

dem üblichen Wege zu entfernen. Wir haben indessen den Namen Paranitrodicinnamylmethylketon gewählt, um dem Körper wenigstens eine Bezeichnung zu geben.

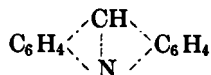
Das Ergebniss des Studiums der Einwirkung von Alkalien auf das Paranitro- $\beta$ -phenylmilchsäureketon ist daher schliesslich, dass diese ebenso wie Essigsäureanhydrid und kochendes Wasser eine Wasserabspaltung bewirken, jedoch mit dem Unterschiede, dass dabei zugleich eine Condensation stattfindet, während die zuletzt genannten Reagentien einfach Paranitrocinnamylmethylketon entstehen lassen. Eine Aehnlichkeit dieser Produkte mit dem bei der Einwirkung von Alkalien auf die entsprechende Orthonitroverbindung entstehenden Indigo ist nicht vorhanden, was seine Erklärung einfach darin findet, dass die Nitrogruppe in der Parastellung intakt bleibt, während sie in der Orthostellung ihren Sauerstoff auf die Seitenkette überträgt und damit unter Abspaltung von Essigsäure die dem Indigo eigenthümliche Atomgruppierung erzeugt. Wohl scheint aber der Vorgang in beiden Fällen im Anfangsstadium derselbe zu sein. Bei der Erzeugung von Indigo oder Indigoderivaten aus Nitrosubstitutionsprodukten, welche eine Seitenkette enthalten, kann man, wie an einem andern Orte gezeigt werden soll, stets nachweisen, dass entweder die Nitrogruppe oder die Seitenkette zuerst angegriffen wird. In diesem Falle lehrt das Verhalten der Paranitroverbindung, dass der Anstoss zur Indigobildung von der Wasserabspaltung der Seitenkette ausgeht, wodurch ein labiler Atomcomplex hervorgebracht wird, der zur Herstellung des Gleichgewichtes nicht auf die Seitenkette des eigenen oder fremden Moleküls, sondern auf die ihm mehr zusagende, in der Orthostellung befindliche Nitrogruppe angewiesen ist.

### 367. A. Bernthsen und F. Bender: Zur Kenntniss des Acridins.

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

(Eingegangen am 25. Juli.)

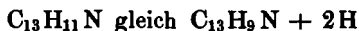
Die auf Grund kürzlich mitgetheilte Untersuchungen<sup>1)</sup> von uns für das Acridin aufgestellte Formel  $C_{13}H_9N$  (statt  $C_{12}H_9N$ ), nach welcher demselben die Constitution



zukommt, hat uns zu einer erneuten Prüfung der Ansicht geführt, welche über die Constitution des löslichen Hydroacridins von

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, Heft 12.

Graebe und Caro<sup>1)</sup> ausgesprochen worden ist. Nach diesen Forschern ist, in unsere Formel übersetzt, zur Bildung des löslichen Hydroacridins für je ein Molekül Atridin ein Atom Wasserstoff erforderlich, wonach sich die Formel  $C_{26}H_{20}N_2$  (früher  $C_{24}H_{20}N_2$ ) ergeben würde. Indess ist es uns in Folge unserer Untersuchung des Phenylacridins,  $C_{13}H_8(C_6H_5)N$  (gleich  $C_{19}H_{13}N$ ), welches auf je ein Molekül bei der Reduktion zum Hydrophenylacridin zwei Atome Wasserstoff nimmt, wahrscheinlich geworden, dass die Reduktion des Acridins analog derjenigen erstgenannter Verbindung verlaufe, und dass demnach das lösliche Hydroacridin, welches wir im Folgenden kurzweg als Hydroacridin bezeichnen wollen, die Formel



besitze, woraus dann für es die Constitutionsformel



folgen würde.

Schon die von Graebe und Caro<sup>2)</sup> mitgetheilten Analysen des Hydroacridins stimmen, wie bereits bemerkt, ganz leidlich zu dieser Ansicht. Indess haben die genannten Forscher das Acridin mit Natriumamalgam reducirt, während wir das Phenylacridin mit Zink und Salzsäure in seine Hydroverbindung übergeführt haben. Es war darum die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass die beiden Hydroacridine einander nicht völlig entsprachen.

Wir haben uns nun zunächst überzeugt, dass die Wahl des Reduktionsmittels für die Bildung des Hydrophenylacridins gleichgültig ist, insofern als letzteres auch durch Natriumamalgam in warmer, alkoholischer Lösung aus dem Phenylacridin offenbar quantitativ entsteht.<sup>3)</sup>

Es hat sich fernerhin ergeben, dass das Acridin auch durch Kochen seiner salzsauren Lösung mit Zinkstaub in das Hydroacridin übergeführt werden kann. Das letztere kann durch Ausziehen des nach der Reduktion verbleibenden Zinkstaubs mit Alkohol leicht in krystallisirter Form gewonnen werden, und stimmt mit dem durch Natriumamalgam dargestellten Produkt, wie der besondere Vergleich zeigte, völlig überein. Es schmolz bei  $168^{\circ}$  ( $169^{\circ}$  nach Gr. und C.).

