

entziehung zu Stande kommende Condensationsproducte des Anilins auffasse, habe ich bereits mit E. Thomas am angeführten Orte entwickelt. Es sei hier zum Schlusse nur noch ein Versuch angeführt, welcher auf die Constitution des typischen Indulins  $C_{18}H_{15}N_3$  einiges Licht zu werfen geeignet ist.

Möglichst gereinigtes Indulin wurde mit Aetzkalk gemischt und der Destillation aus einer Glasretorte unterworfen. Der grösste Theil verkohlte. Das dickflüssige ölige braune Destillat enthielt neben Anilin, Benzol und Diphenylamin wesentlich Carbazol, welches durch seinen bei  $237^{\circ}$  gelegenen Schmelzpunkt, sowie die Darstellung der bei  $180^{\circ}$  schmelzenden Pikrinsäureverbindung als solches erkannt wurde.

Dieser Versuch weist darauf hin, dass das Indulin in die Reihe der Diphenylderivate gehört.

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule  
zu Berlin.

### 322. A. Bernthsen und F. Muhlert: Ueber Acridylaldehyd und Acridincarbonsäure.

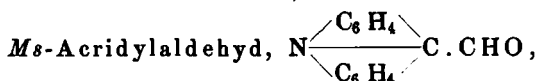
[Mittheilung aus dem chem. Institut von A. Bernthsen, Heidelberg.]

(Eingegangen am 13. Mai.)

Durch die früher von A. Bernthsen<sup>1)</sup> beschriebene Methode der synthetischen Darstellung von Acridinen sind ausser dem Acridin selbst seine Homologen, z. B. Methylacridin, ferner Phenylacridin, einige Amido- und Oxyderivate desselben, weiter die Acridylbenzoesäure,  $C_{13}H_8N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ , und Acridine der Naphtalinreihe zugänglich geworden, während auch einige Versuche zur weiteren Ausdehnung der genannten Methode minder erfolgreich geblieben waren.

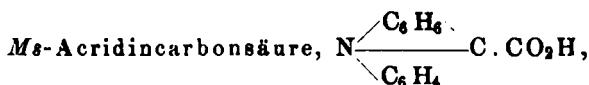
Insbesondere blieb noch eine fühlbare Lücke in der Kenntniss der Acridine auszufüllen, indem seither weder eine Carbonsäure noch ein Aldehyd des Acridins dargestellt werden konnten.

Es ist uns nunmehr gelungen, die Lücke auszufüllen, da wir den Aldehyd des Acridins der Mesoreihe,



und die zugehörige Carbonsäure,

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 224, 1.



oder »Acridylsäure«, wie man sie nennen könnte, nebst einigen verwandten Verbindungen aus dem Methylacridin haben darstellen können.

An Anläufen zur Erlangung dieses Resultats hatte es schon früher nicht gefehlt. Das Naheliegendste war, zu versuchen, ob das Ms-Methylacridin,  $\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C} \cdot \text{CH}_3$  direct in jene Verbindungen überführbar sei. Wie bereits von A. Bernthsen mitgetheilt, greift aber die Oxydation des Methylacridins mittelst Permanganat offenbar gleich den Acridinkern an, während Salpetersäure zu einer trinitrirten Acridylsäure führt und auch Chromsäure kein günstiges Resultat giebt<sup>1)</sup>. Bernthsen und Hess<sup>2)</sup> hatten dann versucht, die Étard'sche Reaction auf Methylacridin anzuwenden, also Chromoxychlorid auf diese Base in Schwefelkohlenstofflösung einwirken zu lassen, um so einen Aldehyd zu erhalten, aber ohne günstigen Erfolg. Die Substituierung des nicht basischen Hydromethylacridins für das Methylacridin hat uns kein besseres Resultat geliefert.

