

0.1477 g Sbst.: 0.2717 g AgCl.

$C_2O_2N_2Cl_2$. Ber. Cl 45.81. Gef. Cl 45.51.

Cyan-methyl-nitrolsäure, $CN.C(:N.OH).NO_2$.

Zu einer Lösung von 2 g Ammonium-*ac*-nitroacetonitril in 10 cem Wasser wird eine konzentrierte wäßrige Lösung von 1.4 g Natriumnitrit gegeben. Diese Lösung wird unter sehr guter Eiskühlung langsam mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure versetzt, wodurch die zuerst rote Färbung in hellgelb umschlägt. Nachdem man $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde unter Kühlung stehen gelassen hat, wird mehrfach ausgeäthert, der Äther mit Chlorcalcium getrocknet und im Schwimmsiccator eingedunstet. Es bildet sich ein zähes Öl, das nach längerem Stehen zu schönen Krystalldrusen erstarrt. Ausbeute 1.2 g.

Der Körper, der hygroskopisch ist, löst sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Äther, ziemlich leicht in Benzol, kaum in Chloroform und gar nicht in Ligroin. Er beginnt schon nach kurzer Zeit, sich unter Verschmierung zu zersetzen; dabei tritt ein stechender brenzlicher Geruch auf. In Alkalien löst er sich mit roter Farbe; die Färbung ist besonders schön beim Versetzen einer alkoholischen Lösung mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak.

Durch Einleiten von trockenem Ammoniak in die ätherische Lösung der Säure erhält man ein rotes Ammoniumsalz, das unter ständiger, wenn auch langsamer Ammoniakentwicklung Zersetzung erleidet. Mit Silbernitratlösung gibt die wäßrige Lösung des Ammoniumsalzes ein carminrotes, unter dem Mikroskop deutlich krystallines Silbersalz, das in der Flamme schwach verpufft.

94. H. Tiedtke: Über Tetrahydro-acridon.

[Aus dem Allgemeinen Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 10. Februar 1909.)

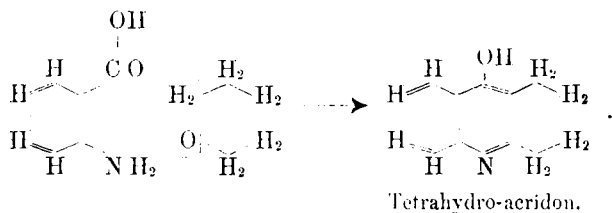
Die im letzten Heft der Berichte (42, Heft 2) erfolgte Ankündigung einer Arbeit von A. Kliegl¹⁾ über: »Neue Bildungsweisen von Acridon« veranlaßt mich, schon jetzt die bisherigen Resultate einer Untersuchung mitzuteilen, in deren Verlauf ich auch eine neue, einfache Synthese des Acridons aufgefunden habe.

Angeregt durch die von Borsche¹⁾ ausgeführte Synthese von Tetrahydro-acridinen aus *o*-Amidobenzaldehyd oder Isatin und Cyclo-

¹⁾ Borsche, diese Berichte 41, 2203 [1908].

²⁾ vergl. S. 591 dieses Heftes. Redaktion.

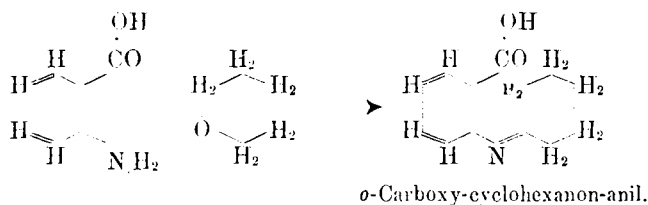
hexanon wurde ein Versuch unternommen, Anthranilsäure und Cyclohexanon zum Tetrahydro-acridon zu kondensieren:



Diese Kondensation gelang in der Tat durch einfaches Erhitzen der Komponenten. Sie kann leicht so geleitet werden, daß sie sich in zwei Phasen abspielt.

Beim Erhitzen der beiden Komponenten auf 120° erhält man zunächst mit fast quantitativer Ausbeute ein schön krystallisierendes, sehr labiles Produkt vom Schmp. 148°.

