Mittheilungen aus dem Technisch-chemischen Institut der
Königl. Technischen Hochschule zu Berlin.

Ueber Arylanthranilsäuren;

von *Fritz Ullmann*.

(Eingelaufen am 17. Juni 1907.)

Vor zwei Jahren¹⁾ habe ich die Beobachtung gemacht, dass auf Zusatz von Kupferpulver zu einer siedenden Lösung von o-Chlorbenzoësäure in Anilin sich Phenylanthranilsäure in reichlicher Menge bildet.

Zusammen mit Herrn P. Dieterle habe ich diese merkwürdige Bildung der Phenylanthranilsäure eingehend studirt, um sowohl die Bedingungen möglichst hoher Ausbeuten, als auch die Rolle des Kupfers bei dieser Reaction zu ermitteln.

Bei der Durchsicht der Literatur fanden wir, dass Arthur Heidenreich und Victor Meyer²⁾ schon vor längerer Zeit die Beobachtung gemacht haben, dass sich aus o-Brombenzoësäure und Ammoniak bei 200° Diphenylamin bildet, das unzweifelhaft der intermediär gebildeten Diphenylamindicarbonsäure seine Entstehung verdankt. Wir fanden alsbald, dass die Condensation zwischen o-Chlorbenzoësäure und Anilin um so rascher stattfindet, je höher die Temperatur ist. Hierbei ist

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38**, 2211 (1905).

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 2188 (1892).

jedoch zu bemerken, dass sich bei höherer Temperatur die gebildete Phenylanthranilsäure auch leicht in Diphenylamin und Kohlensäure zersetzt, so dass bei zu langer Dauer des Erhitzens die Ausbeute durch diese secundäre Reaction vermindert wird. Andererseits wirkt das gebildete salzsaure Anilin, besonders bei Gegenwart von Kupfer, verharzend auf das im Ueberschusse vorhandene Anilin ein.

Ein Ersatz der o-Chlorbenzoësäure durch ihr Kaliumsalz verbessert die Ausbeute nicht, da die Condensation unter Abscheidung von Chlorkalium erfolgt, daher die Phenylanthranilsäure wieder der bereits erwähnten Zersetzung in Diphenylamin und Kohlensäure ausgesetzt ist.

Wir suchten nun durch geeignete Zusätze zu dem Gemisch von o-Chlorbenzoësäure und Anilin die einmal gebildete Phenylanthranilsäure in eine Verbindung überzuführen, die sich bei der Reactionstemperatur nicht so leicht zersetzt. Dies erreichten wir in höchst einfacher Weise durch Zugabe von Kaliumcarbonat. Dasselbe führt nicht nur die gebildete Phenylanthranilsäure in das Kalisalz über, das bei der hohen Temperatur völlig beständig ist, sondern neutralisirt auch die entstehende Salzsäure.

Bei der Ausführung dieser Versuche verwendeten wir im Anfange o-Chlorbenzoësäure³⁾, die aus o-Chlortoluol durch Oxydation mittelst Kaliumpermanganat gewonnen war. Da es sich hierbei um die Darstellung grösserer Mengen handelte, so führten wir die Oxydation in Metallgefässen aus. Wir hatten hierfür sowohl eine grosse, kupferne Blase (Versuch 4 und 5), als auch gewöhnliche Flaschen aus verzinnem Eisenblech (Versuch 3) im Gebrauch. Die in diesen Gefässen gewonnene Säure lieferte zu unserer Ueberraschung beim Erhitzen mit Anilin und Kaliumcarbonat vorzügliche Ausbeuten an Phenylanthranilsäure. Auch nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem

³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **8**, 880 (1875).

Annalen der Chemie **355**. Bd.

Alkohol gab die Säure mit derselben Leichtigkeit Phenylanthranilsäure, immer *ohne Zusatz von Kupfer*.

Eine andere Quantität unserer Säure stellten wir uns durch Erwärmen von einem Theil o-Chlorbenzaldehyd, einem Theil Kaliumpermanganat und 100 Theilen Wasser in einem Glasballon her⁴⁾).

Auch die nach diesem Verfahren gewonnene Substanz, bei der der Aldehyd aus Glasgefäßen destillirt und jede Anwendung von Metallgefäßen vermieden worden war, gab beim Erhitzen mit Anilin und Kaliumcarbonat Phenylanthranilsäure, wenn auch in etwas geringerer Ausbeute (Versuch 6).

Wir benutzten dann ferner eine technische, ausserordentlich reine o-Chlorbenzoësäure (Versuch 1 und 2) und erhielten bei der Condensation dieser Säure mit Anilin-Kaliumcarbonat unter einander stark verschiedene Ausbeuten an Phenylanthranilsäure. Dies gab uns zu der Vermuthung Anlass, dass die Condensation der o-Chlorbenzoësäure zu Phenylanthranilsäure durch irgend eine fremde Beimengung befördert werden muss.

Wir versuchten, unsere Säure durch Krystallisation unter Zuhülfenahme der verschiedenen Lösungsmittel zu reinigen, jedoch ohne besonderen Erfolg. Nach vielen vergeblichen Versuchen fanden wir, dass man durch Destillation der o-Chlorbenzoësäure ein Product erhält, das beim Erhitzen mit frisch destillirtem Anilin und chemisch reinem Kaliumcarbonat keinerlei Umwandlung erfährt. Um uns keiner Täuschung hinzugeben, destillirten wir die verschiedenen, uns zur Verfügung stehenden Proben von o-Chlorbenzoësäure⁵⁾ und stellten fest, dass keine der so gereinigten Substanzen sich mit Anilin condensiren lässt. Wir suchten nun den Katalysator aufzufinden, der sowohl organischer, als anorganischer Natur sein konnte. Zu diesem

⁴⁾ Der o-Chlorbenzaldehyd wurde mir von Kalle u. Co. in Biebrich zur Verfügung gestellt, wofür ich auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank ausspreche.

F. U.

⁵⁾ Die o-Chlorbenzoësäure siedet unter 738 mm Druck 1° höher als Phtalsäureanhydrid, also bei 287° und 760 mm Druck.

Zwecke fügten wir eine kleine Quantität des Destillationsrückstandes der Säure zu der reinen o-Chlorbenzoësäure hinzu, wodurch sofort wieder eine ausserordentlich glatte Bildung von Phenylanthranilsäure bewirkt wurde (Versuch 8). Ein anderer Theil des Rückstandes wurde in einem Porzellantiegel geglüht, der kaum wägbare, hierbei hinterbleibende Anflug wurde mit einigen Tropfen Königswasser aufgenommen, die Säure verjagt und der Inhalt des Tiegels hierauf mit einigen Tropfen Alkohol ausgespült. Die alkoholische Lösung, zum Gemenge von o-Chlorbenzoësäure, Anilin und Kaliumcarbonat hinzugefügt, bewirkte wieder eine glatte Umsetzung zu Phenylanthranilsäure (Versuch 9). Durch diese Versuche war also der Beweis erbracht, dass keine organische, sondern allem Anscheine nach eine anorganische Substanz als Katalysator wirkt.

Es galt nun festzustellen, welcher Substanz diese Wirkung zukommt. Wir destillirten deshalb eine grössere Menge unserer Säure und glühten den Rückstand, der 0,0001 g wog. Derselbe löste sich in Königswasser auf und erwies sich hauptsächlich aus Eisen bestehend. Aus der im Wasserbade eingedampften, in Wasser wieder gelösten, schwach gelben Flüssigkeit konnte durch Ammoniak Eisen ausgefällt werden. Das Filtrat wurde eingedampft, der Rückstand geglüht und in das Chlorid übergeführt. Auf Zusatz von Ferrocyankalium färbte sich die etwa 1 ccm betragende Flüssigkeit ausserordentlich schwach rothbraun und nach langem Stehen schieden sich daraus äusserst geringe Mengen eines rothbraunen Niederschlages ab. Andere Metalle ausser Kupfer und Eisen konnten nicht nachgewiesen werden. Da nun die Hauptmenge der als Katalysator wirkenden Substanz aus Eisen bestand, so lösten wir den gut ausgewaschenen Niederschlag von Ferrihydrat in Salzsäure und fügten die von überschüssiger Säure befreite Lösung zum Gemisch als Katalysator hinzu. Auch hier konnte die Bildung von Phenylanthranilsäure beobachtet werden (Versuch 10). Dies veranlasste uns, einige andere Metallsalze auf ihre katalytische Wirkung hin zu prüfen. Es scheint, dass die

Salze von Eisen, Nickel, Platin und Zink die Bildung von Phenylanthranilsäure aus ihren Componenten beschleunigen, während die Salze von Mangan und Zinn ohne Einfluss sind. Von den Katalysatoren wirkt am stärksten Kupfer, dann folgen Eisen, Nickel, Zink und Blei, während bei der Zugabe von Platinchlorid nur sehr wenig Phenylanthranilsäure gebildet wird. Die Menge Kupfer, die hierfür nothwendig ist, ist ausserordentlich gering. Es genügt, wie aus dem experimentellen Theile ersichtlich ist, um 1,6 g o-Chlorbenzoësäure in Phenylanthranilsäure mit einer Ausbeute von 97 pC. überzuführen, eine Kupferchloridmenge, die 0,000008 g Kupfer enthält. Mit anderen Worten, 1 g Kupfer genügt für die Condensation von 2000 kg o-Chlorbenzoësäure.

Während bei den ausserordentlich geringen Mengen Kupfer die Reaction, um befriedigende Ausbeuten zu erhalten, zwei Stunden dauert, gelingt es, wenn man die Menge des Katalysators erhöht, die Reaction rascher zu Ende führen. Die erhaltene Phenylanthranilsäure ist aber dann etwas dunkel gefärbt, was von der oxydirenden Wirkung der Kupfersalze herrührt. Nachdem wir das Verhalten der o-Chlorbenzoësäure gegen Anilin eingehend geprüft hatten, untersuchten wir auf dieselbe Art und Weise die o-Brom- und die o-Jodbenzoësäure.

Die Brombenzoësäure wurde nach dem Verfahren von C. Graebe⁶⁾ durch Behandeln von diazotirter Anthranilsäure mit Cuprobromid erhalten. Das Rohproduct ist gelbbraun gefärbt und wird zweckmässig durch Destillation gereinigt. Es siedet zwischen 295° und 298° unter 724 mm Druck. Die so gereinigte schneeweisse o-Brombenzoësäure condensirte sich mit Anilin bei Gegenwart von Kaliumcarbonat zu Phenylanthranilsäure. Wir vermutheten, dass dieses Resultat durch Gegenwart geringer Mengen Kupfer veranlasst war und reinigten daher unser Product nochmals durch wiederholte Destillation und darauffolgende Krystallisation. Aber auch das so wieder-

⁶⁾ Diese Annalen **276**, 56 (1893).

holt gereinigte Product gab ebenso gute Ausbeuten an Phenylanthranilsäure. Da wir absolut keine Fremdkörper in der so gereinigten Substanz nachweisen konnten, so nehmen wir an, dass o-Brombenzoësäure ohne Zusatz eines Katalysators sich beim Erhitzen mit Anilin zu Phenylanthranilsäure condensiren lässt. Die auf bekannte Weise dargestellte o-Jodbenzoësäure wurde ebenfalls durch Destillation im luftverdünnten Raume gereinigt, Siedep. 210° unter 30 mm Druck. Das durch Jod schwach braun gefärbte Product wurde aus Alkohol umkrystallisirt; es lieferte mit Anilin und Kaliumcarbonat Phenylanthranilsäure.

