

0.1960 g Sbst.: 0.4761 g CO₂, 0.1186 g H₂O. — 0.2036 g Sbst.: 0.4972 g CO₂, 0.1271 g H₂O. — 0.1986 g Sbst.: 0.4858 g CO₂, 0.1221 g H₂O.

C 66.24, 66.60, 66.71. H 6.72, 6.93, 6.83.

Die Resultate stimmen am besten auf eine Verbindung (CH₃O)₃C₆H₂.CH:CH.C₆H₂(OCH₃)₃ (*symm.* Di-trimethoxyphenyl-äthylen), welche 66.66 pCt. Kohlenstoff und 6.66 pCt. Wasserstoff verlangt.

Das Verhalten dieses Körpers gegen Brom bestätigt auch diese Formel. Er liefert nämlich leicht ein Additionsproduct.

Die Bildungsverhältnisse und Eigenschaften dieser Verbindung, sowie deren Bromderivat habe ich noch nicht näher untersucht.

Kolozsvár, Juni 1906.

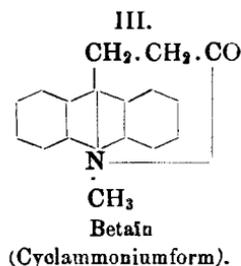
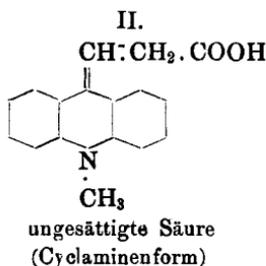
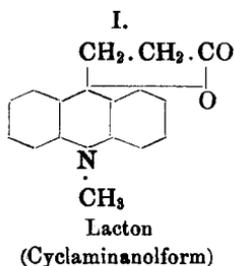
383. Carl Schenk: Ueber die Umlagerung der quartären Ammoniumhydroxyde der Acridylpropionsäure.

(Eingegangen am 27. Juni 1906.)

H. Decker und Th. Hock haben nachgewiesen, dass aus dem Jodmethylat der 9-Acridyl-*o*-benzoëssäure oder ihren Estern durch Alkalien das Lacton der Acridanolbenzoëssäure¹⁾ entsteht. Andererseits haben diese Autoren gefunden, dass das Jodmethylat des 9-Benzylacridins mit Alkalien eine gelbe, ungesättigte Base: das 9-Benzylidenacridon liefert. Letztere Reaction wurde bei einer Anzahl von Cyclaminen wiedergefunden und näher verfolgt.

Es war nun interessant, zu sehen, wie sich eine Verbindung verhalten würde, die a priori sowohl ein Lacton, als auch eine ungesättigte Säure liefern kann.

Ich unternahm es deshalb auf Veranlassung von H. Decker, die Acridylpropionsäure in dieser Hinsicht zu untersuchen. Sowohl das Lacton I, als auch die Säure II kann sich aus dem Jodmethylat derselben bilden:



¹⁾ Acridanol = Oxydihydroacridin.

Nach den mit den Cyclaminen von Decker gemachten Erfahrungen war aber vorauszusehen, dass die Form II in die Form III übergehen muss, da die freie Carboxylgruppe sich mit dem Wasserstoff an die dem Stickstoff conjugirte Doppelbindung, mit dem Säurerest aber an den Stickstoff umlagern wird, wodurch die Betaïnbildung erfolgt.

9-Acridyl- β -propionsäure.

Die Acridylpropionsäure ist zuerst von Volpi¹⁾ aus Bernstein-säureanhydrid und Diphenylamin dargestellt worden. Seinen Angaben habe ich hinzuzufügen, dass die Säure bei 310° unter Bräunung schmilzt; eine Kohlensäureabspaltung ist hierbei nicht zu bemerken. Dagegen entweicht aus der Chlorzinkschmelze schon bei 250° Kohlen-säure, und man erhält bei weiterer Verarbeitung in geringer Ausbeute eine Base, die die Eigenschaften von Volpi's 9-Aethyl-acridin besitzt.

