

wie aus der Form der Erklärungen hervorgeht; ich brauche daher mein Einverständniss mit denselben nicht besonders zu constatiren.

Nicht für Hrn. Brieger, sondern für diejenigen Fachgenossen, welche sich für den Gegenstand interessiren sollten, will ich nur noch hinzufügen, dass die in dem angegriffenen Artikel beschriebenen Eigenschaften des von uns aufgefundenen Körpers, trotz der Bemühungen des genannten Herrn, dieselben als ziemlich werthlos hinzustellen, genügen, um die Verschiedenheit der Verbindung von den damals bekannten Amidovaleriansäuren zu erweisen. Auch die neuerdings von Schulze und Barbieri¹⁾ in den Lupinenkeimlingen aufgefundene Amidovaleriansäure besitzt andere Eigenschaften, als unsere Verbindung.

Münster i/W., 1. Juli 1883.

343. August Bernthsen und Fritz Bender: Ueber die Bildung von Nitrilbasen aus organischen Säuren und Aminen; Synthese der Acridine.

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

(Bingegangen am 12. Juli.)

Von den Nitrilbasen, welche nach einer vor einigen Monaten erschienenen Mittheilung des Einen von uns²⁾ synthetisch durch Erhitzen einer organischen Säure mit einem aromatischen Amin unter Zusatz von Chlorzink dargestellt werden können, ist besonders die Base $C_{19}H_{13}N$, welche aus Benzoësäure und Diphenylamin dargestellt wurde und deren sonstige Bildungsweisen theilweise schon früher³⁾ besprochen worden sind, von uns einem näheren Studium unterworfen worden.

Wir sind nunmehr im Stande, dieselbe als Phenylacridin, und die aus Eisessig und Diphenylamin entstehende, von E. Besthorn und O. Fischer⁴⁾ dargestellte Base, $C_{14}H_{11}N$, als Methylacridin zu bezeichnen.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 27, 353.

²⁾ A. Bernthsen, diese Berichte XVI, 767.

³⁾ A. Bernthsen, diese Berichte XV, 3011; Ann. Chem. Pharm. 192, 19 ff.

⁴⁾ E. Besthorn und O. Fischer, diese Berichte XVI, 68; vgl. daselbst A. Bernthsen, pag. 768; Ann. Chem. Pharm. 192, 29.

Es wurde schon in der vorher bezeichneten Mittheilung des Einen von uns angegeben, »dass auch ein Gemisch von Ameisensäure und Diphenylamin, sowie fertig gebildetes Formyldiphenylamin, $\text{HCO} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, beim Erhitzen mit Chlorzink (leider nur in geringer Menge) eine Base geben, welche durch einen äusserst brennenden Geschmack ausgezeichnet ist. Sie bildet ein leicht lösliches, salzsaures Salz und ein gelb(grün)es Platinsalz, und wird aus der Lösung des ersteren durch Ammoniak als weisses, krystallinisches Pulver abgetrennt. Vorläufige Analysen lassen darauf schliessen, dass sie der Base $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}$ analog zusammengesetzt ist und somit die Formel $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}$ besitzt«.

Leider ist diese Base, wie das ja bei der bekannten leichten Zersetzbarkeit der Ameisensäure durch wasserentziehende Mittel nicht anders erwartet werden kann, bisher nur in geringer Menge erhalten worden. Immerhin aber erscheint ihre Zusammensetzung durch die Analysen des Platinsalzes:

	Gefunden	Berechnet
Pt	24.51; 24.94	25.34 pCt.
C	40.49	40.65 >
H	2.59	2.60 >

und durch ihre Bildungsweise, welche durch die Gleichung:



ausgedrückt ist, schon genügend sicher gestellt. Das Kohlenstoffatom der Ameisensäure ist zur Bildung der Base erforderlich, da Diphenylamin allein mit Chlorzink sie nicht liefert.

Es hat sich nun das interessante Resultat ergeben, dass diese Base, $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}$, identisch ist mit dem Acridin, jener aus den hochsiedenden Theilen des Steinkohlenstheeres von Caro und Graebe¹⁾ gewonnenen Base, welche durch die scharfe Wirkung (besonders ihrer Dämpfe) auf die empfindlicheren Theile der Haut und auf die Athmungsorgane ausgezeichnet ist und durch ihre neuerdings²⁾ von ihren Entdeckern ausgeführte Oxydation zu einer Chinolindicarbonsäure besonderes Interesse gewonnen hat. Die vergleichende Untersuchung hat über diese Identität keinen Zweifel gelassen, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 158, 265.

²⁾ Diese Berichte XIII, 99.

	$\overset{\circ}{\text{C}}_{13}\text{H}_9\text{N}$	Acridin
Freie Base		
Schmelzpunkt	105 $\frac{1}{2}$ —106 $\frac{1}{2}$ ¹⁾	107 ⁰
Krystallisirt aus heissem Wasser in	breiten Nadeln	breiten Nadeln
Löslich in kaltem Wasser	sehr wenig, mit bläulicher Fluoreszenz	sehr wenig, mit bläulicher Fluoreszenz
Mit Wasserdämpfen . .	flüchtig	flüchtig
Geschmack und Geruch der Dämpfe	brennend, resp. stechend	brennend, resp. stechend
Salzsaures Salz		
Krystallform	gelbe Blätter	gelbe Blätter oder Säulen
Löslich in Wasser . .	leicht, mit blaugrüner Fluoreszenz	leicht, mit blaugrüner Fluoreszenz
Platinchlorid giebt . .	gelben, krystall., schwer löslichen Niederschlag	gelben, krystall., schwer löslichen Niederschlag
Quecksilberchlorid giebt	gelben, krystall. Niederschlag	gelben, krystall. Niederschlag
Kaliumbichromat giebt .	gelben Niederschlag	gelben Niederschlag
Jod-Jodkalium giebt .	braunrothen Niederschlag	braunrothen Niederschlag

