

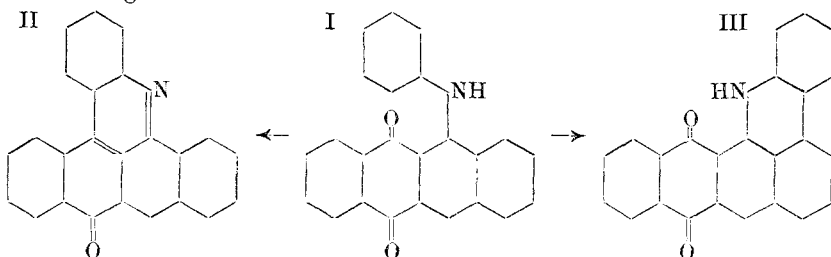
Aus dem Chemischen Laboratorium der Deutschen Karls-Universität Prag

Über ms-Benzacridan-Abkömmlinge

Von Hans Waldmann und Klaus-Günther Hindenburg

(Eingegangen am 22. Juni 1940)

Aus dem 1-Anilino-2,3-benz-anthrachinon (I) entsteht unter der Einwirkung von Aluminiumchlorid das 2,3-Benz-coeramidonin (II). Diese Wasserabspaltung kann auch mittels Schwefelsäure vorgenommen werden und ist analog der Darstellung des Coeramidonins aus 1-Anilino-anthrachinon. Es ist aber auch denkbar, daß der Anilino-Rest im 1-Anilino-2,3-benz-anthrachinon mit dem anilinierten Benzolkern sich zur Verbindung III kondensiert.

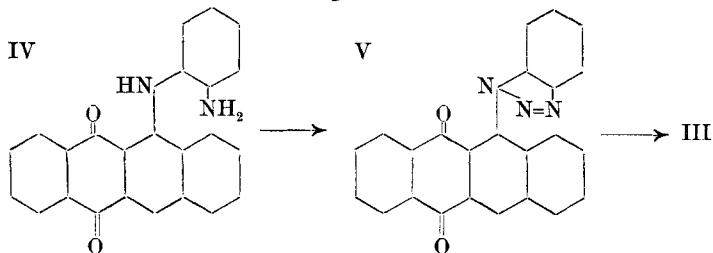


Das 2,3-Benz-coeramidonin zeigt in seiner Struktur die Acridinnatur und der Weg vom Acridinderivat zum Coeramidonin wurde auch experimentell belegt¹⁾. Ebenfalls die Verbindung III ist als ein Acridinderivat aufzufassen, und zwar des 9,10-Dihydroacridins oder Acridans.

Es war wenig wahrscheinlich, das 1-o-Chlor-anilino-2,3-benz-anthrachinon durch Salzsäure abspaltende Mittel zu III zu kondensieren, was auch der Versuch bestätigte, da das Chloratom am Benzolkern fest haftet. Wahrscheinlicher dürfte es sein, auf die gleiche Weise das 1-Anilino-11-chlor-2,3-benz-anthrachinon in III überzuführen.

¹⁾ Decker, Liebigs Ann. Chem. 348, 243 (1906).

Zur Synthese von III wurde schließlich ein Weg eingeschlagen, der der Carbazolsynthese von Graebe und Ullmann¹⁾ zu vergleichen ist. Sowohl aus 1-Chlor-2,3-benz-anthrachinon und o-Nitranilin als auch aus 1-Amino-2,3-benz-anthrachinon und o-Chlornitrobenzol wurde 1-o-Nitranilino-2,3-benz-anthrachinon dargestellt und sein Reduktionsprodukt, das 1-o-Aminoanilino-2,3-benz-anthrachinon (IV) durch salpetrige Säure in das Triazol V übergeführt.