Hingegen führte eine Reaction zum gewünschten Ergebniss, welche beim Chinaldin neuerdings von Miller und Spady<sup>3)</sup> einerseits, Einhorn<sup>4)</sup> andererseits in Anwendung gebracht worden ist. Die genannten Forscher haben auf Chinaldin, dessen Methylgruppe bekanntlich sehr reactionsfähig ist, Chloral einwirken lassen und so ein Condensationsproduct erhalten, welches durch Kochen mit Alkali in Chinolylacrylsäure,  $\text{C}_9\text{H}_6\text{N} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , umgewandelt wird. Unterwirft man letzteres dann der Oxydation, so entsteht der Aldehyd des Chinolins, «-Chinolylaldehyd,  $\text{C}_9\text{H}_6\text{N} \cdot \text{CHO}$ .

Wir haben nun gefunden, dass in analoger Weise auch das Methylacridin,  $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{N} \cdot \text{CH}_3$ , mit Chloral zusammentritt zu einem Additions- resp. Condensationsproduct,  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N} + \text{CCl}_3\text{CHO}$ , dem Chloralmethylacridin, welches als  $\omega$ -Trichlor- $\beta$ -oxypropylacridin,  $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CCl}_3$ , zu betrachten ist. Dasselbe zerfällt beim Kochen mit Alkali zwar theilweise rückwärts in seine Componenten, theilweise aber wird es in der erwarteten Weise in eine Acridylacrylsäure,  $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{N} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , umgewandelt. Wird diese alsdann vorsichtig mit Kaliumpermanganat oxydirt, indem man mit Eis kühlt und das sich bildende Product durch stetes Durchschütteln der Mischung mit Benzol schützt — wie Einhorn zur Darstellung

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 224, 37, 40 ff.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 689.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVIII, 3402; XIX, 130.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XVIII, 3465.

des *o*-Nitrobenzaldehyds aus *o*-Nitrozimmtsäure verfährt —, so erhält man den Acridylaldehyd,  $C_{13}H_8N \cdot CHO$ , als eine schön charakterisirte Verbindung, natürlich von basischem Charakter, und kann durch weitere Oxydation desselben mit Silberoxyd die gewünschte Acridinmesocarbonsäure oder *Ms*-Acridylsäure,  $C_{13}H_8N \cdot CO_2H$ , ohne grössere Schwierigkeit gewinnen.

Die Beschreibung dieser Verbindungen und einiger Derivate derselben ist im Folgenden enthalten.

1. Methylacridinchloral,  $C_{13}H_8N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CCl_3$ ,  
( $\omega$ -Trichlor- $\beta$ -oxypropylacridin).

Methylacridin und Chloral wirken schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich auf einander unter Erwärmung ein. Schneller erfolgt die Reaction beim Erhitzen. Nach dem Erkalten resultirt eine feste grüngelbliche Masse, die in Alkohol und allen anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln nur schwer löslich ist. Ein Zusatz von Benzol zur Mischung der beiden Componenten erweist sich als vortheilhaft. Man verfährt zweckmässig folgendermaassen:

60 g Methylacridin werden gut getrocknet, fein zerrieben, und in einer zur Lösung noch unzureichenden Menge (circa 600 g) Benzols suspendirt. Man versetzt mit dem  $1\frac{1}{2}$ -fachen der theoretisch erforderlichen Menge wasserfreien Chlorals (etwa 70 g) und erwärmt auf dem Wasserbade. Wenn die Temperatur auf etwa  $70-75^\circ$  gestiegen ist, ist das Methylacridin völlig gelöst, und bald darauf beginnt eine allmähliche Ausscheidung eines gelben, sandigen Niederschlags. Man erwärmt noch einige Stunden, bis sich dessen Menge nicht weiter vermehrt, lässt erkalten und saugt das gebildete Product ab, das dann mit Alkohol oder Benzol ausgewaschen wird und von etwa beigemengtem Methylacridin leicht durch Auskochen mit einem dieser Lösungsmittel befreit wird. Aus den abgesaugten Mutterlaugen lässt sich noch eine geringe Menge des Condensationsproducts durch Eindampfen gewinnen.

Die Ausbeute entspricht nahezu der Theorie.

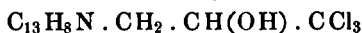
Die gebildete Verbindung ist — im Gegensatz zum Methylacridin — in Alkohol nur wenig löslich und krystallisirt daraus in blassgelben schräg abgeschnittenen derben Nadeln oder Säulen. Sie schmilzt nicht unzersetzt; bei etwa  $200^\circ$  beginnt sie sich dunkler zu färben, und bei höherem Erhitzen zerfällt sie rückwärts in Methylacridin und Chloral.