Wenn man somit zur Ansicht geführt wird, das Acridin könne die Formel $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}$, nicht $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}$, besitzen, so wird diese Vermuthung energisch gestützt durch das von Graebe und Caro untersuchte Verhalten des Acridins gegen Kaliumpermanganat. Wenn man bedenkt, dass bei der Oxydation des Naphtalins und Chinolins zu Benzol- resp. Pyridindicarbonsäure zwei CH-Gruppen abgespalten und 4 Sauerstoffatome eingeführt werden, und dass die Oxydation des Acridins sehr wahrscheinlich in analoger Weise verläuft, so gelangt man durch Subtraktion von 4 Sauerstoffatomen und Addition von C_2H_2 von (resp. zu) der Formel der Acridinsäure, $\text{C}_9\text{H}_5\text{N}(\text{CO}_2\text{H})_2$ gleich $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{NO}_4$, zur Formel $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}$ für das Acridin. Bei Annahme letzterer Formel wäre die Analogie in den Oxydationsverhältnissen eine vollständige und das Acridin würde zum Chinolin in demselben Verhältniss stehen wie letzteres zum Pyridin.

¹⁾ Einmal aus heissem Wasser krystallisirt.

Diesen Schlussfolgerungen, welche zur Formel $C_{13}H_9N$ hindrängen, stehen die Analysen von Graebe und Caro entgegen¹⁾, welche Forscher durch ausführliche Untersuchungen die Formel $C_{12}H_9N$ für das Acridin als wahrscheinlichste hingestellt haben. Es ist nicht zu verkennen, dass viele der von ihnen mitgetheilten Analysen besser zur Formel $C_{12}H_9N$ als zu $C_{13}H_9N$ passen. Allein es finden sich auch verschiedene Zahlen, bei welchen das Umgekehrte gilt. Es zeigt dies die folgende Zusammenstellung:

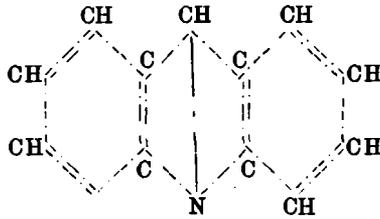
	Freie Base			Salzsaures Salz		Sulfat		Chromat	Platin-salz	
	C	H	N	C	Cl	C	S	Cr	Pt	
Berechnet für $C_{12}H_9N$	86.23	5.39	8.38	65.01	16.03	64.00	7.11	18.30	26.15	
gefunden	86.45	5.29	7.79	65.56	16.06	63.80	7.09	18.09	26.31	
	86.51	5.48	8.09		15.31		6.74			17.96
					15.13					
berechnet für $C_{13}H_9N$	87.15	5.03	7.82	66.80	15.21	65.83	6.75	17.65	25.32	

Wir erlauben uns nicht, eine Ansicht auszusprechen über die Ursachen, welche die Abweichungen dieser analytischen Resultate von denjenigen bedingt haben, welche man nach der Acridinformel, zu welcher wir gelangt sind, erwarten muss. Die erneute Untersuchung des Theeracridins wird diesen Punkt vielleicht schon aufklären. Immerhin sei als auf einen zur Erklärung beitragenden Punkt darauf hingewiesen, dass nach Graebe und Caro die Salze des Acridins eine gewisse Tendenz zur Dissociation zeigen.

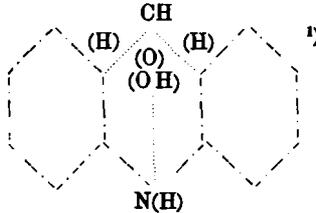
Durch die von uns aufgestellte Formel des Acridins, $C_{13}H_9N$, tritt diese Base in nahe Beziehung zum Anthracen, und man kann sie von letzterem derart abgeleitet denken, dass eine seiner CH-Gruppen durch ein Stickstoffatom ersetzt ist, genau so wie man Pyridin vom Benzol, Chinolin vom Naphtalin ableiten kann. Dass diese gegen Stickstoff zu ersetzende (CH-) Gruppe eine von jenen zweien sein wird, welche die beiden Benzolkerne des Anthracens mit einander verbinden, erscheint nach der Bildungsweise des Acridins nicht zweifelhaft; dasselbe erhält

daher die Formel C_6H_4  C_6H_4 gleich

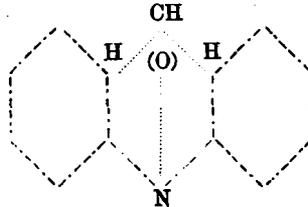
¹⁾ L. c.



und seine Bildung ist durch folgendes Schema zu erklären:



Dass in der That die Mittelgruppe ein Kohlenstoff- und Stickstoffatom in direkter Bindung enthalten wird, geht hervor aus der Bildung des Acridins aus dem Formyldiphenylamin, welches diese Bindung schon enthält, durch Austritt von Wasser:

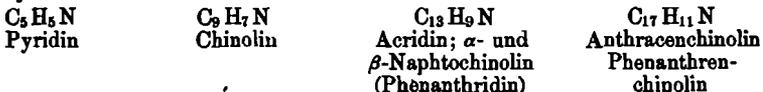


¹⁾ Es sei darauf aufmerksam gemacht, dass die Formel $C_{13}H_9N$ einer ganzen Anzahl von aromatischen Basen zukommt. Es besitzen diese Zusammensetzung das Benzophenylnitril, sodann besonders die beiden Naphtochinoline, von welchen die α -Verbindung nach Skraup mit dem Phenanthren in Parallele gestellt werden kann.