Nachdem wir die zwischen o-Chlorbenzoësäure, Anilin und Kupfer sich abspielende Reaction klargelegt hatten, prüften wir, ob sich dieses Verfahren auch für die Herstellung substituierter Phenylanthranilsäure eignet.

Weitere Versuche, die ich in Gemeinschaft mit den Herren W. Bader, E. Tedesco, H. Kipper, G. Rasetti und H. Hoz unternahm, zeigten, dass diese Umsetzung allgemeiner Anwendung fähig ist. Da an Stelle von Anilin andere aromatische Amine verwendet werden können, so lassen sich nach dieser Methode beliebige Arylanthranilsäuren aufbauen. Für die Auffindung der geeigneten Arbeitsbedingungen waren aber noch zahlreichere Versuche nöthig. Hierbei zeigte es sich, dass zur Erzielung hoher Ausbeuten ein Zusatz von Amylalkohol oder Nitrobenzol zum Gemisch von Amin und Säure sehr gute Dienste leistet.

Der von C. Graebe und K. Lagodzinski⁷⁾ eingeschlagene Weg zur Herstellung von Phenylanthranilsäure, der aus folgenden Formelbildern ersichtlich ist:

⁷⁾ Diese Annalen **276**, 45 (1893).

hat durch unsere Methode eine bedeutende Vereinfachung erfahren.

Die Arylanthranilsäuren haben nicht nur wegen ihrer leichten Ueberführbarkeit in Acridonderivate ein gewisses Interesse, sondern auch als Ausgangsmaterial für die Darstellung von reinen unsymmetrischen Diphenylaminderivaten. Für letztere Verbindungen fehlte bekanntlich eine geeignete Methode. Die Arylanthranilsäuren⁸⁾ erleiden beim Erwärmen auf höhere Temperatur eine derartige Zersetzung, dass sich Kohlensäure abspaltet und das betreffende Diphenylaminderivat zurückbleibt, das dann durch stärkeres Erhitzen überdestillirt oder durch Umlösen gereinigt werden kann:

Die hierbei erzielten Ausbeuten entsprechen gewöhnlich den von der Theorie geforderten.

Die Umwandlung der substituirten Phenylanthranilsäuren an die entsprechenden Acridonderivate gelang meistens nach der von C. Graebe und K. Lagodzinski⁹⁾ aufgefundenen Methode durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure. In all den Fällen, wo dieses Verfahren versagt, kann man derart verfahren, dass man die Arylanthranilsäure mit Benzol und der berechneten Menge Phosphorpentachlorid erwärmt und aus dem

⁸⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 1734 (1892).

⁹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 1734 (1892).

gebildeten Säurechlorid durch Zusatz von Aluminiumchlorid Salzsäure abspaltet. Diese Reaction wurde von Herrn W. Bader eingehend studirt. Das Reactionsproduct bestand aus zwei Substanzen, die durch Behandeln mit verdünnter Salzsäure leicht getrennt werden konnten. Als unlöslich blieb hierbei Acridon (85 pC.) zurück und durch Neutralisation des gelb gefärbten, stark fluorescirenden salzsauren Auszugs konnte eine bei 182° schmelzende Base gewonnen werden, die sich als völlig identisch mit dem von A. Bernthsen¹⁰⁾ dargestellten Phenylacridin erwies, das wohl dem intermediär gebildeten o-Anilidobenzophenon seine Entstehung verdanken dürfte:

Wir haben ferner die in grosser Zahl erhaltenen Acridon-derivate auf ihre fluorescirenden Eigenschaften geprüft: Halogenacridone fluorescirten so schön wie Acridon, während durch den Eintritt von Nitrogruppen die Fluoreszenz fast völlig aufgehoben wird.

Das 2- und das 4-Aminoacridon fluorescirt stark in alkoholischer Lösung, während das 1-Aminoderivat in diesem Medium keinerlei Fluoreszenz zeigt. Fügt man aber zu den alkoholischen Lösungen etwas Salzsäure hinzu, so erscheint die Fluoreszenz bei dem 1-Aminoacridon, während sie bei dem 2- und 4-Aminoderivat verschwindet.

Die alkoholischen Lösungen von 2- und 4-Oxyacridon fluoresciren blau, während die gelb gefärbten Lösungen in verdünnter Natronlauge grün fluoresciren.

Von den beiden Acridoncarbonsäuren, die wir darstellten fluorescirt die Acridon-2-carbonsäure, sowohl in alkoholischer

¹⁰⁾ Diese Annalen **224**, 12 (1884).

Lösung als auch aufgelöst in verdünnten Alkalien stärker, als die isomere Acridon-4-carbonsäure.

Experimenteller Theil.

Phenylanthranilsäure.

(Versuche von *Paul Dieterle*.)

Die Versuche zur Herstellung dieser Säure wurden derart ausgeführt, dass je 1,6 g o-Chlorbenzoësäure in einem kleinen mit eingeschliffenem Steigrohre versehenen Ballon mit 6 ccm Anilin unter Zusatz von 1,4 g Kaliumcarbonat zum Sieden erhitzt wurden. Unter Entwicklung von Kohlensäure und Wasserdampf löst sich die Säure auf. Die Flamme wurde derart regulirt, dass wenig Wasserdampf, aber kein Anilin durch das Kühlrohr entwich. Nach Ablauf einer gewissen Zeit wurde das Reaktionsgemisch mit circa 100 ccm Wasser verdünnt, mit Salzsäure angesäuert und zum Sieden erhitzt. Hierbei ging die unverbrauchte Chlorbenzoësäure in Lösung, während die gebildete Phenylanthranilsäure als schwach gelb bis blau gefärbtes krystallinisches Pulver ungelöst blieb. Sie wurde heiss abgesaugt und mit etwas heissem Wasser gewaschen. Aus der Mutterlauge scheidet sich beim Erkalten die unverbrauchte o-Chlorbenzoësäure zum grössten Theil aus. Der Rest konnte durch Ausziehen mit Aether gewonnen werden. Bei allen den Versuchen, bei welchen keine oder nur sehr geringe Condensation eingetreten war, konnten wir nach der angegebenen Methode annähernd das ganze Ausgangsmaterial wiedergewinnen. Ist aber Phenylanthranilsäure entstanden, so konnte durch Extraction der Mutterlauge meistens nur ein Gemisch von wenig o-Chlorbenzoësäure und Diphenylamin isolirt werden.

Nr.	Katalysator	Dauer	Phenylan- thranilsäure g	Reg. Chlor- benzoësäure g
1	—	1 ^h	0,6	1,1
2	—	2 ^h	1,6	0,7
3	—	2 ^h	1,7	0,3
4	—	2 ^h	2,1	—
5	—	30'	0,4	1,2
6	—	2 ^h	1,8	0,3
7	—	2 ^h	—	1,55
8	0,15 g destillirter Rückstand	2 ^h	1,8	0,2
9	Glührückstand	2 ^h	1,8	0,05
10	FeCl ₃ aus Glührückstand	2 ^h	1,7	0,1
11	0,000016 g Cu	2 ^h	0,05	1,5
12	0,000016 g Cu	2 ^h	1,8	0,06
13	0,000008 g Cu	2 ^h	1,82	0,1
14	0,1 g CuCl	10'	1,8	0,04
15	0,01 g CuCl	10'	1,85	0,08
16	0,1 g FeCl ₃	2 ^h	0,53	—
17	0,02 g FeCl ₃	2 ^h	0,75	0,93
18	0,1 g NiCl ₂	2 ^h	1,62	0,07
19	0,1 g SnCl ₄	2 ^h	—	1,55
20	0,1 g ZnCl ₂	2 ^h	0,6	1,0
21	0,1 g Pb(CO ₂ CH ₃) ₂	2 ^h	0,15	1,36
22	0,03 g PtCl ₄	2 ^h	0,06	1,4
23	—	1 ^h	1,63	—
24	—	2 ^h	1,89	—
25	—	2 ^h	1,26	—

Die benutzte Chlorbenzoësäure war bei Versuch 1 und 2 ein technisches Product. Sie war für Versuch 3 durch Oxydation von o-Chlortoluol in einem verzinnnten Eisengefäße, für 4 und 5 in einem solchen aus Kupfer hergestellt. Für Versuch 6 wurde ein Product benutzt, das aus o-Chlorbenzaldehyd in Glasgefäßen bereitet war. Von Versuch 7 ab wurde nur destillirte o-Chlorbenzoësäure benutzt. Bei Versuch 11—13 wurde das Kupfer in Form von Cuprichloridlösung hinzugefügt. Bei Versuch 14, 16 und 22 war die gebildete Phenylanthranilsäure dunkel gefärbt und unrein. Zu Versuch 23 und 24 wurden 2 g o-Brombenzoësäure verwendet. Bei Versuch 25

wurden 2,5 g o-Jodbenzoësäure angewandt, jedoch war die gebildete Säure unrein.

In wässriger Lösung verläuft die Umsetzung bedeutend langsamer und das erhaltene Product ist durch Diphenylamin stark verunreinigt.

Nach dem Verfahren des D. R. P. Nr. 145 189 z. B. wurden 19,5 g o-chlorbenzoësaures Kalium mit 10 g Anilin, 0,7 g Kupferpulver und 100 g Wasser während 30 Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Hierbei schieden sich 16 g einer dunkelgefärbten, harzigen Masse ab, aus der durch Ausziehen mit Alkalien und Wiederausfällen mit Säure nur 14 g Phenylanthranilsäure vom niedrigen Schmelzp. 175° gewonnen wurden. 2,4 g o-Chlorbenzoësäure blieb trotz des langen Erhitzens unverändert und als Zersetzungsproduct wurde noch 1,4 g Diphenylamin erhalten. Die Ausbeute betrug also 78 pC. der Theorie.

