

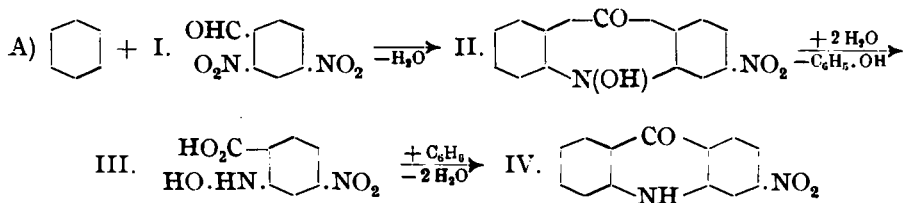
Flüssigkeit übergetrieben. Bei erneuter Destillation gingen 20 g bei 78° über. Es handelt sich um Äthylalkohol. — Der Rückstand im Kolben wurde mit Äther und Wasser behandelt. Beim Ansäuern der wäßrigen Lösung, wozu 75 ccm *n*-Schwefelsäure erforderlich waren, wurden 45.5 g Benzoesäure erhalten. 5.1 g Natriumäthylat waren also noch nicht in Reaktion getreten, und daher wurde auch eine entsprechend geringere Menge von Benzoesäure erhalten.

199. Kurt Lehmstedt: Der wahre Verlauf der Synthese von 3-Nitro-acridonen nach I. Tanasescu (X. Mitteil. über Acridin)¹⁾.

[Aus d. Institut für Organ. Chemie d. Techn. Hochschule Hannover.]

(Eingegangen am 23. Mai 1932.)

Vor einigen Jahren hat I. Tanasescu²⁾ über eine neue Darstellungsweise von 3-Nitro-acridonen berichtet, die darin besteht, daß man den 2,4-Dinitro-benzaldehyd (I) mittels konz. Schwefelsäure mit Benzol oder Halogen-benzolen kondensiert. Er sucht diese merkwürdige Synthese dadurch zu erklären, daß er folgenden Verlauf der Reaktion annimmt:



Zuerst soll das 3-Nitro-*N*-oxy-acridon (II) entstehen und dann zu Phenol und 4-Nitro-2-hydroxylamino-benzoesäure (III) hydrolysiert werden. Diese Säure soll sich darauf mit Benzol zum 3-Nitro-acridon (IV) kondensieren.

Gegen diese von Tanasescu vermutete Reaktionsfolge erheben sich schwere Bedenken: Bisher ist keine Tatsache bekannt, welche auf eine leichte Ringspaltung eines *N*-Oxy-acridons³⁾ schließen läßt. Sodann aber gelingt es nicht, das als zweites Spaltprodukt von (II) angenommene Phenol bzw. dessen Sulfonsäure im Reaktionsgemisch nachzuweisen. Allerdings könnte das Phenol seinerseits wieder mit dem Aldehyd reagieren. Aber auch bei der Darstellung des 3-Nitro-7-chlor-acridons konnte kein Chlorphenol gefunden werden. Ferner würde sich die hypothetische Säure III unter den gegebenen Versuchs-Bedingungen viel eher in eine 4-Nitro-5-oxy-anthranilsäure umlagern⁴⁾, als sich mit Benzol zum 3-Nitro-acridon (IV) zusammenschließen.

Aber selbst wenn man diese Möglichkeit zugäbe, so müßte bei der Umsetzung des Chlor-benzols mit 2,4-Dinitro-benzaldehyd eine 4'-Chlor-

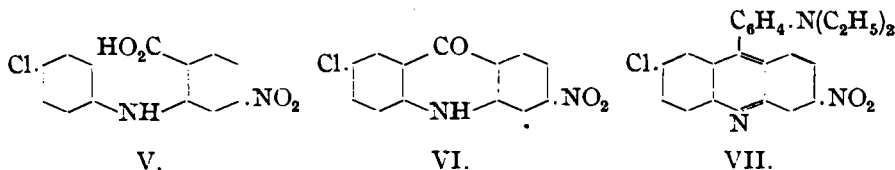
¹⁾ IX. Mitteil.: B. 65, 834 [1932].

²⁾ Bull. Soc. chim. France [4] 41, 528 [1927].

³⁾ A. Kliegl, A. Fehrle, B. 47, 1629 [1914]; Th. Beck, Dissertat., Tübingen 1923.

⁴⁾ E. Bamberger, B. 33, 3600 [1900].

5-nitro-diphenylamin-2-carbonsäure (V) entstehen, denn die Hydroxyl-amingruppe ist zweifellos reaktionsfähiger⁵⁾ als die Carboxylgruppe. Die Säure V müßte dann durch Ringschluß in das 3-Nitro-7-chlor-acridon (VI) übergehen.



Nun habe ich schon vor längerer Zeit für andere Untersuchungen die Säure V aus 4-Nitro-6-chlor-benzoesäure und *p*-Chlor-anilin synthetisiert⁶⁾. Abgesehen davon, daß diese Säure bei Zimmer-Temperatur durch konz. Schwefelsäure keinen Ringschluß erleidet, ist das daraus nach der Säurechlorid-Methode⁷⁾ erhaltene 3-Nitro-7-chlor-acridon (VI) nicht mit der nach Tanasescu hergestellten Verbindung identisch. Um einen Vergleich der beiden über 400° schmelzenden und sehr schwer löslichen Acridone zu ermöglichen, wurden beide mit *N*-Diäthyl-anilin zu den entsprechenden Chlor-3-nitro-9-[*p*-diäthylamino-phenyl]-acridinen (entspr. VII) kondensiert⁸⁾. Diese schön krystallisierenden Verbindungen schmelzen bei 254° (VII), bzw. 236°⁹⁾. Somit ist in Tanasescus Chlor-3-nitro-acridon für das Chlor die Stelle 7 ausgeschlossen, und es kann nur die Stellung 6 einnehmen. Denn da wohl nur die *para*-Gruppierung zum Kohlenstoff oder 2-Stickstoff des Ausgangsmaterials (2,4-Dinitro-benzaldehyd) in Frage kommt, dürfen die Stellen 5 und 8 außer Betracht gelassen werden. — Merkwürdigerweise nimmt Tanasescu — im Widerspruch zu seiner Theorie — ebenfalls die Bildung des 6-Chlor-3-nitro-acridons an, ohne aber besondere Gründe dafür anzugeben.

Nun wäre es verwunderlich, wenn sich der 2,4-Dinitro-benzaldehyd chemisch ganz anders verhalten sollte als der 2-Nitro-benzaldehyd. Dieser bildet nach A. Kliegl¹⁰⁾ bei der Kondensation mit Benzol oder Toluol *C*-Phenyl-anthranile, die sich nach E. Bambergers Untersuchungen¹¹⁾ in konz. Schwefelsäure durch Spuren salpetriger Säure in Acridone umlagern. Ich habe nun vor kurzem gezeigt¹⁾, daß man aus 2-Nitro-benzaldehyd unmittelbar Acridone erhalten kann, wenn man den Aldehyd mittels konz. Schwefelsäure in Gegenwart salpetriger Säure mit Benzol oder Derivaten desselben kondensiert. Insbesondere konnte ich auch nachweisen, daß bei der Kuppelung mit Halogen-benzolen das Halogen die Stelle 3 (= 6) einnimmt. Als ich dann noch feststellte, daß der 2,4-Dinitro-benzaldehyd in konz. Schwefelsäure schon bei 18° eine Zersetzung unter Bildung von salpetriger Säure erleidet, war kein Zweifel mehr vorhanden, daß der 2,4-Dinitro-

⁵⁾ Ders. l. c., S. 3603.

⁶⁾ vergl. Fr. Ullmann, A. **355**, 312 [1907].

⁷⁾ Fr. Ullmann, A. **355**, 318 [1907].

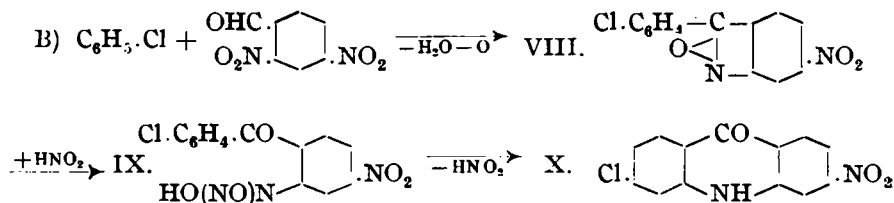
⁸⁾ Fr. Ullmann, W. Bader, H. Labhardt, B. **40**, 4797 [1907].

⁹⁾ Aus dem nach Tanasescu hergestellten Acridon (X).

