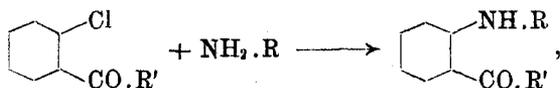


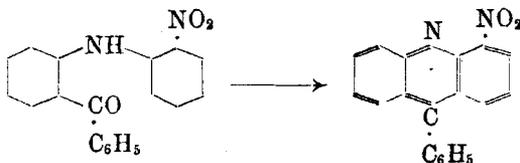
230. Fritz Mayer und Walter Freund (gemeinsam mit Kaspar Pfaff und Hermann Wernecke¹⁾): Umsetzung von *o*-halogenierten Ketonen mit schwach basischen Aminen und Aufbau von *ms*-Phenyl-acridin-Abkömmlingen.

(Eingegangen am 8. April 1922.)

In mehreren Arbeiten hat der eine von uns (Mayer) die Einwirkung von *o*-Chlor-benzaldehyd²⁾ auf schwach basische Amine untersucht. Die Übertragung des Leitgedankens vom *o*-Chlor-benzaldehyd auf *o*-halogen-substituierte Ketone führt zu Verbindungen folgender Konstitution:



die wir kurz als »Imino-ketone« bezeichnen wollen. Als »R« kommt in Betracht ein *o*-nitro-substituiertes Amin der Benzol-Reihe, ferner aus der Naphthalin-Reihe das 1-Amino-2-nitro-naphthalin, endlich Anthrachinon-Abkömmlinge, welche die Aminogruppe in α -Stellung tragen. Für »R'« haben wir die Methyl-³⁾ oder die Phenylgruppe in den Bereich der Untersuchung gezogen. Nur im Falle, daß für »R'« die Phenylgruppe verwandt wird, gelingt weiter der Ringschluß, welcher zu Abkömmlingen des *ms*-Phenyl-acridins führt, z. B.



Die Synthese ist grundsätzlich verschieden von der von F. Ullmann⁴⁾ beschriebenen Acridin-Synthese, weil dieser auf Amine halogen-substituierte Ketone einwirken läßt, deren Halogensubstituent durch eine in *p*-Stellung befindliche Nitrogruppe erst reaktionsfähig wird.

¹⁾ Betreffs Einzelheiten, insbesondere der Analysen vergl. die Dissertationen der HHrn. Walter Freund, Kaspar Pfaff und Hermann Wernecke, Frankfurt a. M. 1921 u. 1922.

²⁾ G. Kalischer und F. Mayer, B. 49, 1934 [1916]; F. Mayer und B. Stein, B. 50, 1306 [1917]; F. Mayer und I. Levis, B. 52, 1641 [1919]; F. Mayer und A. Bansa, B. 54, 16 [1921].

³⁾ Hier mußten allerdings die leichter zugänglichen methylierten Acetophenone benutzt werden.

⁴⁾ F. Ullmann und H. W. Ernst, B. 39, 298 [1906], F. Ullmann und J. Broido, B. 39, 356 [1906].

Beachtenswert erscheint ferner, daß so erstmals Acridin-Abkömmlinge der Anthrachinon-Reihe erhalten werden konnten, da bekanntlich die gleiche, mit *o*-Chlor-benzaldehyd ausgeführte Umsetzung nur Dihydro-acridol-Abkömmlinge liefert. Die erhaltenen Phenyl-acridin-Abkömmlinge der Anthrachinon-Reihe sind Farbstoffe, welche Wolle und Baumwolle schwach rotviolett bis schwarzviolett anfärben und beim Sulfieren saure Wollfarbstoffe ergeben. Endlich ist die Umkehrung der Reaktion möglich, indem sowohl *o*-Amino-benzophenon z. B. mit Jod-benzol, α - und β -Brom-naphthalin und α -Chlor-anthrachinon reagiert und die entsprechenden »Imino-ketone« liefert.