Aus diesen zahlreichen Versuchen ergibt sich also das Folgende:

o-Chlorbenzoësäure, die in Metallgefässen irgend welcher Art dargestellt ist, condensirt sich direct mit Anilin, destillierte Säure bedarf eines Katalysators. Am besten reagirt Kupfer und zwar sind ausserordentlich geringe Mengen hierzu nöthig. Man verfährt also zweckmässig wie folgt:

5 g o-Chlorbenzoësäure werden mit 5 g Kaliumcarbonat und 20 ccm Anilin zum Sieden erhitzt. Man fügt dann ein kleines Stückchen gekörntes Kupferoxyd, das 0,0116 g wog, hinzu und kocht mit aufgesetztem kurzem Steigrohre. Nach einer halben Stunde hat sich die anfangs farblose Anilininlösung schwach blau gefärbt, der grösste Theil des Kaliumcarbonats ist gelöst und es haben sich reichliche Mengen Chlorkalium ausgeschieden. Durch weiteres, $1\frac{1}{2}$ -stündiges Erhitzen wird die Reaction zu Ende geführt. Beim Erkalten erstarrt das Reaktionsgemisch zu einer bläulichen, strahligen Masse. Man treibt nun das unverbrauchte Anilin mit Wasserdampf ab, filtrirt die von geringen Mengen von Farbstoff schwach gefärbte alkalische Lösung

von Spuren von Harz ab und fällt aus der siedend heissen Lösung die gebildete Phenylanthranilsäure in Form von fast völlig weissen Krystallnadeln aus. Es wurden 6,7 g Phenylanthranilsäure vom Schmelzp. 184° erhalten, was einer Ausbeute von 97 pC. entspricht. Die zurückgewonnene Menge Anilin betrug 15 ccm, es gingen also 2 g verloren. Das zurückgewonnene Kupferoxyd wog 0,0116 g, eine Gewichtsabnahme war also nicht zu bemerken.

Ueber Arylanthranilsäuren.

(Versuche von *Walter Bader*.)

o-Tolylanthranilsäure,

2 g *o*-Chlorbenzoesäure, 8 g *o*-Toluidin, 2 g Kaliumcarbonat und ungefähr 0,01 g Naturkupfer wurden während zwei Stunden zum Sieden erhitzt und die erkaltete braune Schmelze mit verdünnter Salzsäure ausgekocht. Durch Lösen in Soda und Wiederausfällen der filtrirten Lösung mit Salzsäure wurden Spuren von Harz entfernt. Die so gereinigte Säure (2,55 g = 87 pC. der Theorie) schmilzt bei 182° und nach dem Umlösen aus Benzol bildet sie lange, farblose, bei 185° schmelzende Blättchen. (Locher¹¹) giebt 179° an.)

0,1598 g gaben 8,9 ccm Stickgas bei 16° und 736 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{14}H_{13}O_2N$	
N	6,18	6,37

Die Säure ist unlöslich in verdünnten Säuren, löst sich aber gut in starker Salzsäure. Ligroin nimmt wenig, Aether, Benzol, Alkohol und Anilin dagegen reichliche Mengen auf.

¹¹) Diese Annalen **279**, 277 (1894).

Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch Spuren von Salpetersäure violett gefärbt.

Erhitzt man 5 g o-Tolylanthranilsäure in einem kleinen Destillirballon auf 200°, so beginnt eine lebhaftere Kohlensäure-entwicklung, die durch halbstündiges Erhitzen auf 230—250° zu Ende geführt wird. Das gebildete *Phenyl-o-toluidin* (4 g) geht bei 725 mm Druck 2,9° höher als Diphenylamin über. Es siedet daher bei 304,9° unter 725 mm Druck, in vorzüglicher Uebereinstimmung mit der Beobachtung von C. Graebe¹²⁾, der für einen Druck von 727 mm einen Siedepunkt von 305° fand.

0,1886 g gaben 11,1 ccm Stickgas bei 16° und 729 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{13}H_{13}N$	
N	7,66	7,87

Das Phenyl-o-toluidin bildet schneeweisse, schwach nach Orangeblüthen riechende Nadeln; es schmilzt bei 38°. Grirard und Willm¹³⁾ geben einen Schmelzpunkt von 41°, während Merz und Paschkowezky¹⁴⁾ die nach ihrer Methode gewonnene Substanz nicht fest bekommen konnten.

Die *m-Tolylanthranilsäure* wurde genau nach der bei der o-Säure angegebenen Methode hergestellt.

Die Ausbeute betrug 62 pC. der Theorie.

Aus Benzol umkrystallisirt bildet die Säure grosse, farblose, glänzende Blättchen vom Schmelzp. 139°.

0,1830 g gaben 10,4 ccm Stickgas bei 17° und 711 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{14}H_{13}O_2N$	
N	6,18	6,25

m-Tolylanthranilsäure löst sich farblos in englischer Schwefelsäure auf, beim Erhitzen färbt sich die Flüssigkeit gelb und fluorescirt dann schön grün. In Wasser ist die Säure unlös-

¹²⁾ Diese Annalen **238**, 363 (1887).

¹³⁾ Bull. Soc. chim. **25**, 248 (1876).

¹⁴⁾ Journ. f. pract. Chem. **48**, 461 (1893).

lich, schwer löslich in Ligroin und gut in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig in der Wärme.

Durch Destillation wurde daraus das *Phenyl-m-toluidin* gewonnen. Es schmilzt bei 30° und siedet unter einem Druck von 724 mm bei 315° . Es löst sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch Salpetersäure grün gefärbt, entsprechend den Angaben von Zega und Buch¹⁵⁾. Jedoch beschreiben diese Autoren das Phenyl-m-toluidin als eine zwischen 300° und 305° siedende Flüssigkeit.

0,1395 g gaben 9,7 ccm Stickgas bei 17° und 724 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{13}H_{13}N$	
N	7,66	7,79

Die unter Verwendung von 8 g p-Toluidin, 2 g o-chlorbenzoësaurem Kalium, 1 g Kaliumcarbonat und 0,01 g Cu in einer Ausbeute von 89 pC. gewonnene *p-Tolylanthranilsäure* (2 g) schmilzt nach dem Umlösen aus Benzol bei 196° . (Kahn¹⁶⁾ giebt den Schmelzpunkt zu $191,5^{\circ}$ an). Sie bildet farblose, glänzende Blättchen, die leicht in Alkohol, Benzol und Aether in der Wärme löslich sind.

0,1368 g gaben 0,3707 CO_2 und 0,0733 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{14}H_{13}O_2N$	
C	74,01	73,90
H	5,76	5,99

Das aus der Säure durch Erhitzen und darauffolgende Destillation in quantitativer Ausbeute entstehende *Phenyl-p-toluidin* schmilzt scharf bei 89° . Der Siedepunkt liegt bei $316,6^{\circ}$ unter 704 mm Druck, stimmt also völlig mit den von C. Graebe¹⁷⁾ gemachten Angaben überein.

¹⁵⁾ Journ. für pract. Chem. **33**, 542 (1886).

¹⁶⁾ Diese Annalen **279**, 272 (1894).

¹⁷⁾ Diese Annalen **238**, 363 (1887).

0,1599 g gaben 11,2 ccm Stickgas bei 17° und 713 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{13}H_{13}N$	
N	7,66	7,73

Das Phenyl-p-toluidin bildet lange, farblose Nadeln, welche die gleichen Eigenschaften zeigen wie das nach anderen Methoden gewonnene Product.

Die *2,4-Xylylanthranilsäure* bildet sich in einer Ausbeute von 70 pC., wenn man 5 g o-chlorbenzoësaures Kalium, 2 g Kaliumcarbonat, 0,02 g Cuprochlorid oder die gleiche Menge Naturkupfer C mit 20 g Xylidin während zehn Minuten auf 190° bis 200° erhitzt und die Schmelze mit sehr verdünnter Salzsäure auskocht. Das schwach bläulich gefärbte Rohproduct (4,3 g) wurde nach dem Umlösen aus Benzol in farblosen, langen Krystallnadeln erhalten, die bei 187° schmelzen. (Kaufmann¹⁸⁾ giebt 182° an.)

0,1492 g gaben 8,0 ccm Stickgas bei 17° und 723 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{13}H_{13}O_2N$	
N	5,82	6,00

Alkohol und Aether nehmen bei gewöhnlicher Temperatur reichliche Mengen der Säure auf. Das daraus gewonnene *Phenyl-2,4-xylylamin* schmilzt bei 44° und siedet unter einem Druck von 724 mm bei 318°.

0,1493 g gaben 10,0 ccm Stickgas bei 17° und 724 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{14}H_{15}N$	
N	7,12	7,45

Girard und Vogt¹⁹⁾ haben diese Substanz aus Xylidin und salzsaurem Anilin hergestellt. Sie gaben als Schmelzp. 52° und als Siedep. 278—282° unter 485 mm Druck an, jedoch dürfte ihr Product wohl etwas Dixylylamin enthalten haben.

¹⁸⁾ Diese Annalen **279**, 284 (1894).

¹⁹⁾ Bull. Soc. chim. **18**, 69 (1872).

2'-Nitrodiphenylamin-2-carbonsäure,

Beim Verschmelzen von 7 g o-chlorbenzoësaurem Kalium mit 21 g o-Nitroanilin und 0,2 g Kupferacetat wurden nur 3,9 g Nitrophenylanthranilsäure erhalten, was einer Ausbeute von 42 pC. entspricht.

Setzt man dagegen Kaliumcarbonat hinzu und verwendet Amylalkohol als Verdünnungsmittel, so steigt die Ausbeute auf 50 pC.²⁰⁾ Die Säure schmilzt nach der Krystallisation aus Benzol bei 219°.

0,1157 g gaben 0,2572 CO₂ und 0,0417 H₂O.

0,1420 g „ 13,6 ccm Stickgas bei 18° und 731 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₃ H ₁₀ O ₄ N ₂	
C	60,43	60,63
H	3,90	4,03
N	10,88	10,81

Die besten Resultate werden aber unter Benutzung der von Irma Goldberg²¹⁾ aufgefundenen Phenylirungsmethode der Anthranilsäure erhalten.

Nach Versuchen von R. Maag wurde folgendermassen verfahren: 5 g Anthranilsäure, 5 g o-Bromnitrobenzol, 5 g Pottasche, 5 ccm Amylalkohol und 0,05 g Naturkupfer C wurden während zwei bis drei Stunden unter Rückfluss im Oelbade auf 160—180° erhitzt. Der Kolbeninhalt wurde zuerst flüssig, färbte sich dann roth und erstarrte nach einiger Zeit vollständig. Nach beendigter Condensation wurden die flüchtigen Antheile mit Dampf abgeblasen und die filtrirte blutrothe Lösung mit

²⁰⁾ Die angewandten Substanzmengen waren die gleichen, wie bei der folgenden isomeren 3-Nitrophenylanthranilsäure.

²¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **39**, 1691 (1906).

Salzsäure gefällt. Die Nitrophenylanthranilsäure schied sich hierbei als gelbbraune, krystallinische Masse aus (6 g) vom Schmelzp. 210° . Nach dem Umlösen aus Benzol oder Toluol stieg der Schmelzpunkt auf 219° .