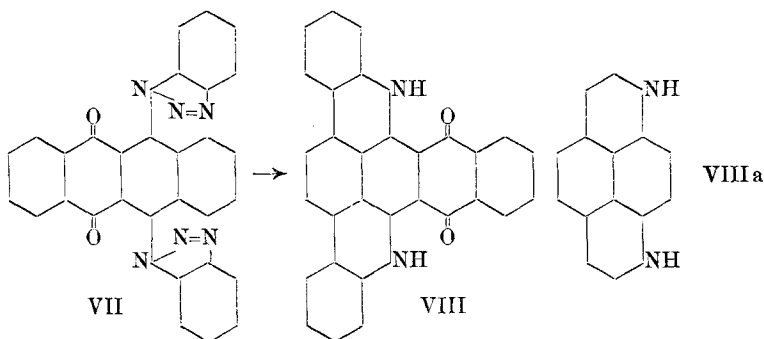
Durch Erhitzen wurde der Azostickstoff abgespalten und unter gleichzeitiger Bildung eines neuen Sechsrings resultierte die Verbindung III. Sie ist aufzufassen als ein 3,4-Phthaloylderivat des noch unbekanntes ms-Benzacridans (VI), über dessen Synthese a. a. O. berichtet wird.

Eine zweite direkte Synthese des Triazols V beruht auf der Beobachtung, daß das labile Chloratom des 1-Chlor-2,3-benz-anthrachinons bei der Einwirkung von Benzotriazol durch den Rest des letzteren ersetzt wird. Auch das 1,4-Dichlor-2,3-benz-anthrachinon tauschte die beiden Chloratome gegen zwei Benzotriazolreste aus unter Bildung des Triazols VII, das beim Erhitzen die Verbindung der Konstitution VIII lieferte.

Konstitutionell läßt sich VIII verschieden auffassen, z. B. als ein Derivat des noch unbekanntes N,N-Dihydro-3,10-diaza-pyrens (VIIIa) und wäre dann als 1,2-Phthaloyl-4,5,8,9-dibenzo-N,N-dihydro-3,10-diaza-pyren zu bezeichnen.

Ähnlich wie das Triazol V wurde auch das Triazol VII sowohl aus 1,4-Diamino-2,3-benz-anthrachinon und o-Chlornitrobenzol als auch aus 1,4-Dichlor-2,3-benz-anthrachinon und o-Nitranilin aufgebaut.

¹⁾ Liebigs Ann. Chem. 291, 16 (1896).



Ein Oxyderivat von III, das 2-Oxy-3,4-phthaloyl-ms-benzacridan wurde aus 1-Chlor-4-oxy-2,3-benz-anthracinon und Benzotriazol gewonnen.

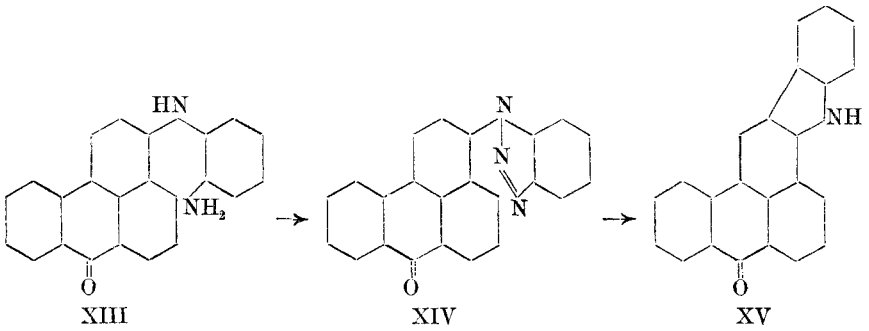
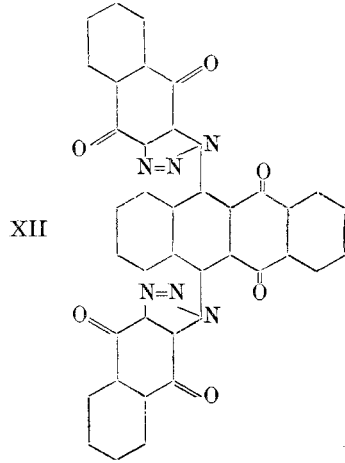
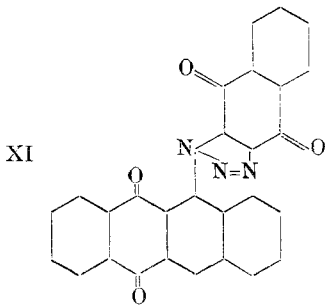
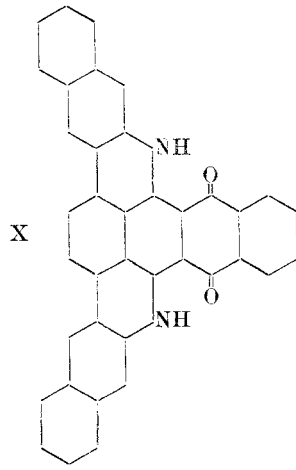
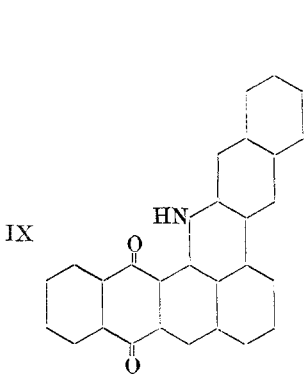
Schließlich wurden zur Kondensation von 1-Chlor- und 1,4-Dichlor-benz-anthracinon mit Triazolen noch das ang- und lin-Naphthotriazol und das Chinon des letzteren herangezogen.

