf 70–75° erhitzt. Bei dieser Temperatur wird nun 3 Std. NH_3 eingeleitet. Die entstandene grüngelbe Lösung wird in 1,5 l Wasser eingerührt, wobei XLIV ausfällt. Es wird mit Wasser gewaschen und bei 80° im Vakuum getrocknet. Ausbeute 25,4 g. Aus Eisessig gelbe Kristalle vom Smp. 283°.

$C_{13}H_9N_3O_3$ (255,23) Ber. C 61,18 H 3,56 N 16,46% Gef. C 61,09 H 3,67 N 16,35%

1-Anilino-4-nitroacridon (XLV). – Dieses Produkt wurde nach [2] hergestellt. Aus Eisessig gelbe Kristalle vom Smp. 224°. λ_{max} in DMF 439 nm, $\epsilon = 27000$.

1-Phenoxy-4-nitroacridon (XLVI). – 5,48 g fein pulverisiertes I werden mit 40 g Phenol und 3 g einer 51proz. wässrigen KOH-Lösung für 20 Min. auf 140–145° erhitzt. Dann lässt man auf 100° abkühlen und giesst die Schmelze in 300 ml warmes Wasser. Das Produkt wird abfiltriert, mit warmem Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute 6,6 g. Aus Eisessig gelbe Kristalle vom Smp. 218°. λ_{max} in DMF 430 nm, $\epsilon = 10680$.

$C_{19}H_{12}N_2O_4$ (332,32) Ber. C 68,67 H 3,64 N 8,43% Gef. C 68,58 H 3,81 N 8,49%

1-Phenylthio-4-nitroacridon (XLVII). – 167,8 g I (0,61 Mol) werden in 380 ml Dimethylformamid suspendiert und 70,4 g (0,64 Mol) Thiophenol zugegeben. Unter gutem Rühren und leichter Kühlung werden nun unterhalb 25° 115,2 g einer 30proz. Natriummethylatlösung langsam eingetropft. Danach wird 2 Std. auf 60° und 1 Std. auf 80° erhitzt. Man kühlt auf 15–20° ab, rührt noch 30 Min. bei dieser Temperatur und filtriert ab. Das Produkt wird mit Methanol, Wasser, Methanol gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute beträgt 202 g (95%). Aus Eisessig gelbe Kristalle vom Smp. 218–220°. λ_{\max} in DMF 447 nm, $\epsilon = 13500$.

$C_{19}H_{12}N_2O_3S$ (348,38) Ber. C 65,50 H 3,47 S 9,20% Gef. C 65,58 H 3,38 S 9,33%

1-Cyan-4-nitroacridon (XLIX). – 27,5 g (0,1 Mol) I werden mit 200 ml Dimethylformamid und 20 g Kupfer(I)-cyanid 7 Std. zum Sieden erhitzt. Es wird heiss über eine dünne Schicht High-Flow filtriert und mit 50 ml heissem DMF nachgewaschen. Das Filtrat wird tief abgekühlt, die tiefroten Kristalle abfiltriert, mit Alkohol, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 16–19 g. Aus DMF tiefrote Kristalle vom Smp. 306–308° (Zers.).

$C_{14}H_7N_3O_3$ (265,22) Ber. C 63,40 H 2,66 N 15,84% Gef. C 63,21 H 2,61 N 15,91%

4-Nitroacridon-1-carbonsäure (L). – 39,7 g (0,15 Mol) XLIX werden mit 400 g 80proz. H_2SO_4 15 Std. auf 85–90° erhitzt. Danach wird auf 400 ml Wasser gegossen und 3 Std. bei 90–95° erhitzt. Nach dem Abkühlen auf 40° wird der Niederschlag filtriert, mit Wasser neutral gewaschen und im Vakuum getrocknet: 39,7 g. Aus DMF gelbe Kristalle vom Smp. 319–321° (Zers.).

$C_{14}H_8N_2O_5$ Ber. C 59,16 H 2,84 N 9,85 O 28,15%
(284,22) Gef. „ 59,33 „ 3,06 „ 9,77 „ 28,26%

1,1'-Bis-(4-nitro-7-chloracridon) (LIV). – 15,5 g (0,05 Mol) 1,7-Dichlor-4-nitroacridon (XXIX), 300 ml DMF und 10 g Kupferpulver, das mit Jod aktiviert wurde, werden über Nacht bei 150–155° erhitzt. Nach dem Abkühlen auf 50° wird das gelbe kristalline Produkt abfiltriert und nacheinander mit DMF, H_2O , Alkohol und H_2O gewaschen. Wegen Unlöslichkeit des Produktes musste das überschüssige Kupfer oxydativ entfernt werden: Das feuchte Rohprodukt wurde in 550 ml 10proz. HCl aufgeschlämmt und bei 70–75° innert 50 Min. mit 126 g einer 20proz. Natriumchloratlösung versetzt. Danach wurde noch 1,5 Std. bei 79–82° gerührt, heiss filtriert und der Rückstand mit viel heissem Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen wurde das Produkt mit 150 ml 1,2,4-Trichlorbenzol 1 Std. am Rückfluss erhitzt, nach dem Abkühlen auf 120° filtriert, mit Trichlorbenzol, Alkohol und Aceton gewaschen und getrocknet: 11 g eines gelben Produktes: bei 330° noch nicht geschmolzen.