0,1160 gaben 10,7 ccm Stickgas bei 22° und 765 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{13}H_{10}O_4N_2$	
N	10,88	10,58

Die nach den verschiedenen Methoden gewonnene Nitrophenylanthranilsäure bildet schöne, dunkelgelbe, glänzende Nadeln, die in Salzsäure unlöslich sind und von englischer Schwefelsäure mit gelber Farbe aufgenommen werden. Die Farbe schlägt auf Zusatz von Salpetersäure in grün um. Ligroin löst die Substanz sehr schwer auf, etwas besser ist sie in Benzol, Toluol und Aether, besonders in der Siedehitze löslich. Aethyl- und Amylalkohol, Nitrobenzol und Eisessig nehmen die Substanz leicht auf. Die Lösung in wässrigen Alkalien ist gelb gefärbt.

4-Nitroacridon,

6 g rohe Nitrophenylanthranilsäure wurden mit 42 ccm concentrirter Schwefelsäure während 15 Minuten *im* siedenden Wasserbade erhitzt und hierauf unter äusserer Kühlung vorsichtig mit Wasser versetzt. Das ausgeschiedene orange gefärbte Nitroacridon wurde filtrirt, mit verdünntem Ammoniak aufgekocht, abermals filtrirt und getrocknet. Die Ausbeute betrug 5 g gleich 91 pC. der Theorie. Erhitzt man längere Zeit, z. B. 50—60 Minuten, so fällt die Ausbeute auf 79 pC. Durch Krystallisation aus Toluol erhält man schöne, glänzende, orangeroth gefärbte Nadeln, die bei 262° schmelzen.

0,1230 g gaben 0,2911 CO₂ und 0,0401 H₂O.

0,1034 g „ 11,1 ccm Stickgas bei 23° und 728 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₃ H ₉ O ₃ N ₂	
C	64,96	64,54
H	3,35	3,64
N	11,69	11,86

Verdünnte Säuren lösen das 4-Nitroacridon nicht, concentrirte Schwefelsäure nimmt es mit gelbbrauner Farbe auf. Es ist sehr schwer löslich in Aether und Ligroin; Alkohol, Toluol und Essigsäure nehmen es gut in der Siedehitze mit gelber Farbe auf.

Erhitzt man 1 g Nitroacridon mit 4 g Schwefelnatrium und ungefähr acht bis zehn Theilen Alkohol zum Sieden, so schlägt die anfangs blutrothe Lösung alsbald in braungelb um. Das gebildete 4-Aminoacridon wird durch Zusatz von viel Wasser ausgefällt und entweder mittelst seines Chlorhydrates oder zweckmässiger durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt. Die Ausbeute betrug im letzten Falle 86 pC. der Theorie.

0,1131 g gaben 0,3090 CO₂ und 0,0513 H₂O.

0,0628 g „ 7,6 ccm Stickgas bei 23° und 725 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₃ H ₁₀ ON ₂	
C	74,23	74,51
H	4,79	5,07
N	13,36	13,31

Das 4-Aminoacridon bildet dunkelgelbe Nadeln, die bei 355° unter Zersetzung schmelzen. Sie lösen sich in englischer Schwefelsäure mit gelbgrüner Farbe und schöner blauer Fluorescenz. Sie werden kaum von Ligroin, schwer von Aether, Alkohol und Benzol, gut von Amylalkohol und sehr leicht von Anilin, Nitrobenzol und Essigsäure besonders in der Siedehitze mit meist gelber Farbe aufgenommen. Die alkoholische Lösung des salzsauren Aminoacridons besitzt eine trübe, rothbraune Farbe und zeigt keine Fluorescenz.

3'-Nitrodiphenylamin-2-carbonsäure,

Behufs Festsetzung der besten Ausbeuten wurde die Einwirkung von m-Nitroanilin auf o-Chlorbenzoësäure unter den verschiedensten Bedingungen untersucht.

Verschmilzt man die Componenten bei Gegenwart von etwas Kupfer bei 180—190°, so erhält man 63 pC. der von der Theorie geforderten Menge Nitrophenylanthranilsäure. Fügt man Nitrobenzol als Verdünnungsmittel hinzu, so fällt die Ausbeute auf 34 pC. Dagegen steigt sie auf 66 pC., wenn man Amylalkohol als Lösungsmittel verwendet.

2 g o-chlorbenzoësaures Kalium, 3 g Nitroanilin, einige Stäubchen Naturkupfer C wurden in 7 ccm Amylalkohol gelöst und unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Es schied sich alsbald Chlorkalium aus und nach drei Stunden wurde mit Salzsäure versetzt und die flüchtigen Bestandtheile mit Dampf abgeblasen. Die zurückbleibende gelbe, krystallinische Nitrodiphenylamincarbonsäure (1,7 g) wurde durch Krystallisation aus Alkohol in kleinen, gelben, bei 218° schmelzenden Nadeln erhalten.

0,1340 g gaben 0,2974 CO₂ und 0,0481 H₂O.

0,1284 g „ 12,6 ccm Stickgas bei 16° und 730 mm Druck.

	Berechnet für C ₁₃ H ₁₀ O ₄ N ₂	Gefunden
C	60,43	60,53
H	3,90	4,01
N	10,88	11,13

Die Säure ist unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Benzol, leicht in Alkohol, Nitrobenzol und Eisessig, besonders in der Wärme. Die gelbe Lösung in concentrirter Schwefelsäure färbt sich auf Zusatz von Salpetersäure erst braun, dann grün. Verdünnte wässrige Alkalien nehmen die Säure mit braungelber Farbe auf.

Beim Erhitzen von 4 g Nitrophenylanthranilsäure, 10,5 g Stannochlorid, 10 ccm rauchender Salzsäure und etwas Alkohol trat alsbald Lösung ein. Nach Hinzugabe von etwas Zinn und starker Salzsäure wurde der grösste Theil des Alkohols abdestillirt. Nach einiger Zeit schieden sich schwach grau gefärbte Kryställchen aus, die von verdünnter Sodalösung aufgenommen wurden. Durch Zusatz von verdünnter Essigsäure wurde die 3'-Aminodiphenylamin-2-carbonsäure (2,5 g) ausgefällt und aus Toluol umkrystallisirt.

0,1298 g gaben 0,3260 CO₂ und 0,0644 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₂ H ₁₁ O ₂ N ₂	
C	68,46	68,50
H	5,26	5,55

Die 4-Aminodiphenylamin-carbonsäure bildet kleine, farblose Nadeln, die bei 166° unter Zersetzung schmelzen. Die Säure wird von verdünnten Mineralsäuren schwer aufgenommen. Sie ist unlöslich in Aether und Ligroin, schwer löslich in Benzol, gut in Alkohol, Toluol und Eisessig. Erwärmt man die fast farblose Lösung in concentrirter Schwefelsäure, so nimmt diese grüne Fluorescenz an, fügt man aber Salpetersäure hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit rasch braunroth, dann schmutzig grün.

3-Nitrodiphenylamin,

Bei den Versuchen, die Nitrodiphenylamin-carbonsäure durch Destillation in Nitrodiphenylamin überzuführen, trat Zersetzung ein. 87 pC. der theoretischen Ausbeute ergab aber folgendes Verfahren:

1 g Säure wurde unter Rühren während 1—1½ Stunden auf 215—220° bis zur Beendigung der Kohlensäureentwicklung erhitzt. Die rothe Schmelze wurde in Alkohol gelöst und in

der Siedehitze etwas sehr verdünntes Ammoniak hinzugefügt. Aus der filtrirten Lösung schieden sich besonders beim Verdünnen mit etwas Wasser 0,43 g rothbraun gefärbtes Nitrodiphenylamin aus, während durch Neutralisation der ammoniakalischen Lösung 0,4 g unveränderte Nitrodiphenylamin-carbonsäure wiedergewonnen wurden.

Das Nitrodiphenylamin bildet nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol rothe Krystallblättchen, die bei 114° schmelzen. Sie sind in verdünnten Mineralsäuren sehr wenig löslich. Ligroin löst schwer mit gelber Farbe, in Alkohol, Aether, Benzol ist die Substanz leicht löslich. Die fast farblose Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird auf Zusatz von Salpetersäure erst violett und dann braun.

0,1222 g gaben 0,3016 CO₂ und 0,0535 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₂ H ₁₀ O ₂ N ₂	
C	67,24	67,31
H	4,70	4,89

Bei der Ueberführung der 3'-Nitrodiphenylamin-2-carbonsäure in das entsprechende Nitroacridon können zwei isomere Verbindungen entstehen, je nachdem der Eingriff in die 2- oder 6-Stellung erfolgt. Es scheint mir aber wahrscheinlich, dass ein 1-Nitroacridon entsteht, weil ich in Gemeinschaft mit C. Wagner²²⁾ das 3-Nitroacridon auf eine andere Weise synthetisch herstellte und hierbei ein Product erhielt, das sich mit alkoholischer Kalilauge weinroth färbte.

1-Nitroacridon,

Die Nitrodiphenylamin-carbonsäure liess sich durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure in Nitroacridon verwandeln. Die Ausbente betrug 90 pC. der Theorie.

²²⁾ Vergl. die folgende Abhandlung.

Die Substanz wurde aus Nitrobenzol umkrystallisirt und die erhaltenen gelben, kleinen Nadeln mit Alkohol nochmals ausgekocht.

0,1254 g gaben 0,2989 CO₂ und 0,0398 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₂ H ₆ O ₄ N ₂	
C	64,96	65,01
H	3,35	3,55

Die gelbe Lösung des Nitroacridons in englischer Schwefelsäure zeigt keinerlei Fluorescenz. Es ist unlöslich in Ligroin, sehr schwer löslich in Aether, Alkohol, Benzol, schwer in Essigsäure und Amylalkohol, gut in Nitrobenzol und Anilin, besonders in der Siedehitze. Die gelbe, schwach grün fluorescirende alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von Kalilauge orange.

Für die Ueberführung in das Aminoderivat wurden 0,9 g Nitroacridon mit 3,3 g Stannochlorid, 3,5 ccm rauchender Salzsäure und etwas Alkohol bis zur völligen Lösung erwärmt, mit Wasser verdünnt, das gebildete *Aminoacridon* (0,64 g) mit verdünnter Natronlauge ausgefällt und durch Auflösen in Essigsäure und Wiederausfällen mit Ammoniak gereinigt.

