

Untersucht wurden 4 Proben, eine Anfangsfraction ( $K_{II}$ ), zwei mittlere Fractionen ( $K_{III}$  und  $K_{IV}$ ) und eine Endfraction ( $K_V$ ). Jede von diesen letzten 4 Proben wurde gesondert noch einmal über Natrium destilliert (die Proben  $K_{VI}$  und  $K_{IX}$ ). Die Resultate sind aus der Tabelle 2 ersichtlich<sup>27)</sup>.

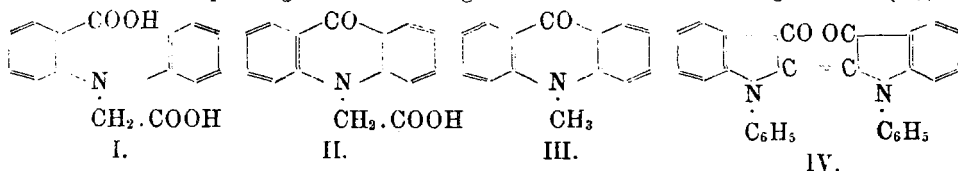
Helsinki, Finnland, Chem. Laborat. d. Techn. Hochschule, März 1923.

## 292. Martin Freund† und Adolf Schwarz: Die *N*-Diphenyl-glycin-*o*-carbonsäure und ihre Derivate<sup>1)</sup>.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 14. Mai 1923.)

Derivate der *N*-Phenyl-glycin-*o*-carbonsäure lassen sich nach dem D. R. P. 216 748<sup>2)</sup> darstellen, indem man auf Anthranilsäure-Derivate Formaldehyd einwirken läßt, an die so entstehenden Körper Blausäure anlagert und dann verseift<sup>3)</sup>. Aus dem Laboratorium der Höchster Farbwerke<sup>4)</sup> wurde uns mitgeteilt, daß man durch Kondensation von *o*-chlor-benzoesaurem Kalium und Phenyl-glycin-Kalium nach der Ullmannschen Methode mittels Naturkupfer auf direktem Wege in guter Ausbeute die *N*-Diphenyl-glycin-*o*-carbonsäure (I) erhält. Wird diese Säure mit konz. Schwefelsäure erwärmt, so geht sie unter Wasserabspaltung in einen Körper von der Zusammensetzung  $C_{15}H_{11}O_3N$  über. Da die schwefelsaure Lösung braun ist und grüne Fluorescenz zeigt, also die charakteristischen Eigenschaften der Acridone aufweist<sup>5)</sup>, so ist die Wasserabspaltung unter Bildung der Acridon-*N*-essigsäure (II).



verlaufen. Einen anderen Beweis, daß durch Wasserabspaltung Ringschluß unter Bildung dieses Acridon-Derivates eingetreten ist, erhält man durch Erhitzen der Substanz. Sie geht dabei unter Kohlensäure-Entwicklung in einen Körper über, der nach seinem Verhalten und Schmelzpunkt mit dem zuerst von Decker<sup>6)</sup>, später von Gräbe und Lagodzinski<sup>7)</sup> beschrieben

<sup>27)</sup> Um Raum zu sparen, werden hier nur die Maximal- und Minimalzahlen nebst den Mittelwerten aus 9 Beobachtungen mitgeteilt.

<sup>1)</sup> Die unmittelbare Veröffentlichung dieser Arbeit, die im Jahre 1913 fertig vorlag, ist durch den Tod Freund's verzögert worden. Die Untersuchungen von P. Friedländer und K. Kunz (B. 55, 1597 [1922]) über den *N,N'*-Diphenyl-indigo veranlassen mich, diese nachzuholen.

Schwarz.

<sup>2)</sup> Frdl. 10, 340.

<sup>3)</sup> In der angeführten Arbeit von P. Friedländer und K. Kunz wird die Diphenyl-glycin-*o*-carbonsäure auf diese Weise hergestellt.

<sup>4)</sup> nach einer Privatmitteilung von Hrn. Dr. Homolka, dessen Lebenswürdigkeit wir auch die Ausgangsmaterialien verdanken: ihm sei auch an dieser Stelle der verbindlichste Dank ausgesprochen.

<sup>5)</sup> vergl. hierzu B. 25, 1734 [1892], 39, 1695 [1906]; A. 276, 45 [1893].