Methylester der Acridylpropionsäure.

Die Säure wurde in Methylalkohol gelöst und nach Sättigung mit Chlorwasserstoff erwärmt. Nach Verdünnen mit Wasser fällt ein Oel aus, das bald krystallinisch erstarrt und nach dem Umkrystallisiren den Schmp. 95° hat.

0.1489 g Sbst.: 0.4188 g CO₂, 0.0765 g H₂O.

C₁₇H₁₅NO₅. Ber. C 76.94, H 5.70.

Gef. » 76.71, » 5.75.

Der Ester lässt sich durch 2 Stunden langes Kochen mit Natron-lauge verseifen. Die Salze des Esters werden in wässriger und alka-lischer Lösung unter Ausscheidung der Base zerlegt.

Das Jodid erhält man durch Fällen einer Lösung des Esters in Essig-säure mit Jodkalium. Es bildet hübsche, orangefarbene Nadeln vom Schmp. 205° (unter Gasentwicklung). Es löst sich leicht in heissem Alkohol, schwerer in heissem Wasser.

0.1413 g Sbst.: 0.2694 g CO₂, 0.0542 g H₂O.

C₁₇H₁₆NO₂. Ber. C 51.92, H 4.10.

Gef. » 51.99, » 4.29.

Das Pikrat krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, gelben Tafeln vom Schmp. 222°.

0.1202 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.2464 g CO₂, 0.0392 g H₂O.

C₂₃H₁₈N₄O₉. Ber. C 55.83, H 3.67.

Gef. » 55.90, » 3.65.

¹⁾ Gazz. chim. ital. 22, 552 [1892].

²⁾ Ebenda 21, 229 [1891]; s. a. Bernthsen, Ann. d. Chem. 224, 45. Aus Acridylbenzoësäure entsteht unter ähnlichen Umständen Phenylacridin.

Quartäre Salze des Methylresters der Acridylpropionsäure.

Der Methylrest wird mit $1\frac{1}{2}$ Molekülen Dimethylsulfat 2 Stunden auf 120° erhitzt. Nach Auflösen der Schmelze in Wasser wird der unveränderte Ester mit Natriumbicarbonatlösung ausgefällt und abfiltrirt. Das Filtrat enthält nun das quartäre, methylschwefelsaure Salz des am Stickstoff methylirten Methylresters.

Aus concentrirter Lösung dieses Salzes wurde das quartäre Pikrat erhalten, das, aus Alkohol krystallisirt, bei 210° schmilzt und im Gegensatz zum tertiären weder von Wasser und Alkohol, noch von Bicarbonat zersetzt wird.

0.1301 g Subst.: 0.2696 g CO_2 , 0.0154 g H_2O .
 $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_9$. Ber. C 56.66, H 3.96.
 Gef. » 56.51, » 3.91.

Aethylester der Acridylpropionsäure.

Der Aethylester wird in derselben Weise wie sein niederes Homologes bereitet. Es ist sehr leicht in Alkohol löslich und fällt mit Wasser in Form einer Emulsion, die nach einiger Zeit krystallisirt, aus. Die centimeterlangen Nadeln, welche man so erhält, schmelzen bei 83° . Die Verseifung dieses Esters geht im Vergleiche mit derjenigen des Acridylbenzoesäurederivates viel schneller vor sich.

0.1521 g Subst.: 0.4305 g CO_2 , 0.0842 g H_2O .
 $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{NO}_9$. Ber. C 77.37, H 6.13.
 Gef. » 77.19, » 6.19.

Das Pikrat des Aethylesters wurde in eisessigsaurer Lösung erhalten und schmolz, aus Alkohol krystallisirt, bei 192° .

0.1152 g Subst.: 0.2382 g CO_2 , 0.0400 g H_2O .
 $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_9$. Ber. C 56.66, H 3.96.
 Gef. » 56.38, » 3.89.