Die Herstellung der zur Umsetzung nötigen Ketone ist bekanntlich eine höchst einfache. In der Phenyl-Reihe erfolgt sie mit Vorteil durch Einwirkung von *o*-Chlor- oder *o*-Brom-benzoylchlorid auf Benzol oder Homologe. In der Methyl-Reihe ist es nötig, die Chlor- (bzw. Brom-) Abkömmlinge des Benzols vor der Acetylierung in der *p*-Stellung zu substituieren, um den Eintritt des Acetylrestes in die *o*-Stellung zur Halogengruppe zu erzwingen. Schon Claus¹⁾ hat auf diese Weise aus *p*-Chlor-toluol 1-Methyl-3-acetyl-4-chlor-benzol erhalten können. Als wir in der Absicht, die Ausbeute bei der Umsetzung zu »Imino-ketonen« noch zu steigern, an Stelle von *p*-Chlor-toluol *p*-Brom-toluol verwandten, machten wir die merkwürdige Beobachtung, daß die »Imino-ketone« aus der Umsetzung mit acetyliertem, wie auch benzoiliertem *p*-Chlor-toluol einerseits nicht die gleichen waren, wie andererseits die aus acetyliertem oder benzoiliertem *p*-Brom-toluol. Es zeigte sich weiter, daß dagegen auffallender Weise acetyliertes oder benzoiliertes *o*-Brom-toluol die gleichen »Imino-ketone« liefert wie das *p*-Brom-toluol. Daraus war zu schließen, daß die Umsetzung von *o*-Brom-toluol einerseits und *p*-Brom-toluol andererseits mit Acylresten bei Gegenwart von Aluminiumchlorid anomal verläuft.

Die Untersuchung dieser Ketone mit Keton-Reagenzien ergab, daß die acetylierten Ketone aus beiden Brom-toluolen von einander verschiedene Oxime, Phenyl-hydrazone und *p*-Nitrophenyl-hydrazone lieferten, während die Semicarbazone gleich waren.

Die benzoilierten Ketone gaben dagegen gleiche Semicarbazone und gleiche Oxime, wenn auch bei letzteren eine Unstimmigkeit bestehen blieb (s. Beschreibung der Versuche).

¹⁾ J. pr. [2] 43, 360 [1891]; 46, 20 [1892].

Es besteht hier zwar die Möglichkeit der Bildung stereoisomerer Formen, es läßt sich aber auch annehmen, daß die bei der Friedel-Craftsschen Reaktion entstehenden Ketone Gemische sind, welche bei der Umsetzung mit Aminen bzw. Keton-Reagenzien auswählend reagieren. Es ließ sich weiter feststellen, daß die unter sich gleichen »Imino-ketone« aus benzoilyliertem *o*- und *p*-Brom-toluol des Ringschlusses zu Acridinen fähig sind, was nur mit der *o*-Stellung der Bromgruppe zu dem Benzoylrest verträglich ist.

Des weiteren wurden die Ketone entbromt und oxydiert, wobei in beiden Fällen *p*-Benzoyl-benzoesäure gefaßt wurde, womit auch der Ort der Methylgruppe festgelegt erscheint. In dem Reaktionsprodukt aus der Friedel-Craftsschen Reaktion ist also eine Verbindung enthalten, welche die Acylgruppe in *o*-Stellung zum Brom trägt und bei welcher — offenbar unter der absplittenden Wirkung des Aluminiumchlorides — die Methylgruppe in *p*-Stellung zum eintretenden Acylrest verpflanzt wird.

Diese Feststellung steht in einem gewissen Widerspruch zu einer Arbeit von G. Heller¹⁾, welcher bei der Einwirkung von Phthalsäureanhydrid auf *o*- und *p*-Brom-toluol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid ebenfalls ein und dieselbe Brom-toluyl-benzoesäure erhielt, die durch Ringschluß ein Brom-methyl-anthrachinon liefert, dem er die Konstitution eines 2-Brom-3-methyl-anthrachinons zuweist. Die Stellung der Methylgruppe ist gleicherweise wie in unserem Falle angenommen, die abweichende Stellung des Broms aus dem Ausbleiben der Umsetzung mit Toluidin, deren Eintritt für α -substituierte Verbindungen der Anthrachinon-Reihe charakteristisch ist, geschlossen worden.