Die Umsetzungen mit dem angularen Naphthotriazol verlaufen völlig glatt, zunächst zu dem Benzologen des Triazols IV und VII, die beim Erhitzen leicht in die Benzologen der Verbindungen V und VIII übergeben. Das lin-Naphthotriazol gibt bei der Kondensation mit 1-Chlor- und 1,4-Dichlor-2,3-benz-anthracinon unter den gleichen Bedingungen direkt IX und X.

Hingegen verlaufen die Umsetzungen mit dem lin-Naphthotriazol-chinon nur bis zu den Triazolkörpern XI und XII. Bisher war es in keiner Weise möglich, den Azostickstoff der beiden Verbindungen abzuspalten und diese zu Di- und Tri-chinonen von IX und X zu kondensieren.

Bei allen bisher erwähnten Verbindungen konnte der Ringschluß bei der Abspaltung des Azostickstoffes nur in eindeutiger Weise erfolgen. Schließlich wurde noch das Bz-1-Brom-benz-anthron mit Benzotriazol zum Triazol XIV umgesetzt. Besser gelangt man zum gleichen Triazol, indem man Bz-1-Brom-benz-anthron mit o-Nitranilin kondensiert und das entstandene Bz-1-o-Nitr-anilino-benzanthron zu Bz-1-o-Aminoanilino-benzanthron (XIII) reduziert, und dieses schließlich diazotiert.

Bei der Abspaltung des Azostickstoffes des Triazols XIV bestehen zwei Möglichkeiten der Ringbildung, während bei den bisher erwähnten Triazolkörpern der Ringschluß nur in eindeutiger Weise erfolgen konnte.



Entweder entsteht bei der Abspaltung des Stickstoffes ein Sechsring oder ein Fünfring und damit ein Carbazolderivat der Formel XV. Für diese Konstitution entschied die Oxydation mit Chromsäure, wobei ausschließlich Anthrachinon-1-carbonsäure erhalten wurde.

Beschreibung der Versuche

(Mitbearbeitet von Stephan Back)

2,3-Benz-coeramidonin (II)

1 g 1-Anilino-2,3-benz-anthrachinon wurde mit 10 g Aluminiumchlorid verrieben und im Ölbad 2 Stunden auf 150° erhitzt. Nach dem Auskochen mit Wasser wurde aus Xylol und Eisessig (schwer löslich) umkrystallisiert (gelbe Nadeln vom Schmp. 262°), oder durch Erhitzen des 1-Anilino-2,3-benz-anthrachinons mit der 20-fachen Menge 75% iger Schwefelsäure während 8 Stunden auf 180°. Das in der Kälte in gelben Krystallen ausgeschiedene 2,3-Benz-coeramidoniumsulfat wurde mit Sodalösung digeriert und das in Freiheit gesetzte II aus Xylol umkrystallisiert. Schmelzpunkt wie oben, 262°.