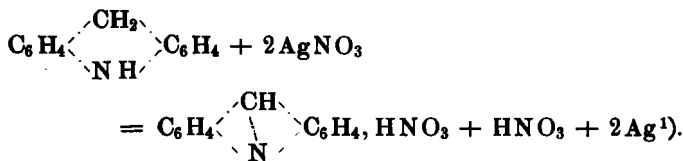
<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 158, 265.

<sup>2)</sup> l. c.

<sup>3)</sup> Während bei der Reduktion des Acridins ausser dem (lös.) Hydroacridin noch das sog. unlösliche Hydroacridin, eine in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliche Verbindung entsteht, haben wir ausser dem Hydrophenylacridin bei entsprechender Behandlung des Phenylacridins keine analoge unlösliche Substanz als Nebenprodukt beobachtet.

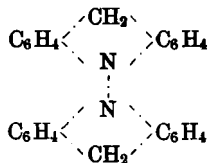
Ein unlösliches Hydroacridin scheint nach dieser Methode, wenn überhaupt, so doch nur in minimaler Menge zu entstehen.

Ausser diesen Argumenten sind wir aber nunmehr im Stande, einen direkten Beweis für die Gleichartigkeit der Constitution von Hydroacridin und Hydrophenylacridin zu erbringen, durch welchen die Formel  $C_{13}H_{11}N$  für ersteres bestätigt wird. Wie die Hydrophenylverbindung wird auch das Hydroacridin in erwärmter alkoholischer Lösung durch Zufügen von wässriger Silbernitratlösung sofort unter Abscheidung metallischen Silbers zum Nitrat des Acridins oxydirt; das Metall schlägt sich dabei in Klumpen (nicht wie bei der Phenylverbindung als feines Pulver) nieder. Nach kurzem Erhitzen ist die gelb gewordene Flüssigkeit klar, worauf das Silber abfiltrirt und gewogen wird. Der quantitativ ausgeführte Versuch zeigte, dass auf 0.3709 g Hydroacridin 0.4256 g Silber gebildet wurden. Daraus berechnet sich, dass auf ein Molekül Hydroacridin, als  $C_{13}H_{11}N$  gerechnet, zwei Moleküle Silbernitrat (gefunden 1.92 Moleküle) verbraucht worden sind, entsprechend der Gleichung:



Kurz nachdem unsere Abhandlung über die Acridine an die Redaktion dieser Berichte abgegangen war, erschien eine Mittheilung: »Zur Kenntniss der Carbonsäuren des Chinolins und des Pyridins« von C. Riedel<sup>2)</sup>. Derselbe gelangt auf einem ganz anderen Wege

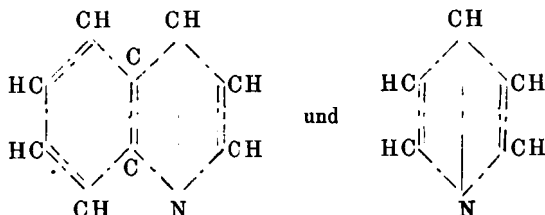
<sup>1)</sup> Die für das unlösliche Hydroacridin bekannten Thatsachen sind nicht ausreichend zur Beurtheilung seiner Constitution; jedoch scheint es uns, dass für es die Ansicht zutreffen wird, dass zwei Moleküle Acridin bei seiner Bildung unter Aufnahme je eines Wasserstoffatoms zusammentreten. Die folgende Formel:



die sich experimentell wird prüfen lassen (vielleicht auch durch die Silbernitratreaktion), oder eine derselben ähnliche würde den Eigenschaften der Substanz, insbesondere der leichten Ueberführbarkeit in Acridin in befriedigender Weise Rechnung tragen.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 1609.

