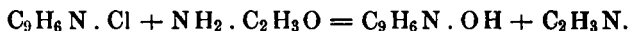


(Carbostyryl 199—200°), löst sich in **Salzsäure**, wird daraus durch Natron gefällt, und ist in Natronlauge nur schwer löslich. Auch die Analyse ergibt die Formel des Carbostyryls:

Ber. für C_9H_7NO	Gefunden
N 9.65	9.55 pCt.

Das Chlorchinolin hat daher dem Acetamid einfach Wasser entzogen, offenbar unter gleichzeitiger Bildung von Cyanmethyl:



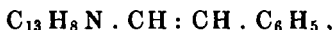
Das Cyanmethyl wurde hier nicht besonders nachgewiesen, da sich zeigte, dass Chlorchinolin auf Benzamid in ganz analoger Weise unter Bildung von einerseits Carbostyryl, andererseits von leicht nachweisbarem Benzonitril einwirkt.

324. A. Bernthsen: Notiz über die Einwirkung von Zimmtsäure auf Diphenylamin bei Gegenwart von Chlorzink.

[Mittheilung aus dem Laboratorium von A. Bernthsen, Heidelberg.]

(Eingegangen am 13. Mai.)

Gelegentlich der im Vorstehenden beschriebenen Versuche zur Darstellung des Acridylaldehyds habe ich mit Herrn Dr. Muhlert auch einige Versuche angestellt, ein Cinnamenylacridin,



durch Einwirkung von Zimmtsäure auf Diphenylamin bei Gegenwart von Chlorzink zu gewinnen, da erwartet werden durfte, dass ein solches Acridin bei der Oxydation an der Stelle der doppelten Bindung gespalten werde unter Bildung des Acridylaldehyds oder der zugehörigen Carbonsäure.

Die Reaction verläuft indess in anderer Richtung.

Erhitzt man ein Gemisch von Zimmtsäure¹⁾ (100 g) und Diphenylamin (100 g) mit Chlorzink (250 g) 1½ bis 2 Tage auf 240—250°, so erhält man eine nach dem Erkalten harte und spröde Schmelze. Wird dieselbe mit Salzsäure und Alkohol wiederholt extrahirt und der Auszug mit Wasser gefällt, so ist in der salzsauren Lösung ein Acridin enthalten, welches daraus durch Ammoniak in gelblichen Flocken erhalten wird. Dasselbe ist indess nicht Cinnamenyl-, sondern Phenyl-

¹⁾ In den Mutterlaugen des Amids scheint noch eine andere, in Warzen vom Schmelzpunkt 132° krystallisirende Verbindung enthalten zu sein.

acridin. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bildet es derbe gelbliche Nadeln vom Schmelzpunkt 179—180° (Phenylacridin schmilzt bei 181°). Das salzsaure Salz krystallisirt gleichwie salzsaures Phenylacridin in hübschen granatrothen Nadeln, welche mit Wasser dissociiren und folgendes Analysenresultat ergaben:

1. 0.1671 g Salz gaben 0.0844 g Chlorsilber.
2. 0.2350 g Salz gaben 0.1164 g Chlorsilber.

Berechnet		Gefunden	
für $C_9H_{13}N_1HCl$	für $C_{21}H_{15}N_1HCl$		
HCl 12.52	11.50	12.86	12.60 pCt.

Die Menge des entstehenden Phenylacridins ist eine relativ geringe.

Die Erklärung seiner Bildung begegnet Schwierigkeiten. Vielleicht wird die Zimmtsäure durch Chlorzink an der Stelle der doppelten Bindung gespalten und der Rest $C_6H_5 \cdot CH$: unterliegt dann der Acridinbildung. Eine in gewisser Beziehung analoge Reaction ist die folgende, deren Kenntniss ich Herrn Dr. H. Caro verdanke. Schmilzt man Zimmtsäure mit Resorcin zusammen und giebt einen Tropfen concentrirte Schwefelsäure hinzu, so bildet sich gelbrother Farbstoff in erheblicher Menge. Derselbe besteht aus einem Gemisch einer gelben und einer rothen Verbindung. Erstere (ein Analogon des Benzaurins) entsteht auch aus Benzaldehyd allein und Resorcin, letztere aus Essigsäure und Resorcin, wie besondere Versuche nachgewiesen haben. Daher ist die Zimmtsäure unter Wasseraufnahme in Benzaldehyd und Essigsäure zerfallen, welche Verbindungen jede für sich dann in Reaction getreten sind. — Wenngleich etwas Aehnliches wohl auch bei der oben besprochenen Bildung des Phenylacridins vor sich gehen dürfte, so ist darüber doch ein sicheres Urtheil nicht möglich, da das eventuell aus Essigsäure und Diphenylamin gleichzeitig zu erwartende Methylacridin in den Mutterlaugen des Phenylacridins nicht aufgefunden worden ist. Zudem geht in reichlichem Maasse noch eine andere Reaction vor sich, deren Klarstellung noch aussteht.