0,1217 g gaben 14,2 ccm Stickgas bei 15° und 723 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₃ H ₁₀ ON ₂	
N	13,36	13,16

Man kann aber auch derart verfahren, dass man 1 g Aminophenylanthranilsäure mit 7 ccm Schwefelsäure während einer Stunde auf 100° erhitzt, die gelbe, stark grün fluorescirende Lösung in Eiswasser giesst, die filtrirte Flüssigkeit mit Ammoniak neutralisirt und aus Alkohol umkrystallisirt. Das Aminoacridon bildet gelbe Nadeln, die bei 285° schmelzen. Sie sind unlöslich in Ligroin, schwer in Aether und Benzol, gut löslich in Alkohol und Eisessig. Die gelb gefärbte alkoholische Lösung nimmt auf Zusatz von etwas Salzsäure eine schöne grüne Fluorescenz an. Die gelbe Lösung in concentrirter Schwefelsäure fluorescirt blaugrün.

Das isomere 2-Aminoacridon bildet sich nach den Versuchen von G. Rassetti²³⁾ aus der durch Einwirkung von p-Phenylendiamin auf Chlorbenzoesäure entstehenden Aminodiphenylamincarbonsäure.

4'-Aminodiphenylamin-2-carbonsäure,

Die Umsetzung von o-Chlorbenzoesäure mit p-Phenylendiamin verläuft wohl in Folge der stärkeren Basicität des Diamins ziemlich rasch. Das Reactionsproduct oxydirt sich aber auch, wie zu erwarten, verhältnissmässig leicht, besonders in fein vertheiltem feuchten Zustande. Für die Herstellung der Säure wurden 5 g o-Chlorbenzoesäure und 5 g p-Phenylendiamin in 12 ccm Amylalkohol gelöst, 5 g fein gepulvertes Kaliumcarbonat und 0,1 g Naturkupfer C hinzugefügt und im Oelbade (140—150°) unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Die Flüssigkeit färbte sich alsbald dunkel, es schied sich Chlorkalium aus und nach Ablauf einer Stunde war die Umsetzung beendigt. Die Schmelze wurde nun unter Zusatz von etwas Natriumsulfit mit Wasserdampf behandelt und aus der filtrirten braunen Lösung die Aminodiphenylamincarbonsäure in der Siedehitze mit der nöthigen Menge Salzsäure ausgefällt. Das Rohproduct (5,5 g) ist schwach blau gefärbt und schmilzt gegen 190° unter stürmischer Zersetzung. Gereinigt wurde die Substanz durch Krystallisation aus Xylol, worin sie auch in der Siedehitze schwer löslich ist. Sie bildet schwach gelbe Nadeln, die bei 205° unter Zersetzung schmelzen.

0,1532 g gaben 0,3849 CO₂ und 0,0715 H₂O.

0,1296 g „ 14,4 ccm Stickgas bei 16° und 737 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₃ H ₁₂ O ₂ N ₂	
C	68,46	68,5
H	5,26	5,23
N	12,28	12,5

²³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 2671 (1902).

Die 4'-Aminodiphenylamin-2'-carbonsäure ist unlöslich in Ligroin und Benzol; Alkohol und Eisessig nehmen sie dagegen leicht in der Siedehitze auf. Die Lösung in verdünnter Salzsäure färbt sich beim Stehen an der Luft schwach violett und schlägt auf Zusatz von Ferrichlorid in Braun um, das aber alsbald verblasst.

2-Aminoacridon,

Die Ueberführung der Aminophenylanthranilsäure in Aminoacridon gelingt ausserordentlich leicht durch zweistündiges Erhitzen der Säure mit der zehnfachen Menge concentrirter Schwefelsäure auf 100°. Die stark blaugrün fluorescirende Lösung wurde mit Eis verdünnt, mit Ammoniak alkalisch gemacht und das in citronengelben Nadelchen ausgeschiedene Aminoacridon filtrirt und mit Wasser gewaschen. Durch Umlösen aus Alkohol erhält man gut ausgebildete, gelbe Krystallnadeln, die unscharf bei 298° schmelzen. Die Ausbeute betrug 95 pC. der Theorie.

0,1699 g gaben 0,4634 CO₂ und 0,0768 H₂O.

0,1412 g „ 17 ccm Stickgas bei 17° und 730 mm Druck.

	Berechnet für C ₁₃ H ₁₀ ON ₂	Gefunden
C	74,23	74,31
H	4,79	5,01
N	13,36	13,42

Das Aminoacridon ist unlöslich in Wasser und Ligroin, sehr schwer löslich in Benzol und Toluol. Alkohol und Aceton lösen die Substanz in der Siedehitze gut mit gelber Farbe und schöner grüner Fluorescenz. Auf Zusatz von Salzsäure verschwindet die Fluorescenz und die Farbe schlägt in ein trübes, schwaches Braungelb um. Die Lösung in englischer Schwefelsäure ist schwach gelb und fluorescirt prachtvoll blaugrün.

Verdünnte Salzsäure wird schwach gelb gefärbt, auf Zusatz von Ferrichlorid tritt eine schwache Grünfärbung auf.

Ueber Halogendiphenylamincarbonsäuren.

(Versuche von *Ernst Tedesco*.)

Die Umsetzung zwischen dem Kaliumsalz der o-Chlorbenzoësäure und den Halogenanilinen findet, wie zahlreiche Versuche ergaben, am zweckmässigsten bei Gegenwart von Amylalkohol statt, jedoch darf die Menge dieses Verdünnungsmittels nicht zu gross bemessen werden. Die verschiedenen Monohalogenaniline lassen sich annähernd gleich gut mit der o-Chlorbenzoësäure condensiren. Auch das weniger basische Dichloranilin lässt sich noch umsetzen, während das Tribromanilin weder in Lösung noch unter Druck in Reaction zu bringen war.

2'-Chlordiphenylamin-2-carbonsäure,

Ein Gemisch von 2 g o-chlorbenzoësaurem Kalium, 3 g o-Chloranilin, 5 ccm Amylalkohol und 0,1 g Naturkupfer C wurden während vier Stunden im Oelbade unter Rückfluss erhitzt. Die Schmelze färbte sich grün, Chlorkalium schied sich aus. Hierauf wurde mit Soda alkalisch gemacht, flüchtige Bestandtheile mit Dampf abgeblasen und die heisse filtrirte Lauge mit Säure versetzt, wobei sich die Chlordiphenylamincarbonsäure in weissen Krystallen ausschied. Das Rohproduct (1,7 g) ist sehr rein, es schmilzt bei 190° und nach dem Umlösen aus Benzol bei 192°.

0,1418 g gaben 0,0814 AgCl.

0,1803 g „ 9,5 ccm Stickgas bei 18° und 718 mm Druck.

	Berechnet für $C_{13}H_{10}O_2NCl$	Gefunden
Cl	14,34	14,19
N	5,66	5,77

Die Säure bildet weisse Nadeln, die bei 192° schmelzen. Sie sind unlöslich in Wasser; bei gewöhnlicher Temperatur schwer löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, gut dagegen in der Siedehitze.

4-Chloracridon,

Das durch Behandeln vorstehender Säure mit Schwefelsäure gewonnene Chloracridon wurde aus Eisessig krystallisiert. Es bildet feine, hellgelbe Nadeln, die über 360° schmelzen. Es ist unlöslich in Wasser, Aether, Ligroin und Benzol, sehr schwer löslich in Alkohol. Die fast farblose alkoholische Lösung fluorescirt blaviolett. Siedender Eisessig nimmt die Substanz gut auf. Die gelbe Lösung in englischer Schwefelsäure fluorescirt blaugrün.

0,1133 g gaben 0,0714 AgCl.

0,1436 g „ 7,8 ccm Stickgas bei 17° und 716 mm Druck.

0,1236 g „ 0,3067 CO_2 und 0,0450 H_2O .

	Berechnet für $C_{13}H_8ONCl$	Gefunden
C	67,97	67,67
H	3,40	4,07
N	6,15	5,95
Cl	15,46	15,58

Die *3'-Chlordiphenylamin-2-carbonsäure* bildet nach dem Umlösen aus Benzol kleine, fast farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 167° . Sie sind unlöslich in Wasser, in der Kälte schwer löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, leicht in der Siedehitze.

0,1089 g gaben 0,0642 AgCl.

0,1489 g „ 0,3428 CO₂ und 0,0583 H₂O.

0,1133 g „ 6 ccm Stickgas bei 18° und 732 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₃ H ₁₀ O ₂ NCl	
C	63,00	62,80
H	4,04	4,38
N	5,66	5,92
Cl	14,34	14,57

Beim Erhitzen von 3,5 g Chlordiphenylamincarbonsäure auf 250—260° bis zur Beendigung der Kohlensäureentwicklung und darauffolgender Destillation wurden 2,4 g *3-Chlordiphenylamin* erhalten. Es bildet eine ölige Flüssigkeit, die bei 335—336° unter 724 mm Druck siedet, sich an der Luft allmählich schwach blaugrün färbt. Sie ist in Wasser unlöslich und lässt sich mit Alkohol, Benzol, Aether und Eisessig vermischen.

0,2410 g gaben 0,6232 CO₂ und 0,1059 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₂ H ₁₀ NCl	
C	70,76	70,54
H	4,91	4,92

Das aus der Chlordiphenylamincarbonsäure mittelst Schwefelsäure gewonnene Chloracridon, das wahrscheinlich als *1-Chloracridon* anzusprechen ist, löst sich sehr schwer in Alkohol auf. Die fast farblose Lösung fluorescirt schwach blau. Siedender Eisessig löst es gut und Nitrobenzol löst es in der Kochhitze sehr leicht. Beim Erkalten scheidet es sich in feinen, gelben Nadeln wieder aus, die über 360° schmelzen.

0,1086 g gaben 0,0674 AgCl.

0,1070 g „ 6,4 ccm Stickgas bei 18° und 721 mm Druck.

0,1030 g „ 0,2567 CO₂ und 0,0307 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₃ H ₈ ONCl	
C	67,97	67,97
H	3,40	3,33
N	6,15	6,55
Cl	15,46	15,34

Während die Umsetzung von 2 g o-chlorbenzoësaurem Kalium mit 3 g p-Chloranilin unter Zusatz von 0,05 g Naturkupfer C ohne Lösungsmittel 1 g 4'-Chlordiphenylamin-2-carbonsäure lieferte, stieg die Ausbeute auf 2 g, als dem Gemisch 5 g Amylalkohol hinzugefügt und vier Stunden unter Rückfluss erhitzt wurde. Die 4'-Chlordiphenylamin-2-carbonsäure bildet gelbe, bei 177° schmelzende Nadeln, die in Aether, Benzol und Alkohol schwer in der Kälte, leicht in der Hitze löslich sind.

0,1554 g gaben 0,0907 AgCl.

0,1707 g „ 8,4 ccm Stickgas bei 18° und 725 mm Druck.