3,277 mg Subst.: 0,126 ccm N (25°, 753 mm).

$C_{24}H_{13}ON$ Ber. N 4,32 Gef. N 4,36

1-o-Chlor-anilino-2,3-benz-anthrachinon

3 g 1-Chlor-2,3-benz-anthrachinon, 17 g o-Chloranilin und 2,5 g wasserfreies Natriumacetat wurden 5 Stunden zum Sieden erhitzt. Aus Nitrobenzol und Xylol dunkelrote Nadeln vom Schmp. 206°. Ausbeute 2 g. In konz. Schwefelsäure dunkelrot-violett (analysiert).

1-o-Nitranilino-2,3-benz-anthrachinon

6 g 1-Amino-2,3-benz-anthrachinon, 4,5 g o-Chlor-nitrobenzol, 3 g Kaliumcarbonat, 0,15 g Kupferacetat und 0,05 g Kupferpulver wurden in 30 ccm Nitrobenzol 3 Stunden zum Sieden erhitzt. Das rote Reaktionsprodukt wurde abgesaugt, mit etwas Alkohol und verd. Salzsäure ausgekocht und aus Xylol umkrystallisiert. Rote Nadeln vom Schmp. 283°. Ausbeute 4 g. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist violett.

0,0269 g Subst.: 1,71 ccm N (22°, 745 mm).

$C_{24}H_{14}O_4N_2$ Ber. N 7,1 Gef. N 7,2

Oder weniger gut aus 6 g 1-Chlor-2,3-benz-anthrachinon, 3,6 g o-Nitranilin, 3 g Kaliumcarbonat und etwas Kupferacetat

in 150 ccm Nitrobenzol. Erst nach wiederholtem Umkrystallisieren wurde der Schmp. 283° erreicht.

1-o-Aminoanilino-2,3-benz-anthrachinon (IV)

2 g 1-o-Nitranilino-2,3-benz-anthrachinon wurden in 100 ccm Alkohol zum Sieden erhitzt und mit 6 g Natriumsulfid versetzt. Nach kurzer Zeit trat Farbumschlag von rot nach violett ein. Nach 1-stündigem Erhitzen wurde in der Kälte abgesaugt und aus Toluol umkrystallisiert. Feine, braunviolette Nadelchen vom Schmp. 264°. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist violettrot.

3,032 mg Subst.: 0,208 ccm N (25°, 754 mm).

$C_{24}H_{16}O_2N_2$ Ber. N 7,7 Gef. N 7,8

1-(2,3-Benz-anthrachinonyl-1)-1,2,3-benzotriazol (V)

5 g IV wurden in 150 ccm Eisessig gelöst, 100 ccm Wasser hinzugefügt und bei -6° mit 1 g Natriumnitrit in 30 ccm Wasser diazotiert. Nach 2-stündigem Stehen bei 0° wurden die hellgelben Krystalle abfiltriert und aus Xylol umkrystallisiert. Schmp. 288°. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist orange.

Oder aus 7,2 g 1-Chlor-2,3-benz-anthrachinon, 3,9 g Benzotriazol, 3,5 g Kaliumacetat und etwas Kupferacetat in 50 ccm Nitrobenzol nach 3-stündigem Kochen. Ausbeute 5,1 g. Beide Produkte sind identisch.

3,241 mg Subst.: 0,317 ccm N (24°, 754 mm).

$C_{24}H_{18}O_2N_3$ Ber. N 11,2 Gef. N 11,1

3,4-Phthaloyl-ms-benzacridan (III)

1 Teil Triazol V wurde in der 10-fachen Menge Diphenylamin bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung gekocht. Die intensiv rotviolette Lösung wurde nach dem Erstarren mit Alkohol ausgekocht und der Rückstand aus Nitrobenzol umkrystallisiert. Daraus prächtige rotviolette Krystalle, die bei 289—290° schmelzen. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist intensiv tiefgrün.