Beschreibung der Versuche²⁾.

1. Darstellung und Konstitutionsbeweise der Ketone.

o-Chlor-benzophenon ist kurz von B. Overton³⁾ sowie C. Graebe und F. Keller⁴⁾ erwähnt worden. Man erhält es nach unseren Versuchen in einer Ausbeute von 93% aus beispielsweise 100 g Aluminiumchlorid, 100 ccm Schwefelkohlenstoff, 80 g Benzol, welche man mit 100 g *o*-Chlor-benzoylchlorid

¹⁾ B. 45, 793 [1912].

²⁾ Die Auswahl und Anzahl der hergestellten Verbindungen ist ursprünglich, abgesehen von den Zwecken der Konstitutionsermittlung, nach gewissen technischen Gesichtspunkten erfolgt.

³⁾ B. 26, 29 [1893].

⁴⁾ B. 32, 1687 [1899].

versetzt. Stehen über Nacht, halbstündiges Erhitzen auf dem Wasserbad, Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs, Wasserdampf-Destillation, Ausäthern des das Keton enthaltenen Rückstandes und Destillation im Vakuum.

o-Brom-benzophenon¹⁾ wurde gleicherweise dargestellt; *o*-Aminobenzophenon nach der Vorschrift von F. Ullmann und H. Bleier²⁾.

Für 1-Methyl-3-acetyl-4-chlor-benzol mußte die Claussche Vorschrift³⁾ verbessert werden: 130 g *p*-Chlortoluol, in 150 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst, wurden zuerst mit 100 g Aluminiumchlorid und nach und nach mit 100 g Acetylchlorid versetzt. Die Umsetzung wird durch Erwärmen in Gang gebracht, weitere 50 g Aluminiumchlorid zugefügt und 2 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Stehen über Nacht, Zersetzen und Aufarbeiten: Ausbeute 110 g = 65% eines Öles vom Sdp. 239–240°. Die Oxydation des Ketons lieferte die 4-Chlorphthalsäure vom Schmp. 293°. Der Schmp. des Oxims wurde bei 100–101° (Clau: 94°) gefunden. Kondensationsprodukt mit *p*-Chlor-benzaldehyd: Schmp. 105–106°, mit Anisaldehyd: 83–84°.

Für die Acetylierung des *p*-Brom-toluols gilt die gleiche abgeänderte Vorschrift: Ein Ansatz aus 170 g liefert 130–135 g = 60% Ausbeute an Keton vom Sdp. 257–258°; Oxim: Schmp. 112–114° (Clau: 109°); Semicarbazon: Schmp. 224°; *p*-Nitrophenyl-hydrizon: Schmp. 173° (aus Xylol).

Technisch reines *o*-Brom-toluol wurde zur Sicherheit noch nach der Vorschrift von Louguinine⁴⁾ durch Behandeln mit Natrium in Äther-Lösung gereinigt: Sdp. 183°.

Die Acetylierung liefert ein Keton⁵⁾ vom Sdp.₇₆₀ 262–264°, Sdp.₁₂ 132–137°. Ausbeute 50–70%. Das Oxim schmilzt bei 104°. Depression im Schmp. mit dem Oxim aus acetyliertem *p*-Bromtoluol auf 80°. Semicarbazon: Schmp. 224° (aus verd. Eisessig), Mischprobe mit dem Semicarbazon aus acetyliertem *p*-Bromtoluol 222°. *p*-Nitrophenyl-hydrizon: Schmp. 203°, Misch-Schmelzpunkt mit obigem aus *p*-Brom-toluol 183°.