Aus dem durch Salzsäure nicht in Lösung gehenden Theil der Zimmtsäure-Diphenylamin-Schmelze erhält man nämlich nach geeigneter weiterer Verarbeitung und schliesslicher Destillation neben zähen Oelen einen weit über 420° siedenden, in der Vorlage erstarrenden Körper, welchen man aus Alkohol in feinen, glänzenden, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 127—128° krystallisirt erhält. Derselbe ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether ziemlich, in Chloroform leicht löslich. Seinen Analysen nach [gefunden Kohlenstoff 84.11 und 83.57 pCt., Wasserstoff (3.12 und) 6.46 pCt., Stickstoff 5.00 pCt.] nähert sich seine Zusammensetzung derjenigen des diphenylirten Amids der Zimmtsäure, von welchem weiter unten die Rede sein wird (berechnet Kohlenstoff 84.29 pCt., Wasserstoff 5.68 pCt., Stickstoff 4.68 pCt.). Seinem ganzen Verhalten nach indess ist es von diesem verschieden;

denn während das genannte Amid leicht verseifbar ist, wird obige Verbindung durch Alkalien und Säuren in der Wärme nicht verändert, selbst nicht durch ziemlich concentrirte Schwefelsäure (1:1) bei 180° im Rohr. Es bedarf daher erst weiterer Untersuchungen, um ihre Natur aufzuklären.

Das erwähnte Cinnamyldiphenylamin, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot N(C_6H_5)_2$, ist bis jetzt noch nicht beschrieben worden. Es wurde daher durch Einwirkung von Diphenylamin (2 Moleküle) auf rohes Cinnamylchlorid (1 Molekül) dargestellt. Beim Erwärmen der beiden Substanzen miteinander tritt — ähnlich wie bei Verwendung von Benzoylchlorid und Diphenylamin — lebhafte Reaction ein. Die erkaltete spröde Schmelze wird — zur Zerstörung von salzsaurem Diphenylamin — mit Natron zersetzt, dann mit Aether aufgenommen; aus der ätherischen Lösung wird durch Einleiten von Chlorwasserstoff das Diphenylamin entfernt, alsdann wird sie mit Wasser gewaschen und der Aether abdestillirt. Der Rückstand liefert beim Umkrystallisiren aus Alkohol schöne gelbliche derbe Nadeln, welche bei 152—153° (uncorr.) schmelzen und bei der Analyse zum Cinnamyldiphenylamin stimmende Zahlen geben:

0.1891 g gaben 0.5857 g Kohlensäure und 0.1031 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	84.29	84.47 pCt.
H	5.68	6.07 „

Das Cinnamyldiphenylamin zeigt, wie erwähnt, die typische leichte Verseifbarkeit der Säureamide; das durch Kochen mit alkoholischem Kali regenerirte Diphenylamin ist, wie die Zimmtsäure, ohne Mühe nachzuweisen¹⁾.

325. J. Purdie: Ueber die Einwirkung von Metallalkylaten auf Mischungen von Säureäthern und Alkoholen.

(Eingegangen am 10. Mai.)

Im Verlaufe einer Untersuchung über die Einwirkung von Natriumalkylaten auf Fumar- und Maleinsäureäther fand ich, dass wenn eine Lösung von Natriummethylat in Methylalkohol zu Fumarsäureäthyläther zugefügt wurde, die Bildung von Fumarsäuremethyläther stattfand und dass eine sehr kleine Menge von Natriummethylat genügt,

¹⁾ In den Mutterlaugen des Amids scheint noch eine andere, in Warzen vom Schmelzpunkt 132° krystallisirende Verbindung enthalten zu sein.