

lässt beim Eindampfen das Urethan als eine dickflüssige Masse, die bald zu krystallisiren anfängt. Durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol wird der Körper gereinigt; er bildet weisse Nadeln, die bei 186° schmelzen und sich leicht in den gebräuchlichen organischen Solventien lösen.

Analyse: Ber. für C₁₅H₁₅NO₂.

Procent: C 74.69, H 6.22, N 5.81.

Gef. » » 74.43, » 6.14, • 5.89.

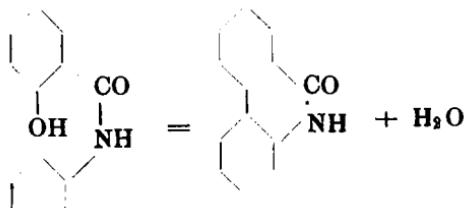
Nach dem Schmelzen des Urethans mit Chlorzink wurde das Reactionsproduct mit Wasser behandelt: es blieb dabei eine unlösliche Substanz zurück; dieselbe wurde in Alkohol aufgenommen und durch Zusatz von Wasser wieder gefällt. Der so erhaltene Körper erwies sich als identisch mit Phenanthridon; er sublimirte in langen, weissen, seideglänzenden Nadeln, die den Schmp. 289° zeigten, in Alkohol leicht und ohne Fluorescenz löslich waren, und sonst alle Eigenschaften der genannten Verbindung besaßen.

Genf. Universitäts-Laboratorium.

215. A'mé Pictet und A. Hubert: Ueber eine eigenthümliche Bildung des Acridons.

(Eingegangen am 11. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Vor schon längerer Zeit¹⁾ und ehe das Phenanthridon durch die Synthese von Graebe und Wander²⁾ bekannt geworden war, hatten wir versucht, diesen Körper durch Wasserentziehung aus dem Salicylanilid zu erhalten. Es sollte nach unserer Erwartung folgende Reaction eintreten:



Salicylanilid.

Phenanthridon.

Zu diesem Zwecke wurde das Anilid der Einwirkung der gebräuchlichen wasserentziehenden Mittel (Chlorzink, Schwefelsäure, Phosphorpentoxyd u. s. w.) unterworfen, aber ohne den gewünschten Erfolg. Ebensowenig wie bei den ähnlich gebauten Oxybenzyliden-anilinen³⁾ gelang es hier, die Bindung der Benzolringe unter Abspaltung des Phenolhydroxyls zu bewerkstelligen.

¹⁾ Vgl. Ann. d. Chem. 276, 37.

²⁾ Ann. d. Chem. 276, 245.

³⁾ Ann. d. Chem. 266, 139.

Endlich kamen wir auf den Gedanken, das Salicylanilid der trocknen Destillation zu unterwerfen. Dasselbe wurde in einer geräumigen Retorte auf dem Sandbade langsam erhitzt. Bald nach dem Schmelzen der Substanz findet Zersetzung statt: es geht zuerst Wasser über und darauf eine gelbe Flüssigkeit, welche in der Vorlage theilweise erstarrt. Zu gleicher Zeit findet im Halse der Retorte eine allmählich zunehmende Sublimation kleiner gelben Nadeln statt. In der Retorte bleibt schliesslich ein stark aufgeblähter, kohlinger Rückstand zurück.

Trotz seines wenig einladenden Aussehens enthält dieser Rückstand das Hauptproduct der Reaction. Wird er mit Alkohol anhaltend gekocht, so giebt er demselben, unter starker Rothfärbung und blauer Fluorescenz der Lösung, nicht unerhebliche Mengen eines Körpers ab, welchen man durch Zusatz von Wasser abscheiden und durch Sublimation reinigen kann. Man erhält so kleine gelbe Nadeln, die identisch sind mit dem während der Destillation im Halse der Retorte gebildeten Sublimat.

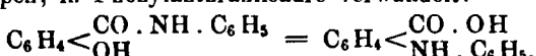
Bei der Analyse lieferte dieser Körper Zahlen, die der erwarteten Formel $C_{13}H_9NO$ des Phenanthridons entsprachen:

Analyse: Ber. für $C_{13}H_9NO$.