Die »Imino-ketone« (siehe später) aus acetyliertem *o*- und *p*-Brom-toluol sind identisch, beide Ketone enthalten also jedenfalls 1-Methyl-3-brom-4-acetyl-benzol.

¹⁾ C. Graebe, A. 276, 56 [1893]; M. Schöpff, B. 23, 3436 [1890]; V. Meyer und Cathcart, B. 25, 1498 [1892].

²⁾ B. 35, 4273 [1902]. ³⁾ a. a. O. ⁴⁾ B. 4, 517 [1871].

⁵⁾ Schöpff, B. 24, 3769 [1891], gibt 269–272° an, Clau, a. a. O., den gleichen Sdp. wie oben.

Die Benzoylierung von *p*-Chlor-toluol vollzieht sich glatt in der Wärme. 130 g *p*-Chlor-toluol lieferten 110–120 g Keton = 50% Ausbeute. Schmp. 35–36⁰₁).

Die Benzoylierung von 90 g *p*-Brom-toluol lieferte 100 g Keton vom Sdp. 204⁰ (12–13 mm) (60% Ausbeute). Oxim: Schmp. 143–145⁰, daneben auch eine Form vom Schmp. 100⁰. Semicarbazon: Schmp. 168–172⁰, unter Sintern bei 156⁰. Die Benzoylierung von *o*-Brom-toluol (Ansatz: 90 g *o*-Brom-toluol, 100 g Aluminiumchlorid, 175 ccm Schwefelkohlenstoff und 100 g Benzoylchlorid; 12-stündiges Stehen in der Kälte, Zersetzung und Ausäthern) ergab ein Keton (gelbes Öl) vom Sdp. 206⁰ (15–16 mm); Oxim in geringer Menge vom Schmp. 143–145⁰, daneben eine Form, welche bei 79–80⁰ schmilzt und nicht unbedingt einheitlich ist. Semicarbazon: Schmp. 168–172⁰, unter Sintern bei 164⁰. Misch-Schmelzpunkt mit dem Semicarbazon des benzoylierten *o*-Brom-toluols ohne Depression. Die »Imino-ketone« und Acridine sind identisch mit denen aus *o*-Brom-toluol; beide Ketone enthalten jedenfalls 1-Methyl-3-brom-4-benzoyl-benzol.

Oxydation: Je 10 g des durch Benzoylierung aus *o*-Brom-toluol wie *p*-Brom-toluol erhaltenen Ketones wurden in absol. Alkohol mit 10 g verkupferten Zinkstaub gekocht. Nach 24 Stdn. wurde aufgearbeitet. Je 5 g des entbromten Ketones wurden in Eisessig-Lösung in der Kälte mit 7.5 g Chromsäure versetzt und einige Stunden gekocht. Nach dem Aufarbeiten wurde der soda-lösliche Anteil abgetrennt und die in ihm enthaltenen entstandenen Säuren je zweimal aus verd. Eisessig und dann aus Chloroform umkrystallisiert. Schmp. 194⁰, Misch-Schmelzpunkt mit auf anderem Wege hergestellter *p*-Benzoyl-benzoesäure 194⁰, wie diese selbst. Schwache Bromreaktion am Kupferdraht.

Säure aus *o*-Brom-toluol: 0.1062 g Sbst.: 0.2881 g CO₂, 0.0415 g H₂O. — Säure aus *p*-Brom-toluol: 0.0858 g Sbst.: 0.2329 g CO₂, 0.0328 g H₂O.

C₁₄H₁₀O₃ (226.15). Ber. C 74.31, H 4.45.
Gef. » 74.01, 74.05, » 4.37, 4.28.

Die allgemeine Darstellungsweise der »Imino-ketone« war die folgende: 3 Mol. des halogenierten Ketones, 1 Mol. der angewendeten Base, ½ Mol. trocknes Natriumcarbonat, 0.5 g Kupferpulver und 20 g Naphthalin oder 40 g Nitro-benzol (Kupfer und Lösungsmittelmenge auf einen Ansatz von etwa 40 g Keton) wurden unter Rühren (Luftkühler, Quecksilber-Verschluß) 2 Stdn. auf

¹⁾ Heller, B. 46, 1498 [1913].