3,170 mg Subst.: 0,114 ccm N (24°, 754 mm).

$C_{24}H_{13}O_2N$ Ber. N 4,03 Gef. N 4,1

1-(2,3-Benz-anthrachinonylen-1,4)-1,2,3-dibenzotriazol (VII)

8 g 1,4-Dichlor-2,3-benz-anthrachinon, 9 g Benzotriazol, 10 g Kaliumacetat, 0,2 g Kupferacetat wurden in 120 ccm

Nitrobenzol 5 Stunden im Ölbad unter Rühren auf 190° erhitzt. Dann wurde das Nitrobenzol mit Wasserdampf entfernt und der Rückstand (8 g) aus Eisessig, Toluol und Xylol umkristallisiert. Aus Xylol goldgelbe Nadeln vom Zersetzungsp. 291°. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist gelb.

0,0220 g Subst.: 3,28 ccm N (18°, 735 mm).

$C_{30}H_{16}O_2N_6$ Ber. N 17,1 Gef. N 16,9

Erhitzte man das Gemisch zum Sieden, so spaltete das Gebilde Triazol VII seinen Azostickstoff ab, und man erhielt direkt die Verbindung VIII.

Das Triazol VII wurde außerdem aus 1,4-Di-o-amino-anilino-2,3-benz-anthrachinon¹⁾ durch Diazotieren bereitet.

1,2-Phthaloyl-4,5,8,9-dibenzo-N,N-dihydro-
3,10-diaza-pyren (VIII)

1 g VIII wurde mit 10 g Diphenylamin $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht und aufgearbeitet, wie bei der Darstellung von III angegeben. In Nitrobenzol gut löslich mit blauer Farbe, daraus violettstichige blaue Nadeln. Schmilzt noch nicht bei 400°. In konz. Schwefelsäure intensiv rot mit rotgelber Fluoreszenz.

0,0213 g Subst.: 1,17 ccm N (22°, 730 mm).

$C_{30}H_{16}O_2N_2$ Ber. N 6,42 Gef. N 6,1

2-Oxy-3,4-phthaloyl-ms-benzacridan

4 g 1-Oxy-4-chlor-2,5-benz-anthrachinon, 2 g Benzotriazol, 2 g Kaliumacetat und etwas Kupferacetat wurden in 40 ccm Nitrobenzol 4 Stunden im Ölbad auf 220—230° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde abgesaugt und in Alkohol und Wasser

¹⁾ 1,4-Dichlor-2,3-benz-anthrachinon wurde, wie beim isomeren 5,8-Dichlor-2,3-benz-anthrachinon angegeben [Waldmann, Ber. dtsh. chem. Ges. 64, 1719 (1931)], über das 1,4-Di-p-toluolsulfamido-2,3-benz-anthrachinon (Schmp. 250°) in das 1,4-Diamino-2,3-benz-anthrachinon (Schmp. 315°) übergeführt und dieses mit o-Chlor-nitro-benzol zum 1,4-Di-o-nitrilanilino-2,3-benz-anthrachinon (Schmp. 252°) umgesetzt. Nach der Reduktion mit Natriumsulfid in Alkohol resultierte schließlich das 1,4-Di-o-aminoanilino-2,3-benz-anthrachinon (Schmp. 255°). Nähere experimentelle Einzelheiten in der Dissertation Stephan Back, Prag 1938.

ausgekocht. Ausbeute 3,5 g. Aus Nitrobenzol rotviolette Krystalle, die noch nicht bei 310° schmelzen. Die Lösungs-farbe in konz. Schwefelsäure ist rotviolett, auf Zusatz von Borsäure tritt rotbraune Fluorescenz auf.

0,0229 g Subst.: 0,84 ccm N (22° , 739 mm).

$C_{24}H_{13}O_3N$ Ber. N 3,85 Gef. N 4,1

Auch hier konnte man beim Kochen des Reaktionsgemisches kein Triazol fassen. Unter den gegebenen Bedingungen spaltete es vielmehr seinen Azostickstoff ab, und man erhielt direkt das Acridanderivat. Vgl. VII und VIII.

