

reinhgt. Nadeln vom Schmp. 275°; nach Mischprobe und Analyse lag Dihydrobetulin vor.

2) 0.5 g Dihydrobetulin wurden mit 2 g Kupferbronze bei gewöhnlichem Druck auf 330° erhitzt und die entweichenden Gase in eine Dimedonlösung eingeleitet. Gegen 310° begann eine 5 Min. dauernde Wasserstoff-Entwicklung. Sodann wurde im Hochvakuum destilliert; der Hauptteil ging unter 0.001 mm bei 270—300° über und erstarrte zu farblosen Krystallen, die aus Aceton prismatische Tafeln vom Zers.-Pkt. 183° bis 185° bildeten. Ausb. 0.35 g.

3.425 mg Subst.: 10.240 mg CO₂, 3.260 mg H₂O.

C₃₀H₄₈O₂. Ber. C 81.8, H 10.9. Gef. C 81.54, H 10.65.

96 mg Subst., in Chloroform zu 10 ccm gelöst (*l* = 1), α : +0.11°, $[\alpha]_D^{25}$: +11.45°.

Die Dimedonlösung wurde mit etwas Wasser versetzt und über Nacht stehengelassen; eine Fällung trat nicht auf.

Oxim: Eine kleine Probe (Zers.-Pkt. 185°) wurde mit einem Überschuß an Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumacetat in wäbr. Alkohol 4 Stdn. gekocht, wobei sich ein Oxim krystallinisch abschied. Beim Umlösen aus Methanol wurden farblose Nadeln vom Zers.-Pkt. 275° erhalten.

3.535 mg Subst.: 9.830 mg CO₂, 3.275 mg H₂O. — 3.745 mg Subst.: 0.196 ccm N (19°, 762 mm).

C₃₀H₄₈(NOH)₂. Ber. C 76.5, H 10.6, N 5.9. Gef. C 75.84, H 10.37, N 6.13.

270. Kurt Lehmstedt: Zur Veröffentlichung von Konomu Matsumura über die 1-Amino-acridin-carbonsäure-(4)¹⁾.

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Braunschweig.]

(Eingegangen am 7. Juli 1938.)

In einer früheren Arbeit²⁾ habe ich gemeinsam mit Karl Schrader gezeigt, daß die 5-Nitro-diphenylamin-dicarbonsäure-(2,2') (I) durch Erwärmen mit Phosphoroxychlorid in eine Nitro-acridon-carbonsäure C₁₄H₈O₆N₂ vom Schmp. 331—333° übergeht. Während wir dieser Säure die Formel II zuerteilten, hat kürzlich K. Matsumura¹⁾ — offenbar ohne Kenntnis unserer Veröffentlichung — der Verbindung die Konstitution III zugeschrieben. Er reduzierte sie nämlich zur entspr. Aminosäure und glaubte, aus dieser durch Decarboxylierung das 1-Amino-acridon erhalten zu haben. Nun ist aber diese Base, welche wir zuerst in reiner Form herstellen konnten³⁾, nicht mit Sicherheit vom 3-Amino-acridon zu unterscheiden, zumal sie beim Erhitzen schon vor dem Schmelzen so dunkel wird, daß sich der eigentliche Schmelzpunkt nicht genau beobachten läßt³⁾. Matsumura selbst betont, daß das 1- und das 3-Isomere⁴⁾ beim Vermischen miteinander keine Schmp.-Erniedrigung geben. Daher zog er

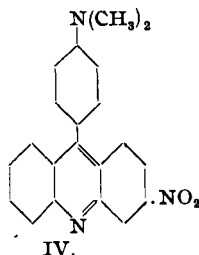
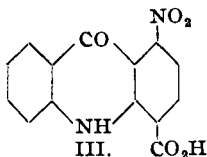
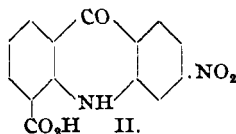
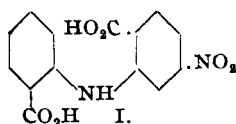
¹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **60**, 591 [1938].

²⁾ B. **70**, 1529, 1537 [1937].

³⁾ K. Lehmstedt u. K. Schrader, B. **70**, 841, 849 [1937].

⁴⁾ Schmelzpunkte nach Matsumura 289—290° bzw. 295—296°.

zur Konstitutionsermittlung des Amino-acridons sein äußeres Aussehen, die Fluoreszenzen seiner Lösungen und seine Löslichkeiten im Vergleich zum 1- und 3-Amino-acridon heran. Er schloß daraus auf das Vorliegen der in 1-Stelle substituierten Base und demgemäß auf die Formel III der Nitro-acridon-carbonsäure. Zweifellos ist Matsumura einem Irrtum zum Opfer gefallen, da er seine Beobachtungen nur qualitativ durchführte, und Fluorescenz-Erscheinungen leicht durch geringe Verunreinigungen beeinflußt werden.



Wir beschränkten zur Konstitutionsermittlung der Nitro-acridon-carbonsäure folgenden Weg: Die Carboxylgruppe wurde durch Erhitzen mit sog. molekularem Silber im Hochvakuum abgespalten. Das erhaltene Nitro-acridon wies durch die mit alkoholischem Alkali eintretende tiefrote Lösung auf die 3-Stellung der Nitrogruppe hin⁵⁾. Zum sicheren Beweis wurde es mit *N*-Dimethyl-anilin zum 3-Nitro-9-[*p*-dimethylamino-phenyl]-acridin (IV) vom Schmp. 255° kondensiert, das mit der auf anderem Wege aufgebauten Verbindung⁶⁾ keine Schmelzpunkts-Erniedrigung zeigte. Demnach liegt in der Substanz $C_{14}H_8O_5N_2$ die 3-Nitro-acridon-carbonsäure-(5) II vor.

Die von Matsumura daraus hergestellten Acridin-Abkömmlinge sind also folgendermaßen zu registrieren (die eingeklammerten Zahlen bedeuten die von Matsumura angenommenen Stellen der Substituenten):

3(1)-Nitro-acridon-[carbonsäure-5(4)-chlorid]. Zers.-Pkt. 299°.

3(1)-Amino-acridon-carbonsäure-5(4). Schmp. 289—290°.

3(1)-Amino-acridin-carbonsäure-5(4). Zers.-Pkt. 273—274°.

Salzsaures Salz derselben. Zers.-Pkt. 245—250°.

⁵⁾ Fr. Ullmann, A. **355**, 337 [1907]. Das 1-Nitro-acridon löst sich unter den gleichen Bedingungen orangefarbig³⁾.

⁶⁾ K. Lehmstedt, B. **65**, 1004 [1932].