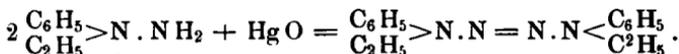


Emil Fischer und Ehrhard¹⁾ leicht durch die Oxydation in ätherischer Lösung vermittelt Quecksilberoxyd nachgewiesen werden. Dadurch bildete sich ganz glatt und ohne Auftreten von Azophenyläthyl, das so schön krystallisirende und charakteristische Phenyläthyltetrazon $\text{C}_6\text{H}_5 > \text{N} \cdot \text{N} = \text{N} \cdot \text{N} < \text{C}_6\text{H}_5$, das sich nur aus unsymmetrischem Phenyläthylhydrazin bilden kann:



Daraus geht hervor, dass das Natriumphenylhydrazin die Constitution $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot \text{Na} \cdot \text{NH}_2$ besitzt. Die Verbindung ist sehr reactionsfähig. Durch Benzylchlorid lässt sich z. B. aus derselben leicht das Benzylphenylhydrazin $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot \text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{NH}_2$ erhalten. Es bildet eine dicke farblose Flüssigkeit, die sich dem Diphenylhydrazin ähnlich verhält und wie dieses ein in Wasser schwer lösliches, leicht krystallisirbares salzsaures Salz bildet. Eine Chlorbestimmung ergab 15.3 pCt. Chlor, während die Formel 15.12 pCt. fordert. Voraussichtlich wird sich vermittelt des Natrium-Phenylhydrazins eine Reihe nicht uninteressanter Synthesen ausführen lassen. Ich behalte mir die Anwendung desselben zu dem genannten Zweck für einige Zeit vor.

Aachen, im August 1886.

514. Richard Möhlau: Bildungsweisen des Acridins.

(Eingegangen am 18. Juli.)

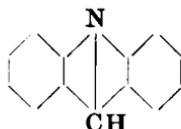
Seit der Entdeckung des Acridins im Rohanthracen durch C. Graebe und H. Caro²⁾ sind auf die Synthese desselben aus Diphenylamin und Ameisensäure bezw. Formyldiphenylamin durch A. Bernthsen und F. Bender³⁾, welche zugleich die von C. Riedel und A. Bernthsen vermuthete richtige Zusammensetzung nach der Formel $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}$ bestätigte, zwei weitere Synthesen dieser merk-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 199, 325.

²⁾ Diese Berichte III, 746.

³⁾ Diese Berichte XVI, 1802.

würdigen Substanz gefolgt, welche ebenfalls diejenige Auffassung unterstützen, nach welcher das Acridin gemäss dem Schema



ein Anthracen darstellt, in dem eine der Mesomethingruppen durch das gleichwerthige Stickstoffatom ersetzt ist.

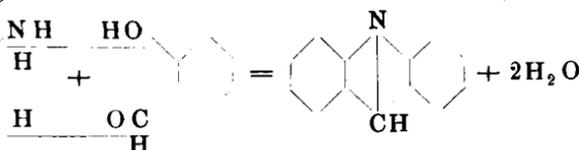
Die von O. Fischer und G. Körner¹⁾ herrührende Synthese mittelst Diphenylamin und Chloroform deckt sich im Principe mit derjenigen von A. Bernthsen und F. Bender.

Die andere, welche C. Graebe²⁾ zum Autor hat, besteht in der Pyrocondensation des Orthotolylanilins.

Sie besitzt, wenn es sich um die Constitutionsfrage des Acridins handelt, vor den übrigen den Vorzug, dass sie über die Orthostellung des Stickstoffatoms und der Methingruppe in einem der beiden Benzolkerne keinen Zweifel lässt.

Es schien nun nicht unmöglich, eine ähnlich bedeutsame Bildungsweise des Acridins durch Condensation des Anilins mit einem ortho-disubstituirten Benzol herbeizuführen, und als solches kam in erster Linie der Salicylaldehyd in Betracht.

In der That gestattet die Theorie die Verwirklichung des durch die Gleichung



angedeuteten Processes.

In diesem Sinne wurden 2.3 Gewichtstheile Chlorzink mit 1 Gewichtstheil Anilin zusammengerieben und am Luftkühler mit 1.3 Gewichtstheilen Salicylaldehyd während 15 Stunden auf 260° erhitzt. Die braunschwarze Schmelze wurde gepulvert, zur Entfernung des Chlorzinks und noch etwa vorhandenen Salicylaldehyds mit Natronlauge digerirt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und bei 100° in concentrirter Schwefelsäure gelöst. Die schwefelsäure, nun das Acridin als Sulfat enthaltende Lösung wurde mit Wasser verdünnt, von amorpher, brauner Materie abfiltrirt, die orange gefärbte, grünlich fluorescirende Lösung mit Natronlauge übersättigt und das Acridin mit Wasserdämpfen abgetrieben. Zuerst ging etwas Anilin über, bald

¹⁾ Diese Berichte XVII, 101.

²⁾ Diese Berichte XVII, 1370.

aber folgte das Acridin, das sich aus der wässrigen Emulsion in farblosen Nadelchen abschied.

Dieselben zeigten nach dem Trocknen sofort den von Graebe und Caro angegebenen Schmelzpunkt 107° und lieferten analysirt folgende Zahlen:

Ber. für $C_{13}H_9N$		Gefunden
C	87.15	86.88 pCt.
H	5.03	5.27 »

Das aus der Lösung des salzsauren Salzes durch Zugabe von Platinchlorid gewonnene, in gelben, mikroskopischen Nadelchen krystallisierende Platindoppelsalz enthielt:

Ber. für $[C_{13}H_9N \cdot HCl]_2PtCl_4$		Gefunden
Pt	25.32	24.83 pCt.

Das nach Graebe's Angaben bereitete Sulfit bildete gelbrothe Nadelchen; das Sulfat wurde in gelben Prismen erhalten, welche in wässriger Lösung die charakteristische grünlich blaue Fluorescenz zeigten. Die Base selbst besass die bekannten physiologischen Wirkungen. Es hatte sich demnach unzweifelhaft Acridin gebildet.

Indessen, wenn auch die ungünstige Ausbeute — etwa 0.5 pCt. der Ausgangsmaterialien — durch einen vorwiegend im Sinne der Fischer'schen Synthesen verlaufenden Reactionsvorgang erklärlich wird, so war doch immerhin zu untersuchen, wie sich andere aromatische Aldehyde unter gleichen Umständen verhalten würden.

Das Experiment hat nun dahin entschieden, dass sowohl Paraoxybenzaldehyd als auch Benzaldehyd Acridin liefern. Man ist demnach gezwungen anzunehmen, dass sich diese Aldehyde unter dem Einfluss von in einer Nebenreaction entstehendem Wasser in Phenol bezw. Benzol einerseits und Ameisensäure andererseits zerlegen, und dass letztere auf gebildetes Diphenylamin im Sinne der Bernthsen'schen Synthese einwirkt.

Es ist ferner sehr wahrscheinlich, dass auch der Salicylaldehyd diese Zersetzung erfährt. Sollte er jedoch mit Anilin thatsächlich nach obigem Schema reagiren, so müsste er mit Tolidin Methyl- und nicht Dimethylacridin entstehen lassen.

Zudem soll versucht werden, das Ziel, die Synthese des Acridins aus Anilin und einem orthodisubstituirten Benzol, durch Vermittelung des Orthochlorbenzalchlorids zu erreichen.

Hrn. Otto Heinichen sage ich für seine freundliche und geschickte Unterstützung besten Dank.

Dresden, im Juli 1886.

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule.