

Bleisalze der Thio-hydracrylsäure.

Bleisalz V: a) Thio-hydracrylsäure wird in Wasser gelöst und mit einer Lösung von Bleiacetat im Verhältnis 1 Mol. Thio-hydracrylsäure zu $\frac{1}{2}$ bzw. 1 Mol. Bleiacetat versetzt. Die entstehenden weißen Niederschläge werden abfiltriert, gewaschen und im Vakuum getrocknet. Sie erweisen sich von gleicher Zusammensetzung.

1) 0.1488 g Sbst.: 0.1450 g PbSO_4 . — 2) 0.1488 g Sbst.: 0.1436 g PbSO_4 .
 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4\text{S}_2\text{Pb}_2$ (622.60). Ber. Pb 66.56. Gef. Pb 1) 66.56, 2) 65.91.

b) 1 g Thio-hydracrylsäure und 1.4 g Natriumcarbonat werden in 80 ccm Wasser gelöst und mit 1 g frisch gefälltem Bleihydroxyd versetzt. Dieses löst sich im ersten Augenblick klar auf, dann bildet sich schnell ein sehr feiner, seidenglänzender, weißer Niederschlag. Nach 6-stdg. Schütteln wird er abfiltriert, gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 1 g.

0.1536 g Sbst.: 0.1508 g PbSO_4 .
 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4\text{S}_2\text{Pb}_2$ (622.60). Ber. Pb 66.56. Gef. Pb 67.05.

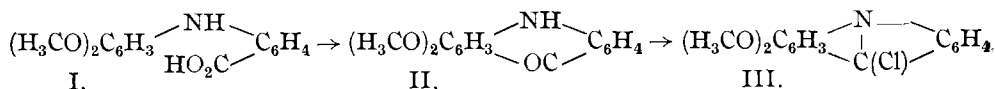
Bleisalz VI: 3 g Bleisalz V, dargestellt nach a), werden mit 20 ccm 2-n. Natriumcarbonat-Lösung aufgeköcht und filtriert. Der Rückstand besteht aus Bleicarbonat. Das schwach gelbe Filtrat wird mit Essigsäure neutralisiert, wobei eine dicke, weiße Fällung entsteht. Diese wird abfiltriert, gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 1 g. Das Salz ist in Natriumcarbonat-Lösung ohne Rückstand löslich.

0.1522 g Sbst.: 0.1476 g PbSO_4 .
 $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{SPb}$ (311.30). Ber. Pb 66.56. Gef. Pb 66.25.

278. W. Borsche, F. Runge und W. Trautner: Über 2-Methoxy-acridin und 2.3(?) -Dimethoxy-acridin.

(Eingegangen am 16. August 1933.)

In einer jüngst erschienenen Veröffentlichung von Dirscherl und Thron¹⁾ wird die intramolekulare Kondensation verschiedener Diphenylamin-*o*-carbonsäuren zu Acridonen und 9-Chlor-acridinen durch Phosphorpentachlorid beschrieben, während Magidson und Grigorowski²⁾, und schon vor ihnen Lesnianski³⁾, für den gleichen Zweck Phosphoroxychlorid empfehlen. Uns ist dieses Verfahren schon seit 1921 bekannt. Wir haben es im Rahmen einer größeren Untersuchung über *o*-Dioxy-benzoderivate heterocyclischer Ringsysteme⁴⁾ benutzt, um 3,4-Dimethoxy-diphenylamin-2'-carbonsäure (I) in *o*-Dimethoxy-acridon (II) (bzw. *o*-Dimethoxy-9-chlor-acridin, III.) zu verwandeln, was uns nach dem Verfahren von Graebe und Lagodzinski⁵⁾ nicht befriedigend gelungen war:



¹⁾ A. 504, 297 [1933].

²⁾ B. 66, 866 [1933].

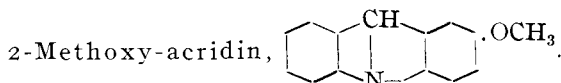
³⁾ C. 1929, I 3105.

⁴⁾ F. Runge, Dissertat., Göttingen 1922.

⁵⁾ B. 25, 1734 [1892].

Die Schwierigkeiten, deren wir dabei begegneten, waren anscheinend vor allem durch die entalkylierende Wirkung der Schwefelsäure auf das fertige Dimethoxy-acridon verursacht. Sie ist zuerst von Ullmann⁶⁾ beobachtet bei dem Versuch, 4-Äthoxy-diphenylamin-2'-carbonsäure durch Erwärmen mit Schwefelsäure in 2-Äthoxy-acridon zu verwandeln (er erhielt statt seiner glatt 2-Oxy-acridon), und von uns in gleicher Weise für die 4-Methoxy-diphenylamin-2'-carbonsäure festgestellt worden, die wir in diesem Zusammenhang untersuchten.

Beschreibung der Versuche.



4-Methoxy-diphenylamin-2'-carbonsäure: Aus 15.6 g *o*-Chlorbenzoesäure⁷⁾, 16 g *p*-Anisidin, 16 g Kaliumcarbonat und etwas Cu-Bronze in 16 ccm Tetralin durch 1¹/₂-stdg. gelindes Sieden. Farblose Nadeln (aus Alkohol), Schmp. 186°, Ausbeute 16 g.

0.1475 g Sbst.: 0.3748 g CO₂, 0.0762 g H₂O.

C₁₄H₁₃O₃N. Ber. C 69.11, H 5.39. Gef. C 69.32, H 5.78.

2-Oxy-acridon: 12.1 g Methoxy-diphenylamin-carbonsäure wurden 2 Stdn. in 66 ccm konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmt, erkalten lassen und in die doppelte Menge Eiswasser eingerührt. Dabei fiel ein gelber Niederschlag aus, der sich glatt in verd. Natronlauge löste und sich durch Zusammensetzung und Eigenschaften als das bereits von Ullmann (a. a. O.) beschriebene 2-Oxy-acridon erwies. Ausbeute etwa 9 g.

0.1537 g Sbst.: 8.5 ccm N (20°, 756 mm).

C₁₃H₉O₂N. Ber. N 6.63. Gef. N 6.41.

Bei kürzerer Einwirkung der Schwefelsäure enthielt das Reaktionsprodukt noch wechselnde Mengen von Methoxy-acridon. Durch erneutes Erwärmen damit konnten wir es völlig entmethylieren.

2-Methoxy-acridon: 10.5 g des Oxy-acridons wurden in 100 ccm 2-*n*. Kalilauge gelöst und durch Schütteln mit einem Überschuß von Dimethylsulfat wieder methyliert. Dabei fiel die Methoxyverbindung als schmutzig-grüner Niederschlag aus, aus seiner alkohol. Lösung nach längerem Kochen mit Tierkohle beim Verdünnen als gelbes Krystallpulver vom Schmp. 263–265°.

0.1848 g Sbst.: 9.95 ccm N (23°, 753 mm).

C₁₄H₁₁O₂N. Ber. N 6.22. Gef. N 6.15.

2-Methoxy-acridin: 2.25 g des Methoxy-acridons wurden nach dem Verfahren von Ullmann und Maag⁸⁾ in 60 ccm siedendem Alkohol gelöst und durch Eintragen von 4.6 g Natrium zu 2-Methoxy-dihydroacridin reduziert, das sich beim Abblasen des Alkohols als gelbliches Pulver ausschied. Dieses wurde ohne weitere Reinigung mit einer Lösung von 2 g Kaliumbichromat in 200 ccm Wasser + 1 g Schwefelsäure

⁶⁾ A. **355**, 346 [1907].

⁷⁾ Den Schmp. der durch Sublimation gereinigten Säure fanden wir bei 142°.

⁸⁾ B. **40**, 2516 [1907].

gekocht, bis es sich fast völlig gelöst hatte. Das Ungelöste erwies sich als rückgebildetes Methoxy-acridon. Aus dem eingengten Filtrat davon schieden sich beim Erkalten orangegelbe Krystalle von Methoxy-acridin-Chromat ab. Sie wurden durch Aufkochen mit 50 ccm Ammoniakwasser zerlegt, und die freie Base nach dem Trocknen durch Vakuum-Destillation gereinigt. Sie ging dabei als hellgelbes Öl über, das in der Vorlage sofort erstarrte und danach bei 103—104° schmolz.

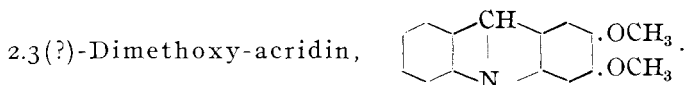
0.1075 g Subst.: 0.3154 g CO₂, 0.0501 g H₂O.

C₁₄H₁₁ON. Ber. C 80.24, H 5.30. Gef. C 80.04, H 5.22.

Chlorhydrat und Sulfat des 2-Methoxy-acridins sind wenig löslich in Wasser und lebhaft gefärbt. Das Sulfat wurde analysiert; es hatte sich aus mäßig verdünnter Schwefelsäure in stark glänzenden, braunen Nadeln abgeschieden.

0.1716 g Subst.: 7.3 ccm N (18°, 759 mm).

C₁₄H₁₁ON, SO₄H₂. Ber. N 4.65. Gef. N 4.98.



3.4-Dimethoxy-diphenylamin-2'-carbonsäure: 5.1 g 4-Amino-veratrol und 5.2 g 2-Chlor-benzoesäure wurden in 25 ccm siedendem Amylalkohol gelöst, 0.1 g Cu-Bronze und 5 g Kaliumcarbonat allmählich hinzugefügt und 1/2 Stde. gekocht. Dann wurde der Amylalkohol abgeblasen, filtriert und heiß mit Salzsäure gefällt. Dabei schied sich die neue Säure in dunkelgefärbten Krystallflocken ab; Schmp. etwa 170°, Ausbeute 8.2 g. Durch Kochen ihrer alkohol. Lösung mit Tierkohle und anschließende Krystallisation aus Chloroform wurde sie in farblosen Blättchen vom Schmp. 180—181° erhalten.

0.1345 g Subst.: 6.3 ccm N (17°, 759 mm).

C₁₈H₁₅O₄N. Ber. N 5.13. Gef. N 5.50.

Alle Versuche, sie durch Schwefelsäure zum Acridon zu kondensieren, mißlangen, obgleich die Bedingungen vielfach abgeändert wurden.

2.3-Dimethoxy-acridon: 2.75 g roher N-Veratryl-anthranilsäure wurden mit 50 ccm Schwefelkohlenstoff und 2.1 g Phosphorpentachlorid 1 Stde. gekocht. Dabei entwich Chlorwasserstoff. Die entstandene gelbe Lösung wurde von einigen schwarzen Flocken abfiltriert und eingedampft. Als der Schwefelkohlenstoff nahezu verjagt war, erstarrte der Rückstand plötzlich unter lebhaftem Aufschäumen. Er wurde durch Erwärmen mit verd. Natronlauge von den Phosphorverbindungen befreit und bildete danach ein grünlich-gelbes, oberhalb 300° schmelzendes Pulver, schwer oder gar nicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, ziemlich leicht in kochender 5-n. Salzsäure, aus der beim Erkalten feine, gelbe Nadeln des Chlorhydrates auskrystallisierten. Es wurde in alkohol. Lösung durch Ammoniak zerlegt und das Acridon aus absol. Alkohol umkrystallisiert, aus dem es sich in braunen Kryställchen absetzte.

0.1037 g Subst.: 0.2670 g CO₂, 0.0502 g H₂O.

C₁₅H₁₃O₃N. Ber. C 70.56, H 5.13. Gef. C 70.24, H 5.42.

Der Versuch verlief nicht immer so glatt wie angegeben, sondern lieferte häufig ein Gemisch von Dimethoxy-acridon und Dimethoxy-9-chlor-acridin, das unzerlegt auf Dimethoxy-acridin verarbeitet wurde.

2.3-Dimethoxy-9-chlor-acridin: Als 2.75 g Dimethoxyphenyl-anthranilsäure in 75 ccm Benzol mit 3 g Phosphorpentachlorid gekocht wurden, schied sich aus der gelbgrünen Lösung nach $\frac{1}{2}$ Stde. ein gelber, alkali-unlöslicher Stoff ab, der aus verd. Alkohol in Nadelchen vom Schmp. 187° herauskam. Sie waren chlor-haltig und erwiesen sich, ebenso wie der im Benzol zurückgebliebene Rest des Reaktionsproduktes, als Dimethoxy-chlor-acridin.

0.1386 g Sbst.: 0.3286 g CO₂, 0.0533 g H₂O. — 0.1285 g Sbst.: 0.0675 g AgCl.

C₁₅H₁₂O₂NCl. Ber. C 65.81, H 4.42, Cl 12.95.

Gef. „ 65.53, „ 4.36, „ 12.99.

Der Stoff löste sich leicht in warmer 5-n. Salzsäure; aus der Lösung krystallisierten beim Erkalten eigelbe Flocken des Chlorhydrates vom Schmp. 226° unt. Zers. Sein Pikrat bildete leuchtend gelbe, dicht verfilzte Nadelchen.

2.3-Dimethoxy-acridin: 2.55 g Dimethoxy-acridon wurden in der gleichen Weise wie das Monomethoxy-derivat zu Dihydro-dimethoxy-acridin reduziert (Ausbeute an Rohprodukt 1.4 g, weißes krystallines Pulver vom Schmp. 163–165°) und dieses weiter zu Dimethoxy-acridin oxydiert. Sein in Wasser schwer lösliches Chromat bildete gelbe, aus mikroskopischen Nadelchen aufgebaute Flocken, die Base daraus ein elfenbeinfarbenes Pulver, nach 2-maligem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol gelblich weiße Nadelchen vom Schmp. 107°, die nach dem Trocknen im evakuierten Exsiccator noch 1 Mol. Wasser enthielten.

0.1090 g Sbst.: 0.2811 g CO₂, 0.0556 g H₂O.

C₁₅H₁₃O₂N + H₂O. Ber. C 70.01, H 5.88. Gef. C 70.36, H 5.71.

2.3-Dioxy-acridin-Chlorhydrat: 1 g Dimethoxy-acridin wurde mit 6 ccm Eisessig, 7.5 ccm rauchender Jodwasserstoffsäure und einigen Tropfen Wasser bis zu klarer Lösung gekocht. Beim Erkalten erstarrte das Gemisch zu einem Brei gelber Nadeln von Dioxy-acridin-Jodhydrat. Sie wurden abgesaugt, mit etwas schwefliger Säure gewaschen und, da sie sich nur schwierig ohne Zersetzung umkrystallisieren ließen, durch 4-stdg. Schütteln ihrer alkohol. Lösung mit einem Überschuß frisch gefällten Chlorsilbers in das Chlorhydrat verwandelt. Es setzte sich aus dem eingengten Filtrat vom Jodsilber in gelben Nadelchen ab und schmolz nach dem Umkrystallisieren aus salzsäure-haltigem Alkohol bei 235° unt. Zers.

0.0974 g Sbst.: 0.2087 g CO₂, 0.0392 g H₂O.

C₁₃H₁₀O₂NCl + H₂O. Ber. C 58.75, H 4.55. Gef. C 58.46, H 4.42.