<sup>6)</sup> J. pr. [2] 45, 194 [1892]      <sup>7)</sup> A. 276, 47 [1893].

benen *N*-Methyl-acridon (III) identisch ist. Von der Acridon-essigsäure wurde außerdem das Anilid und der Methylester dargestellt. Hydroxylamin-Chlorhydrat war auf Acridon-essigsäure ohne Einwirkung, mit Phenyl-hydrazin entstand wohl ein neuer Körper, in dem aber, da er beim Verreiben mit Natronlauge bereits in der Kälte Phenyl-hydrazin abschied, nur das acridon-essigsäure Phenyl-hydrazin vorlag. Es findet also ebensowenig wie beim Acridon<sup>8)</sup> und Xanthon hier eine Einwirkung des Phenyl-hydrazins auf die Ketogruppe statt. Durch Bromieren der Acridon-essigsäure in Eisessig-Lösung erhält man eine alkali-lösliche Dibrom-acridon-essigsäure, in welcher wahrscheinlich in jedem Benzolkern ein Wasserstoffatom durch Brom substituiert ist; Spaltungsversuche verliefen jedoch ergebnislos. Die Einwirkung eines Nitriergemisches auf Acridon-essigsäure ergab einen alkali-löslichen, vermutlich analog substituierten Dinitrokörper.

In der Kalischmelze gibt die *N*-Diphenyl-glycin-*o*-carbonsäure im allgemeinen unter Abspaltung der Phenylgruppe den gewöhnlichen Indigo; bei Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen konnte jedoch der *N,N'*-Diphenyl-indigo (IV) erhalten werden<sup>9)</sup>.

### Beschreibung der Versuche.

#### *N*-Diphenyl-glycin-*o*-carbonsäure (I).

210 g *o*-chlor-benzoesaures Kalium, 195 g *N*-Phenyl-glycin-Kalium, 70 g wasserfreie Pottasche, 0.5 g Naturkupfer C und 100 ccm Wasser werden unter Rühren am Rückflußkühler im Ölbad 6—10 Stdn. erhitzt, wobei die Temperatur des Ölbadess langsam von 130° auf 160° gesteigert wird. Die Schmelze färbt sich hierbei grünlich-braun unter CO<sub>2</sub>-Entwicklung und Ausscheidung von Chlorkalium. (Starkes Schäumen läßt sich durch langsames Zutropfen von Alkohol dämpfen.) Man löst dann in Wasser, filtriert vom Kupfer ab und fällt mit verd. Salzsäure unter Rühren solange, als die Fällung braun erscheint. (Später eintretende weiße Fällung rührt von unverbrauchter *o*-Chlor-benzoesäure her.) Die *N*-Diphenyl-glycin-*o*-carbonsäure fällt anfangs schmierig aus, wird jedoch rasch krystallinisch. Zur Reinigung wird die Rohsäure in Sodalösung gelöst, filtriert, das Filtrat zur Entfernung von *o*-Chlor-benzoesäure mit Essigsäure versetzt, filtriert und schließlich die Säure mit Salzsäure gefällt, gut getrocknet und mit Benzol ausgekocht. Ein für die Weiterverarbeitung reines Produkt erhält man hieraus durch Lösen in Natriumacetat-Lösung, Kochen mit Tierkohle, Filtrieren und Füllen mit Salzsäure. Ausbeute: 260 g. Die *N*-Diphenyl-glycin-*o*-carbonsäure ist in Wasser, Benzol, Toluol und Xylol unlöslich, leicht dagegen in Methyl- oder Äthylalkohol. Sie krystallisiert aus verd. Methylalkohol in weißen Stäbchen vom Schmp. 165—167°.

0.1349 g (vakuumtr.) Sbst.: 0.3280 g CO<sub>2</sub>, 0.0587 g H<sub>2</sub>O. — 0.1713 g Sbst.: 7.8 ccm N (24°, 756 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N (271.19). Ber. C 66.40, H 4.83, N 5.17. Gef. C 66.31, H 4.87, N 5.21.

0.2320 g Sbst. verbrauchten 17.13 ccm  $n_{10}$ -NaOH (Theorie: 17.11 ccm  $n_{10}$ -NaOH), hieraus berechnet sich das Molekulargewicht M zu 270.86, während es nach der Theorie 271.19 ist. Löst man die Säure in der berechneten Menge verd. Kalilauge,

<sup>8)</sup> A. 276, 47 [1893].