als wir, nämlich auf Grund der Bildung von  $\beta$ - statt  $\gamma$ -Benzochinolin-carbonsäure, zu derselben Vermuthung über die Constitution des Acridins, die sich uns aufdrängte und durch die Synthese des Acridins von uns erwiesen worden ist. Hr. Riedel zieht wie wir bezüglich des Chinolins und Pyridins die Möglichkeit in Betracht, dass diese Basen die Constitution



besitzen. Es ist nicht zu verkennen, dass diese Formeln durch die neue Formulierung des Acridins und des letzteren Ueberführbarkeit in Chinolin eine starke Stütze erhalten. Auch lassen sich die meisten Bildungsweisen des Pyridins und seiner Homologen (z. B. aus Amylnitrat, Acetylen und Blausäure, Aethylallylamin, Piperidin; des Picolins aus Acetamid und Glycerin) sowie des Chinolins und seiner Derivate, (z. B. aus Allylanilin, Acroleinanilin (Anilin und Glycerin und Schwefelsäure) Hydrocollidindicarbonsäure) gleich gut nach diesen wie nach den dem Kekulé'schen Benzolschema nachgebildeten Constitutionformeln erklären. Einige Schwierigkeit macht hingegen bei Zugrundelegung obiger Chinolinformel die Erklärung der Umwandlung der Zimmtsäurederivate in solche des Chinolins, z. B. der Amidozimtsäure in Carbostyryl<sup>1)</sup>. Wiederum sehr zu Gunsten obiger Formeln spricht die Bildung von Oxypyridin aus Chelidonsäure, eine Reaktion, welche kürzlich Lieben und Haitinger<sup>2)</sup> verwerthet haben zur Stütze ihrer Ansicht, dass im Pyridin das Stickstoffatom an drei verschiedene Kohlenstoffatome gebunden sei<sup>3)</sup>. Aber wir sind — wie

<sup>1)</sup> Die hier entstehende Schwierigkeit lässt sich heben, ohne dass man zur Annahme molekularer Umlagerungen Zuflucht nehmen muss, wenn man bei genannten Reaktionen eine vorübergehende Addition und dann Wiederabspaltung der Elemente der Chlorwasserstoffsäure oder des Wassers (H + OH) in Betracht zieht, ähnlich wie dies von Baeyer (diese Berichte XV, 2153) für die *o*-Amidophenylpropionsäure ausgeführt worden ist.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 1262.

<sup>3)</sup> Eine Synthese von Oxypyridin resp. von Derivaten desselben aus Aceton plus Ameisensäure, Oxalsäure plus Ammoniak, oder aus Aceton plus Diformamid erscheint nach den neuesten Untersuchungen der genannten nicht unmöglich.

auch aus dem Wortlaut unserer vorhergehenden Mittheilung ersichtlich — weit davon entfernt; auf Grund der bis jetzt bekannten Thatsachen positivere Schlüsse zu Gunsten einer der beiden in Betracht genommenen Anschauungsweisen über die Constitution der genannten Basen zu ziehen.

Heidelberg, den 23. Juli 1883.

### 368. A. Poehl: Zur Lehre von den Fäulnissalkaloïden.

[Erste Mittheilung.]

(Eingegangen am 26. Juli.)

Untersuchungen über die Fäulniss des Roggenmehles unter Einwirkung von Mutterkorn zur Erklärung einiger Erscheinungen des Ergotismus.

Epidemien, die in Folge der Ernährung mit ungesundem Brode entstanden, sind längst bekannt, wie auch ihr zeitweise höchst mörderischer Charakter. Die meisten Epidemien traten nach andauernden oder heftigen Regengüssen oder Uberschwemmungen auf und man machte die Beobachtung, dass in den darauf folgenden Ernten viel Mutterkorn (das Sclerotium des Pilzes *Claviceps purpurea*) auftrat. Dieser Umstand gab wesentlich die Veranlassung im Genusse eines mutterkornhaltigen Brodes die Ursache der Epidemien zu erkennen.

Man unterscheidet in diesen Epidemien zwei verschiedene Formen, die mit Krämpfen verbunden die sogenannte Kriebelkrankheit — Ergotismus convulsivus und die gangränöse, genannt Mutterkornbrand — Ergotismus gangraenosus. In welche nahe Beziehung diese Krankheitserscheinungen zum Mutterkorn gestellt werden, ersieht man aus der wissenschaftlichen Bezeichnung der Krankheit. Der Ergotismus gangraenosus erscheint vorwiegend in Frankreich, in England und in der Schweiz; der Ergotismus convulsivus dagegen vorwiegend in Russland, in Deutschland und in Schweden. Doch zuweilen treten auch beide Formen in ein und derselben Gegend auf. In Russland tritt der Ergotismus besonders häufig in den nördlichen Gouvernements und im Gebiete des Wolgabassins auf; am häufigsten in den Gouvernements Wjatka, Kasan und Kostroma — und besonders heftig in den Jahren 1832 und 1837. Die Sterblichkeit war eine sehr bedeutende (1:1,75 bis 1:4); hauptsächlich erkrankten Kinder, deren Sterblichkeit fast um das 2fache grösser war, als diejenige der Erwachsenen. Meistens trat in Russland die convulsive Form des Ergotismus auf, mit Ausnahme vom Jahre 1832 im Nowgorodschen und 1863 im Simbirski-