

Das Tribenzoylmorphin bildet grosse, farblose, säulenförmige Krystalle, die bei 186° unzersetzt schmelzen. Dasselbe ist in Wasser ganz unlöslich, schwerlöslich in kaltem, leichter löslich in siedendem Alkohol. Beim Kochen mit mässig verdünnter Salzsäure gehen kleine Mengen in Lösung, es entsteht hierbei jedoch kein beständiges Salz, denn beim Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich die Verbindung unverändert im amorphen Zustande wieder ab. Auch durch Behandlung mit conc. Salzsäure konnte kein Salz dargestellt werden.

Die Analysen ergaben:

	Gefunden					Berechnet für $C_{17}H_{16}NO_3(COC_6H_5)_3$
	I.	II.	III.	IV.	V.	
C	76.09	76.12	76.26	—	—	pCt. 76.38 pCt.
H	5.84	5.75	5.83	—	—	5.19 -
N	—	—	—	2.89	2.70	- 2.35 -

Bei der Einwirkung des Benzoylchlorids auf das Morphin sind also drei Benzoylgruppen in das letztere eingetreten. Da nun durch die Darstellung des Methylmorphinhydroxyds das Morphin als Nitrilbase charakterisirt ist, am Stickstoffatom desselben also keine vertretbare Wasserstoffatome mehr haften, so können die Benzoylgruppen nur für Wasserstoffatome in Hydroxylgruppen eingetreten sein. Es ist demnach anzunehmen, dass sämmtliche drei Sauerstoffatome des Morphins als Hydroxylgruppen vorhanden sind, nicht aber, wie Wright (l. c.) aus der Bildung des Dibenzoylmorphins schloss, nur zwei als Hydroxylgruppen, das dritte aber in anderer Bindungsform.

Göttingen, 5. Januar 1880.

26. C. Graebe u. H. Caro: Ueber Acridin.

(Eingegangen am 14. Januar 1880.)

Schon seit längerer Zeit war es unsere Absicht, die Untersuchung des Acridin's wieder aufzunehmen, um womöglich dessen Constitution aufzuklären. Die früheren Beobachtungen in Bezug auf das Verhalten dieser Base gegen Jodäthyl, und ferner der Geruch, machten es wahrscheinlich, dass das Acridin zu der Klasse der Chinoline gehöre. Die Auffindung des Anthrachinolins, eines in Betreff der physikalischen Eigenschaften, wie Farbe und Fluorescenz, dem Acridin so äusserst ähnlichen Körpers, gab einen ferneren Anstoss, die aus dem Theer stammende Base von Neuem zu untersuchen.

Wir hatten früher gefunden, dass das Acridin gegen Chromsäure ausserordentlich beständig ist. Bei einer Wiederholung der früheren Versuche fanden wir dieselben vollkommen bestätigt. Nur bei tagelangem Kochen mit Chromsäure und Eisessig wird es angegriffen.

Es ist uns aber doch gelungen, das Acridin zu oxydiren und zwar am leichtesten mit übermangansaurem Kali. Je nach dem man einen Ueberschuss dieser Oxydationsmittel anwendet oder nicht, ob man in saurer oder alkalischer Lösung arbeitet, entstehen verschiedene Produkte. Genauer haben wir zuerst eine Säure untersucht, die wir Acridinsäure nennen wollen und die sich unter folgenden Bedingungen bildet.

10 g salzsaures Acridin wurden in möglichst wenig heissem Wasser gelöst, mit Natronlauge schwach übersättigt und in einem geräumigen Kolben auf dem Wasserbad erhitzt. Dann wurde aus einem Tropftrichter eine Lösung von 60 g Permanganat in einem Liter Wasser äusserst langsam zufließen gelassen und öfters umgeschüttelt. Die Lösung darf nie einen Ueberschuss von übermangansaurem Kali enthalten. Die Dauer der ganzen Operation nahm ungefähr 36 Stunden in Anspruch. Das Erwärmen und Zufließenlassen wurde Nachts unterbrochen. Die filtrirte, farblose Flüssigkeit wurde mit Salzsäure übersättigt. Erst nach mehrstündigem Stehen beginnt eine Ausscheidung von feinen Nadeln, deren Menge sich allmählig vermehrt. Durchschütteln mit etwas Aether befördert die Ausscheidung der entstandenen Säure. Die Ausbeute hängt wesentlich davon ab, dass nie ein Ueberschuss von übermangansaurem Kali vorhanden ist. Aus 10 g salzsaurem Acridin wurden bei guten Operationen 2—2.7 g Säure erhalten.

Die Acridinsäure scheidet sich beim Erkalten heiss gesättigter wässriger Lösungen in Form feiner langer Nadeln aus. Sie ist in kaltem Wasser sehr wenig, reichlicher in heissem Wasser löslich. Beim Erwärmen mit einer zur Lösung ungenügenden Menge Wasser, verwandeln sich die Nadeln in bräunlich gefärbte Tafeln. Diese Umwandlung tritt schon bei 70° ein. Löst man die Tafeln in Wasser, so erhält man beim Erkalten die ursprünglichen Nadeln wieder. Aus Alkohol, in dem die Säure leicht löslich ist, krystallisirt sie in denselben Nadeln. Aether löst die Säure sehr schwierig.