¹⁰⁾ B. **41**, 1845 [1908].

¹¹⁾ B. **42**, 1716 [1909].

benzaldehyd in ganz gleicher Weise reagiert wie der 2-Nitro-benzaldehyd. Die Synthese nach Tanasescu vollzieht sich demnach über folgende Stufen:



Nach dieser Reaktionsfolge ist es selbstverständlich, daß das Halogen die Stelle 6 einnehmen muß¹²⁾. — Zwischen den Formelreihen (A) und (B) besteht noch ein wesentlicher Unterschied: Nach Tanasescu (A) erscheint die Acridon-Synthese als eine innermolekulare Oxydation, indem z. B. das Benzol zu Phenol oxydiert wird. Bei der von mir vertretenen Bildungsweise dagegen (B) wird Sauerstoff frei. Dieser macht sich in dem besonderen Falle der Herstellung des 3-Fluor-acridons aus *o*-Nitro-benzaldehyd¹³⁾ durch das Auftreten von Fluorwasserstoff bemerkbar, das auf Zerstörung des fluorhaltigen Benzolkerns durch Oxydation zurückzuführen ist¹⁴⁾. Wenn man nun den 2,4-Dinitro-benzaldehyd mit Fluor-benzol kondensiert, treten ebenfalls erhebliche Mengen Fluorwasserstoff auf: ein Zeichen, daß Mono- und Dinitro-benzaldehyd sich in ganz gleicher Weise mit Benzol-Derivaten umsetzen.

Auch Benzophenone finden sich als Nebenprodukte bei der Verarbeitung beider Aldehyde vor¹⁵⁾. Ihre Bildung ist ebenfalls auf die Oxydationswirkung des nach (B) freiwerdenden Sauerstoffs auf die primär entstandenen Benzhydre zurückzuführen.

Es wurde versucht, die als Zwischenprodukte bei der Synthese nach Tanasescu auftretenden *C*-Phenyl-anthranile (entspr. VIII) zu isolieren. Es gelang aber nicht, die katalytisch wirkende salpetrige Säure unter den gegebenen Bedingungen des Versuchs genügend schnell zu zerstören und so die Umlagerung der Anthranile zu verhindern.

Tanasescu erwähnt noch, daß solche Substitutionsprodukte des *o*-Nitro-benzaldehyds, welche in 4-Stellung eine negative Gruppe tragen, ebenfalls mit aromatischen Kohlenwasserstoffen Acridone geben. In seiner Veröffentlichung²⁾ ist kein bestimmtes Beispiel angeführt. Dagegen ist im Dtsch. Reichs-Pat. 494321 angegeben, daß sich der 4-Chlor-2-nitro-benzaldehyd mit Benzol durch konz. Schwefelsäure zu einem Chlor-acridon kondensieren läßt. Ich stellte fest, daß der erwähnte Aldehyd in konz. Schwefelsäure ebenfalls unter Bildung von salpetriger Säure zersetzt wird.

¹²⁾ vergl. E. Bamberger, B. 42, 1719 [1909].

¹³⁾ K. Lehmsiedt, B. 65, 835 [1932].

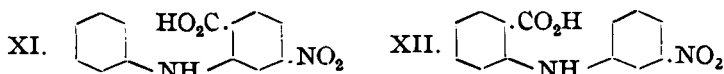
¹⁴⁾ vergl. G. Schiemann, Chem.-Ztg. 54, 270 [1930]; A. 487, 286 [1931]; B. 64, 1642, 1644 [1931].

¹⁵⁾ A. Kliegl, B. 41, 1845 [1908]; K. Lehmsiedt, B. 65, 836 [1932]; I. Tanasescu, M. Macorovici, Bull. Soc. chim. France [4] 49, 1299 [1931].

In einer späteren Arbeit¹⁶⁾, die ich schon in meiner IX. Mitteilung kurz erwähnte, hat Tanasescu die Möglichkeit angedeutet, daß bei seiner Acridon-Synthese Phenyl-anthranile als Zwischenprodukte auftreten könnten. Den Kernpunkt der Reaktion hat er aber nicht erkannt, nämlich, daß die Acridon-Bildung erst durch katalytische Umlagerung der Anthranile mittels salpetriger Säure zustandekommt.