Zu den wichtigsten Mutterkohlenwasserstoffen der aromatischen Reihe:



sind nunmehr parallele Basen bekannt, welche durch Ersatz von CH gegen N aus jenen entstehen:



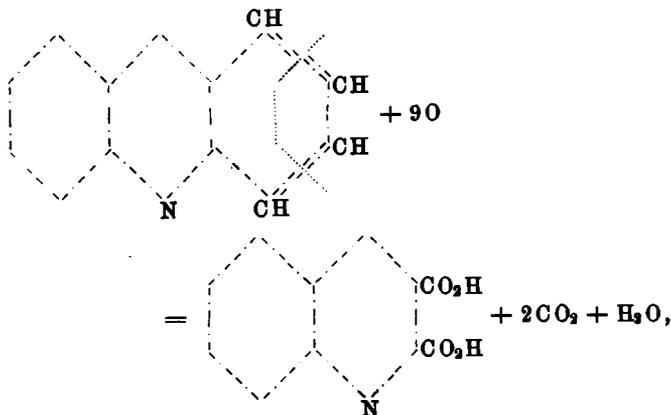
und durch Wiederholung des gleichen Schrittes resultirt die Reihe:



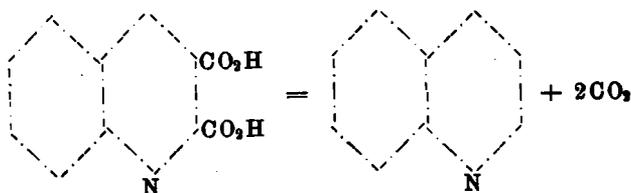
welche sich seit Kurzem zu erschliessen beginnt.

Das von Graebe und Caro¹⁾ durch Oxydation des Acridins mit Permanganat und Eisessig erhaltene Keton wird mithin etwa die Formel $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CO \\ \diagdown NH \end{array} C_6H_4$ oder $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup C(OH) \\ \diagdown N \end{array} C_6H_4$ besitzen.

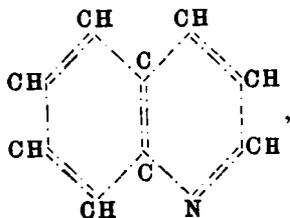
Ein ganz besonderes Interesse gewinnt nunmehr die Bildung von Chinolin aus Acridin, welche den üblichen Vorstellungen über die Chinolin- und Naphtalinoxidation entsprechend folgendermaassen vor sich gehen würde:



und

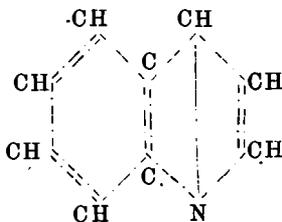


Folgt man aber dieser Betrachtungsweise, so würde für das Chinolin nicht die jetzt gebräuchliche Formel:



¹⁾ L. c.

sondern die folgende:



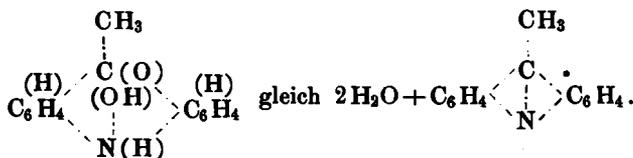
resultiren, es sei denn, dass die auf der rechten Hälfte letzteren Schemas wiedergegebene Atomgruppierung sich bei der Destillation der Acridinsäure mit Kalk in die möglicherweise beständigere dem Kekulé'schen Benzolschema entsprechende Gruppierung, wie sie ersteres Schema enthält, umwandle. Es versteht sich von selbst, dass eine derartige neue Betrachtungsweise des Pyridinkerns des Chinolins auch zu einer entsprechend modificirten Pyridinformel u. s. w. führen könnte. Eine weitere Discussion dieser Frage sei bis auf eine spätere Gelegenheit verspart, so verlockend sie auch im Anschluss an das Mitgetheilte erscheinen mag.

Methylacridin. Die aus Diphenylamin und Eisessig resultirende Base $C_{14}H_{11}N$ hat sich bis jetzt als dem Acridin in jeder Beziehung ähnlich erwiesen, so dass an der Analogie ihrer chemischen Constitution nicht wohl gezweifelt werden kann. Wir haben sie mittlerweile selbst dargestellt. Schon ihr Geruch z. B. beim Erhitzen mit Wasser ist dem des Acridin sehr ähnlich, die Niederschläge mit Metallsalzen, die Löslichkeit einiger dargestellten Salze entsprechen einander völlig; die blaugüne Fluorescenz der salzsauren u. s. w. Lösungen ist fast dieselbe, die Löslichkeit in Wasser bei $C_{14}H_{11}N$ geringer als bei $C_{13}H_9N$ (siehe die später folgende Tabelle). Wie das Acridin lässt sie sich zu einer krystallisirbaren Hydroverbindung umwandeln, welche durch Oxydation mit z. B. concentrirter Salpetersäure wieder die Base liefert. So wie das Acridin durch Permanganat oxydirt wird zu Chinolindicarbonsäure, erhält man durch Oxydation der Base $C_{14}H_{11}N$, welche allerdings ausserordentlich langsam vor sich geht, eine syrupförmige (oder, wenn fest, in Wasser sehr leicht lösliche) Säure, deren mit Ammoniak neutralisirte Lösung nicht mit Chlorcalcium oder essigsäurem Kupfer, wohl aber mit Chlorbaryum, Bleinitrat oder Silbernitrat fast weisse Niederschläge giebt. Die Analyse des Silbersalzes führt mit genügender Annäherung zur Formel einer Chinolincarbonsäure, $C_9H_4N(COOH)_3$:

Ber. für $C_{12}H_4NO_6Ag_3$		Gefunden		
Ag	55.67	54.16	—	— pCt.
C	24.18	—	23.33	— »
H	0.69	—	1.57 ¹⁾	0.69 » ²⁾

Die Analyse dieses Salzes wurde erschwert durch die plötzlich eintretende Zersetzung desselben beim Erhitzen und durch seine sehr auffallende Hygroskopie.