Die Acridinsäure hat in Form der Nadeln die Zusammensetzung $C_{11}H_7NO_4 + 2H_2O$. Bei längerem Liegen über Schwefelsäure (12—14 Tagen) verliert sie ein Molekül Krystallwasser, eben so geht dieselbe Wassermenge beim Erwärmen auf 80—90° fort. Die oben erwähnten Tafeln haben die Zusammensetzung $C_{11}H_7NO_4 + H_2O$.

Beide Formen der Acridinsäure verlieren beim Erhitzen auf 120—130° alles Krystallwasser und ein Molekül Kohlensäure, und verwandeln sich in die eine einbasische Säure, die der Formel $C_{10}H_7NO_2$ entsprechend zusammengesetzt ist.

Die Analysen der Metallsalze zeigen, dass die Acridinsäure eine zweibasische Säure ist.

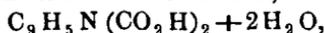
Aus verdünnter Salzsäure krystallisirt sie als freie Säure wieder aus; fügt man Platinchlorid hinzu, so verhält sie sich ebenso.

Beim Erhitzen mit Kalkhydrat zerlegt sich die Acridinsäure in Chinolin und Kohlensäure. Sie wurde in einer kleinen Glasretorte mit der dreifachen Menge gelöschtem Kalk erwärmt. Schon bei gelinder Hitze erfolgt Zersetzung ohne Schwärzung. Mit den Wasserdämpfen geht reichlich ein farbloses, leicht bewegliches, nicht erstarrendes Oel über, welches den reinen, durchdringenden Geruch des Chinolins besitzt. Am Schlusse der Destillation bei gesteigerter Hitze setzt sich im Retortenhals ein krystallinisches Sublimat und ein dunkelgelber, öligler Beschlag in geringer Menge an. Letzteres zeigt den Geruch und die charakteristische Fichtenholzreaction des Indols in sehr ausgeprägter Weise. Diese Nebenprodukte bilden sich etwas reichlicher, wenn man gebrannten Kalk statt gelöschten anwendet.

Das Chinolindestillat ist leicht in Salzsäure löslich und giebt mit Kaliumbichromatlösung ein schönes, in orangegelben Nadeln krystallisirendes Salz, das sich leicht in heissem Wasser löst und beim Erkalten grösstentheils auskrystallisirt. Durch Platinchlorid fällt aus der salzsauren Lösung ein Platinsalz in Form von Nadeln. Dasselbe wurde aus Wasser krystallisirt, wobei eine geringe Menge eines Rückstands ungelöst blieb, der offenbar von etwas beigemengtem Indol oder einer anderen leicht veränderlichen Base herrührte. Es wurden die schönen, für Chinolin charakteristischen, goldgelben, glänzenden Nadeln erhalten.

Um sicher zu gehen, dass die Substanz einheitlich ist, wurden verschiedene Krystallisationen analysirt. Der Plattingehalt entsprach immer genau der Formel $(C_9H_7N, HCl)_2PtCl_4$. Gefunden 29.3 pCt., 29.3 pCt. und 29.4 pCt., während die Formel 29.4 pCt. erfordert.

Die Acridinsäure zerfällt demnach in Chinolin und Kohlensäure, und ist als eine Chinolinbicarbonsäure,



zu betrachten.

Die Acridinsäure geht beim Erhitzen auf 120—130° vollständig in eine Chinolinmonocarbonsäure über. Sowohl die oben erwähnten Nadeln wie die Tafeln lieferten nach dem Erwärmen auf 130° bei der Analyse Zahlen, welche der Formel $C_{10}H_7NO_2$ entsprechen. Nach dem Umkrystallisiren aus Wasser wurden Krystalle erhalten, welche beim Erwärmen nichts an Gewicht verloren und bei der Verbrennung genau dieselben Werthe gaben. Die durch Erhitzen der Acridinsäure dargestellte Säure löst sich ausserordentlich langsam in Wasser. Am besten löst man sie in etwas Alkohol und fügt dann Wasser hinzu. Sie krystallisirt in kleinen, undeutlichen Tafeln. Sie wurde immer wasserfrei erhalten. Beim Erhitzen schmilzt sie bei 275° und bräunt sich etwas.

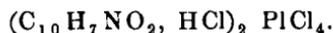
Sie löst sich leicht in Alkohol, ziemlich reichlich in heissem Wasser und wenig in kaltem Wasser.

Sie bildet mit Basen wie mit Säuren Salze. Beim Erhitzen mit gelöschtem Kalk liefert sie gleichfalls Chinolin.