1(3)-(2,3-Benz-anthrachinonyl-1)-(naphtho-1',2':4,5-triazol)

3 g 1-Chlor-2,3-benz-anthrachinon, 2 g ang-Naphthotriazol, 2 g wasserfreies Kaliumacetat, etwas Kupferacetat wurden in 50 ccm Nitrobenzol 4 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten saugt man den Krystallbrei ab, wäscht mit Benzol und kocht mit verd. Salzsäure aus. Aus etwa 375 ccm Xylol fielen hellgelbe, schräg zugespitzte Stäbchen aus. In konz. Schwefelsäure löst sich das Triazol orangefarben. Das reine Triazol schmolz bei 319° u. Zers.

0,0235 g Subst.: 2,01 ccm N (21° , 748 mm).

$C_{28}H_{15}O_2N_3$ Ber. N 9,88 Gef. N 9,77

3,4-Phthaloyl-5,6(7,8)-benzo-ms-benzacridan

Das vorhergehende Triazol wurde mit der 10-fachen Menge Diphenylamin $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht. Aus Xylol (rote Lösung) dunkelblauviolette, in Drusen angeordnete Nadeln vom Schmelzpunkt 290° . Löst sich in konz. Schwefelsäure grün.

0,0504 g Subst.: 1,53 ccm N (20° , 744 mm).

$C_{28}H_{15}O_2N$ Ber. N 3,5 Gef. N 3,46

1(3).(2,3-Benz-anthrachinonylen-1,4)-di-(naphtho-1',2':4,5-triazol)

1,6 g 1,4-dichlor-2,3-benz-anthrachinon, 2,6 g ang-Naphthotriazol, 1,5 g Kaliumacetat und etwas Kupferacetat wurden in 25 ccm Nitrobenzol 5 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde abgesaugt, mit wenig Alkohol und verd. Salzsäure ausgekocht und aus Nitrobenzol umkrystallisiert. Aus-

beute 1 g. Die gelben Krystalle schmolzen noch nicht bei 340°. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist gelb.

0,0243 g Subst.: 3,13 ccm N (24°, 740 mm).

$C_{38}H_{20}O_2N_6$ Ber. N 14,2 Gef. N 14,4

1,2-Phthaloyl-4,5,8,9-di(naphtho-1'2'(2',1'))-
N,N-dihydro-3,10-diaza-pyren

0,5 g vorstehend beschriebenes Triazol wurden mit 5 g Anthracen $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht. Das Anthracen wurde i. V. bei 250—300° wegsublimiert und der Rückstand aus Nitrobenzol oder α -Chlor-naphthalin umgelöst. In beiden Mitteln sehr schwer löslich. Daraus dunkelviolette Krystalle. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist ein stumpfes Grün mit intensiv roter Fluorescenz. Schmilzt noch nicht bei 400°.

0,0175 g Subst.: 0,81 ccm N (21°, 739 mm).

$C_{38}H_{20}O_2N_2$ Ber. N 5,22 Gef. N 5,2

3,4-Phthaloyl-6,7-benzo-ms-benzacridan (IX)

1,2 g 1-Chlor-2,3-benz-anthrachinon, 1,4 g 1 lin-Naphthotriazol, 0,6 g Kaliumacetat und etwas Kupferacetat wurden in 20 ccm Nitrobenzol 6 Stunden gekocht und sachgemäß aufgearbeitet. Gut löslich in Nitrobenzol, daraus braunviolette Krystalle, die noch nicht bei 320° schmelzen. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist intensiv grün.

0,0313 g Subst.: 1,01 ccm N (23°, 740 mm).