Wir haben, da uns nur geringe Mengen der Säure in Folge der mühsamen Oxydation zur Verfügung standen, der Rest derselben in das Barytsalz verwandelt und dies mit überschüssigem Kalk trocken destillirt. Dabei resultirte eine leider sehr geringe Quantität öligen Destillats, welches starken Geruch nach Chinolin- resp. Pyridinbasen besass, aber vielleicht auch etwas Pyrrol enthält; wenigstens erhielt man leicht die intensive Fichtenholzreaktion, und Erhitzen mit Säure schied eine dem Pyrrolroth sehr ähnliche Substanz ab. Weitere Versuche müssen die Bedingungen ergeben, unter welchen eine Chinolinbildung glatter erfolgt. Immerhin geht aus dem Mitgetheilten hervor, dass die Base $C_{14}H_{11}N$ aus Diphenylamin und Eisessig als Methylacridin, $C_{13}H_8N(CH_3)$, zu bezeichnen ist; ihre Bildung — eine weit reichlicher erfolgende als die des Acridins — erklärt sich aus folgendem Schema:



Es soll versucht werden, die Oxydation so zu leiten, dass nur die Methylgruppe wegoxydirt wird und so eine Acridincarbonensäure resultirt, welche bei der Entcarboxylierung Acridin geben kann. Der Umstand, dass die Oxydation ganz im Anfang viel rascher verläuft als später, deutet auf die Möglichkeit der Gewinnung einer solchen Säure hin.

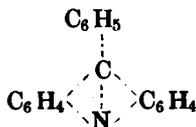
Am ausführlichsten ist von uns die Base $C_{19}H_{13}N$ untersucht worden, von welcher der Eine von uns schon wiederholt berichtet hat, und welche uns in reichlichen Mengen zufolge ihrer ausgiebigen Darstellungsweise zur Verfügung stand. Dieselbe ist auf Grund ihrer Eigenschaften offenbar auch als ein Acridinderivat, nämlich als

Phenylacridin, $C_{13}H_8N(C_6H_5)$,

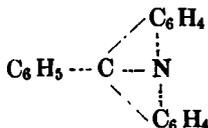
¹⁾ Im geschlossenen Rohr.

²⁾ Im offenen Rohr.

anzusprechen, so dass ihre Constitution durch folgende Formel ausgedrückt werden kann:



gleich der schon¹⁾ von dem Einen von uns in Betracht gezogenen:



Dieselbe erscheint daher als ein Derivat des Triphenylmethans, als Nitrolotriphenylmethan. Zwar sind die zahlreich von uns angestellten Versuche, aus dem Diamidotriphenylmethan, $\text{C}_6\text{H}_5\text{---CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{.NH}_2)_2$, oder dessen Carbinol die Base resp. deren Hydroprodukt (s. u.) durch Ammoniakabspaltung zu gewinnen, erfolglos geblieben und auch ein Versuch, Benzaldehyd und Diphenylamin zu genanntem Hydroprodukt zu condensiren, scheiterte, wie bereits mitgetheilt²⁾; aber der Grund hiervon liess sich leicht nach Auffindung der Beziehungen von $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}$ zum Acridin einsehen, da letzteres als ein Orthoderivat aufzufassen ist, nach erstgenannten Methoden aber Paraverbindungen resultiren resp. zu erwarten sind. Um so erfreulicher war es, dass es uns gelang, aus dem complexen Reaktionsprodukt von Benzotrichlorid auf Diphenylamin unsere Base $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}$, wenn gleich, wie nicht anders zu erwarten, in nur geringer Menge zu isoliren.

Es ist schon auf die Fähigkeit der Base $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}$, mit Krystallbenzol zu krystallisiren, hingewiesen und darin ein Anhaltspunkt gesehen worden dafür, dass sie als ein Triphenylmethanderivat zu betrachten sei. Wir haben uns mittlerweile überzeugt, dass weder das Acridin noch das Methylacridin mit Krystallbenzol zusammentreten, dem entsprechend, dass sie keine Triphenylmethanderivate sind.

Ueber die Eigenschaften der Base ist von dem Einen von uns schon ausführlicher³⁾ berichtet worden. Wir wollen hier hinzufügen, dass wir den Schmelzpunkt derselben bei den meisten farblosen Präparaten (die z. B. aus Oxydationsgemischen zurückgewonnen waren) bei 181° gefunden haben; selbst sehr reine Präparate zeigten indess den etwas niedrigeren Schmelzpunkt $179\text{---}180^\circ$. Ueber 360° destillirt das Phenylacridin unzersetzt über.

Die Lösungen der Base in Säuren zeigen eine der des Fluoresceins sehr ähnliche Fluorescenz, welche besonders schön hervortritt, wenn

¹⁾ A. Bernthsen, diese Berichte XV, 3014.

²⁾ Diese Berichte XV, 3015.

³⁾ A. Bernthsen, Ann. Chem. Pharm. 192, 19 ff. u. s. w.

man die Lösung des betreffenden Salzes in reines Wasser giesst. Die prächtigen Nadeln des Chlorhydrats wurden bereits früher erwähnt. Wir besitzen bis zu 4 cm lange gelbrothe Prismen. Das Nitrat ist schwer löslich und krystallisirt in glänzenden, langen platten Nadeln. Das gelbrothe Sulfat ist in heissem Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt in kompakten, rhombischen Formen. Die Lösung des salzsauren Salzes giebt ausser mit Platinchlorid, auch mit Pikrinsäure, chromsaurem Kali, Quecksilberchlorid, Jodkalium gelbe Niederschläge; Jodjodkalium fällt braun.

Charakteristisch ist die Neigung der Salze, beim Uebergiessen mit Wasser zu dissociiren; mit schwachen Säuren werden überhaupt keine Salze gebildet. So fällt aus der Lösung des Chlorhydrates auf Zusatz von essigsäurem oder salpetrigsäurem Natron die freie Base nieder. In Alkohol dissociiren die Salze nicht und es gelang z. B. aus alkoholischer Lösung ein Nitrit zu gewinnen.

Gern hätten wir für unsere oben gegebene Constitutionsformel der Base $C_{19}H_{13}N$, welche aus ihrer Bildungsweise und ihrem Verhalten folgt, einen direkten experimentellen Beweis geliefert durch Oxydation zu einer Chinolintricarbonsäure. Indess zeigt sich dieselbe gegen Kaliumpermanganat in neutraler oder alkalischer Lösung äusserst beständig, was jedenfalls z. Th. auf ihrer Unlöslichkeit in Wasser beruht; mit verdünnter oder concentrirter Salpetersäure gekocht bleibt sie unverändert, während sie durch langes Kochen mit Chromsäure und Eisessig langsam oxydirt, aber dabei anscheinend bis zu Benzoesäure, CO_2 u. s. w. verbrannt wird¹⁾. Immerhin sind die weiterhin mitzutheilenden Thatsachen wohl geeignet, die gegebene Formel zu begründen.