220° erhitzt. Nach dem Abblasen des Naphthalins bzw. Nitrobenzols hinterblieb ein meist zäher Rückstand, der aus geeigneten Lösungsmitteln umkrystallisiert wurde.

Die allgemeine Darstellungsweise der Acridine war die folgende: 2 g des »Imino-ketons« wurden mit etwa 15 ccm konz. Schwefelsäure $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade erhitzt. Die Lösung zeigt einen Farbumschlag, sie wird sodann in Wasser gegossen und mit Ammoniak übersättigt. Das ausgeschiedene Acridin wurde umkrystallisiert.

2. Versuche mit *o*-Chlor-benzophenon¹⁾.

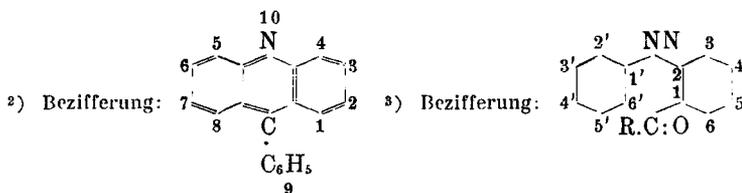
Umsetzung mit *o*-Nitranilin: Das Keton selbst konnte nicht gefaßt werden. Der Rückstand von der Wasserdampf-Destillation wurde unmittelbar auf 4-Nitro-9-phenyl-acridin²⁾ verarbeitet. Braungelbe Blättchen, Schmp. 218° (aus Benzol).

mit 2.4-Dinitranilin: 2-[2'.4'-Dinitro-anilino]-1-benzoyl-benzol³⁾, gelbe Nadeln aus Eisessig, Schmp. 161—162°. Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure rot, beim Erhitzen gelb. Daraus 2.4-Dinitro-9-phenyl-acridin⁴⁾, Schmp. 240° (aus Eisessig).

mit 1-Methyl-3-nitro-4-amino-benzol: 2-[2'-Nitro-4'-methyl-anilino]-1-benzoyl-benzol, goldgelbe Nadeln aus Eisessig, Schmp. 125—126°; daraus 2-Methyl-4-nitro-9-phenyl-acridin, gelbe Nadeln aus Eisessig, Schmp. 202°. Die Reduktion des Acridins mit Zinnchlorür und Salzsäure führt zu 2-Methyl-4-amino-9-phenyl-acridin, braune Krystalle aus Eisessig, deren Lösung in konz. Schwefelsäure grün fluoresciert.

mit 4-Chlor-2-nitranilin: 2-[2'-Nitro-4'-chlor-anilino]-1-benzoyl-benzol, braungelbe Nadeln aus Benzol, Schmp. 124—125°, Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure rot, beim Erwärmen nach gelb. Das 2-Chlor-4-nitro-9-phenyl-acridin bildet glänzend goldgelbe Nadeln aus Eisessig, Schmp. 251—252°.

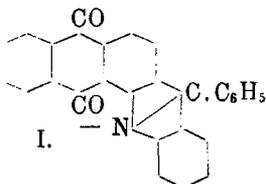
1) Die Analysen sind der Raumersparnis halber fortgelassen.