Die Analyse dieser Verbindung ergibt, daß sie durch Austritt von nur einem Molekül Wasser aus den beiden Komponenten der Reaktion entstanden ist. Das Produkt ist jedenfalls durch Kondensation der Amidogruppe der Anthranilsäure mit der Carbonylgruppe des Hexanons gebildet worden:



Die Formel wird dadurch gestützt, daß die Verbindung beim kurzen Kochen mit Wasser völlig in ihre Komponenten gespalten wird. In kaltem Wasser ist das Produkt fast ganz unlöslich, die Lösung besitzt aber stark saure Reaktion.

Das o-Carboxy-cyclohexanon-anil besitzt sowohl saure als basische Eigenschaften, da es in verdünnten Alkalien und Säuren in der Kälte leicht löslich ist.

Beim höheren Erhitzen bis 220° tritt unter Verlust eines zweiten Moleküls Wasser der erwartete Ringschluß ein.

Man erhält 40 % der theoretisch möglichen Menge Tetrahydro-acridon. Da sich das Zwischenprodukt der Kondensation quantitativ bildet, wird offenbar beim höheren Erhitzen etwa die Hälfte dieser Verbindung durch das bei dem Ringschluß frei werdende Wasser

wieder gespalten. Dieser Teil zerfällt schließlich in Kohlensäure, Anilin und Cyclohexanon.

Das in den meisten organischen Lösungsmitteln sehr schwer lösliche Tetrahydroacridon krystallisiert aus Alkohol in kleinen, farblosen Nadeln, die bei 358° schmelzen. In dieser Eigenschaft steht es also dem Acridon nahe, das nach den Angaben der Literatur¹⁾ bei 354° schmilzt. Im Gegensatz zum Kynurin krystallisiert die Verbindung aus verdünntem Alkohol ohne Krystallwasser. In Übereinstimmung mit dem Kynurin ist das Tetrahydroacridon aber in verdünnter Schwefelsäure in der Kälte leicht löslich, besitzt also basische Eigenschaften. Da das Acridon in verdünnten Säuren in der Kälte absolut unlöslich ist, kann man ein Gemenge von Tetrahydroacridon und Acridon leicht dadurch quantitativ trennen, daß man es in konzentrierter Schwefelsäure löst und die Lösung in Wasser gießt. Das Acridon scheidet sich völlig ab, das Tetrahydroacridon bleibt in Lösung. In kalten verdünnten Alkalien ist das Tetrahydroacridon unlöslich.

Da kein Grund vorliegt, das Tetrahydroacridon in der Chinoliform zu schreiben, stellen wir es in der tautomeren Form eines γ -Oxychinolins (9-Oxy-tetrahydroacridin) dar, die sich auch aus der Synthese zunächst ergibt.

Durch Erhitzen des Tetrahydroacridons in einem Strome trockner Luft auf 280° wird es zu Acridon oxydiert. Man erhält ca. $\frac{1}{3}$ der theoretisch möglichen Menge.

Bei der Zinkstaub-Destillation des Tetrahydroacridons sollte man die Bildung von Tetrahydroacridin erwarten. Dabei werden jedoch vier Wasserstoffatome unter Bildung von Acridin abgespalten.

Durch die Kondensation von Anthranilsäure und Cyclohexanon zu Tetrahydroacridon ist also zugleich eine neue, einfache Synthese von Acridin und Acridon aufgefunden worden.

Von den Eigenschaften des Tetrahydroacridons ist seine große Widerstandsfähigkeit gegen Reduktionsmittel besonders erwähnenswert. Weder Zinn und Salzsäure, noch Natrium und Alkohol vermögen das Molekül anzugreifen. Sogar Jodwasserstoff und Phosphor bleiben bei 230° ohne Einwirkung auf diese Verbindung. Leider ist über das Verhalten des γ -Oxychinolins (Kynurins) bei der Reduktion nichts bekannt. Es konnte also nicht festgestellt werden, ob die große Beständigkeit des Tetrahydroacridons auch dem Stammkörper zukommt. An der Kynurensäure haben allerdings Schmiedeberg und Schultzen²⁾ die gleiche Widerstandsfähigkeit gegen Jodwasserstoff nachweisen können. Aber es ist doch sehr wohl möglich, daß sich das Kynurin anders verhält als die von ihm abgeleitete Carbonsäure.

¹⁾ Gräbe und Lagodzinski, Ann. d. Chem. **276**, 45 [1893].

²⁾ Schmiedeberg und Schultzen, Ann. d. Chem. **164**, 156 [1872].

Experimenteller Teil.

1. *o*-Carboxy-cyclohexanon-anil.