Die grosse Aehnlichkeit von Acridin, Methyl- und Phenylacridin zeigt sich in folgender Zusammenstellung:

	Acridin	Methylacridin	Phenylacridin
Reine Base	farblos	farblos	farblos
In Wasser	schwer löslich	kaum löslich	unlöslich
Salze	gelb	gelb	gelb
Fluorescenz derselben . .	blau bis grün	blau bis grün	grün
Sie dissociiren	nicht	nicht	theilweise
Nitrat bildet	lange Nad., relativ schwer lösl.	—	lange, schwer lösliche Nadeln
$K_2Cr_2O_7$ fällt	gelb	gelb	gelb
KJ fällt aus nicht zu verdünnter Lösung	gelb	gelb	gelb
HgCl ₂ fällt	gelb	gelb	gelb
Jodjodkalium	braun	—	braun
Destillirt über Natron . .	unzersetzt	—	unzersetzt
Conc. HNO_3 verändert . .	nicht	nicht	nicht
Reduktionsmittel geben .	farbl. nicht basische Hydroverb.	farbl. nicht basische Hydroverb.	farbl. nicht basische Hydroverb.

u. s. w. u. s. w.

¹⁾ Die Angabe S. 3014, Bd. XV d. Berichte ist hiernach richtig zu stellen.

Ueber die grosse Beständigkeit des Phenylacridins gegen Schwefelsäure und Natronkalk ist schon berichtet worden. Beim längeren Erhitzen mit mässig verdünnter Schwefelsäure tritt keine Hydratation ein. Ebenso bleibt das Phenylacridin beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure selbst bei 260° noch unverändert, und schmelzendes Kali wirkt bei 250° nicht merklich ein.

Phenylacridiniumverbindungen. Dass das Phenylacridin eine tertiäre Base ist, geht aus dem Verhalten desselben unzweifelhaft hervor. Weder von Essigsäureanhydrid noch von Benzoylchlorid wird es (z. B. beim Erhitzen mit letzterem auf 170°) verändert. Dagegen addirt es noch Jodmethyl, wenn es mit überschüssigem Methyljodid auf 70—100° im Rohr erhitzt wird. Das erzeugte Ammoniumjodid krystallisirt aus heissem Alkohol in schwarzen glänzenden Krystallen, die fein zerrieben ein zinnoberrothes Pulver geben. Es ist in kaltem Wasser wenig, mehr in heissem löslich, unlöslich in Aether.

Erhitzt man mit Jodmethyl unter Zusatz von Methylalkohol, so verläuft die Reaktion etwas complicirter, indem aus $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3\text{J}$ Methyläther entsteht und der daneben gebildete Jodwasserstoff mit dem noch unveränderten Theil der Base zu jodwasserstoffsaurom Salz zusammentritt. Letzteres ist schon äusserlich durch seine gelbrothe Farbe und seine Krystallform vom ersterwähnten Jodmethylat zu unterscheiden, dissociirt auch fast völlig mit reinem Wasser, was dieses nicht thut.

Das Jodid, $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}$, CH_3J , wird als quaternäres Jodid durch Hitze wieder glatt in seine Componenten gespalten, welche leicht nachweisbar sind. Wird seine wässrige Lösung mit Silberoxyd geschüttelt oder mit Natronlauge oder Ammoniak versetzt, so fällt eine in Wasser unlösliche Verbindung, meist zuerst etwas milchig und weich, aus, welche aus Alkohol in Prismen krystallisirt, aus heissen verdünnt-alkoholischen Lösungen sich als bald erstarrendes Oel abscheidet, bei 108° schmilzt und bei der Analyse folgende Zahlen gab:

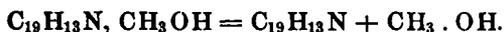
	Berechnet	Gefunden		
f. $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}$, CH_3OH		I.	II.	III.
C	83.63	83.52	83.88	— pCt.
H	5.92	6.85	6.84	— »
N	4.88	—	—	5.79 »

Es verdient bemerkt zu werden, dass die Verbindung sich auch nach sorgfältigster Reinigung beim Trocknen bei 70° stets etwas roth färbte und zur rothen Flüssigkeit schmolz — ein Verhalten, welches also wohl der reinen Base zukommt.

Diese Substanz ist also das

Methyl-phenylacridiniumhydroxyd. Beim Erhitzen auf 100° schmilzt es bald unter Gewichtsverlust und Bildung rothbraunen

Harzes; theilweise lässt es sich auch nach vierstündigem Erhitzen unverändert wiedergewinnen und giebt mit Jodwasserstoff und Alkohol das charakteristische Jodid. Bei höherem Erhitzen erhält man neben Harz das Phenylacridin zurück, nach der Gleichung



Die Ammoniumbase unterscheidet sich von der Base $C_{19}H_{13}N$ weiter durch ihre stärker basischen Eigenschaften. Sie löst sich leichter in Säuren auf und hat die Tendenz, Säuredämpfe aus der Luft unter Gelbfärbung aufzunehmen; die Salze dissociiren nicht mit Wasser; Ammoniak fällt zwar den weitaus grössten Theil der Base aus der Lösung aus, indess bleibt auch bei starkem Ammoniaküberschuss die Lösung durch etwas unzersetztes Ammoniumsalz schwach gelb gefärbt. Die folgende Tabelle giebt die sonstigen Eigenschaften gegenüber denen von $C_{19}H_{13}N$:

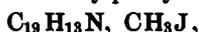
	$C_{19}H_{13}N, CH_3OH$	$C_{19}H_{13}N$
Schmelzpunkt . . .	108°	181°
Löslichkeit in Alkohol	leicht	ziemlich schwer
Löslichkeit in Aether	leicht	leicht
Chlorid bildet . . .	Nadeln, schon in reinem kalten Wasser leicht löslich	Nadeln, in heissem salzsäurehaltigem Wasser ziemlich leicht löslich
Nitrat	schwer lösliche gelbe, lange Nadeln	schwer lösliche gelbe, lange Nadeln
Conc. Schwefelsäure	löst leicht	löst leicht
Jodid	schwarze glänzende Krystalle	gelbrothe Nadeln
Verdünnte Lösungen der Salze	fluoresciren stark grün (nicht die des Jodids)	fluoresciren stark grün

Mit chromsaurem Kali, Quecksilberchlorid, Platinchlorid, Jodjodkalium werden ganz ähnliche Niederschläge erhalten wie bei $C_{19}H_{13}N$. Das Platinsalz, gewonnen aus in der Kälte dargestelltem Chlorid und bei 60—70° getrocknet, verlor bei 100—110° nicht an Gewicht und ergab:

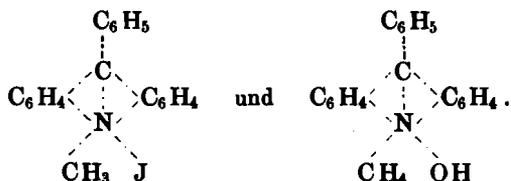
Berechnet für		Gefunden			
$(C_{19}H_{13}N, CH_3Cl)_2 PtCl_4$		I.	II.	III.	IV.
Pt	20.48	21.02	21.14	21.15	21.27 pCt.
Berechnet für					
$(C_{19}H_{13}N, HCl)_2 PtCl_4$					
21.18 pCt.					

Demnach findet beim Trocknen Abspaltung der Methylgruppe statt; wenn man das Platinsalz nur im Exsiccator bis zur Gewichtconstanz trocknet, erhält man 20.49 pCt. Platin, mithin zeigt dann das Salz die normale Zusammensetzung. Zerlegt man das bei 70—90° getrocknete Platinsalz mit Schwefelwasserstoff, so resultirt die Base $C_{19}H_{13}N$, welche durch ihr Jodid identificirt wurde.

Die beschriebenen Reactionen der Base $C_{19}H_{13}N$, CH_3OH lassen kaum einen Zweifel darüber, dass wir uns hier einer wirklichen Ammoniumbase gegenüber befinden, so dass ihre Constitution eine analoge ist, wie die der bekannten quaternären Basen. Fasst man das Tetramethylammoniumjodid auf als $N(CH_4)J$, so erhält man für das Phenylacridinjodmethyl oder Methylphenylacridiniumjodid,

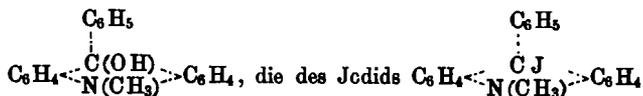


und für die entsprechende Base die Formeln¹⁾:



Es geht aus dem Verhalten dieser Ammoniumverbindungen hervor, dass es nicht gestattet ist, die Abscheidbarkeit von Basen durch Alkalien und sogar durch Ammoniak, sowie die Löslichkeit solcher Basen in Aether als entscheidende Beweise gegen deren quaternäre Natur zu betrachten. Es dürften daher unsere Beobachtungen von Werth sein für die Auffassung der aus den Chinolinhalogenalkyladditionsprodukten durch Alkalien entstehenden Basen, über deren Natur in der neueren Zeit mehrfach discutirt worden ist. Sie sind wohl auch Ammoniumbasen, denn ihr chemisches Verhalten steht bis zu einem gewissen Grade in der Mitte zwischen dem der sonst bekannten Ammoniumbasen (wie Tetramethylammoniumhydroxyd) und dem unseres

¹⁾ Eine andere auch denkbare Constitution der Base wäre die folgende:



und diese Betrachtungsweise würde verwandt sein mit einer der Ansichten, welche in der letzten Zeit über die Constitution der Halogenalkyladditionsprodukte des Chinolins geäußert worden sind. Wir können uns mit dieser anderen Auffassung nicht befreunden, werden aber nicht verfehlen, soweit als möglich zur Entscheidung der Frage das Experiment zu Rath zu ziehen. Schon ein Acetylirungsversuch wird wohl Anhaltspunkte zur Beurtheilung liefern.

Methylphenylacridiniumhydroxyds. — Man vergleiche hierzu das Verhalten mehrerer von Hübner und Hobrecker beschriebenen »Anhydrobasen« gegen Jodalkyl.

Hydrophenylacridin. Erhitzt man die salzsaure (gelbe, dunkelgrün fluorescirende) Lösung des Phenylacridinchlorhydrats mit Zinkstaub, so tritt rasch Entfärbung ein. Das salzsaure Filtrat enthält alsdann auffallender Weise keine organische Substanz mehr, dagegen erhält man durch Auskochen des Zinkstaubs mit Alkohol quantitativ eine in prächtigen, farblosen Nadeln krystallisirende Verbindung, die bei 163—164° schmilzt und die Zusammensetzung $C_{19}H_{15}N$ besitzt;

	Ber. für $C_{19}H_{15}N$	Gefunden		Ber. für $C_{38}H_{30}N_2$
C	88.75	88.91	88.63	89.06 pCt.
H	5.84	6.12	6.39	5.47 »

