

moniak in offenen Gefässen erhielt Heinz¹⁾ neben Glycol-, Diglycol- und Triglycolsäure nur Spuren von Glycocoll. Von der Voraussetzung ausgehend, dass, wenn Chloressigsäure statt mit gelöstem Ammoniak mit trockenem, kohlenurem Ammon erhitzt werde, die Umsetzung zu Amidoessigsäure und Salmiak eine vollständigere sein muss, habe ich Chloressigsäure mit dem dreifachen Gewichte trockenem, gepulverten, kohlenurem Ammon in einem offenen Kölbchen im Schwefelsäurebade erhitzt. Die Einwirkung beginnt bei 60—70°, die Masse schmilzt und die Temperatur steigt allmählig bis auf 130°, wo die Masse fest wird. Die Schmelze wurde nun in Wasser gelöst, mit Bleioxyd zur Entfernung des Ammoniaks längere Zeit gekocht, aus dem Filtrate das Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt und die bleifreie Lösung auf dem Wasserbade concentrirt. Durch Kochen dieser Lösung mit kohlenurem Kupfer wurde dann das für Glycocoll charakteristische Kupfersalz dargestellt, das einmal aus heissem Wasser umkrystallisirt 7.96 pCt. Krystallwasser und nach dem Trocknen bei 100° 30.05 pCt. Kupfer enthielt. Der Formel $(C_2H_4NO_2)_2Cu + H_2O$ entspricht der Krystallwassergehalt 7.84 pCt. und das Salz $(C_2H_4NO_2)_2Cu$ enthält 30.03 pCt. Kupfer.

Bei wiederholten Darstellungen wurden 20 pCt. Glycocoll von der theoretisch berechneten Menge erhalten. Immerhin hat diese Bereitungsweise den Vortheil, dass man in offenen Gefässen operirt und grössere Mengen Chloressigsäure auf einmal verarbeiten kann. Voraussichtlich werden auch andere halogensubstituirte Fettsäuren nach diesem Verfahren sich leicht und mit vortheilhafter Ausbeute in die zugehörigen Amidosäuren überführen lassen. Dies ist auch hauptsächlich der Grund, der mich zu der vorliegenden Notiz veranlasst.

500. C. Graebe: Ueber Acridin.

(Eingegangen am 27. November.)

Die schönen synthetischen Versuche von Bernthsen und Bender²⁾ haben es in hohem Grade wahrscheinlich gemacht, dass entsprechend der schon von Riedel³⁾ aufgestellten Ansicht, dem Acridin die Formel $C_{13}H_9N$ zukomme.

Bei unserer früheren Untersuchung des Acridins aus Steinkohlentheer hatte Caro und ich Werthe erhalten, die zum Theil auf diese Formel, im Ganzen aber besser auf $C_{12}H_9N$ stimmten. Da es nun sehr leicht möglich war, dass einerseits schwer zu entfernende Bei-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 122, S. 283.

²⁾ Diese Berichte XVI, 1802.

³⁾ Diese Berichte XVI, 1609.

mengungen und andererseits die Dissociation der Salze unsere Resultate etwas beeinflusst hatten, so habe ich die analytische Untersuchung des Acridins wieder aufgenommen. Bei einigen neuen Verbrennungen von Acridin, welches krystallisirt und dann geschmolzen war, wurden wieder die früheren Zahlen (Analyse 1), die sich besser der alten Formel anpassen, erhalten. Acridin, welches dagegen nur bei 100° getrocknet wurde, lieferte Zahlen, die sich mehr der neuen Formel nähern. Die Analysen 2 und 3 beziehen sich auf eine Base, die aus wiederholt umkrystallisirtem salzsauren Salz gewonnen war. Zur grösseren Sicherheit wurde letztere Verbindung noch in das unten erwähnte, schwefligsaure Salz übergeführt und daraus das Acridin wieder abgeschieden. Dieses gab bei der Verbrennung die Werthe 4 und 5.

	Berechnet		Gefunden				
	für $C_{12}H_9N$	$C_{13}H_9N$	I.	II.	III.	IV.	V.
C	86.23	87.15	86.13	86.67	86.72	86.78	87.01 pCt.
H	5.39	5.03	5.43	5.16	5.50	5.02	— »

Dass das Acridin leicht etwas weniger Kohlenstoff bei der Analyse liefert, rührt vielleicht von einer Aufnahme von etwas Sauerstoff her, die besonders beim Schmelzen stattzufinden scheint. Ich habe öfters beobachtet, dass bei der Schmelzpunktsbestimmung nach wiederholtem Schmelzen der Base geringe Mengen einer Substanz beigemischt sind, die bei 107—110° in der geschmolzenen Masse fest bleiben.