4) B. 39, 361 [1906].

mit 1-Amino-2-nitro-naphthalin: 2-[2'-Nitro-naphthyl-1'-amino]-1-benzoyl-benzol. Der völlig verschmierte Rückstand von der Wasserdampf-Destillation muß hier erst mit Äther verrieben werden, und die zurückbleibenden Krystalle werden abwechselnd aus Eisessig und Xylol umkrystallisiert. Hellgelbe Nadeln vom Schmp. 273°. Es ist bemerkenswert, daß dies das einzige Naphthalin-Derivat ist, mit welchem die Umsetzung gelang (vergl. hierzu die Erörterungen bei den Umsetzungen mit *o*-Chlorbenzaldehyd)¹⁾. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist citronengelb und ändert sich beim Erwärmen nicht, weil kein Ringschluß infolge besetzter Orthostellung eintreten kann.

mit 1-Amino-anthrachinon: Die Nitro-benzol-Menge muß bei Anthrachinon-Abkömmlingen auf das Doppelte erhöht werden. 2-[Anthrachinonyl-1'-amino]-1-benzoyl-benzol bildet braune Krystalle vom Schmp. 146°, Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure grün, die beim Erwärmen nach rot umschlägt. Blauviolette Küpe, färbt Wolle und Baumwolle schwach rotviolett. Die gleiche Verbindung wird aus *o*-Amino-benzophenon und 1-Chlor-anthrachinon erhalten. Das [Anthrachinon-2.1]-*ms*-phenyl-acridin (I.) bildet gelbbraune Krystalle aus Nitro-



benzol, Schmp. 273—274°, violette Küpe, Wolle wird schwach rotviolett angefärbt. Die Sulfonsäure färbt Wolle aus saurem Bade an. Die Nitrierung führt zu einem Mononitro-Derivat, rotbraune Krystalle aus Nitro-benzol, Schmp. 284—285°; die Küpe zeigt keine Farbänderung.

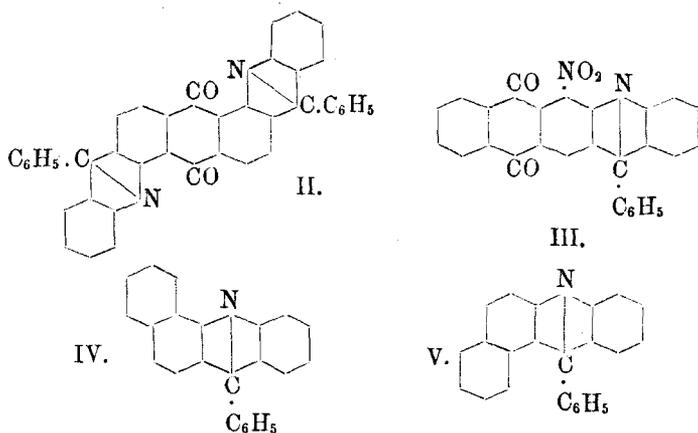
mit 1-Amino-2-methyl-anthrachinon: 2-[2'-Methyl-anthrachinonyl-1'-amino]-1-benzoyl-benzol, dunkelrote Krystalle aus Eisessig, Schmp. 173°. Die gelbgrüne Farbe der Lösung in konz. Schwefelsäure schlägt beim Erhitzen in rot um, obwohl kein Ringschluß eintreten kann.

mit 1.5-Diamino-anthrachinon: Bis-[2'-benzoyl-anilino]-1.5-anthrachinon, $C_{14}H_6O_2(NH.C_6H_4.CO.C_6H_5)_2$, dun-

¹⁾ F. Mayer und A. Bansa, B. 54, 16 [1921].

kelrote Krystalle aus Nitro-benzol, Schmp. 248^o, schwer löslich in kalter konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe, die beim Erhitzen nach rot umschlägt, nicht verküpfbar. Das [Anthrachinon-2.1, 6.5-di-*ms*-phenyl-acridin (II.) bildet schwarzblaue Krystalle.

mit 1-Nitro-2-amino-anthrachinon: Da 2-Amino-anthrachinon sich nicht umsetzt, so wurde die Basizität der Amino-gruppe durch eine *o*-ständige Nitrogruppe geschwächt. Das Keton konnte nicht abgetrennt werden, dafür aber nach dem Behandeln mit konz. Schwefelsäure das [1-Nitro-anthrachinon-3.2]-*ms*-phenyl-acridin (III.), ein lineares Acridin der Anthrachinon-Reihe, hellbraunes Pulver, das eine weinrote Küpe gibt, Wolle wird orange-gelb angefärbt.