Statt der Formel $C_{19}H_{15}N$ könnte auch die Formel $C_{38}H_{30}N_2$, gleich $2C_{19}H_{15}N + H_2$, in Betracht kommen. Im ersteren Fall würden von je einem Molekül Phenylacridin zwei Wasserstoffatome, in letzterem nur eines fixirt. Wie weiterhin besprochen, kann nur die Hydroverbindung durch Oxydationsmittel, auch durch Silberoxyd oder Silbernitrat, wieder in die ursprüngliche Base übergeführt werden, so dass wir quantitativ den Uebergang haben verfolgen können. Wir haben dabei gefunden, dass auf 19 Kohlenstoffatome gerechnet zwei Atome Wasserstoff abgespalten, d. h. zwei Atome Silber ausgeschieden werden; bei Verwendung überschüssigen Silberoxyds, welches man mit der alkoholischen Lösung des Hydrophenylacridins erwärmt, erhielt man auf 1) 0.2654 g und 2) 0.3222 g, 1) 0.3583 g AgCl und 2) 0.3172 g metallisches Silber, gleich 1) 2.4, 2) 2.4 Atomen Ag, (eine etwas zu hohe Zahl, weil offenbar das Silberoxyd unter den Versuchsbedingungen nicht mehr ganz ohne Wirkung auf Alkohol ist), während beim Erwärmen mit überschüssigem Silbernitrat auf 0.3161 g Hydroverbindung 0.2511 g, d. h. 1.89 Atome Silber (als Silberspiegel) resultiren. Diese Resultate entscheiden zu Gunsten der Formel $C_{19}H_{15}N$.

Das entstandene Hydro- oder Leukoprodukt besitzt, wie erwähnt, keine basischen Eigenschaften mehr; selbst aus der ätherischen Lösung wird durch gasförmige Salzsäure nichts ausgefällt. In diesem Umstand tritt die Verwandtschaft des Phenylacridins mit dem Acridin selbst besonders deutlich hervor, von welchem schon die Entdecker betont haben, dass es in Bezug auf sein Verhalten gegen Reduktionsmittel eine vollkommen isolirte Stellung einnehme. Letztere wird also vom Phenylacridin getheilt und, wie zu erwarten stand, haben wir constatiren können, dass auch das Hydromethylacridin, welches man in analoger Weise aus $C_{14}H_{11}N$ erhält, keine basischen Eigenschaften zeigt (siehe obige Zusammenstellung). Es ist daher wohl die

Bildung nicht basischer Hydroverbindungen eine allen Acridinen gemeinsame Reaktion.

Wie das Hydroacridin verhält sich auch dieses Hydrophenylacridin vollkommen wie die Wasserstoffadditionsprodukte aromatischer Kohlenwasserstoffe. Schon beim kurzen Sieden im Reagenrohr beginnt es Phenylacridin zurückzubilden; ähnlich wirkt kurzes Kochen mit einer mit wenig Wasser versetzten Schwefelsäure. Beim Stehen der ätherischen mit Salzsäure gesättigten Lösung des Hydrophenylacridins an der Luft scheidet sich salzsaures Phenylacridin aus. Scheinbar quantitativ erfolgt die Rückbildung des letzteren durch salpetrige Säure oder solche liefernde Gemische (wir hofften dabei ursprünglich eine Nitrosoverbindung zu erhalten), ferner durch Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure. Von dem Verhalten der Hydroverbindung zu Silberoxyd resp. -Nitrat ist schon oben die Rede gewesen.

Erhitzt man das Hydrophenylacridin mit einem Molekül Jodmethyl auf 130—140° (bei 100° tritt noch keine Veränderung ein), so erhält man ein methylieres ebenfalls nicht basisches Produkt, das

Methyl-Hydrophenylacridin, $C_{19}H_{14}(CH_3)N$,

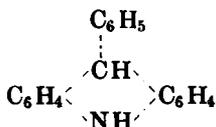
welches aus Alkohol in weissen Nadeln oder Prismen anschießt und bei 104° schmilzt. Man beobachtet gelegentlich neben grösseren Nadeln auch kugelig gruppirte Nadeln, die indessen denselben Schmelzpunkt (104°) und dasselbe Verhalten zeigen wie erstere, so dass wir zur Zeit nicht an eine Verschiedenheit beider glauben. Die Analyse gab:

Berechnet für $C_{20}H_{17}N$		Gefunden	
C	88.56	—	88.23 pCt.
H	6.37	6.39	6.36 »

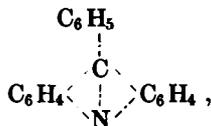
Durch vierstündiges Erhitzen von $C_{19}H_{15}N$ mit Essigsäureanhydrid entsteht ein Acetylderivat, das Acetyl-Hydrophenylacridin, $C_{19}H_{14}(C_2H_3O)N$, welches aus Benzol durch Ueberschichten mit Ligroin in zu Warzen geordneten harten Krystallen erhalten wird und bei 128° schmilzt. Es ist in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Aceton sehr leicht, in Ligroin schwer löslich. Auch hier wurden zwei wenig verschiedene Ausbildungsformen beobachtet, welche genau gleichen Schmelzpunkt besitzen. Analyse:

Berechnet für $C_{21}H_{17}NO$		Gefunden	
C	84.27	84.02	pCt.
H	5.68	6.01	»

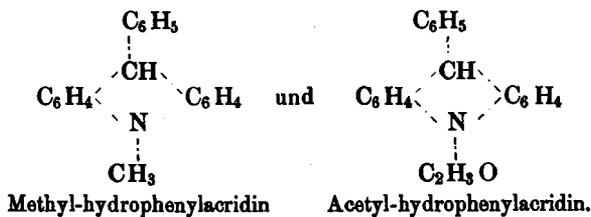
Das Hydrophenylacridin enthält somit ein gegen Radikale austauschbares Wasserstoffatom, und so kann man seine Constitution durch die Formel



ausdrücken, nach welcher es aus dem Phenylacridin,



durch Lösung der Bindung des Stickstoffs und des mittleren von der Benzoëssäure herrührenden Kohlenstoffatoms entsteht. Für die Methyl- und Acetylverbindung ergeben sich dann die Formeln:

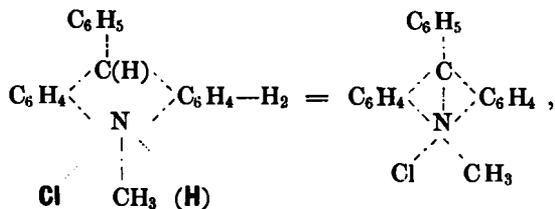


Sehr interessant ist das Verhalten des Methylhydrophenylacridins gegen oxydirende Mittel. Behandelt man es nämlich in alkoholischer Lösung mit salpetrigsauerm Natron und Salzsäure, so nimmt die Flüssigkeit sofort gelbe Farbe und grüne Fluorescenz an, und durch Verdampfen des Alkohols, Aufnehmen mit Wasser und Fällen mit Alkali erhält man die oben beschriebene Ammoniumbase, das Methylphenylacridiniumoxydhydrat, welches an seinen charakteristischen Eigenschaften leicht erkannt wird. Es ist mithin die Methylgruppe der Verbindung erhalten geblieben, ein Fall, für den wir bisher kein analoges Beispiel kennen.