Die Analysen ergeben die Formel  $C_{16}H_{10}NCl_3 + H_2O$ :

- I. 0.1369 g Substanz gaben 0.2823 g Kohlensäure und 0.0484 g Wasser.
- II. 0.1083 g Substanz gaben 0.1373 g Chlorsilber.
- III. 0.2685 g Substanz gaben 0.3429 g Chlorsilber.

| Berechnet                      |       | Gefunden |       |         |
|--------------------------------|-------|----------|-------|---------|
| für $C_{16}H_{10}NCl_3 + H_2O$ |       | I.       | II.   | III.    |
| C                              | 56.39 | 56.32    | —     | — pCt.  |
| H                              | 3.52  | 3.95     | —     | — „     |
| Cl                             | 31.28 | —        | 31.36 | 31.52 „ |

Es sind daher ein Molekül Chloral und ein Molekül Methylacridin direct zusammengetreten. Das in dem neuen Molekül vorhandene Wasser ist nicht als Krystallwasser vorhanden, da es weder beim Erhitzen (s. o.) entweicht, noch durch concentrirte Schwefelsäure oder z. B. Chlorzink abgespalten werden kann. Einen gleichen Wassergehalt und analoges Verhalten beobachteten bekanntlich auch u. A. Miller und Spady<sup>1)</sup> beim Condensationsproduct von Chinaldin und Chloral. Es ist daher kaum zweifelhaft, dass hier eine Art Aldolcondensation erfolgt ist, und dass das Methylacridinchloral die Constitution:



besitzt. Es ist demnach als Trichloroxypropylacridin, genauer als  $\omega$ -Trichlor- $\beta$ -oxynormalpropylacridin zu bezeichnen.

Die Verbindung ist in allen üblichen Lösungsmitteln schwer löslich, kann aber aus Alkohol umkrystallisirt werden. In verdünnten Säuren ist sie nur spurenweise löslich, zeigt also kaum basische Eigenschaften. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich bei vorsichtigem Erwärmen ohne Zersetzung mit prächtiger, grüngelber Fluorescenz auf; beim Verdünnen mit Wasser krystallisiren kleine, grünlichgelbe Würfel, welche anscheinend ein Sulfat darstellen.

## 2. *ms*-Acridylacrylsäure, $C_{13}H_8N \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ .

Der Verseifung des im Vorhergehenden beschriebenen Trichloroxypropylacridins zu der entsprechenden Acrylsäure stellten sich gewisse Schwierigkeiten entgegen. Das Chloralproduct erleidet nämlich bei der Einwirkung von wässrigem oder alkoholischem Alkali stets in nicht unbeträchtlichem Maasse eine unerwünschte Zersetzung unter Rückbildung von Methylacridin, während Carbonate gleichfalls in letzterem Sinn, nur langsamer, einwirken.

Am besten verfährt man folgendermassen:

Die Chloralverbindung wird möglichst fein zerrieben in eine Mischung von viel überschüssiger zwanzigprocentiger Natronlauge mit etwa dem halben Volum Alkohol eingetragen. Man erwärmt alsdann langsam auf dem Wasserbad. Es tritt bald Reaction ein, indem das Trichloroxypropylacridin sich röthlich färbt und dann unter Aufschäumen löst. Nachdem man zur Vollendung der Reaction noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt hat, giesst man unter kräftigem Um-

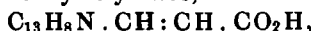
<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 3402.

rühren in die 8—10 fache Menge Wasser. Es scheidet sich hierdurch das Natronsalz der Acridylacrylsäure, welches in der stark alkalischen Flüssigkeit unlöslich ist, ab, gemischt mit Methylacridin. Man colirt den Niederschlag, wäscht ihn mit wenig Wasser aus und bringt alsdann durch kochendes Wasser das Natronsalz in Lösung. Die verdünnte und erkaltete Lösung wird zweckmässig durch Ausziehen mit Aether von den Spuren mitgelösten Methylacridins befreit, und alsdann mit Essigsäure schwach angesäuert. Die neue Säure fällt als lebhaft gelber amorpher Niederschlag, der in Wasser fast unlöslich ist. Sie ist zwar nach dem Auswaschen gleich fast völlig rein, enthält aber stets noch etwas Aschenbestandtheile, die sich durch Umlösen nicht entfernen lassen, wesshalb die Analyse auch nicht scharf zur Formel  $C_{16}H_{11}NO_2$  stimmt:

0.1914 g Substanz gaben 0.5380 g Kohlensäure und 0.0808 g Wasser.

|   | Berechnet | Gefunden   |
|---|-----------|------------|
| C | 77.11     | 76.55 pCt. |
| H | 5.73      | 4.68 „     |

Es liegt mithin Acridylacrylsäure,



vor. Dieser Schluss wird durch die Analyse der unten zu besprechenden Verbindungen weiter bestätigt.

Die Acridylacrylsäure ist ein in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln fast unlösliches krystallinisches Pulver, welches nicht krystallisirt hat erhalten werden können. Sie hat sowohl sauren, wie auch basischen Charakter. Beim Erhitzen der Säure beobachtet man von etwa 208° an Zersetzung unter Kohlensäureabspaltung und partieller Verkohlung; es destillirt ein brauner, basischer Körper von den Eigenschaften eines Acridins, sodass vermuthlich eine Vinylacridin entstanden sein dürfte.

#### Metallsalze der Acridylacrylsäure.

Die Alkalisalze der Säure entstehen leicht beim Lösen in Alkalien oder Alkalicarbonaten. Die Lösungen sind gelb gefärbt und zeigen bei stärkerer Verdünnung eine schön grüne Fluorescenz, ähnlich derjenigen der Acridinsalze. Das Kalisalz bildet feine Nadeln, das Natronsalz spiessige Nadeln; beide sind in Wasser sehr leicht löslich, werden aber durch überschüssige Base ausgefällt. Auch das Ammoniaksalz ist leicht löslich; beim Kochen der Lösung dissociirt es, desgleichen beim Eintrocknen. Das Silbersalz fällt beim Vermischen der neutralen Lösung des Ammoniaksalzes mit Silbernitratlösung als ein gelber, amorpher, flockiger Niederschlag, der sich beim Erwärmen und bei längerer Lichteinwirkung schwärzt.

0.2788 g Silbersalz gaben 0.0841 g Chlorsilber.

Ber. für  $C_{16}H_{10}NO_2Ag$   
Ag 30.34

Gefunden  
30.17 pCt.

Das neutrale Ammoniaksalz der Acridylacrylsäure zeigt ferner mit Metallsalzen folgende Reactionen:

$BaCl_2$ : Dicker, gelber Niederschlag, in viel heissem Wasser löslich, krystallisirt in kleinen, rundlichen Warzen;

$CaCl_2$ : weissgelber Niederschlag;

$Hg_2(NO_3)_2$ : schmutziggrüner Niederschlag;

$HgCl_2$ : dichter, eigelber Niederschlag, in Essigsäure unlöslich;

$CuSO_4$ : dicker, zeisiggrüner Niederschlag, in Ammoniak löslich;

$SnCl_2$ : chromgelber Niederschlag;

$Pb(C_2H_3O_2)_2$ : schwefelgelber Niederschlag.

#### Salze der Acridylacrylsäure mit Säuren.

Ihrer Acridinnatur entsprechend, vermag die Acrylsäure sich auch mit stärkeren Mineralsäuren zu beständigen Salzen zu verbinden, nicht aber mit Essigsäure. Die ersteren sind in Wasser leicht löslich; die Lösungen sind weingelb gefärbt, zeigen aber keine Fluorescenz.

Das salzsaure Salz krystallisirt in schön ausgebildeten, flachen Nadeln, welche die Zusammensetzung  $C_{16}H_{11}NO_2, HCl$  zeigen.

0.1810 g salzsaures Salz gaben 0.0562 g Chlorsilber.

|    | Berechnet | Gefunden   |
|----|-----------|------------|
| Cl | 12.52     | 12.43 pCt. |

Versetzt man die Lösung dieses Salzes mit saurem schwefligsaurem Natron, so entsteht bald ein dichter, gelber, aus kleinen mikroskopischen Kügelchen bestehender Niederschlag. Derselbe ist offenbar das Sulfit der Säure.