Nun möchte ich noch auf einige Irrtümer zu sprechen kommen, die Tanasescu unterlaufen sind: Zur Identifizierung seines Nitro-acridons hat er es nach Ullmanns Verfahren⁸⁾ mit *N*-Dimethyl-anilin zum 3-Nitro-9-[*p*-dimethylamino-phenyl]-acridin (ähnlich der Formel VII) kondensiert¹⁷⁾ und gibt an, daß die erhaltene Base identisch sei mit der Verbindung, die er durch gleiche Behandlung des 3-Nitro-acridons von Ullmann¹⁸⁾ erhalten habe. Die Substanz soll bei 225° schmelzen, rot aussehen und sich in den meisten Lösungsmitteln mit rotgelber Fluoreszenz lösen. Ich hatte dieselbe Base schon früher aus Ullmanns 3-Nitro-acridon hergestellt, aber meine Substanz krystallisierte in orange Blättchen vom Schmp. 255°. Sie löste sich in Alkohol, Aceton, Essigester und Benzol ohne Fluoreszenz¹⁹⁾, fluorescierte dagegen stark mit grüner Farbe in Benzin-Lösung. Dieser Widerspruch in den Daten für dieselbe Verbindung nötigte mich zur Nachprüfung von Tanasescus Nitro-acridon-Synthese. Ich stellte aus dem nach ihm erhaltenen Nitro-acridon ebenfalls das Kondensationsprodukt mit Dimethyl-anilin her und fand es völlig übereinstimmend mit meiner Verbindung vom Schmp. 255°. Tanasescus Angaben beruhen offenbar auf einer Verwechslung.

Tanasescu beobachtete, daß der 2,4-Dinitro-benzaldehyd mit Nitro-benzol und konz. Schwefelsäure nicht reagiert. Zur Erklärung dieses Verhaltens wies er darauf hin²⁰⁾, daß man wohl den Ringschluß der Säure XI, nicht aber den der Säure XII durch Schwefelsäure bewirken könne. Allgemeiner nahm er an, daß Schwefelsäure keinen Ringschluß bewerkstelligen



könne, wenn in einer Diphenylamin-o-carbonsäure der carboxyl-freie Benzolkern eine Nitrogruppe trüge. Er übersah dabei, daß die 2'-Nitro-diphenylamin-2-carbonsäure sich durch Schwefelsäure zum 4-Nitro-acridon²¹⁾ cyclisieren läßt. Außerdem ist Tanasescu hinsichtlich der Säuren XI und XII einer Verwechslung zum Opfer gefallen. In Wirklichkeit gibt nämlich gerade die Säure XII mittels Schwefelsäure einen glatten Ringschluß²²⁾, während man bei der Säure XI nur nach der Säurechlorid-Methode²³⁾ zum Ziel kommt. Demnach fehlt also diesen theoretischen Überlegungen Tanasescus die experimentelle Grundlage.

¹⁶⁾ I. Tanasescu, M. Macarovici, Bull. Soc. chim. France [4] **49**, 1300 [1931].

¹⁷⁾ I. c., S. 536. ¹⁸⁾ Fr. Ullmann, C. Wagner, A. **355**, 363 [1907].

¹⁹⁾ Auch bei starkem Verdünnen trat keine Fluoreszenz auf. ²⁰⁾ I. c., S. 532.

²¹⁾ Fr. Ullmann, A. **355**, 328 [1907]; s. a. M. T. Bogert u. Mitarb., Coll. Trav. chim. Tchécoslovaquie **2**, 383 [1930]. ²²⁾ A. **355**, 332 [1907].

²³⁾ Fr. Ullmann, C. Wagner, A. **355**, 363 [1907].

Daß Nitro-benzol und auch Benzoesäure²⁴⁾ mit dem 2.4-Dinitro-benzaldehyd nicht reagieren, hat einfach den Grund, daß in ihnen der Wasserstoff durch den vorhandenen Substituenten zweiter Ordnung zu wenig beweglich ist, um unter Bildung von *C*-Aryl-anthranilen reagieren zu können. Ich möchte besonders betonen, daß diese Benzol-Derivate auch gegenüber dem *o*-Nitro-benzaldehyd indifferent sind¹⁾.