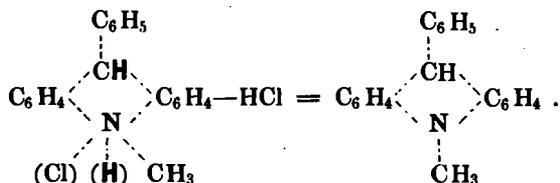
Das Interesse an dieser Reaktion erhöht sich durch die Beobachtung, dass umgekehrt das salzsaure Salz des Methylphenylacridiniumhydroxyds bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure ein nicht basisches, sich also mit dem Zinkstaub vermengendes Produkt liefert, welches aus Alkohol in feinen Nadeln krystallisirt, bei 104° schmilzt, bei der Analyse die Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}$ giebt und daher mit dem Methylhydrophenylacridin identisch ist:

	Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}$	Gefunden
C	88.56	88.33 pCt.
H	6.37	6.53 »

Die Bildung von Methylphenylacridiniumchlorid aus Methylhydrophenylacridin erklärt sich durch folgendes Schema:



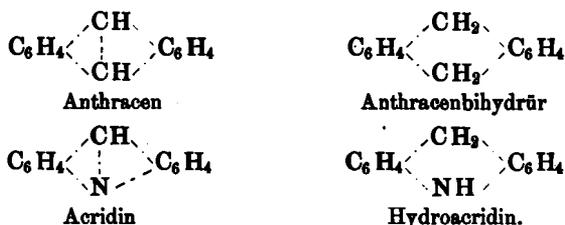
also durch Anlagerung von Salzsäure an die Hydroverbindung und Abspaltung der eingeklammerten Wasserstoffatome; die Reduktion der Ammoniumbase umgekehrt wie folgt:



Nach den vorliegenden Angaben erscheint das (lösliche) Hydroacridin, welches Graebe und Caro durch Reduktion des Acridins mit Natriumamalgam erhalten haben, dem Hydrophenylacridin zwar in seinen Eigenschaften nicht aber in der Zusammensetzung analog. Wir müssen uns zwar noch den Versuch vorbehalten, das Phenylacridin mit Natriumamalgam zu reduciren, zweifeln aber kaum, dass wir auch so zu unserem Hydrophenylacridin gelangen werden. Graebe und Caro geben für das Hydroacridin die Formel $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_2$ (welche sich nach unserer Acridinformel in $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_2$ verändern müsste), indem sie annehmen, dass zwei Moleküle Acridin unter Bindung zweier Wasserstoffatome zusammentreten. Eine Behandlung des Hydroacridins mit Silbernitrat oder -oxyd wird leicht entscheiden, ob diese Anschauungsweise berechtigt ist, oder ob das Hydroacridin die nach unseren Resultaten zu erwartende Formel $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}$ besitzt. Wir machen darauf aufmerksam, dass die von genannten Forschern für das Hydroacridin erhaltenen analytischen Resultate zu letzterer Formel leidlich passen:

	Berechnet für		Gefunden		Berechnet für	
	$\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_2$	$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}$			$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_2$	$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}$
C	86.67	86.18	85.70	85.68	85.71	85.21
H	5.55	6.08	6.16	6.39	5.96	6.51
N	7.78	7.74	8.04	—	8.33	8.28

Ist unsere Erwartung richtig, so tritt die Parallellität des Acridins mit dem Anthracen, wie sie durch Zusammensetzung und Constitution begründet ist, weiterhin scharf hervor, indem dann das Hydroacridin dem Anthracenbihydrür, mit dem es ja chemisch Aehnlichkeit besitzt, analog constituirt ist:



Man bemerkt, dass nach dieser Auffassung das Hydroacridin als ein Imidodiphenylmethan, $\text{CH}_2 \left\langle \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \vdots \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \right\rangle \text{NH}$, erscheint. Es dürfte daher eine Synthese desselben aus einem Di-*o*-diamidodiphenylmethan durch Ammoniakabspaltung vielleicht zu bewirken sein.

Die von A. W. Hofmann beschriebenen Reduktionsprodukte von alkylirten Pyridinbasen, z. B. Benzylpyridiniumhydroxyd, sind, wie man sieht, dem Hydrophenylacridin nicht analog.

Wir haben bis jetzt nur wenige Versuche angestellt, um weitere Basen nach analoger Reaction, wie die beschriebenen Acridine darzustellen. Es sei daher nur kurz Folgendes erwähnt:

Phtalsäure und Diphenylamin, sowie Benzoësäure und Aethylamin treten zu basischen Verbindungen zusammen. Essigsäure und Methylanilin liefern mit Chlorzink eine dem Chinolin sehr ähnlich riechende Base (vielleicht dies selbst?). Aus Benzoësäure, Anilin und Chlorzink haben wir ausser Benzanilid eine bei 119—120° schmelzende, dem erwarteten Döbner'schen Benzophenylnitril, $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}$ (Schmp. 118°), sehr ähnliche Substanz erhalten, welche wir indess wegen nicht genügend stimmender analytischer Resultate noch nicht als mit genanntem Körper identisch ansprechen können.

Die so entstehenden Substanzen sollen demnächst in den Kreis der Untersuchung gezogen werden und stellen weitere interessante Resultate in Aussicht.

Heidelberg, den 10. Juli 1883.