Bromwasser erzeugt in der Lösung des salzsauren Salzes einen orangerothern, flockigen Niederschlag, der durch schweflige Säure wieder verschwindet.

#### Reduction der Acridylacrylsäure.

Die salzsaure Lösung der Acridylacrylsäure wird durch Zinkstaub und Salzsäure leicht reducirt, indem der Acridinkern hydriert wird. Die entstehende Hydroverbindung, wohl die Hydroacridylacrylsäure<sup>1)</sup>,  $C_{13}H_8 \cdot H_2 \cdot N - CH = CH - CO_2H$ , zeigt, wie vorausgesagt werden konnte, nur den Charakter einer Säure, nicht mehr gleichzeitig den einer Base. Sie findet sich, da sie in Wasser fast unlöslich ist, der Hauptsache nach im Zinkstaub. In Alkohol und Aether wie in Natronlauge ist sie leicht löslich; aus letzterer Lösung fällt sie in weissen Flocken. Das sehr leicht lösliche Natronsalz bildet flache Nadeln.

<sup>1)</sup> Durch weitere Reduction wird voraussichtlich eine Hydroacridylpropionsäure entstehen.

3. *Ms*-Acridylaldehyd,  $C_{13}H_9N \cdot CHO$ .

Die Darstellung des Acridylaldehyds aus der Acridylacrylsäure gelingt glatt nach der von Einhorn für die Gewinnung des *o*-Nitrobenzaldehyds aus *o*-Nitrozimmtsäure angegebenen Methode.

15 g Acridylacrylsäure wurden in überschüssigem Natriumcarbonat gelöst, die Lösung auf 750 ccm verdünnt, mit 500 ccm Benzol überschichtet, das Ganze auf fast 0° gekühlt und allmählich unter lebhaftem Umschütteln mit einer nicht zu concentrirten Lösung von 15 g Kaliumpermanganat versetzt. Es erfolgt momentan reichliche Ausscheidung von Braunstein. Nach vollendetem Eintragen des Oxydationsmittels lässt man das Gemisch noch einige Zeit unter öfterem Umschütteln stehen, saugt dann durch ein Leinwandfilter ab und wäscht das Mangansuperoxyd mit Benzol (oder auch mit Alkohol oder Aether) nach<sup>1)</sup>. Die obere (Benzol-) Schicht des Filtrats wird abgehoben, die untere noch einige Male mit Aether extrahirt und dann zur Wiedergewinnung von etwas unangegriffener Acrylsäure schwach mit Essigsäure angesäuert, wobei letztere ausfällt.

Den vereinigten Benzol- und Aetherauszügen wird der gebildete Aldehyd durch Ausschütteln mit verdünnter Salzsäure entzogen. Man erhält so ein salzsaures Salz direct in Form goldgelber feiner Nadeln. Dieselben sind in kaltem Wasser schwer löslich, leicht aber in heissem schwach salzsäurehaltigem Wasser. Aus der Lösung wird durch Zusatz verdünnten Alkalis oder Ammoniaks der freie Aldehyd als lebhaft gelber amorpher Niederschlag erhalten.

Der Acridylaldehyd löst sich in Wasser nur sehr wenig, mit schwach weingelber Farbe und blauer Fluorescenz. In Alkohol ist er, besonders in der Wärme, leicht — ohne Fluorescenz — löslich, und krystallisirt daraus in feinen gelben seideglänzenden Nadeln. In trockenem Zustand lässt er sich an der Luft anscheinend unverändert aufbewahren, in feuchter Form und in salzsaurer Lösung oxydirt er sich langsam zur Carbonsäure.

Die Analyse ergab das erwartete Resultat:

0.1652 g Substanz gaben 0.4930 g Kohlensäure und 0.0700 g Wasser.