0,1235 g „ 0,2866 CO₂ und 0,0453 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₃ H ₁₀ O ₂ NCl	
C	63,00	63,29
H	4,04	4,10
N	5,66	5,51
Cl	14,34	14,43

Das daraus dargestellte 2-Chloracridon bildet gelbe Nadeln, die über 360° schmelzen. Schwer löslich in Alkohol mit schwach gelber Farbe und schöner blauvioletter Fluorescenz. Heisser Eisessig löst etwas besser, während Anilin und Nitrobenzol reichliche Mengen in der Siedehitze aufnehmen. Die gelb gefärbte Lösung in englischer Schwefelsäure fluorescirt blaugrün.

0,1408 g gaben 0,0869 AgCl.

0,1189 g „ 6,4 ccm Stickgas bei 17° und 734 mm Druck.

0,1276 g „ 0,3191 CO₂ und 0,0361 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₃ H ₈ ONCl	
C	67,97	68,20
H	3,40	3,16
N	6,15	6,06
Cl	15,46	15,26

Das 4-Chlordiphenylamin schmilzt nach dem Umlösen aus Methylalkohol bei 74°, siedet bei 334—335° unter 726 mm

Druck und erwies sich identisch mit der von Ikuta²⁴⁾ aus p-Aminodiphenylamin hergestellten Substanz.

0,1725 g gaben 10,6 ccm Stickgas bei 17° und 718 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{17}H_{16}NCl$	
N	6,88	6,75

2',4'-Dichlordiphenylamin-2-carbonsäure,

Durch sechsstündiges Erhitzen im Oelbade unter Rückfluss von 5 g o-chlorbenzoësaurem Kalium, 7,5 g Dichloranilin, 12 ccm Amylalkohol, 0,1 g Naturkupfer wurden 4,8 g Dichlordiphenylamincarbonsäure gewonnen. Die durch Krystallisation aus Eisessig gereinigte Säure bildet bei 249° schmelzende, schwach gelbliche Nadeln, die in der Wärme schwer von Aether, Alkohol und Benzol, leicht dagegen von Eisessig aufgenommen werden.

0,1112 g gaben 0,1122 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{17}H_9O_2NCl_2$	
Cl	25,17	24,95

Das daraus gewonnene *2,4-Dichloracridon* krystallisirt aus Eisessig in gelben, über 360° schmelzenden Nadeln, die fast unlöslich in Aether und Benzol sind, schwer von siedendem Alkohol, gut von Eisessig mit schwach gelber Farbe und schöner, blauvioletter Fluorescenz aufgenommen werden. Die gelb gefärbte Lösung in englischer Schwefelsäure fluorescirt blau.

Durch Erhitzen von 1 g Dichlordiphenylamincarbonsäure auf 285° spaltet die Säure Kohlensäureanhydrid ab und beim Behandeln des krystallinischen Rückstandes mit Ammoniak

²⁴⁾ Diese Annalen **213**, 287 (1888).

hinterblieben 0,7 g 2,4-Dichlordiphenylamin, die durch Krystallisation aus verdünntem Methylalkohol gereinigt wurden.

0,1866 g gaben 9,7 ccm Stickgas bei 19° und 724 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{18}H_9NCl_2$	
N	5,88	5,71

Das Dichlordiphenylamin bildet Nadeln, die bei 64° schmelzen. Sie sind unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, leicht in Aether, Benzol und Alkohol. Die farblose Lösung in concentrirter Schwefelsäure färbt sich auf Zusatz von wenig Salpetersäure erst violett und dann rothbraun.

Die Ausbeute an 4'-Bromdiphenylamin-1-carbonsäure betrug 60 pC. der Theorie. Aus einem Gemisch von Benzol-Ligroin umkrystallisirt bildet die Säure feine, farblose, glänzende Blättchen, die bei 185° schmelzen. Sie sind unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, gut in Alkohol, Benzol und Essigsäure, besonders in der Siedehitze.

0,1048 g gaben 0,0675 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{18}H_{10}O_2NBr$	
Br	27,39	27,40

Das 2-Bromacridon krystallisirt nach dem Umlösen aus Eisessig in hellgelben, über 360° schmelzenden Nadeln, die von Ligroin, Aether und Benzol kaum aufgenommen werden. Alkohol löst sehr schwer mit schwach gelber Farbe und blauvioletter Fluorescenz, Eisessig dagegen leichter, besonders in der Siedehitze. Die Lösung fluorescirt schwach blau, während die Lösung in concentrirter Schwefelsäure eine starke, blaugrüne Fluorescenz aufweist.

0,1079 g gaben 0,0740 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{13}H_8ONBr$	
Br	29,19	29,18

Ueber Oxydiphenylamincarbonsäuren.

(Versuche von *Hermann Kipper*.)

Die Umsetzung von o-chlorbenzoesäurem Kalium mit o-Aminophenol liefert nur Ausbeuten von 40 pC. Verwendet man aber o-Anisidin, so steigt die Ausbeute auf 85 pC. der Theorie, jedoch erhält man nur derartig hohe Zahlen bei Verwendung von Amylalkohol als Verdünnungsmittel. Gebraucht man dagegen Nitrobenzol, so fällt die Ausbeute auf 50 pC., um bei Anwendung von überschüssigem o-Anisidin auf 72 pC. zu steigen. Auch bei der Condensation mit m-Anisidin wurde eine Ausbeute von 86 pC. erhalten und p-Phenetidin ergab sogar 92 pC. der Theorie.

Durch Behandeln mit Schwefelsäure liessen sich die Methoxyderivate der Diphenylamincarbonsäure in die entsprechenden Acridonabkömmlinge verwandeln. Die 4-Aethoxydiphenylamincarbonsäure ergab hierbei direct 2-Oxyacridon.

Man kann auch aus den verschiedenen Methoxydiphenylamincarbonsäuren zu den Oxyacridonen derart gelangen, dass man die Säure zuerst mit Phosphorpentachlorid behandelt und hierauf wasserfreies Aluminiumchlorid hinzufügt.

2'-Oxydiphenylamin-2-carbonsäure,

5 g o-chlorbenzoesäures Kalium, 7 g o-Aminophenol, 25 ccm Amylalkohol wurden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Auf Hinzugabe von 0,1 g Naturkupfer C wurde die anfangs farblose Flüssigkeit braun, nach 25 Minuten wurde mit Sodalösung alkalisch gemacht, der Amylalkohol mit Dampf abgeblasen und die braune filtrirte Lösung mit Salzsäure gefällt, aufgeköcht und heiss die röthlich gefärbte krystallinische Säure abfiltrirt. Das Rohproduct (2,2 g) wurde durch Krystallisation aus ver-

dünntem Alkohol in glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 190° erhalten, die durch Spuren von Farbstoff schwach braun gefärbt waren und sich an der Luft allmählich dunkel färbten.

0,1494 g gaben 0,3736 CO_2 und 0,0684 H_2O .

0,1107 g „ 5,9 ccm Stickgas bei 15° und 728 mm Druck.

	Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$	Gefunden
C	68,12	68,20
H	4,80	5,08
N	6,11	5,97

Die Säure ist fast unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Ligroin, schwer in Alkohol, Benzol und Essigsäure in der Kälte, sehr leicht dagegen in der Siedehitze.

2'-Methoxydiphenylamin-2-carbonsäure,

Verwendet man an Stelle von o-Aminophenol die gleiche Menge o-Anisidin, so erhält man die Methoxydiphenylamin-carbonsäure als schwach grau gefärbte Krystallmasse. Das Rohproduct (5,4 g) schmilzt bei 171° und nach dem Umlösen aus Benzol bei 176° .

0,1254 g gaben 0,3161 CO_2 und 0,0616 H_2O .

6,1295 g „ 5,4 ccm Stickgas bei 18° und 730 mm Druck.

	Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$	Gefunden
C	69,13	68,75
H	5,35	5,45
N	5,76	5,22

Die Methoxydiphenylamin-carbonsäure bildet farblose, grosse Nadeln, die fast unlöslich in Wasser und Ligroin sind. Bei gewöhnlicher Temperatur löst Benzol schwer, Alkohol und Eisessig dagegen leicht auf.

Beim Erhitzen von 4,6 g Methoxydiphenylamincarbonsäure auf 240—260° entwickelte sich lebhaft Kohlensäure und das gebildete *2-Methoxydiphenylamin* (3,7 g) ging vollständig zwischen 325° und 326° unter einem Druck von 732 mm über.

0,1600 g gaben 10,5 ccm Stickgas bei 19° und 721 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{13}H_{13}ON$	
N	7,04	7,18

Das Methoxydiphenylamin bildet eine farblose Flüssigkeit, die sich alsbald an der Luft braun färbt und sich mit Alkohol und Aether mischt.

4-Methoxyacridon,

Das aus Methoxydiphenylamincarbonsäure und concentrirter Schwefelsäure gewonnene Methoxyacridon (75 pC. Ausbeute) bildet ein hellgelbes Krystallpulver, das durch Krystallisation aus 50 pC. Essigsäure in schwach gelbe Nadeln übergeführt wurde.

0,1443 g gaben 0,3938 CO_2 und 0,0624 H_2O .

0,1437 g „ 7,9 ccm Stickgas bei 17° und 736 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{14}H_{11}O_2N$	
C	74,66	74,43
H	4,88	4,81
N	6,22	6,17

Das Methoxyacridon schmilzt bei 293°, ist unlöslich in Ligroin, schwer löslich mit gelber Farbe in Benzol, leicht in Alkohol und Eisessig. Die schwach gelbe alkoholische Lösung fluorescirt stark blauviolett, die essigsäure dagegen blaugrün, ähnlich wie die Lösung in concentrirter Schwefelsäure.

4-Oxyacridon,

Erhitzt man 1 g Methoxyacridon mit 2 g Aluminiumchlorid unter Zusatz von 2 g Xylol (Verdünnungsmittel), so beobachtet man, dass die Verseifung bei 110° beginnt und durch kurzes Erhitzen auf 140° zu Ende geführt wird. Nach dem Zersetzen der Schmelze mit Eiswasser, Abtreiben des Xylols mit Wasserdampf hinterbleibt das Oxyacridon, das zweckmässig durch Lösen in Aetznatron und Ausfällen mit Salzsäure gereinigt wird (0,85 g = 91 pC. der Theorie). Durch Krystallisation aus verdünnter Essigsäure wurde es in gelben Nadeln erhalten, die bei 290° erweichen und bei 300° schmelzen. Zu der gleichen Substanz gelangt man beim Behandeln der bereits beschriebenen Oxydiphenylamincarbonsäure mit concentrirter Schwefelsäure, jedoch beträgt hierbei die Ausbeute nur 50 pC. der Theorie.

0,0987 g gaben 0,2669 CO_2 und 0,0395 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$	
C	73,93	73,74
H	4,26	4,44

Das Oxyacridon ist unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Benzol. Alkohol und Eisessig nehmen die Substanz leicht mit gelber Farbe auf, die alkoholische Lösung fluorescirt blau. Verdünnte Natronlauge löst mit intensiv gelber Farbe auf, die schwach grüne Färbung zeigt. Die gelbbraun gefärbte Lösung in concentrirter Schwefelsäure fluorescirt grün.