Das Silbersalz, $C_9H_6N \cdot CO_2 Ag$, ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, reichlicher in heissem Wasser und krystallisirt in kleinen, farblosen Säulen.

Das Kupfersalz ist in Wasser unlöslich und wird als grünlich-blauer Niederschlag beim Vermischen von einer Kupferoxydlösung mit der Auflösung des Ammoniumsalzes der Chinolincarbonensäure erhalten. Dasselbe entspricht der Formel $(C_9H_6NCO_2)_2 Cu$.

Das in heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser ziemlich reichlich lösliche Platindoppelsalz krystallisirt in röthlich-gelben Tafeln. Es ist wasserfrei und hat die Zusammensetzung

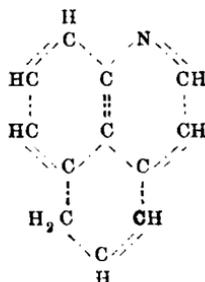


Nach den Eigenschaften der freien Säuren und der Salze ist die aus dem Acridin erhaltene Chinolincarbonensäure nicht identisch mit der Cinchoninsäure von Weidel (Ann. Chem. Pharm. 173, 84).

Die Zusammensetzung der Acridinsäure zeigt, dass das Acridin ein Chinolinderivat ist, in dem zwei Atome Wasserstoff durch kohlenstoffhaltige Gruppen ersetzt sind, dem Acridin also die Formel



zukommt. Bei der grossen Beständigkeit des Acridins gegen Chromsäure kann man wohl kaum annehmen, dass die drei Atome Kohlenstoff und die vier Atome Wasserstoff in Form zweier offener Seitenketten in Chinolin enthalten ist. Es ist wahrscheinlicher, dass sie einem geschlossenen Ring angehören. Dem Acridin würde dann die durch folgende oder eine ähnliche Formel ausgedrückte Constitution zukommen.



Dieselbe erklärt einerseits die grosse Beständigkeit des Acridins, andererseits die Bildung einer Chinolinbicarbonensäure. Auch die Entstehung des weiter unten erwähnten Oxydationsprodukt, dessen Unter-

suchung aber noch nicht abgeschlossen ist, spricht zu ihren Gunsten. Genauer discutiren werden wir die Constitution des Acridins, wenn unsere Untersuchung weiter fortgeschritten ist. Wir haben obige Formel mitgetheilt, um zu zeigen, welches Bild wir uns vorläufig von der Structur des Acridins gemacht haben.

Bei einem Versuch, eine grössere Menge (300 g) von salzsaurem Acridin in Acridinsäure zu verwandeln, und bei dem sich anfangs auch diese Säure gebildet hatte, zeigte sich nach dem Stehen über Nacht in Folge eines Ueberschusses von Permanganat die Flüssigkeit den anderen Tag roth gefärbt. Die Acridinsäure war vollständig zerstört, dagegen liessen sich durch Aether in Wasser leicht lösliche Säuren ausziehen, welche in ihren Eigenschaften den aus Chinolin von Dewar erhaltenen Säuren entsprechen. Wir sind mit deren näherer Untersuchung noch beschäftigt.

Oben wurde schon angeführt, dass Acridin beim Kochen mit Chromsäure und Eisessig nur äusserst schwierig angegriffen wird. Als wir den Versuch aber mehrere Tage fortsetzten, erhielten wir ein Oxydationsprodukt, welches weder basische noch saure Eigenschaften besitzt. Schneller lässt sich derselbe Körper erhalten, wenn man Acridin in Eisessig löst und in die kochende Flüssigkeit rasch nach einander die zwei- bis dreifache Menge von feingepulvertem Kaliumpermanganat in kleinen Portionen einträgt. Man verdünnt nach der Oxydation, welche kaum eine halbe Stunde dauert, fügt schweflige Säure hinzu, um gefällte Manganverbindungen zu lösen, wäscht den Niederschlag gut aus und zieht mit Salzsäure und dann mit Alkohol aus. Der Rückstand wird aus Eisessig krystallisirt. Es werden gelbe Nadeln erhalten, welche bei 320° noch nicht schmelzen, in gelben Nadeln sublimiren, sich kaum in Alkohol, Aether und Benzol, wenig in kaltem Eisessig, reichlicher in heissem, lösen. Sie lösen sich nicht in verdünnten Säuren und Alkalien. Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit gelber Farbe. Durch Wasser wird das Oxydationsprodukt wieder gefällt.

Die Analysen zeigen, dass ein Atom Sauerstoff in ein Molekül Acridin eingetreten ist. Bisher wurde aber für die Formel $C_{12}H_7NO$ der Wasserstoff etwas zu hoch gefunden. Beim Erhitzen mit Zinkstaub wird dieses sauerstoffhaltige Produkt in Acridin zurückverwandelt. Seinem Verhalten nach ist es wohl als ein Keton anzusehen. Die oben gegebene aufgelöste Formel würde die Bildung einer derartigen Verbindung vollkommen genügend erklären. Es würde sich die Gruppe CH_2 in CO verwandeln.