---

<sup>1)</sup> Im abfiltrirten Braunstein ist nach dem Auswaschen mit kaltem Benzol etc. noch eine andere Verbindung in geringer Menge enthalten, welche daraus durch siedenden Alkohol ausgezogen wird und durch eine ganz prächtige tiefe lasurblaue Fluorescenz charakterisirt ist. Die heisse alkoholische Lösung, mit Wasser verdünnt, giebt beim Erkalten grüngelbe, atlasglänzende Nadelchen, welche erst über 300° schmelzen, weder basischen noch sauren Charakter zeigen und anscheinend unzersetzt destilliren. Aus den gefundenen Analysenzahlen (Kohlenstoff 78.92 pCt., Wasserstoff 5.05 pCt.) ist noch kein Schluss auf die Natur der Verbindung möglich.

|   | Berechnet für $C_{14}H_9NO$ | Gefunden   |
|---|-----------------------------|------------|
| C | 81.17                       | 81.39 pCt. |
| G | 4.35                        | 4.71 „     |

Als Aldehyd charakterisirt sich die Verbindung durch ihre Fähigkeit, eine ammoniakalische mit einigen Tropfen Natronlauge versetzte Silbernitratlösung beim Erwärmen zu reduciren.

Der Acridylaldehyd ist auch in Benzol und in Aether leicht löslich. Sein Schmelzpunkt liegt bei  $139-140^\circ$ . Bei höherem Erhitzen destillirt er theilweise unzersetzt, theilweise tritt Verkohlung ein. Von Ammoniak wird er in verdünnter Lösung nicht verändert. Seine Dämpfe wirken in der für das Acridin charakteristischen Weise reizend auf die Schleimhaut, wie denn auch Spuren der gepulverten Substanz einen äusserst intensiv brennenden Geschmack auf der Zunge verursachen. — Mit fuchsinschweflicher Säure tritt keine rothe Färbung ein.

#### Salze des Acridylaldehyds.

Der salzsaure Acridylaldehyd ist bereits oben erwähnt worden. Während er sich in angesäuertem Wasser unverändert löst, dissociirt er merklich beim Erwärmen mit reinem Wasser. Die heiss gesättigte Lösung in dünner Salzsäure setzt beim Erkalten grosse wohl ausgebildete Säulen ab von gelbrothbrauner Farbe und schwach bläulichem Reflex; dieselben trüben sich allmähig an der Luft. Beim Erhitzen auf  $160-180^\circ$  tritt Verkohlung ein. Das Salz hat die Formel  $C_{14}H_9NO, HCl$ .

Das salpetersaure Salz ist etwas schwerer löslich als das salzsaure; es krystallisirt beim Versetzen einer concentrirten Lösung des letzteren mit verdünnter Salpetersäure in feinen gelben Nadeln. Seine wässrige Lösung zeigt eine besonders schöne Fluorescenz.

Das Sulfat ist gleichfalls ziemlich schwer löslich; es bildet schöne goldgelbe seidenglänzende Nadeln, welche mit reinem Wasser wie das Chlorhydrat dissociiren.

Das Chromat des Aldehyds krystallisirt beim Versetzen der Lösung des salzsauren Salzes mit Kaliumbichromat in feinen kurzen Prismen, die in ihrer eigenthümlichen spitzwinkligen Durchkreuzung an die Form einer Sanduhr erinnern.

Durch Zusatz von Natriumbisulfid zur salzsauren Lösung des Aldehyds fallen schöne gelbe Nadeln.

#### Phenylhydrazid des Acridylaldehyds.

Eine sehr bemerkenswerthe und empfindliche Reaction zeigt der Acridylaldehyd gegen Phenylhydrazin. Bringt man beide Verbindungen in salzsaurer Lösung zusammen, so tritt eine intensiv violette Färbung auf, und es scheiden sich feine violette Nadelchen ab. Man beendet die Reaction durch Erwärmen und filtrirt ab.



Die erhaltene Verbindung ist ein salzsaures Salz. Die zugehörige Base kann daraus leicht durch Digeriren mit Ammoniak als ein dem gefällten Schwefelantimon ähnlicher amorpher oder krystallinischer Körper erhalten werden. Sie ist in Wasser unlöslich, in Alkohol schwer löslich, und krystallisirt aus letzterem in feinen eigenthümlichen, etwas in die Länge gezogenen sechsseitigen Blättchen. Ihre Salze sind in Lösung violettblau gefärbt und können durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser oder verdünntem Alkohol in mikroskopischen, feinen, violetten, metallisch grünglänzenden Nadelchen krystallisirt erhalten werden. Sie sind in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem nur wenig, leichter in Alkohol löslich, und dissociiren mit reinem Wasser ziemlich stark. Die orangegelbe Lösung der Base in Aether hinterlässt beim Verdunsten auf Papier einen violetten Fleck.