Man erhitzt 7 g Anthranilsäure mit 7 g Cyclohexanon 1—2 Stunden lang auf 120°. Das flüssige Reaktionsprodukt wird sofort in ein Becherglas gegossen und noch warm mit etwa der dreifachen Menge Benzol verdünnt. Die beim Erkalten reichlich abgeschiedenen, schönen, farblosen Nadeln wiegen nach dem Waschen mit kaltem Benzol im trocknen Zustand ca. 10 g (Theorie 11.1 g). Das erhaltene Produkt ist für präparative Zwecke genügend rein. Durch einmalige Krystallisation aus Benzol erhält man es in analysenreiner Form.

Für diese Reaktion wurde die von Kahlbaum bezogene, käufliche, reine Anthranilsäure benutzt, das Hexanon wurde nach der Methode von Sabatier aus Phenol bereitet und durch Oxydation mit Chromsäure von beigemischtem Hexanol befreit.

Da die Anthranilsäure ebenso wie das Kondensationsprodukt in kaltem Benzol sehr schwer löslich ist, wurde bei der Reaktion ein Überschuß von 2 g Hexanon über die theoretisch erforderliche Menge von 5 g verwandt, um möglichst alle Anthranilsäure umzusetzen.

Der Schmelzpunkt des frisch krystallisierten Stoffes liegt bei 142—148°. Aber schon nach zweitägigem Liegen im Chlorcalcium-Exsiccator ist er auf 120—135° gesunken. Die Substanz erfährt also schon bei kurzem Liegen eine spontane Zersetzung, obwohl das Aussehen der Krystalle ein vollkommen frisches bleibt.

Das frisch krystallisierte *o*-Carboxy-cyclohexanonanil ergab folgende Analyse:

0.1566 g Sbst.: 0.4142 g CO₂, 0.1007 g H₂O.

C₁₃H₁₅O₂N. Ber. C 71.84, H 6.96.

Gef. » 72.13, » 7.19.

2. Tetrahydro-acridon.

Zur Darstellung des Tetrahydroacridons aus Anthranilsäure und Cyclohexanon ist es nicht nötig, das Zwischenprodukt der Kondensation, das *o*-Carboxycyclohexanonanil, in reiner Form zu isolieren. Man erhitzt vielmehr die Mischung von 7 g Anthranilsäure mit 7 g Hexanon im Ölbad einige Zeit auf 120° und steigert dann die Temperatur allmählich bis 220°. Von 150° ab findet fortdauerndes Sieden der Flüssigkeit statt, und bei ca. 210° erstarrt plötzlich die ganze Masse unter starkem Aufblähen. Man erhitzt noch etwa eine halbe Stunde auf 220° und kocht darauf die Masse mit einer reichlichen Menge Benzol einige Stunden lang aus. Nach dem heißen Absaugen wird das Produkt mehrmals mit kaltem Benzol gewaschen.

Man erhält so ca. 4.1 g trocknes Tetrahydroacridon, also 40 % der theoretisch möglichen Menge. Das fast farblose, feinkrystalline Pulver ist für präparative Zwecke hinreichend rein. Zur Analyse

krystallisiert man es entweder aus Alkohol (1:30) oder aus wenig Anilin um. Es wird so in Form kleiner, völlig farbloser Nadelchen erhalten.

Die Analyse des aus Alkohol krystallisierten Tetrahydroacridons ergab:

0.1794 g Sbst.: 0.5176 g CO₂, 0.1056 g H₂O. — 0.1507 g Sbst.: 9.95 ccm N (27.5°, 751.5 mm).

Tetrahydroacridon, C₁₃H₁₃NO. Ber. C 78.34, H 6.58, N 7.05.

Gef. » 78.69, » 6.59, » 7.14.

Im Gegensatz zum Kynurin krystallisiert also das Tetrahydroacridon ohne Krystallwasser. Die Verbindung ist in den meisten organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Chloroform, Aceton, Benzol, Äther, Essigester lösen auch bei Siedehitze höchstens Spuren des Tetrahydroacridons; in siedendem Anilin ist es sehr leicht löslich.