Umsetzungen von *o*-Amino-benzophenon ergaben: mit Jod-benzol das von Bernthsen¹⁾ dargestellte 9-Phenyl-acridin vom Schmp. 179—180^o (Bernthsen: 182—183^o), mit α -Brom-naphthalin und nachfolgendem Ringschluß 9-Phenyl-[3.4-benzo-acridin] (IV.), gelbe Nadeln, Schmp. (noch unscharf) 129^o, mit β -Brom-naphthalin: 9-Phenyl-[1.2-benzo-acridin] (V.), identisch mit dem von Cfaus und Richter²⁾ beschriebenen vom Schmp. 198^o.

3. Versuche mit 1-Methyl-3-acetyl-4-chlor-benzol:

mit 2.4-Dinitranilin: Das 2-[2.4'-Dinitro-anilino]-5-methyl-1-acetyl-benzol bildet orangefarbene Blättchen aus Benzol, Schmp. 177—178^o, Lösungs-farbe in konz. Schwefelsäure

1) A. 192, 19 [1878].

2) B. 17, 1595 [1884].

gelb, beim Erwärmen gelb. Acridine konnten in dieser Reihe nicht erhalten werden, obwohl sichtlich Kondensation eintrat.

mit 1-Amino-anthrachinon: 2-[Anthrachinonyl-1'-amino]-5-methyl-1-acetyl-benzol besteht aus schwarzen Nadeln mit rötlichem Schimmer, Schmp. 209—210° aus Benzol, Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure grün, beim Erwärmen gelb. Das Keton aus dem acetylierten *p*-Brom-toluol und 1-Amino-anthrachinon schmilzt bei 212°, Misch-Schmelzpunkt beider 195°, also Verschiedenheit.

mit 1-Amino-4-oxy-anthrachinon: 2-[4'-Oxy-anthrachinonyl-1'-amino]-5-methyl-1-acetyl-benzol, schwarzviolette Nadeln aus Eisessig, Schmp. 237—238°, Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure grünblau, beim Erwärmen amethystfarben. Das entsprechende Keton aus acetyliertem *p*-Brom-toluol schmilzt bei 235—236°, Misch-Schmelzpunkt beider 215—216°, also Verschiedenheit.

4. Versuche mit acetyliertem *o*- und *p*-Brom-toluol:

mit 2,4-Dinitranilin: 2-[2',4'-Dinitro-anilino]-4-methyl-1-acetyl-benzol entsteht aus beiden Brom-toluolen:

Verbindung aus *o*-Brom-toluol: Schmp. 236°, braungelbe, glitzernde Nadeln. — Verbindung aus *p*-Brom-toluol: Schmp. 240°, braungelbe, glitzernde Nadeln. — Mischprobe: Schmp. 237°.

Analyse des aus *o*-Brom-toluol dargestellten »Imino-ketons«: 0.1827 g Sbst.: 0.3887 g CO₂, 0.0716 g H₂O. — 0.0994 g Sbst.: 0.2112 g CO₂, 0.3080 g H₂O. — 0.1609 g Sbst.: 0.3423 g CO₂, 0.0632 g H₂O. — 0.0937 g Sbst.: 10.5 ccm N (19°, 771 mm).

C₁₅H₁₃O₅N₃ (315.21).

Ber. C 57.13, H 4.15, N 13.33.

Gef. » 58.04, 57.96, 58.01, » 4.38, 4.28, 4.39, » 13.29.

Analyse des aus *p*-Brom-toluol dargestellten »Imino-ketons«: 0.1145 g Sbst.: 0.2409 g CO₂, 0.0457 g H₂O. — 0.0975 g Sbst.: 0.2052 g CO₂, 0.0106 g H₂O. — 0.1084 g Sbst.: 13.1 ccm N (23°, 757 mm).

Gef. C 57.38, 57.40, H 4.47, 4.66, N 13.52.