Procente: C 80.00, H 4.62.
Gef. » » 80.24, » 4.67.

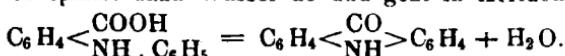
Die nähere Betrachtung lehrte aber, dass der Körper kein Phenanthridon ist, sondern das mit demselben isomere Acridon. Er zeigt alle für letztere Verbindung von Graebe und Lagodzinski¹⁾ angegebenen Eigenschaften. Er schmilzt bei 350°, löst sich schwer in Alkohol mit prächtiger blauer Fluorescenz, leichter in alkoholischem Kali, und wird aus diesen beiden Lösungen durch Wasser gefällt. Durch Destillation mit Zinkstaub wird er in eine Base übergeführt, welche die Eigenschaften des Acridins besitzt und ein bei 235° schmelzendes Quecksilbersalz bildet (Phenanthridinchlormercurat schmilzt bei 197°). Durch successive Behandlung mit Kali und Methyljodid giebt er ein Methylderivat, welches wie das *n*-Methylacridon bei 200° schmilzt, während der Schmelzpunkt des *n*-Methylphenanthridons bei 108° liegt.

Für diese merkwürdige Entstehung des Acridons aus dem Salicylanilid lassen sich verschiedene Erklärungen geben; die wahrscheinlichste ist, unserer Meinung nach, folgende: Man muss annehmen, dass das Salicylanilid bei hoher Temperatur eine intramolekulare Umlagerung erleidet und sich, durch Platzwechsel der Hydroxyl- und Aminogruppen, in Phenylanthranilsäure verwandelt:



¹⁾ Ann. d. Chem. 276, 35.

Dieselbe spaltet dann Wasser ab und geht in Acridon über:



Diese Auffassung findet eine Stütze darin, dass wir in der bei der trocknen Destillation des Anilids in die Vorlage übergegangenen halbfesten Masse die Anwesenheit des Diphenylamins nachweisen konnten. Letzteres kann offenbar seine Entstehung nur einem partiellen Zerfall der vorher gebildeten Phenylanthranilsäure unter Kohlensäureabspaltung verdanken, wie ja ein solcher durch directes Erhitzen der Säure stattfindet.

Die vorstehende Reaction haben wir noch an den Salicyl-*o*- und *p*-toluiden geprüft und sind wir so zu zwei Methylacridonen gelangt.

Das noch nicht beschriebene Salicyl-*o*-toluid wurde gewonnen durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf das äquimolekulare Gemisch von Salicylsäure und *o*-Tolidin, Lösen des Products in Natronlauge und Fällen mit Kohlensäure. Die aus Alkohol umkristallisierte Verbindung bildet weisse, bei 144° schmelzende Nadeln.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{NO}_2$.

Procente: C 74.01, H 5.72.

Gef. • • 73.99, » 5.72.

Bei der trocknen Destillation des *o*-Toluids haben wir genau dieselben Erscheinungen beobachtet wie beim Anilid. Aus dem kohligen Rückstand liess sich durch siedenden Alkohol ein gelber Körper extrahieren, welcher, durch Sublimation gereinigt, bei 345° schmolz, und sich durch Zusammensetzung und Eigenschaften als identisch mit dem von Graebe und Locher¹⁾ aus *o*-Tolylanthranilsäure dargestellten *o*-Methylacridon (4-Methylacridon) erwies.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NO}$.

Procente: C 80.38, H 5.26.

Gef. • • 80.10, » 5.21.

In gleicher Weise haben wir aus Salicyl-*p*-toluid das entsprechende *p*-Methylacridon in Form langer, citronengelber Nadeln erhalten, die den Schmelzpunkt 338° zeigten. Dieser Körper ist identisch mit dem 2-Methylacridon von Graebe und Kahn²⁾.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NO}$.

Procente: C 80.38, H 5.26.

Gef. • • 80.19, » 5.32.

Genf, Universitätslaboratorium.

¹⁾ Ann. d. Chem. 279, 278.

²⁾ Ann. d. Chem. 279, 272.