$C_{28}H_{15}O_2N$ Ber. N 3,5 Gef. N 3,62

1,2-Phthaloyl-4,5,8,9-di(naphtho-2',3')-N,N-dihydro-
3,10-diaza-pyren (X)

1,6 g 1,4-Dichlor-2,3-benz-anthrachinon 2,6 g lin-Naphthotriazol, 2 g Kaliumacetat und etwas Kupferacetat wurden in 24 ccm Nitrobenzol 5 Stunden gekocht. Nach dem Erkalten wurde scharf abgesaugt, mit Benzol und Alkohol gewaschen und mit verd. Salzsäure ausgekocht. Sehr schwer löslich in Xylol, leichter in Nitrobenzol mit grünblauer Farbe. Daraus prächtige dunkelviolette Spieße. Schmilzt noch nicht bei 400°. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist intensiv violettrot.

0,02421 g Subst.: 1,12 ccm N (21°, 736 mm).

$C_{38}H_{20}O_2N_2$ Ber. N 5,22 Gef. N 5,16

1-(2,3-Benz-anthrachinonyl-1)-(lin-naphthotriazol-chinon-8,9) (XI)

1,8 g 1-Chlor-2,3-benz-anthrachinon, 1,5 lin-Naphthotriazol-chinon, 0,9 g Kaliumacetat und etwas Kupferacetat wurden in 45 ccm Nitrobenzol 4 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde abgenutscht, mit Benzol gewaschen und der Rückstand mit verd. Salzsäure ausgekocht. Das Triazol XI läßt sich gut aus Nitrobenzol umkrystallisieren und fällt hieraus in ziemlich dicken, hellgelben Blättchen aus. Schwer löslich in Xylol. Schmilzt noch nicht bei 370°. In konz. Schwefelsäure löst es sich orangefarben. Mit alkalischem Hyposulfit küpt es braunrot.

0,0322 g Subst.: 2,57 ccm N (21°, 745 mm).

$C_{28}H_{19}O_4N_3$ Ber. N 9,21 Gef. N 9,1

1-(2,3-Benz-anthrachinonylen-1,4)-di(lin-naphthotriazol-chinon-8,9) (XII)

1,3 g 1,4-Dichlor-2,3-benz-anthrachinon, 2 g Naphthotriazol und 1,2 g Kaliumacetat und etwas Kupferacetat wurden in 30 ccm Nitrobenzol 4 Stunden im Sieden gehalten. Nach dem Erkalten saugt man ab, wäscht mit Benzol, Alkohol und kocht mit verd. Salzsäure aus. Das Ditriazol XII wurde nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Xylol, worin es recht schwer löslich ist, völlig rein erhalten. Rein gelbe, winzige, kurze Stäbchen, die noch nicht bei 400° schmelzen. In kalter konz. Schwefelsäure ist es unlöslich, erst beim Erwärmen erfolgt hellbraune Lösung, aus der beim Verdünnen mit Wasser wieder winzige Stäbchen ausfallen. Küpt mit alkalischem Hyposulfit rotbraun.

0,0448 g Subst.: 5,09 ccm N (21°, 742 mm).

$C_{38}H_{16}O_6N_6$ Ber. N 12,88 Gef. N 12,88

Bz-1-o-Nitranilino-benzanthron

6,2 g Brom-benzanthron, 3,2 g o-Nitranilin, 3 g wasserfreies Kaliumacetat und etwas Kupferacetat wurden in 36 ccm Nitrobenzol 6 Stunden im Sieden gehalten. Nach einigem Stehen wurde abgesaugt, mit Benzol gewaschen und mit verd. Salzsäure ausgekocht. Der dunkelrotbraune Rückstand ist bereits ge-

nügend rein. Aus Nitrobenzol hellrote Nadeln vom Schmp. 266°. Ausbeute 5,6 g. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist braun, beim Zutropfen von Wasser erfolgt Farbumschlag nach Grün und schließlich rote Ausflockung.

0,0359 g Subst.: 2,46 ccm N (20°, 743 mm).