5. Versuche mit benzoyliertem *o*- und *p*-Brom-toluol:

2-[2'-4'-Dinitro-anilino]-4-methyl-1-benzoyl-benzol entsteht aus 2,4-Dinitranilin und beiden Brom-toluolen:

Verbindung aus *o*-Brom-toluol: Schmp. 143°, orangefarbene Nadeln oder Blättchen. — Verbindung aus *p*-Brom-toluol: Schmp. 141—142°, orangefarbene Nadeln oder Blättchen. — Misch-Schmelzprobe: 142—143°.

Analyse der Verbindung aus *o*-Brom-toluol: 0.1034 g Sbst.: 0.2520 g CO₂, 0.0423 g H₂O. — 0.1502 g Sbst.: 14.1 ccm N (21°, 760 mm).

$C_{20}H_{15}O_5N_3$ (377.25). Ber. C 63.64, H 4.01, N 11.14.

Gef. » 63.42, » 4.36, » 10.90.

Analyse der Verbindung aus *p*-Brom-toluol: 0.1579 g Sbst.: 0.3698 g CO_2 , 0.0596 g H_2O . — 0.1383 g Sbst.: 12.7 ccm N (14°, 771 mm).

Gef. C 63.89, H 4.22, N 11.08.

Das aus beiden hergestellte 3-Methyl-5.7-dinitro-9-phenyl-acridin hatte hier wie dort den Schmp. 273°, ebenso lag der Misch-Schmelzpunkt. Die Verbindung bildet hellgelbe Krystalle aus Eisessig.

Analyse der Verbindung aus *o*-Brom-toluol: 0.1587 g Sbst.: 0.3875 g CO_2 , 0.0567 g H_2O . — 0.1672 g Sbst.: 16.4 ccm N (18°, 757 mm).

$C_{20}H_{15}O_4N_3$ (359.23). Ber. C 66.84, H 3.65, N 11.7.

Gef. » 66.61, » 3.99, » 11.46.

Analyse der Verbindung aus *p*-Brom-toluol: 0.1736 g Sbst.: 0.4239 g CO_2 , 0.0518 g H_2O . — 0.1521 g Sbst.: 14.8 ccm N (24°, 776 mm).

Gef. C 66.62, H 3.34, N 11.42.

mit 1-Methyl-3-nitro-4-amino-benzol: das aus beiden Brom-toluolen entstehende 2-[2'-Nitro-4'-methyl-anilino]-4-methyl-1-benzoyl-benzol bildet rotgelbe Krystalle aus Eisessig, Schmp. 133.5°. Die Analysenzahlen ergeben gleichfalls Übereinstimmung. Ebenso sind die aus beiden »Imino-ketonen« hergestellten 3.7-Dimethyl-5-nitro-9-phenyl-acridine vom Zers.-Pkt. 241° (hellgelbes, feinkrystallinisches Pulver aus Eisessig) miteinander identisch. Auch hier gaben die Analysenzahlen Übereinstimmung.

6. Versuche mit benzoyliertem *p*-Chlor-benzol:

mit 2.4-Dinitranilin: 2-[2'.4'-Dinitro-anilino]-5-methyl-1-benzoyl-benzol bildet gelbe Nadeln aus Ligroin, Schmp. 136—137°. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist rot, beim Erwärmen gelb. Das daraus entstehende 2-Methyl-5.7-dinitro-9-phenyl-acridin schmilzt bei 285—287°, Nadeln aus Eisessig. Durch seine Bildung ist die Konstitution des benzoylierten *p*-Chlor-benzols als eines 1-Methyl-3-benzoyl-4-chlor-benzols gewährleistet. Durch Reduktion entsteht das 2-Methyl-5.7-diamino-9-phenyl-acridin, rotbraune Nadeln aus 50-proz. Alkohol, Schmp. 151°, Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure gelb mit leuchtend grüner Fluoreszenz.

Frankfurt a./M., April 1922.