Analysirt wurde das schwefelsaure Salz:

0.1769 g gaben 17.00 ccm Stickstoff bei 17° und 755.5 mm Btd.

Ber. für  $C_{20}H_{15}N_3, H_2SO_4$   
C 10.63

Gefunden  
11.08 pCt.

Es scheinen sich demnach in normaler Weise ein Molekül des Aldehyds und ein Molekül des Phenylhydrazins unter Austritt eines Moleküls Wasser vereinigt zu haben, so dass das normale Hydrazid des Acridylaldehyds vorliegen würde. Es ist jedoch zu bemerken, dass die Verbindung ausgesprochenen Farbstoffcharakter besitzt und in schwach saurer Lösung Seide schön violett färbt. Ihr ganzes Verhalten erinnert an das des Amidoazobenzols, welches in freier Form orangegelb, als salzsaures Salz violett resp. in Lösung dunkelrothbraun gefärbt ist. Es verdient daher näher untersucht zu werden, ob nicht durch intramoleculare Reaction hier ein wirklicher Azokörper entstanden ist.

Es mag noch bemerkt werden, dass durch kurzes Kochen mit mässig concentrirter Schwefelsäure, sowie mit Schwefelammonium die Verbindung nicht verändert wird.

Mit Phenylhydrazin-*p*-sulfosäure tritt eine ganz analoge Reaction ein; die entstandene Sulfosäure ist violett und in kaltem Wasser unlöslich (auch in heissem Wasser nur wenig löslich), während ihr Natriumsalz gelb und in Wasser leicht löslich ist.

#### 4. *Ms*-Acridincarbonensäure, $C_{13}H_9N \cdot CO_2H$ .

Die Oxydation des Acridinaldehyds zur Carbonsäure gelingt sehr schön und glatt durch Anwendung von Silberoxyd und Alkali.

Man suspendirt frisch gefälltes Silberoxyd (etwa das  $\frac{3}{2}$ fache bis Doppelte der theoretisch erforderlichen Menge) in fünfprocentiger Natronlauge und trägt unter Erwärmen auf dem Wasserbad allmählich den fein gepulverten Aldehyd ein. Das Silberoxyd schwärzt sich so-

fort und die gelben Partikelchen des Aldehyds verschwinden allmählich. Sind solche nicht mehr wahrnehmbar und ist der charakteristische Acridingeruch verschwunden, so filtrirt man vom Silber und Silberoxyd ab und versetzt das weingelbe blauviolett fluorescirende Filtrat mit Essigsäure in geringem Ueberschuss. Die Acridincarbonsäure fällt in lebhaft gelben Flocken aus. Man erhält sie leicht in schön krystallisirter Form, wenn man die obige Lösung des Natronsalzes mit etwa dem gleichen Volum Alkohol verdünnt, zum Sieden erhitzt und mit Essigsäure schwach ansäuert. Beim Erkalten krystallisirt die Säure dann in schönen atlasglänzenden gelben Nadeln.

Die Analyse ergab folgende Werthe:

0.1986 g Substanz gaben 0.5500 g Kohlensäure und 0.0771 g Wasser.

| Ber. für $C_{14}H_9NO_2$ |       | Gefunden   |
|--------------------------|-------|------------|
| C                        | 75.34 | 75.53 pCt. |
| H                        | 4.04  | 4.31 »     |

Die *ms*-Acridincarbonsäure oder »Acridylsäure« (s. o.) ist in Wasser wenig, in Alkohol leichter löslich. Beim Erhitzen bleibt sie bis gegen  $300^\circ$  unverändert; bei höherer Temperatur zerfällt sie in Acridin und Kohlensäure. Der Schmelzpunkt des gebildeten Acridins lag nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser bei  $105$  bis  $106^\circ$  (welchen Schmelzpunkt auch die gewöhnlichen Acridinpräparate von nicht absoluter Reinheit zeigen). Auch in der Form der Krystalle, in der Fluorescenz der wässrigen wie der salzsauren Lösung u. s. w. ist volle Uebereinstimmung mit dem Theeracridin vorhanden.