3. Acridon aus Tetrahydro-acridon.

Bei einem Versuch der Sublimation des reinen Tetrahydroacridons in einem Glühröhrchen wurde ein reichliches Sublimat feiner, gelber Nadelchen erhalten. Die Lösung einer Spur dieser Verbindung in Alkohol zeigte die charakteristische tiefviolette Fluorescenz des Acridons, während die alkoholische Lösung des Tetrahydroacridons gar keine Fluorescenz besitzt. Es konnte also entweder die gefärbte und fluorescierende, tautomere Chinolonform entstanden sein, oder der Sauerstoff der Luft mußte das Tetrahydroacridon zu Acridon selbst oxydiert haben.

Durch zwei Sublimationsversuche bei 280° in verschiedenen Atmosphären konnte diese Frage entschieden werden. In einer Atmosphäre von trockner Kohlensäure sublimiert das Tetrahydroacridon unverändert in Gestalt feiner farbloser Nadeln, die in alkoholischer Lösung keine Fluorescenz zeigen. In einem trocknen Luftstrom aber wird eine reichliche Menge Wasser gebildet, und neben einem reichlichen, gelben Sublimat hinterbleibt ein brauner Zersetzungsrückstand. Die gelben Nadeln zeigen in alkoholischer Lösung die schöne Acridon-Fluorescenz. Es geht also schon aus diesen Versuchen hervor, daß das gelbe Produkt nicht durch Umlagerung, sondern durch Oxydation aus dem Tetrahydroacridon entstanden, also Acridon ist.

Auf folgende Weise erhält man reines Acridon:

Man erhitzt das Tetrahydroacridon in einem Kolben in einem Strom trockner Luft eine Stunde auf 280° und gewinnt aus der Masse das Acridon durch Sublimation zwischen Uhrgläsern. Das zweimal sublimierte Produkt ($\frac{1}{3}$ der angewandten Menge Tetrahydroacridon) wird in konzentrierter Schwefelsäure gelöst und durch Eingießen in Wasser wieder abgeschieden. Dadurch wird etwa noch vorhandenes Tetrahydroacridon beseitigt, das in der ver-

dünnten Schwefelsäure gelöst bleibt. Das so gereinigte Produkt wird aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Man erhält kleine, rein gelbe Blättchen.

0.1360 g Sbst.: 0.3978 g CO₂, 0.0589 g H₂O.

Tetrahydroacridon, C₁₃H₁₃NO. Ber. C 78.34, H 6.58.

Acridon, C₁₃H₉NO. » » 79.95, » 4.65.

Gef. » 79.77, » 4.85.

Das so erhaltene Acridon schmilzt bei 351°. Es ist in verdünnten Mineralsäuren und Alkalien in der Kälte unlöslich. In der Hitze löst es sich mit bläulicher Fluorescenz, um sich beim Erkalten in Form kleiner Nadeln wieder abzuscheiden. Die alkoholische Lösung fluoresciert tiefviolett. Durch diese Eigenschaften und die Analyse wird das Acridon identifiziert.

Wie in einer Atmosphäre von Kohlensäure kann das Tetrahydroacridon auch in reinem Wasserstoff bei 280° sublimiert werden. Man erhält so besonders schöne, flache, farblose Nadeln vom Schmp. 358°.

4. Acridin aus Tetrahydro-acridon.

Wie bereits in der Einleitung erwähnt wurde, liefert das Tetrahydroacridon bei der Zinkstaub-Destillation Acridin. Aus 1 g Substanz wurden 0.8 g Rohprodukt erhalten. Nach zweimaliger Krystallisation aus Ligroin unter Zusatz von Tierkohle lieferte das Präparat folgende Analyse:

0.1402 g Sbst.: 0.4482 g CO₂, 0.0701 g H₂O.

Tetrahydroacridin, C₁₃H₁₃N. Ber. C 85.18, H. 7.15.

Acridin, C₁₃H₉N. » » 87.10, » 5.06.

Gef. » 87.19, » 5.59.

Die sublimierte Substanz bildete die charakteristischen, langen, flachen, schwach gelblichen Nadeln, die bei 108° schmolzen. (Der Schmelzpunkt des Tetrahydroacridins liegt bei 55°, der des Acridins nach den Angaben der Literatur bei 108°.)

Der Geruch und die brennende Wirkung der Lösungen der Verbindung ließen sie ebenfalls als Acridin erkennen. Die Lösung in verdünnter Schwefelsäure besaß eine intensive gelbgrüne Fluorescenz und gab mit Natriumsulfit einen voluminösen braunen Niederschlag. Mit Kaliumbichromat wurde auch eine Spur der Substanz alsbald als schwerlösliches Bichromat gefällt.