$C_{23}H_{14}O_3N_2$ Ber. N 7,6 Gef. N 7,8

Bz-1-o-Aminoanilino-benzanthron (XIII)

3 g o-Nitranilino-benzanthron wurden in 200 ccm Alkohol in der Hitze zum größten Teil gelöst und sodann 9 g Natriumsulfid hinzugefügt. Hierbei erfolgte Farbumschlag von hellrot nach rotviolett. Nach 1-stündigem Erhitzen auf dem Wasserbad wurde längere Zeit in der Kälte stehen gelassen. Die ausgeschiedenen rotbraunvioletten Krystalle sind in Eisessig mit roter Farbe gut löslich. Schmp. 268°. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist grün. Beim allmählichen Zutropfen von Wasser erfolgt Farbumschlag nach Blaugrün, Blau und schließlich rote Ausflockung. Ausbeute 2,4 g.

0,0315 g Subst.: 2,29 ccm N (21°, 742 mm).

$C_{23}H_{16}ON_2$ Ber. N 8,3 Gef. N 8,24

1-(Bz-1-Benzanthronyl)-1,2,3-benzotriazol (XIV)

1,6 g o-Aminoanilino-benzanthron wurden in 50 ccm Eisessig unter gelindem Erwärmen gelöst und mit 40 ccm Wasser verdünnt. Bei -8° wurden 0,4 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser tropfenweise hinzugefügt, so daß die Temperatur -2° nicht überstieg. Etwa 10 Minuten nach beendeter Diazotierung begann das Triazol quantitativ auszufallen. Der Schmelzpunkt des Rohproduktes lag bei 303° . Schon nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Xylol war das Triazol völlig rein und schmolz bei $306,5^\circ$. Leicht löslich in Nitrobenzol, schwer in Xylol und Eisessig, fast unlöslich in Benzol und Alkohol. Aus Xylol bildete es derbe, bräunliche Krystalle, die beim Zerdrücken hellgelb sind. Das Triazol ist in konz. Schwefelsäure recht schwer löslich mit rotbrauner Farbe und olivgrüner Fluoreszenz. Die Ausbeute an reinem Produkt beträgt 1,4 g.

0,0360 g Subst.: 3,86 ccm N (23°, 741 mm).

$C_{23}H_{13}ON_3$ Ber. N 12,1 Gef. N 12,06

In weniger glatter Reaktion kann man das Triazol XI durch Kondensation von Bz-1-Brom-benzanthron mit Benzotriazol gewinnen. 2,4 g Bz-1-Brom-benzanthron, 2,4 g Benzotriazol und 1 g wasserfreies Kaliumacetat und etwas Kupferacetat wurden in 14 ccm Nitrobenzol 4 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde filtriert, mit Benzol gewaschen und mit verd. Salzsäure ausgekocht. Nach dem Umkrystallisieren aus Xylol lagen der Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt bei 306°.

Bz-3(CO)-3-Benzoylen-1,2-benzo-carbazol (XV)

1 g Triazol XI wurde mit 10 g Anthracen 30 Minuten zum Sieden erhitzt. Dann wurde bei 250—300° das Anthracen i. V. wegsublimiert, wobei das Carbazol XII als zinnoberroter Rückstand zurückblieb. Das Rohprodukt wurde zuerst aus Pyridin umgelöst, worin es leicht löslich war. Aus o-Dichlorbenzol bei sehr langsamen Erkaltem hellrote, aalförmig gebogene Krystalle vom Schmp. 348°. Schwer löslich in Xylol, Chlorbenzol und Dichlorbenzol, gut löslich in Nitrobenzol und Pyridin. Die Lösungen sind rot mit grüner Fluorescenz. Löst sich in konz. Schwefelsäure violett mit intensiv blauer Fluorescenz. Beim allmählichen Zutropfen von Wasser erfolgt Farbänderung nach Blau und dann rote Ausflockung.

0,0370 g Subst.: 1,46 ccm N (23°, 734 mm).

$C_{23}H_{13}ON$ Ber. N 4,39 Gef. N 4,40

Beim vorsichtigen Oxydieren von XII in Eisessig mit überschüssigem Chromsäureanhydrid wurde Anthrachinon-1-carbonsäure erhalten. Schmp. 285°. Identifiziert als Methylester. Schmp. und Mischschmp. 189°.