<sup>9)</sup> Die gleiche Bildungsweise gaben auch P. Friedländer und K. Kunz (B. 55, 1602 [1922]) an.

dampft bis zur beginnenden Krystallisation ein, so scheidet sich das Kaliumsalz als weißes, blättriges Krystallpulver ab.

### Acridon-*N*-essigsäure (II).

10 g *N*-Diphenyl-glycin-*o*-carbonsäure werden mit 75 ccm konz. Schwefelsäure 3 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt, wobei sie mit brauner Farbe und grüner Fluoreszenz in Lösung gehen. Beim Eingießen auf Eis fällt die Acridon-essigsäure als grünliche, schmierige Masse aus, die nach dem Abdekantieren in Natronlauge gelöst und mit Tierkohle gekocht wird; das Filtrat wird langsam unter Rühren in Salzsäure eingegossen, wobei sich die Säure als weißes Krystallpulver abscheidet. Die Acridon-essigsäure ist in Benzol, Toluol, Xylol und Nitro-benzol unlöslich. In Alkali löst sie sich mit bräunlicher Farbe, die Lösung zeigt starke grünblaue Fluoreszenz, die beim starken Verdünnen der Lösung schön blau wird. Zur Analyse wurde mehrere Male aus Natronlauge mit Salzsäure umgefällt.

0.1528 g (vakuumtr.) Sbst.: 0.3979 g CO<sub>2</sub>, 0.0631 g H<sub>2</sub>O. — 0.2357 g Sbst.: 10.8 ccm N (24°, 757 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N (253.18). Ber. C 71.13, H 4.38, N 5.53. Gef. C 71.02, H 4.62, N 5.25.

Beim Erhitzen der Acridon-essigsäure färbt diese sich immer dunkler, und unter CO<sub>2</sub>-Entwicklung (Nachweis mit Barytwasser), sublimiert in langen Nadeln das *N*-Methyl-acridon (III). Nach dem Umlösen aus Alkohol (die alkohol. Lösung zeigt tiefblaue Fluoreszenz) hat es den in der Literatur angegebenen Schmp. 202—203°.

Das Acridon-essigsäure-anilid krystallisiert beim Erkalten einer Lösung der Säure in wenig siedendem Anilin. Nach dem Verreiben mit Äther wird es abgesaugt und mehrere Male mit Äther gewaschen: weißes Krystallpulver, das am Licht langsam braun wird. Zur Analyse wurde mehrere Male aus Anilin umgelöst.

0.1342 g (vakuumtr.) Sbst.: 0.3765 g CO<sub>2</sub>, 0.0606 g H<sub>2</sub>O. — 0.1168 g Sbst.: 8.5 ccm N (24°, 756 mm).

C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (328.15). Ber. C 76.79, H 4.92, N 8.54. Gef. C 76.51, H 5.05, N 8.32.

Acridon-essigsäure-methylester: 2.5 g Acridon-essigsäure, 100 ccm Methylalkohol und 20 ccm konz. Schwefelsäure werden 6—8 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Verdunsten des größten Teiles des Methylalkoholes bei gelinder Temperatur wird in Sodalösung gegossen, wobei der Ester als gelblicher Körper ausfällt. Der Methylester ist leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol und krystallisiert hieraus in gelben Oktaedern vom Schmp. 178—179°. Eine Methoxyl-Bestimmung nach Zeisel ergab:

0.0864 g Sbst.: 0.0728 g AgJ.

C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N (267.20). Ber. OCH<sub>3</sub> 11.61. Gef. OCH<sub>3</sub> 11.12.

Acridon-essigsäures Phenyl-hydrazin: 5 g Acridon-essigsäure werden mit 5 g Phenyl-hydrazin zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten fällt das Salz als halbfeste Masse aus, die auf Zusatz von Alkohol krystallinisch wird. Es ist leicht löslich in Wasser, schwerer in Benzol und Alkohol und krystallisiert aus letzterem, Schmp. 126°.

0.0702 g Sbst.: 7.45 ccm N (24°, 751 mm).

C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub> (361.18). Ber. N 11.64. Gef. N 12.06.

Beim Versetzen mit Natronlauge tritt in der Kälte Geruch und Abscheidung von Phenyl-hydrazin auf.