Der einzige Unterschied, der vielleicht im Verhalten der beiden Aldehyde besteht, ist der, daß das Toluol mit *o*-Nitro-benzaldehyd das *C*-*p*-Tolyl-anthranil¹⁰⁾ bzw. das 3-Methyl-acridon²⁵⁾ gibt, während der 2.4-Dinitro-benzaldehyd nach Tanasescu ein 2.4-Dinitro-4'.4''-dimethyl-[triphenyl-methan] liefern soll. Da von der betreffenden Substanz nur eine einzige Stickstoff-Bestimmung vorliegt, scheint der Sachverhalt aber nicht einwandfrei geklärt zu sein, zumal Tanasescu einmal einen Schmp. von über 300°²⁶⁾, dann aber einen Zers.-Pkt. von 280°²⁷⁾ angibt.

Beschreibung der Versuche.

Der 2.4-Dinitro-benzaldehyd wurde nach der von Tanasescu²⁸⁾ verbesserten Vorschrift von Fr. Sachs²⁹⁾ hergestellt, die sich sehr gut bewährte. — 0.5 g Aldehyd wurden fein zerrieben und in 2.5 ccm konz. Schwefelsäure ohne Erwärmen gelöst. Nach Zusatz eines Tropfens Diphenylamin-Schwefelsäure wurde das Gemisch bei 18° sich selbst überlassen. Schon nach etwa 1 Stde. war deutliche Blaufärbung zu sehen. Nach 3 Tagen wurde die Flüssigkeit auf Eis getropft, das sich in einem Kölbchen mit Gas-Abzugsrohr befand. Dies Rohr stand mit einem U Rohr in Verbindung, das Jodkalium-Stärke-Lösung enthielt. Beim Abdestillieren einiger Tropfen der schwefelsauren Lösung trat Blaufärbung der vorgelegten Flüssigkeit ein. Ebenso verhielt sich der 4-Chlor-2-nitro-benzaldehyd. Somit ist in beiden Fällen die salpetrige Säure als Zersetzungsprodukt nachgewiesen.

4-Nitro-6-chlor-benzoesäure: Als Ausgangsmaterial dient das 4-Nitro-6-chlor-toluol. Die Oxydation desselben mit Kaliumpermanganat³⁰⁾ ist zur Herstellung größerer Mengen nicht geeignet. Dagegen werden bei Verwendung von Salpetersäure fast quantitative Ausbeuten erzielt. Da J. B. Cohen und D. McCandlish³¹⁾, welche dieses Oxydationsmittel zuerst benutzten, ihre Arbeitsweise nicht näher beschrieben haben, seien hier genauere Angaben gemacht: 11.44 g 4-Nitro-6-chlor-toluol werden mit 24.8 ccm 30-proz. Salpetersäure 3 Stdn. im Bombenrohr auf 170–180° erhitzt. 5 Ansätze, gemeinsam weiter verarbeitet, gaben 60.5 g 1. Krystallisation vom Schmp. 140° (ber. 67.2 g). Durch Einengen des Filtrats und Umkrystallisieren der 2. Fraktion wurden noch weitere 4 g Säure erhalten.

Das 3-Nitro-acridon wurde nach Fr. Ullmann und C. Wagner³²⁾ hergestellt. Es läßt sich besser aus Anilin (1:40 R.-Tln.) als aus Nitro-benzol umkrystallisieren. Man erhält so aus 4 g rohem Nitro-acridon 3.1 g reines Material in hellgelben Nadeln.

²⁴⁾ Tanasescu, l. c., S. 533.

²⁵⁾ K. Lehmsstedt, B. **65**, 837 [1932].

²⁶⁾ l. c., S. 533.

²⁷⁾ l. c., S. 537.

²⁸⁾ l. c., S. 535.

²⁹⁾ B. **36**, 1228 [1902].

³⁰⁾ C. Wachendorff, A. **185**, 275 [1877]; Fr. Ullmann, C. Wagner, A. **355**, 360 [1907].

³¹⁾ Journ. chem. Soc. London **87**, 127 [1905].

3-Nitro-9-[*p*-dimethylamino-phenyl]-acridin: 1 g 3-Nitro-acridon wurde mit 10 ccm *N*-Dimethyl-anilin und 1.5 ccm Phosphor-oxychlorid $1\frac{1}{2}$ Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Die braunschwarze Masse wurde dann mit Natronlauge alkalisch gemacht (Farbumschlag in orange) und durch Wasserdampf-Destillation vom überschüssigen Dimethyl-anilin befreit. 1.35 g orange Krystallblättchen (ber. 1.43 g) vom Schmp. 238–240°. Nach dem Umkrystallisieren aus 60 ccm Benzol schmolz die Substanz bei 255°. Sie ist in Alkohol, Aceton, Essigester und Benzol löslich. Auch bei starkem Verdünnen fluorescieren diese Lösungen nicht. Dagegen zeigt die Lösung in Benzin starke grüne Fluorescenz. Die Lösungen in verd. Mineralsäuren sind grünlichgelb ohne Fluorescenz.