$C_{26}H_{12}Cl_2N_4O_6$ Ber. C 57,06 H 2,21 Cl 12,95 N 10,24%
(547,31) Gef. „ 56,8 „ 2,3 „ 13,14 „ 10,20%

6-Nitro-5,8,13,14-tetrahydro-chin[2,3-a]acridin-8,14-dion (LVII). – 27,5 g (0,1 Mol) I werden in 450 ml DMSO suspendiert und nach Zugabe von 15,1 g Anthranilsäure, 15,2 g wasserfreiem K_2CO_3 und 50 ml Wasser 2 Std. auf 95–100° und dann über Nacht auf 105–110° erhitzt. Danach wird mit 2 l Wasser verdünnt und mit 15proz. HCl angesäuert. Das ausgefallene Produkt wird filtriert, mit Wasser neutral gewaschen und getrocknet. Ausbeute an 1-(2'-carboxyphenylamino)-4-nitroacridon (LVI) 37,2 g.

17,9 g LVI werden ohne Reinigung in 160 ml $POCl_3$ suspendiert, das Gemisch 1 Std. auf 90–95° und 2 Std. auf 105–110° erhitzt, und nach dem Abkühlen auf 90° in 1 kg Eis eingerührt. Danach wird für 1 Std. auf 95–100° erhitzt, heiss filtriert, mit heissem Wasser gewaschen und bei 100° im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 17,2 g Rohprodukt.

Zur Reinigung wird das Produkt mit 200 ml *o*-Dichlorbenzol 2 Std. am Rückfluss gekocht, nach dem Abkühlen auf 110° filtriert, mit *o*-Dichlorbenzol, Alkohol und Aceton gewaschen und getrocknet. 16 g gelbe Kristalle. Bei 315° noch nicht geschmolzen. λ_{\max} in DMF 403 nm, $\epsilon = 19000$.

$C_{20}H_{11}N_3O_4$ (357,32) Ber. C 67,23 H 3,10 N 11,76% Gef. C 66,94 H 2,98 N 11,54%

6-Nitro-5,14-dihydro-8H-1-benzothiopyrano[2,3-a]acridin-8,14-dion (LIX). – 27,5 g (0,1 Mol) I werden mit 16,3 g Thiosalicylsäure, 21 g K_2CO_3 und 250 ml DMSO 3 Std. auf 90–95° erhitzt. Danach wird auf 1 l Wasser gegeben, mit 15proz. HCl kongosauer gestellt, filtriert, der Rückstand mit Wasser säurefrei gewaschen und getrocknet. 39 g 1-(2'-carboxyphenylthio)-4-nitroacridon (LVIII). 39,4 g LVIII werden in 275 ml $POCl_3$ 30 Min. auf 90–95° und 3 Std. am Rückfluss erhitzt. Dann wird mit 2 kg Eis zersetzt. Das Produkt wird 1 Std. auf 90–95° erhitzt. Das gelbe Produkt wird heiss filtriert, mit heissem Wasser gewaschen und dann zwecks Reinigung in 1 l Wasser, enthaltend 7 g Na_2CO_3 , aufgeschlämmt. Es wird auf 60–65° erhitzt, 1 Std. bei dieser Temperatur gerührt, filtriert,

der Rückstand mit Wasser und Alkohol gewaschen und getrocknet: 35,5 g gelbes Produkt. Zur Analyse wurden 5 g in ca. 600 ml heissem *o*-Dichlorbenzol umkristallisiert. Gelbe Kristalle, bei 310° noch nicht geschmolzen. λ_{\max} in DMF 431 nm, $\epsilon = 20500$.

$C_{20}H_{10}N_2O_4S$ (374,37) Ber. C 64,16 H 2,69 S 8,56% Gef. C 64,06 H 2,74 S 8,63%

5-Methyl-2-nitro-diphenylamin-2'-carbonsäure (LXIII). – 43,2 g 1-Nitro-2-brom-4-methylbenzol (0,2 Mol) werden mit 31,5 g Anthranilsäure techn. 99proz. (0,2 Mol+15%) und 370 ml Amylalkoholgemisch auf 80–90° erhitzt. In die Suspension werden nun innert ca. 20 Min. 31,5 g wasserfreies K_2CO_3 eingetragen. Das Gemisch wird zum Sieden erhitzt, 50 ml Amylalkohol und das bei der Neutralisation entstandene Wasser abdestilliert, und nach Zugabe von 0,6 g wasserfreiem Kupferacetat 14 Std. bei 125–130° gerührt. Die Lösung färbt sich bei Zugabe des Kupferacetats rot und nach kurzer Zeit beginnt das rote Kaliumsalz von LXIII auszufallen. Man lässt auf 100° abkühlen und vertreibt, nach Zugabe von 300 ml Wasser, den Amylalkohol mit Wasserdampf. Die rote Lösung des Kaliumsalzes wird noch heiss mit 15proz. HCl angesäuert, die ausgefallene braungelbe Säure abfiltriert, mit heissem Wasser gewaschen und bei 80° im Vakuum getrocknet: 52,3 g (96%). Die Säure kristallisiert aus Alkohol in gelben Kristallen vom Smp. 230–232°.