Dibrom-acridon-essigsäure: 5 g Acridon-essigsäure werden in 20 ccm heißem Eisessig gelöst und hierzu Brom bis zum deutlichen Überschuß (5 ccm) hinzugefügt. Die Lösung erstarrt zu einer Krystallmasse, die abgesaugt und mit Eisessig gewaschen wird. Ausbeute: 7.9 g. Der

Bromkörper ist in Alkali löslich. In Eisessig ist er in der Kälte nahezu unlöslich, in der Hitze etwas leichter löslich und krystallisiert hieraus in gelben Oktaedern.

0.1527 g (bei 130° getr.) Sbst.: 0.2443 g CO<sub>2</sub>, 0.0326 g H<sub>2</sub>O. — 0.1849 g Sbst.: 5.2 ccm N (23°, 755 mm). — 0.2104 g Sbst.: 0.1907 g AgBr = 0.0812 g Br.

C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>NBr<sub>2</sub> (410.92). Ber. C 43.80, H 2.21, N 3.41, Br 38.90.

Gef. » 43.63, » 2.39, » 3.22, » 38.57.

Dinitro-acridon-essigsäure: Die Acridon-essigsäure wurde in kleinen Anteilen in ein Nitriergemisch (2 Tle. konz. Salpetersäure, 1 Tl. konz. Schwefelsäure) eingetragen, wobei Lösung eintrat. Beim Eingießen in Wasser fällt die Dinitro-säure aus, die nach dem Absaugen auf Ton getrocknet wird. Sie ist in Alkohol, Benzol, Chloroform und Nitro-benzol unlöslich, leicht dagegen in siedendem Anilin, aus dem sie sich als gelbes Krystallpulver beim Erkalten ausscheidet, Zers.-Pkt. 169—170°.

0.1677 g (vakuumtr.) Sbst.: 0.3216 g CO<sub>2</sub>, 0.0403 g H<sub>2</sub>O. — 0.2002 g Sbst.: 21.4 ccm N (24°, 757 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub> (343.10). Ber. C 52.46, H 2.64, N 12.25. Gef. C 52.30, H 2.69, N 12.24.

Löst man die Dinitro-acridon-essigsäure in heißer Natronlauge, so krystallisiert beim Erkalten das Natriumsalz in roten Blättchen aus, die in viel Wasser löslich sind. Die Lösung zeigt keinerlei Fluoreszenz.

0.3088 g Sbst.: 0.0513 g NaCl.

C<sub>15</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>Na (365.09). Ber. Na 6.30. Gef. Na 6.54.

#### N,N'-Diphenyl-indigo (IV).

4 g N-Diphenyl-glycin-o-carbonsäure werden mit 12 g Ätzkali und 4 ccm Wasser geschmolzen. Bei etwa 220° setzt lebhafte Gasentwicklung ein, die bald nachläßt. Die Temperatur wird dann auf 270° gesteigert und 5—10 Min. bei 270—280° gehalten. Die gelbbraune Schmelze ist in Wasser mit grüner Farbe klar löslich, beim Stehen an der Luft scheidet sich dann der Diphenyl-indigo als grünlich-blaue, kupferglänzende Masse aus. In heißem Nitro-benzol oder Eisessig ist er mit grüner Farbe löslich. Da die Ausbeute sehr gering ist, so wurde das Rohprodukt analysiert.

0.1349 g (vakuumtr.) Sbst.: 0.4095 g CO<sub>2</sub>, 0.0170 g H<sub>2</sub>O. — 0.1776 g Sbst.: 12.4 ccm N (24°, 751 mm, 33-proz. KOH).

Diphenyl-indigo C<sub>23</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (414.30). Ber. C 81.1, H 4.4, N 6.8.

Gef. » 82.8, » 3.9, » 7.7.

(Indigo C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (262.18). Ber. » 73.3, » 3.8, » 10.7.)

### 298. O. Hönlgschmid und M. Steinheil:

#### Über das Ergebnis eines Versuches zur Trennung von Blei-Isotopen. Atomgewicht des Bleis.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akademie d. Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 8. Juni 1923.)

Die Frage nach der komplexen Natur des Bleis drängte sich auf, sobald man zur Erkenntnis der Isotopie gelangt war. Die ersten Feststellungen verschiedener Atomgewichte bei chemisch identischen Elementen waren bei der Untersuchung der bleiartigen Endprodukte der radioaktiven Zerfallsreihen von Uran und Thor erfolgt und hatten für das sogen. »Uranblei« das Atomgewicht 206.0 und für das »Thorblei« 208.0 ergeben, ein Resultat, das vollkommen mit der Voraussage der Theorie übereinstimmte.