Die 3'-Methoxydiphenylamin-2-carbonsäure wurde in amylo-alkoholischer Lösung aus m-Anisidin genau nach der bei der isomeren Orthoverbindung beschriebenen Methode dargestellt. Die Ausbeute betrug 86 pC. der Theorie.

Aus einem Gemisch von Benzol-Ligroïn erhält man die Säure in fast farblosen, bei 132° schmelzenden Nadeln. Sie sind in der Kälte unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol, Benzol und Essigsäure.

0,1460 g gaben 0,3689 CO₂ und 0,0713 H₂O.

0,1319 g „ 6,8 ccm Stickgas bei 20° und 736 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₄ H ₁₃ O ₃ N	
C	69,13	68,91
H	5,35	5,43
N	5,76	5,71

4'-Aethoxydiphenylamin-2'-carbonsäure,

Die unter Benutzung von p-Phenetidin gewonnene rohe Säure (Ausbeute 92 pC. der Theorie) wird zweckmässig aus verdünnter Essigsäure umgelöst.

Sie bildet farblose Nadeln, die bei 209° schmelzen. Sie sind unlöslich in Wasser und Ligroïn; Benzol, Alkohol und Eisessig löst sie relativ wenig in der Kälte, sehr leicht dagegen in der Siedehitze auf.

0,1340 g gaben 0,3454 CO₂ und 0,0732 H₂O.

0,1348 g „ 6,4 ccm Stickgas bei 19° und 720 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₅ H ₁₅ O ₃ N	
C	70,04	70,30
H	5,83	6,07
N	5,45	5,24

2-Oxyacridon,

Durch zweistündiges Erhitzen von 1 g vorstehender Säure mit 10 g concentrirter Schwefelsäure im Wasserbade entstand

ein Reactionsproduct (0,64 g = 80 pC. der Theorie), das sich völlig in Natronlauge auflöste. Durch Krystallisation aus Alkohol erhält man das Oxyacidon in kleinen, gelben Nadelchen, die sich bei 310° braun färben, bei 335° weich werden, um dann unscharf zwischen 345–350° zu schmelzen. Das Oxyacidon erwies sich als identisch mit dem Product, das H. Fühner²⁵⁾ aus dem Harn von Kaninchen isoliren konnte, die mit Acridin gefüttert waren.

0,1289 g gaben 0,3499 CO₂ und 0,0542 H₂O.

	Berechnet für C ₁₃ H ₉ O ₂ N	Gefunden
C	73,93	74,03
H	4,26	4,67

Es löst sich in siedendem Alkohol mit gelber Farbe und starker blaugrüner Fluorescenz. Die schwach gelbe essigsäure Lösung fluorescirt schwach grün. Ligroin, Benzol und Toluol nehmen selbst in der Siedehitze nur sehr geringe Mengen auf. Verdünnte Natronlauge löst mit intensiv gelber Farbe und schöner grüner Fluorescenz, während concentrirte Schwefelsäure nur schwach gelb gefärbt wird und schöne moosgrüne Fluorescenz zeigt.

Ueber Naphtylphenylamincarbonsäuren.

(Versuche von Georges Rasetti.)

Die beiden Naphtylphenylamincarbonsäuren sind noch nicht beschrieben, während M. Schöppf²⁶⁾ die isomere Phenyl- β -naphtylamin- β -carbonsäure aus β -Naphtoësäure und Anilin bereits dargestellt hat.

Wir erhielten die Säuren durch Condensation der o-Chlorbenzoësäure mit den beiden Naphtylaminen. Hierbei verlief die Umsetzung, wie zu erwarten, mit dem β -Naphtylamin besser, als mit der α -Verbindung.

²⁵⁾ Arch. f. exp. Pathol. und Pharmac. **51**, 391 (1904).

²⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 2741 (1892).

Für die Ueberführung dieser Säuren in die entsprechenden Naphtacridone erwies sich der gebräuchliche Weg, Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure, als nicht geeignet, weil in Folge der leichten Angreifbarkeit des Naphtalinkerns neben der Condensation auch gleichzeitig Sulfrung stattfand. Jedoch führt die Aluminiumchloridmethode zum Ziel. Bei der Destillation mit Zinkstaub entstanden daraus die beiden bekannten Napht-acridine.

α -Naphthylphenylamin-1-carbonsäure,

5 g o-chlorbenzoësaures Kalium und 5 g α -Naphthylamin wurden in 15 ccm Amylalkohol gelöst, 0,1 g Naturkupfer C sowie 1,3 g Kaliumcarbonat hinzugefügt, durch Erhitzen im Oelbade unter zeitweisem Schütteln in bekannter Weise condensirt und die Naphtylanthranilsäure (4 g) aus Aceton oder aus einem Gemisch von Benzol und Lignoïn umgelöst. Die Säure bildet fast farblose, glänzende Blättchen, die bei 208° schmelzen. Sie sind unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Lignoïn, leicht besonders in der Wärme in Benzol, Alkohol und Essigsäure. Erwärmt man eine Lösung der Substanz in concentrirter Schwefelsäure, so färbt sich die Flüssigkeit gelb und zeigt eine blaugrüne Fluorescenz.

0,1029 g gaben 0,2930 CO₂ und 0,0497 H₂O.

0,1158 g „ 5 ccm Stickgas bei 17° und 734 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₇ H ₁₅ O ₂ N	
C	77,57	77,70
H	4,94	5,30
N	5,32	5,51

2,1-Naphtacridon,

Für die Herstellung dieser Verbindung wurden 1 g Naphtylanthranilsäure mit 10 g thiophenfreiem Benzol und 1,2 g Phosphorpentachlorid bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung unter Rückfluss erwärmt. Hierauf wurden unter Kühlung 1,5 g wasserfreies Aluminiumchlorid zur Lösung hinzugegeben und abermals während ungefähr einer Stunde zum Sieden erhitzt. Unter erneuter Entwicklung von Salzsäure färbt sich die Masse orange, das Reactionsproduct wurde dann auf Eis gegossen, das Benzol abgetrieben und das Naphtacridon mit Sodalösung ausgekocht (0,9 g). Durch Krystallisation aus Pyridin erhält man schwach gelbe Nadeln, die über 360° schmelzen. Sie sind unlöslich in Aether und Ligroin, in der Siedehitze sehr schwer löslich in Amylalkohol, Benzol, Alkohol, Eisessig, leicht in siedendem Pyridin. Die schwach gelb gefärbte Lösung fluorescirt schwach grün, die gelbe Lösung in englischer Schwefelsäure sehr schön blau.

0,1202 g gaben 0,3673 CO_2 und 0,0516 H_2O .

0,1196 g „ 6,1 ccm Stickgas bei 20° und 734 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{ON}$	
C	83,27	83,34
H	4,49	4,79
N	5,78	5,79

Für die Ueberführung des Naphtacridons in 2,1-Naphtacridin erwies sich folgende Methode als zweckmässig:

Ein Gemisch von 1 g Naphtacridon mit 50 g Zinkstaub wurde in einem kleinen Destillirballon im Metallbade langsam erhitzt, wobei das gebildete Naphtacridin als gelbes Oel überging, das nach einiger Zeit krystallinisch erstarrte. Das Destillat wurde in sehr verdünnter Salzsäure aufgenommen und aus der

gelben, grün fluorescirenden Lösung die Base durch Zusatz von Ammoniak in Form kleiner Nadeln wieder abgeschieden (0,6 g). Durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol wurden schwach gelbe, glänzende Nadeln vom Schmelzp. 108° erhalten, deren Eigenschaften völlig übereinstimmten mit dem Product, das F. Ullmann und A. La Torre²⁷⁾ durch Oxydation von o-Tolyl- α -naphtylamin mit Bleioxyd vor einiger Zeit dargestellt hatten.

0,1314 g gaben 0,4301 CO_2 und 0,0605 H_2O .

0,1219 g „ 6,8 ccm Stickgas bei 23° und 733 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{N}$	
C	89,08	89,27
H	4,80	5,14
N	6,11	6,05

β -Naphtylphenylamin-2-carbonsäure,

Vorstehende Säure wurde unter Verwendung von β -Naphtylamin genau nach der bei der isomeren α -Verbindung angegebenen Methode gewonnen. 5 g o-chlorbenzoësaures Kalium gaben 5,8 g rohe Naphtylphenylamincarbonsäure. Sorgt man nicht dafür, dass die bei der Condensation entstehende Salzsäure sofort durch Pottasche neutralisirt wird, so entstehen aus dem β -Naphtylamin, wohl in Folge der Bildung von Kupferchlorid, grosse Mengen von Farbstoff.

Durch Krystallisation des Rohproductes aus Aceton erhält man die Säure in kleinen, weissen, glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 212° .

0,1660 g gaben 0,4718 CO_2 und 0,0755 H_2O .

0,1040 g „ 5,2 ccm Stickgas bei 22° und 735 mm Druck.

²⁷⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 2924 (1904).

	Berechnet für $C_{17}H_{13}O_2N$	Gefunden
C	77,57	77,51
H	4,94	5,08
N	5,32	5,41

Die Naphtylphenylamincarbonsäure ist unlöslich in Wasser, wird sehr schwer von Ligroin, gut von Benzol, Alkohol und Aceton in der Siedehitze aufgenommen.

1,2-Naphtacridon,

Diese Verbindung wurde wie das Isomere hergestellt und gereinigt. Sie wurde in kleinen, citronengelben Nadeln erhalten, deren Schmelzpunkt über 360° liegt.

Das Naphtacridon ist unlöslich in Aether, Ligroin und Benzol, siedender Alkohol nimmt nur sehr wenig auf, jedoch tritt auf Hinzugabe von Natronlauge sofortige Lösung ein. In Pyridin löst sich die Substanz leicht in der Siedehitze. Die gelblich gefärbte Lösung in englischer Schwefelsäure fluorescirt blaugrün.

0,1184 g gaben 0,3617 CO_2 und 0,0506 H_2O .

0,0984 g „ 5,2 ccm Stickgas bei 19° und 710 mm Druck.

	Berechnet für $C_{17}H_{11}ON$	Gefunden
C	83,27	83,30
H	4,49	4,70
N	5,78	5,79

Das aus 1 g Naphtacridon durch Zinkstaubdestillation gewonnene 1,2-Naphtacridin (0,6 g) bildet kleine, schwach gelb gefärbte, glänzende Nadeln, die bei 131° schmelzen.

0,1335 g gaben 7,5 ccm Stickgas bei 22° und 735 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{17}H_{11}N$	
N	6,11	6,06

Das Product erwies sich völlig identisch mit den von F. Ullmann und C. Baezner²⁸⁾ aus o-Aminobenzylalkohol und β -Naphtol dargestellten Substanz.