$C_{14}H_{12}N_2O_4$ (272,26) Ber. C 61,76 H 4,44 N 10,29% Gef. C 61,77 H 4,37 N 10,20%

1-Methyl-4-nitroacridon (LXV). – 27,2 g (0,1 Mol) LXIII werden mit 326 g Polyphosphorsäure 2 Std. auf 110° erhitzt. Die gut rührbare Suspension wird nun auf 100° abgekühlt und dann in dünnem Strahl in 2 l Wasser von 65° eingerührt. Es wird 10 Min. weiter gerührt und dann das ausgefallene gelbe Produkt abfiltriert, mit heissem Wasser säurefrei gewaschen und getrocknet: 25,1 g (98,7%). Aus Eisessig gelbe Kristalle vom Smp. 222–224°. λ_{\max} in DMF 438 nm; $\epsilon = 8270$.

$C_{14}H_{10}N_2O_3$ (254,24) Ber. C 66,14 H 3,97 N 11,02% Gef. C 66,28 H 3,85 N 11,06%

1-Styryl-4-nitroacridon (LXVI). – Zu einer Lösung von 15,3 g LXV (0,06 Mol) und 6,7 g Benzaldehyd (0,063 Mol) in 100 ml Dimethylformamid werden 0,25 ml Pyrrolidin und 0,25 ml Eisessig gegeben, und das Gemisch auf 90–95° erhitzt. Nach einstündigem Rühren bei 90–95° werden nochmals 0,25 ml Pyrrolidin und nach einer weiteren Stunde abermals 0,25 ml Pyrrolidin zugegeben. Dann wird das Gemisch über Nacht bei 90–95° gerührt, nach dem Abkühlen mit 300 ml Alkohol versetzt, das ausgefallene rotbraune Produkt abfiltriert, mit etwas Alkohol gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 17,5 g (85,2%). Aus Chlorbenzol orangefarbene Kristalle vom Smp. 214–215°. λ_{\max} in DMF 461 nm, $\epsilon = 13650$.

$C_{21}H_{14}N_2O_3$ (342,35) Ber. C 73,67 H 4,12 N 8,18% Gef. C 73,88 H 4,06 N 8,16%

Analog LXVI wurde auch das 1-(*p*-Dimethylaminostyryl)-4-nitroacridon (LXVII) hergestellt. Aus Chlorbenzol metallisch glänzende grüne Kristalle vom Smp. 267–269° (Zers.). λ_{\max} in DMF 527 nm, $\epsilon = 27900$.

$C_{23}H_{10}N_3O_3$ (385,43) Ber. C 71,67 H 4,97 N 10,90% Gef. C 71,67 H 4,85 N 10,69%

LXVIII wurde durch Umsatz von 2 Mol LXV mit 1 Mol Terephtaldialdehyd in analoger Weise mit 74proz. Ausbeute hergestellt. Braune Kristalle, die bei 330° noch nicht geschmolzen sind. λ_{\max} in DMF 479 nm, $\epsilon = 39300$.

$C_{36}H_{22}N_4O_6$ (606,57) Ber. C 71,28 H 3,65 N 9,24% Gef. C 70,80 H 3,70 N 9,30%

Die Mikroanalysen verdanken wir unserem Mikroanalytischen Laboratorium, Leitung Dr. H. Wagner. Die Messung der Geschwindigkeitskonstanten beim Austausch des Chloratoms im 1-Chlor-4-nitroacridon gegen die Methoxygruppe, sowie die Aufnahme der Spektren, wurden in unseren Physikalisch-Chemischen Laboratorien, von den Herren R. Delley und K. O. Alt ausgeführt. Unserer besonderer Dank gilt Herrn Dr. G. Schetty für die Förderung dieser Arbeit.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. B. Nisbet, J. chem. Soc. 1933, 1372.
- [2] K. Lehmsedt & K. Schrader, Ber. deutsch. chem. Ges. 70, 1526 (1937).
- [3] A. Mangini & C. Deliddo, Gazz. chim. ital. 63, 612 (1933).
- [4] A. Mangini & C. Deliddo, Gazz. chim. ital. 65, 214 (1935).
- [5] A. Mangini, Atti Congr. naz. chim. pura app. 5, I 400 (1936).
- [6] Schweizer Patent Nr. 473868 und 473869 vom 15. 6. 69 475318 vom 15. 7. 69.