0.1350 g Sbst.: 0.3629 g CO₂, 0.0609 g H₂O. — 0.1411 g Sbst.: 15.9 ccm N (19°, 758 mm).

C₂₁H₁₇O₂N₃ (343.2). Ber. C 73.41, H 4.99, N 12.25. Gef. C 73.31, H 5.05, N 12.27.

Mit dieser Verbindung stimmte die aus Tanasescus Nitro-acridon in derselben Weise bereitete Base so völlig in allen Eigenschaften und im Schmp. (Mischprobe) überein, daß sich eine Analyse erübrigte.

4'-Chlor-5-nitro-diphenylamin-2-carbonsäure: 6 g 4-Nitro-6-chlor-benzoesäure, 5 g *p*-Chlor-anilin und 4 g gepulvertes Natriumcarbonat wurden mit etwas Naturkupfer C in 30 ccm Amylalkohol $2\frac{1}{2}$ Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach der Entfernung des Amylalkohols und überschüssigen *p*-Chlor-anilins durch Wasserdampf-Destillation wurde von einer dunkelbraunen Verunreinigung abfiltriert. Aus dem Filtrat schied sich das Natriumsalz der Säure in dunkelroten Nadelchen ab. Das Salz wurde abgesaugt, mit etwas verd. Natronlauge gedeckt, dann in heißem Wasser gelöst und mit Salzsäure gefällt. Ausbeute 4 g zinnoberrote Säure vom Schmp. 242°. Die Säure ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, außer Ligroin, gut löslich.

Das Filtrat vom Natriumsalz wurde mit Salzsäure gefällt. Der Niederschlag (2.3 g) hinterließ beim Auskochen mit einem Gemisch von 12 ccm Alkohol und 24 ccm Wasser 0.5 g rote Säure als Rückstand. Reinigung über das Salz.

0.1431 g Sbst.: 0.2802 g CO₂, 0.0428 g H₂O. — 0.1336 g Sbst.: 11.25 ccm N (19°, 756 mm).

C₁₃H₉O₄N₂Cl (292.6). Ber. C 53.32, H 3.1, N 9.58. Gef. C 53.40, H 3.35, N 9.79.

3-Nitro-7-chlor-acridon: Bei $1\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen der 4'-Chlor-5-nitro-diphenylamin-2-carbonsäure mit der $7\frac{1}{2}$ -fachen Menge konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade wurde nur sehr wenig Acridon gebildet (Trennung vom Ausgangsmaterial durch heiße Sodalösung). — Daher wurden 2 g Säure mit 1.6 g Phosphorpentachlorid in 24 ccm thiophen-freiem Benzol bis zum Aufhören der Salzsäure-Entwicklung gekocht. Die rote Lösung wurde nach dem Erkalten mit 2 g Aluminiumchlorid erwärmt, bis keine Salzsäure-Dämpfe mehr entweichen (15 Min.). Die Reaktionsmasse, aus der sich eine hellbraune Verbindung abgeschieden hatte, wurde in Wasser eingetragen und mit Wasserdampf destilliert. Der gelbe Niederschlag wurde mit Wasser gewaschen und dann zur Entfernung von unverändertem Ausgangsmaterial mit Soda-Lösung ausgekocht. Es wurden 1.62 g rohes 3-Nitro-7-chlor-acridon erhalten. Das Acridon ist in organischen Flüssigkeiten schwer löslich. Aus Nitro-benzol oder einem Gemisch desselben mit Eisessig krystallisiert es in gelben, flachen Nadeln. In Alkohol löst es sich kaum

und gibt bei Zusatz von etwas Alkalilauge eine rote Lösung. Sein Schmp. liegt über 380° .

0.1320 g Sbst.: 0.2749 g CO_2 , 0.0334 g H_2O . — 0.1478 g Sbst.: 13.1 ccm N (20° , 762 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_3\text{Cl}$ (274.5). Ber. C 56.82, H 2.57, N 10.21. Gef. C 56.80, H 2.83, N 10.35.