Von den Salzen erschien es mir am Wichtigsten, das salzsaure Acridinplatinchlorid aus auf's Sorgfältigste gereinigtem Material darzustellen und von Neuem zu analysiren, da sich hier in Betreff des Kohlenstoffs die grössten Differenzen ergeben.

	Berechnet für		Gefunden	
	$2C_{12}H_9N, HCl$ + $PtCl_4$	$2C_{13}H_9N, HCl$ + $PtCl_4$		
C	38.76	40.67	40.60	40.93 pCt.
H	2.69	2.61	3.25	3.23 »
Pt	26.14	25.32	25.15	25.45 »

Die Analysen des Goldchloriddoppelsalzes lieferten folgende Zahlen:

Ber. f. $C_{13}H_9N, HCl + AuCl_3$		Gefunden
Au	37.95	37.88 pCt.
Cl	25.41	25.55 »

Die früher von mir ausgeführte Dampfdichtebestimmung ergab einen Werth, der ebenso gut mit der neuen als der alten Formel stimmt.

Berechnet für $C_{13}H_9N$		Gefunden
Dampfdichte	6.19	6.02 pCt.

Für das Steinkohlentheeracridin muss daher die von Riedel sowie von Bernthsen vorgeschlagene Formel, $C_{13}H_9N$, angenommen werden und kann über dessen Identität mit dem synthetisch von Bernthsen und Bender erhaltenen wohl kein Zweifel mehr bestehen.

Schwefligsaures Acridin.

Ich führe hier noch die Beobachtungen über ein für Acridin sehr charakteristisches Salz an. Herr D. Caro hatte schon vor längerer Zeit gefunden, dass Acridin mit schwefliger Säure ein intensiv gefärbtes und fast vollkommen unlösliches Salz bildet. Man erhält dasselbe durch Einleiten von schwefliger Säure in eine Lösung von salzsaurem Acridin. Es scheidet sich dabei in Form röthlichbrauner Nadeln aus. Die Lösung des Acridins darf bei dieser Darstellung keinen grossen Ueberschuss von Salzsäure enthalten. In grösseren gelblichrothen Nadeln entsteht die Verbindung, wenn man Lösungen von salzsaurem Acridin und von schwefligsaurem Natron mischt und dann durch Zusatz von Salzsäure sauer macht. Das Salz ist beständig, lässt sich ohne Zersetzung bei 100° trocknen, kocht man es aber anhaltend mit viel Wasser, so verflüchtigt sich sowohl etwas schweflige Säure wie Acridin. Ueberschüssige Salzsäure oder Schwefelsäure zersetzt das Salz, ebenso Ammoniak und Alkalien.

	Berechnet für ($C_{13}H_9N$) ₂ S O_3 H ₂	Gefunden	
		I.	II.
C	70.90	70.57	— pCt.
H	4.55	4.97	— »
S	7.30	7.11	7.22 »

Analyse I ist mit einem Salz ausgeführt worden, welches durch Einleiten von schwefliger Säure erhalten war. Der Schwefelgehalt II bezieht sich auf ein mit schwefligsaurem Natron dargestelltes Salz.

Beim Fällen einer alkoholischen Lösung von Acridin durch Schwefligsäuregas entstand ein dunkelbraunes Salz, welches etwas mehr Schwefel bei der Analyse ergab, also wohl etwas saures Salz beigemischt enthält.

	Gefunden	
S	7.88	7.78 pCt.

Wie schon erwähnt, muss man das Gemenge der Lösungen von salzsaurem Acridin und schwefligsaurem Natron ansäuern, um obiges unlösliches Salz zu erhalten. Thut man dies nicht, so erhält man je nach der Concentration entweder eine klare, fast farblose Lösung oder Ausscheidung eines farblosen, in Säulen krystallisirenden Salzes. Dasselbe ist in Wasser sehr leicht löslich, ist bei Gegenwart von überschüssigem, neutralem oder saurem, schwefligsaurem Natron in wässriger Lösung beständig und kann dann durch Erwärmen um-

krystallisirt werden. Beim Erhitzen der Lösungen des reinen Salzes entsteht Acridin und schwefligsaures Acridin. Durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure wird schwefligsaures Acridin gefällt. Das Salz hat die Zusammensetzung $C_{13}H_9N, SO_3 NaH$.

Acridinoctohydrür, $C_{13}H_{17}N$.

Caro und ich hatten früher erwähnt, dass das nicht basische Hydroacridin, dem nach den Untersuchungen von Bernthsen und Bender wohl sicher die Formel $C_{13}H_{11}N$ zukommt, beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure in ein Gemenge von Acridin und einer zweiten niedrig schmelzenden Base übergeht. Hierbei scheidet sich kein Jod aus. Es findet hierbei, wie aus der Untersuchung dieser zweiten Base hervorgeht, Reduction statt, das sich ausscheidende Jod verwandelt aber einen anderen Theil des Hydroacridins in Acridin. Ich habe deshalb später die Base durch Reduktion mit Jodwasserstoff und Phosphor dargestellt. Sie bildet sich sowohl aus Acridin wie aus Hydroacridin.