Acridylpropionsäurechlormethylat (salzsaures Betaïnsalz).

Versetzt man die Lösung eines quartären Salzes des Methylum-acridylpropionsäureesters mit Natronlauge, so tritt eine Verseifung und intramolekulare Umlagerung in der Kälte ein und es fällt das farblose Lacton Formel I in Form eines Oeles, das in Aether, Benzol und Alkohol leicht löslich ist und krystallinisch gewonnen werden kann, aus.

Dieses Lacton ist im Vergleich mit dem früher von Decker und Hock aus der Acridylbenzoesäure dargestellten ganz bedeutend unbeständiger und wird viel leichter in die Betaïnform übergeführt, indem es bereits in schwach alkalischer Lösung und sehr leicht mit Wasser wieder in Lösung als Betaïn (Formel III) geht, was durch das Auftreten der gelben Farbe und starker Fluorescenz sichtbar

wird. Es scheint dies darauf hinweisen, dass intermediär vielleicht die ungesättigte Säure (Formel II) auftritt. Die Anwesenheit des Betains kann auch durch die Darstellung des Chlorhydrates nachgewiesen werden. Letzteres erhält man durch Lösen des Lactons in verdünnter Salzsäure in der Wärme. Beim Erkalten krystallisiert das Salz in hübschen, braungelb gefärbten Rosetten vom Schmp. 260° (unter Zersetzung) aus.

0.1316 g Subst.: 0.3253 g CO_2 , 0.0645 g H_2O .

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{NO}_2\text{Cl}$. Ber. C 67.64, H 5.34.

Gef. » 67.41, » 5.49.

Verschmilzt man 2 Mol.-Gew. Diphenylamin mit einem Mol.-Gew. Bernsteinsäure unter den Bedingungen der Bernthsen'schen Synthese, so findet man neben der Acridylpropionsäure reichliche Mengen einer Base, die rothviolette Salze mit Mineralsäuren giebt und sich ebenso in Essigsäure löst. Die Base stellt gelbe Krystalle vom Schmp. ca. 92° vor. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit gelber Farbe und gelbgrüner Fluorescenz. Das Pikrat schmilzt bei $113\text{--}114^{\circ}$. Die Analysen des Pikrats und der Base schliessen die Möglichkeit, dass hier *ms*-Diacridyläthan, $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}$, wie man erwarten sollte, vorliegt, durchaus nicht aus; die Untersuchung wird zur Klärlegung der Constitution dieser Substanz fortgesetzt.

Genf, Universitätslaboratorium.

384. O. Hinsberg:

Ueber Isomeriefälle bei *ar.*-Thioverbindungen.

(Eingegangen am 28. Juni 1906.)

Wie ich vor einiger Zeit mittheilte¹⁾, lässt sich aus der Schmelze von Anilin, Anilin-Chlorhydrat und Schwefel (Hofmann'sche Schmelze) ein Dithioanilin vom Schmp. $76\text{--}77^{\circ}$ (Acetylverbindung 182°) isoliren. Dasselbe zeigt in seinen Eigenschaften grosse Aehnlichkeit mit dem *pp'*-Dithioanilin von Schmidt²⁾, konnte aber mit dieser Verbindung nicht identificirt werden, da der Schmelzpunkt der zugehörigen Acetylverbindung nach Schmidt ca. 34° höher, nämlich bei $215\text{--}217^{\circ}$ liegt. Da auch das *oo'*-Dithioanilin andere Eigenschaften, wie die isomere Verbindung der Hofmann'schen Schmelze hat, sah ich mich veranlasst, letzterer die Constitution des *o-p*-Dithioanilins zuzuweisen.

Eine nähere Prüfung der Verbindung hat nun ergeben, dass ihr die letzterwähnte Constitution unmöglich zukommen kann, denn bei

¹⁾ Diese Berichte 38, 1130 [1905]. ²⁾ Diese Berichte 11, 1171 [1878].