Als Säure der Acridinreihe sollte die Acridincarbonsäure gleichzeitig auch basische Eigenschaften besitzen. Der negative Einfluss des Carboxyls überwiegt aber dermassen, dass Salze mit Säuren nicht zu existiren scheinen; wenigstens scheidet sich aus salzsaurer Lösung die Carbonsäure beim Erkalten in chlorfreien Kryställchen wieder ab. Hierin zeigt sich ein Unterschied zwischen der neuen Verbindung einerseits und der Acridylacrylsäure und der früher beschriebenen Acridylbenzoësäure andererseits. Ein anderer Unterschied liegt in der Fluorescenz (s. u.).

Die Salze der Acridincarbonsäure sind wiederum wohl charakterisirt. Wir beschränken uns auf die Angabe, dass das Natrium- wie das Ammoniak Salz in Wasser leicht löslich sind, und dass ihre wässrigen Lösungen mit

Chlorbaryum einen weissen in Wasser wenig löslichen Niederschlag, mit

Kupfersulfat einen zeisiggrünen, mit

Bleiacetat einen schwefelgelben, endlich mit

Quecksilberchlorid einen gelben Niederschlag geben.

Die schwach gelben Lösungen der Alkalisalze zeigen bei starker Verdünnung eine schön blaue Fluorescenz, wie diejenigen der Salze der Acridylbenzoësäure und der Phenylacridindisulfosäure, während die Lösung des Acridylacrylsäuren Natrons grün fluorescirt. Dagegen fluoresciren die salzsauren Lösungen der beiden neu beschriebenen Säuren nicht, während diejenigen der Acridylbenzoësäure wie der Phenylacridindisulfosäure und auch des Acridins selbst schön grüne Fluorescenz zeigen.

Heidelberg, den 12. Mai 1887.

### 323. F. Muhlert: Notiz über die Einwirkung des Acetamids auf $\alpha$ -Chlorchinolin.

[Aus dem Laboratorium von A. Bernthsen, Heidelberg.]

(Eingegangen am 13. Mai.)

Gelegentlich einiger Versuche, das durch Einwirkung von Anilin auf  $\alpha$ -Chlorchinolin entstehende  $\alpha$ -Phenylamidochinolin,  $C_9H_6N \cdot NH \cdot C_6H_5^1$ ), in ein Acridin überzuführen, habe ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. A. Bernthsen auch das Verhalten des  $\alpha$ -Chlorchinolins gegen Acetamid studirt. Man hätte erwarten können, dass hierbei ein Austausch des Chlors gegen die Acetylamidogruppe  $NH(C_2H_5O)$  erfolgen und so ein Acetylderivat des seither vergeblich gesuchten  $\alpha$ -Amidochinolins entstehen würde, welches letzteres dann aus jenem leicht hätte dargestellt werden können.

Die Reaction verläuft indess in anderer Richtung. Durch mehrstündiges Erwärmen von Chlorchinolin mit festem Acetamid am Rückflusskühler tritt allerdings das Chlor der ersteren Verbindung völlig aus, und man erhält in reichlicher Ausbeute eine aus heissem Wasser in schönen weissen Nadelchen krystallisirende Verbindung. Allein dieselbe ist identisch mit Carbostyryl, welches ja auch durch Kochen des Chlorchinolins mit Alkalien gebildet wird; sie schmilzt bei  $199^0$

<sup>1)</sup> Bei dieser Gelegenheit wurde auch versucht, das Acetylderivat des  $\alpha$ -Phenylamidochinolins behufs Ueberführung in ein Acridin darzustellen. Seine Acetylierung gelingt indess weder durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid noch mit Acetylchlorid bei  $150^0$ .

Die genannte Base bildet ein sehr hübsch krystallisirendes in kaltem Wasser wenig lösliches Oxalat.