3-Nitro-7-chlor-9-[p-diäthylamino-phenyl]-acridin: 1 g 3-Nitro-7-chlor-acridon wurde mit 25 ccm *N*-Diäthyl-anilin und 1.5 ccm Phosphoroxychlorid 3 Std. auf dem Wasserbade erhitzt. Die rote Lösung wurde in Wasser gegossen, mit Ätznatron alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destilliert. Es wurden 1.24 g rotbraune Krystalle erhalten. Diese wurden über das in kalter Salzsäure schwer lösliche Hydrochlorid (gelbe Nadeln) gereinigt. Das Salz wurde in heißem Wasser suspendiert und durch Zugabe von Ammoniak zerlegt. Die Base wurde so als lilarote Krystallmasse erhalten. Sie läßt sich aus einem Gemisch von Benzol-Alkohol (1:2) umkrystallisieren und kommt dann in violett-braunroten Prismen vom Schmp. 254° heraus. Ihre Lösung in Benzin fluoresciert grün.

0.1282 g Sbst.: 0.3187 g CO_2 , 0.0575 g H_2O . — 0.1486 g Sbst.: 13.35 ccm N (19° , 764 mm).

$\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_3\text{Cl}$ (405.7). Ber. C 68.03, H 4.97, N 10.36. Gef. C 67.80, H 5.02, N 10.55.

3-Nitro-6-chlor-9-[p-diäthylamino-phenyl]-acridin: Das nach Tanasescu gewonnene 3-Nitro-6-chlor-acridon wurde ebenso wie das Isomere mit *N*-Diäthyl-anilin kondensiert. Die rohe Base wurde in verd. Salzsäure gelöst, von etwas braunem Rückstand abfiltriert und mit Ammoniak gefällt. Aus Benzol-Alkohol-Gemisch krystallisierte die Substanz in violettbraunen, glitzernden Prismen vom Schmp. 236° (0.8 g). Sie zeigt wie die isomere 7-Chlor-Verbindung in Alkohol, Benzol und Aceton keine Fluorescenz, dagegen fluoresciert sie — in Benzin gelöst — intensiv grün. Die grünlich gelben salzsauren Lösungen fluorescieren nicht.

0.1217 g Sbst.: 0.3046 g CO_2 , 0.0552 g H_2O . — 0.1373 g Sbst.: 12.3 ccm N (19° , 764 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_3\text{Cl}$ (405.7). Ber. C 68.03, H 4.97, N 10.36. Gef. C 68.28, H 5.08, N 10.53.

3-Nitro-6-fluor-acridon: 1 g 2,4-Dinitro-benzaldehyd wurde in 6 ccm Fluor-benzol gelöst und mit 5 ccm konz. Schwefelsäure von Zeit zu Zeit kräftig geschüttelt. Die Säure färbte sich sofort braun. Am folgenden Tage war das Gefäß von Fluorwasserstoff erfüllt. An den beiden folgenden Tagen waren an der Berührungs-Schicht des Fluor-benzols und der Säure Gasblasen zu bemerken. Am 5. Tage wurde das Fluor-benzol durch Wasserdampf-Destillation entfernt und das rohe Nitro-fluor-acridon gut zerrieben und gewaschen. Darauf wurde es durch Erhitzen am Rückfluß mit 15 ccm Alkohol, Filtrieren und Waschen mit heißem Alkohol von Verunreinigungen befreit: 0.5 g dunkelgelbe Krystalle. Durch Umkrystallisieren aus Nitro-benzol erhält man das 3-Nitro-6-fluor-acridon in gelben, flachen Nadeln. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist die Verbindung sehr schwer löslich, leicht dagegen in Anilin. Die gelbe Farbe der alkohol. Lösung schlägt bei Zusatz von etwas Natronlauge in dunkel-violettrot um. Der Schmp. liegt über 380° .

4.534 mg Sbst.: 10.110 mg CO_2 , 1.160 mg H_2O . — 0.1545 g Sbst.: 14.6 ccm N (21° , 762 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_3\text{F}$ (258.1). Ber. C 60.43, H 2.73, N 10.86. Gef. C 60.80, H 2.86, N 11.00.

Hrn. Prof. A. Skita danke ich für die auch bei dieser Arbeit geleistete Unterstützung durch Institutsmittel.