Ueber Diphenylamindicarbonsäuren.

(Versuche von *Heinrich Hoz.*)

o-Chlorbenzoësäure lässt sich mit den Aminobenzoësäuren bei Gegenwart von Kupfer leicht zu den isomeren Diphenylamindicarbonsäuren condensiren, die dann weiter in die Acridoncarbonsäuren umgewandelt werden können.

Die Diphenylamin-2,2'-dicarbonsäure bildet sich sowohl aus Anthranilsäure und o-Chlorbenzoësäure, als auch durch Einwirkung von Ammoniak auf letztere Säure. Als erstes Einwirkungsproduct entsteht Anthranilsäure, welche dann durch die Chlorbenzoësäure in Diphenylamindicarbonsäure übergeführt wird.

Diphenylamin-2,2'-dicarbonsäure,

3 g o-chlorbenzoësaures Kalium wurden mit 5 ccm concentrirtem Ammoniak und 0,01 g Naturkupfer im Druckrohre während zwei Stunden auf 120—125° erhitzt. Der filtrirte, schwach braun gefärbte Röhreninhalt wurde mit Wasser verdünnt und in der Siedehitze mit Salzsäure übersättigt. Hierbei schieden sich 0,6 g Diphenylamindicarbonsäure in schwach grau gefärbten Nadeln ab. Aus dem neutralisirten Filtrat wurde die gebildete Anthranilsäure durch Zusatz von Kupferacetat-

²⁸⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 2671 (1902).

lösung abgeschieden. Das so gewonnene blaugrüne Kupfersalz der Anthranilsäure gab bei der Analyse richtige Zahlen.

0,1191 g gaben 0,0286 CuO.

	Berechnet für (C ₇ H ₆ O ₂ N) ₂ Cu	Gefunden
Cu	18,81	18,97

Die durch Zersetzung daraus gewonnene Anthranilsäure erwies sich mit der nach anderen Methoden gewonnenen Substanz identisch.

Die Diphenylamindicarbonsäure bildet sich ferner, wenn man o-chlorbenzoësaures Kalium (2 g) und Anthranilsäure (1,5 g) mit etwas Wasser und geringen Mengen von Kupfer während 1 $\frac{1}{2}$ Stunden unter Druck auf 130° erhitzt. Die Ausbeute betrug jedoch hierbei nur 1,5 g (58 pC. der Theorie).

Annähernd die gleiche Ausbeute wurde erzielt, als die Umsetzung im offenen Gefäß unter Verwendung von Amylalkohol als Lösungsmittel vorgenommen wurde. Als aber der Versuch unter Zusatz von Soda wiederholt wurde, stieg die Ausbeute auf 88 pC. der Theorie. Folgende Methode hat sich am besten bewährt:

Zu einer siedenden Lösung von 3,7 g Anthranilsäure und 5 g o-chlorbenzoësaurem Kalium in möglichst wenig Amylalkohol wurden 2,7 g wasserfreie Soda und 0,1 g Naturkupfer hinzugefügt und während fünf Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Ablauf dieser Zeit wurde durch das schwach grün gefärbte, zu einem Brei erstarrte Reactionsproduct mit Dampf geblasen und aus der schwach braunen, filtrirten heißen Lösung die Diphenylamindicarbonsäure ausgefällt und aus Alkohol umkrystallisirt. Hierbei wurden 5,8 g Säure erhalten.

0,1236 g gaben 0,3009 CO₂ und 0,0516 H₂O.

0,1162 g „ 6,1 ccm Stickgas bei 25° und 723 mm Druck.

	Berechnet für C ₁₄ H ₁₁ O ₄ N	Gefunden
C	65,37	65,39
H	4,28	4,63
N	5,45	5,58

Die Diphenylamindicarbonsäure bildet farblose, kleine Krystalle, die hier und da schwach grau gefärbt sind und bei 295° unter Zersetzung schmelzen. Sie ist unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Benzol und wird von Alkohol auch in der Siedebitze nur schwer gelöst.

Acridon-4-carbonsäure,

Erwärmt man auf dem Wasserbade einen Theil Diphenylamindicarbonsäure mit zehn Theilen englischer Schwefelsäure, so nimmt die schwach braune Lösung blaugrüne Fluorescenz an und nach Ablauf einer Stunde ist die Condensation beendet. Um die gebildete Acridoncarbonsäure in einer gut filtrirbaren Form zu gewinnen, wurde die schwefelsaure Lösung langsam unter Schütteln und gleichzeitiger Kühlung mit Wasser verdünnt und das abgeschiedene gelbgrüne Product aus Alkohol krystallisirt. Es bildet dunkelgelbe Nadeln, die bei 325° unter Zersetzung schmelzen. Die Ausbeute betrug 90 pC. der Theorie.

0,1189 g gaben 0,3069 CO₂ und 0,0417 H₂O.

0,1057 g „ 5,5 ccm Stickgas bei 23° und 733 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₁ H ₉ O ₃ N	
C	70,29	70,39
H	3,77	3,89
N	5,85	5,67

Die Acridoncarbonsäure löst sich mit schwach gelber Farbe und blauer Fluorescenz in Alkalien auf. Die stark gelb gefärbte Lösung in concentrirter Schwefelsäure fluorescirt grün. Alkohol löst die Säure in der Hitze schwer auf, die Lösung ist gelb und zeigt fast keine Fluorescenz. Benzol, Chloro-

form und Ligroin nehmen bei Kochhitze nur sehr geringe Mengen auf.

Beim Erhitzen der Acridoncarbonsäure mit Methylalkohol und 10 pC. concentrirter Schwefelsäure wurden nach Ablauf von drei bis vier Stunden nur 20 pC. *Methylester der Acridoncarbonsäure* erhalten. Die Ausbeute steigt aber auf 94 pC. der Theorie, wenn man die Acridoncarbonsäure in verdünnter Sodalösung aufnimmt und mit der gleichen Menge Dimethylsulfat während einiger Zeit kräftig schüttelt. Hierbei schied sich der Ester in gelben Krystallen aus. Durch kurzes Aufkochen der Flüssigkeit wurden geringe Mengen unverbrauchtes Dimethylsulfat zersetzt und der Ester aus Methylalkohol umkrystallisirt. Er bildet kleine, gelbe Nadeln, die bei 172° schmelzen.

0,1375 g gaben 0,3532 CO_2 und 0,0593 H_2O .

0,1283 g „ 6,7 ccm Stickgas bei 16° und 728 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$	
C	71,14	71,22
H	4,34	4,62
N	5,53	5,82

Der Ester löst sich bei gewöhnlicher Temperatur schwer in Alkohol auf. Die Lösung ist gelb und fluorescirt stark blauviolett, dieselben Eigenschaften, nur im schwächeren Maasse, zeigen die Benzol- und Chloroformlösungen. Englische Schwefelsäure dagegen wird schwach gelb gefärbt und fluorescirt dann blaugrün.

Diphenylamin-2,3'-dicarbonsäure,

Vorstehende Säure bildet sich in einer Ausbeute von 76 pC. der Theorie. Durch Umlösen aus Alkohol wurden schöne, ganz schwach braun gefärbte Nadeln erhalten, die bei

296° unter Zersetzung schmelzen. Sie sind unlöslich in Wasser, schwer löslich in Benzol und Ligroin, Alkohol nimmt in der Siedehitze reichliche Mengen auf. Die schwefelsaure Lösung nimmt beim Erwärmen blaue Fluorescenz an, indem sich Acridoncarbonsäure bildet.

0,1303 g gaben 0,3113 CO₂ und 0,0530 H₂O.

0,1230 g „ 6,0 ccm Stickgas bei 16° und 737 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₄ H ₁₁ O ₄ N	
C	65,37	65,14
H	4,28	4,51
N	5,45	5,50

Diphenylamin-2,4'-dicarbonsäure,

Bei der Umsetzung der p-Aminobenzoësäure mit dem o-chlorbenzoësäuren Kalium nach der bei der Anthranilsäure ausführlich beschriebenen Methode betrug die Ausbeute nur 50 pC. der Theorie. Die aus Alkohol gereinigte Säure schmilzt bei 290° unter Zersetzung.

0,1251 g gaben 0,3005 CO₂ und 0,0519 H₂O.

0,1211 g „ 6,1 ccm Stickgas bei 16° und 738 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₄ H ₁₁ O ₄ N	
C	65,37	65,51
H	4,28	4,60
N	5,45	5,70

Die Diphenylamin-2,4'-dicarbonsäure bildet fast farblose Krystallnadeln, die in Wasser und Ligroin unlöslich sind, schwer von Benzol und gut von Alkohol, besonders in der Siedehitze aufgenommen werden. Die Lösung der reinen Substanz in Alkalien ist nicht gefärbt.

Acridon-2-carbonsäure,

Beim Erwärmen vorstehender Säure mit der zehnfachen Menge concentrirter Schwefelsäure auf 100° färbt sich die anfangs farblose Lösung alsbald gelb und fluorescirt dann blaugrün. Nach Ablauf von einer Stunde wird durch vorsichtigen Zusatz von Wasser die Acridoncarbonsäure als gelbgrüner, voluminöser Niederschlag ausgefällt, der mit siedendem Wasser ausgewaschen wurde. Zu seiner Reinigung wurde er durch Behandeln mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung in den Methylester der Acridon-2-carbonsäure umgewandelt und der Ester aus Methylalkohol umkrystallisirt. Durch Verseifen wurde daraus reine Acridoncarbonsäure gewonnen.

0,1047 g gaben 0,2682 CO₂ und 0,0379 H₂O.

0,1216 g „ 6,2 ccm Stickgas bei 13° und 739 mm Druck.

	Berechnet für C ₁₄ H ₉ O ₃ N	Gefunden
C	70,29	69,95
H	3,77	3,97
N	5,85	5,83

Die Acridoncarbonsäure bildet ein schwach gelblich gefärbtes Pulver, das über 350° schmilzt. Die Säure ist unlöslich in Wasser, Ligroin und Benzol, sehr schwer löslich in siedendem Alkohol. Die fast farblose Lösung fluorescirt stark blau. Verdünnte wässrige Alkalien lösen mit schwach gelber Farbe und intensiver, schöner blauer Fluoreszenz, während die gelbe Lösung in concentrirter Schwefelsäure nur schwach blaugrün fluorescirt.

Der *Acridon-2-carbonsäuremethylester* bildet fast farblose, bei 339° schmelzende Nadeln, die in Wasser und Ligroin unlöslich sind, von Alkohol in der Siedehitze mit

schwach gelber Farbe und starker blauer Fluorescenz gelöst werden.

0,1205 g gaben 0,3149 CO_2 und 0,0476 H_2O .

0,1290 g „ 6,6 ccm Stickgas bei 13° und 726 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$	
C	71,14	71,27
H	4,34	4,38
N	5,53	5,79