Zur Darstellung wurden 5 g Acridin oder 6 g salzsaures Acridin mit 2 g amorphem Phosphor und 6—7 ccm Jodwasserstoffsäure (Siedepunkt 127°) 6—7 Stunden auf $220-230^\circ$ erwärmt. Bei ganz reinem Acridin war die Ausbeute befriedigend. In der Röhre ist der grösste Theil der Base als Salz auskrystallisirt. Dasselbe wurde in heissem Wasser gelöst und krystallisiren gelassen. Aus dem ausgeschiedenen Salz wurde durch Ammoniak die Base sofort ziemlich rein erhalten. Die aus der Mutterlauge gefällte musste aber in das salzsaure Salz verwandelt und dies durch Krystallisation gereinigt werden.

Die Base krystallisirt aus Alkohol in farblosen Blättchen oder langen Tafeln. Weder die freie Verbindung noch die Salze liefern gefärbte oder fluorescirende Lösungen. Auch besitzt sie nicht die für Acridin so charakteristische heftige Wirkung auf die Haut und besonders die Schleimhäute. Die Base schmilzt bei 84° und destillirt 14° höher als Benzophenon unter denselben Bedingungen, der Siedepunkt liegt also, mit Zugrundelegung der Angaben von Crafts, bei 760 mm Druck bei 320° .

Die Base enthält 8 Atome Wasserstoff mehr wie Acridin, ist daher als Acridinoctohydrür oder Octohydroacridin zu bezeichnen.

	Berechnet für		Gefunden		
	$C_{13}H_{15}N$	$C_{13}H_{17}N$			
C	84.33	83.42	83.25	83.54	82.82 pCt.
H	8.11	9.09	9.43	9.29	9.24 »

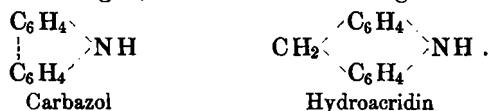
Das salzsaure Salz krystallisirt in farblosen Tafeln, ist in heissem Wasser leicht, ziemlich schwer in kaltem Wasser löslich.

	Ber. f. $C_{13}H_{17}N, HCl$	Gefunden
C	69.78	69.82 pCt.
H	8.05	8.32 »
Cl	15.89	16.01 »

Mit Essigsäureanhydrid und Benzoylchlorid entstehen beim Erwärmen Acetyl- und Benzoylderivate. Jodmethyl bildet Methylacridin-octohydrür.

Die freie Base reducirt bei Gegenwart von Ammoniak Silbersalze. Ich beabsichtige das Octohydroacridin noch weiter zu untersuchen.

Bei dem Uebergang von Hydroacridin in Octohydroacridin verwandelt sich eine nicht basische Imidoverbindung in eine gut charakterisirte Base, die aller Wahrscheinlichkeit nach eine Imidoverbindung ist, genau wie bei der Umwandlung von Carbazol in Carbazolin. Folgende Formeln zeigen, dass hier eine analoge Reaktion vorliegt:



Durch Reduktion einer oder vielleicht gleichzeitig beider Gruppen C_6H_4 wird in beiden Fällen der chemische Charakter des Stickstoffs in derselben Weise verändert.

Herrn G. Kircher, der mich bei dieser Arbeit auf's Eifrigste unterstützt hat, sage ich hierfür meinen besten Dank.

Genf, Universitätslaboratorium.

501. O. Wallach und M. Wüsten: Berichtigung.

(Eingegangen am 20. Novbr.; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In unserer neulichen Abhandlung »über die Condensation aromatischer Amine mit Milchsäure« beschrieben wir beiläufig eine Verbindung, welche sich als ein Condensationsprodukt von 1 Molekül Benzaldehyd mit 1 Molekül Chinaldin erwies und bemerkten, dass »soweit wir wüssten« derartige Condensationen zwischen einem Molekül eines Aldehyd und einem Molekül einer tertiären Base noch nicht beschrieben worden seien, während Condensationsvorgänge zwischen Aldehyden und tertiären Basen überhaupt ja zu den gewöhnlichsten Erscheinungen gehören. Wir entnehmen nun einer eben erschienenen Abhandlung von E. Jacobsen und C. L. Reimer (diese Berichte XVI, 2602), dass diese schon früher auf die Condensationsfähigkeit von Chinaldin mit Benzaldehyd hingewiesen haben. Die betreffende sehr