

und aus einem Gemisch von Essigester mit Holzgeist schied sich das Acetylderivat in glänzenden Prismen aus, die bei $110\frac{1}{2}$ — 111° (korr.) schmelzen und beim Erstarren nicht die bekannten Farbercheinungen des Cholesterylacetats zeigen. Die Substanz ist in heißem Alkohol leicht, kalt schwer, sehr schwer in kaltem Methylalkohol löslich, leicht in Essigester und Ligroin, noch leichter in Chloroform. Verbindet sich nicht mit Brom.

0.1654 g Sbst.: 0.4889 g CO_2 , 0.1752 g H_2O .

$\text{C}_{29}\text{H}_{50}\text{O}_2$ Ber. C 80.86, H 11.71.

Gef. » 80.62, » 11.81.

Wir werden diese Untersuchung nicht fortsetzen, um nicht die Arbeiten der Forscher zu stören, die sich zur Zeit an der Aufklärung des Cholesterins erfolgreich betätigen.

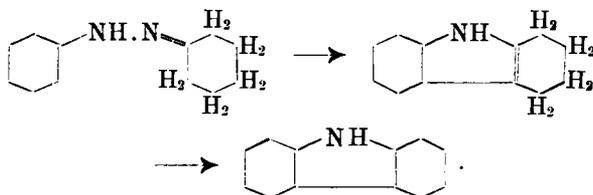
376. W. Borsche:

Über Tetrahydro-acridin und eine neue Acridin-Synthese.

[Aus dem Allgemeinen Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 15. Juni 1908.)

Vor kurzem habe ich gezeigt, daß man den aus den Arylhydrazonen hydroaromatischer Ketone leicht zugänglichen Tetrahydrodibenzopyrrolen, den Tetrahydrocarbazolen, durch Destillation über schwach erhitztes Bleioxyd vier Wasserstoffatome entziehen und so vom *R*-Hexanon und seinen Homologen zu Carbazolen gelangen kann:



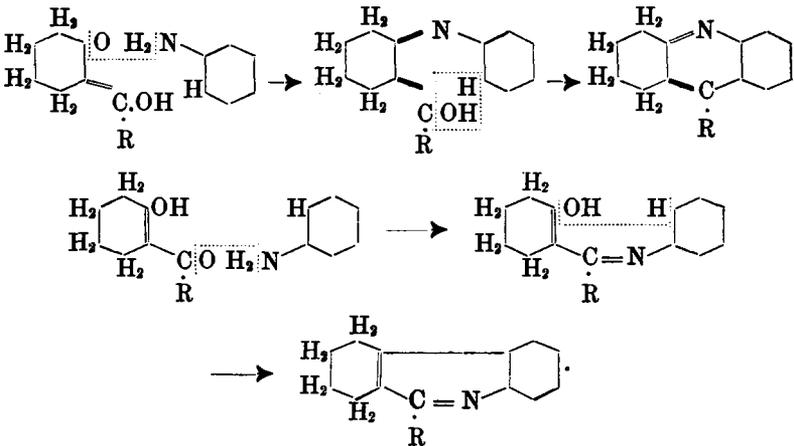
Es war zu erwarten, daß man die jetzt so bequem zugänglichen hydroaromatischen Ketone in ähnlicher Weise auch als Ausgangsmaterialien für die Darstellung von Dibenzopyridinen, Acridinen sowohl wie Phenanthridinen, würde verwerten können, indem man sie anstelle der aliphatischen Ketone zu den verschiedenen, mit diesen durchführbaren Chinolinsynthesen verwandte und die dabei resultierenden Tetrahydrodibenzopyridine dann eben-

¹⁾ Ann. d. Chem. 359, 49 [1908].

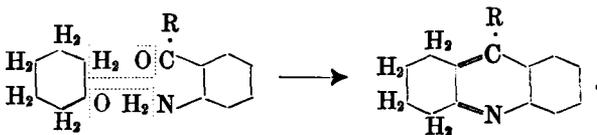
falls der Destillation über Bleioxyd unterwarf. Das Experiment hat diese Erwartung in vollem Umfange bestätigt.

Die Darstellung der bisher noch unbekanntenen tetrahydrierten Dibenzopyridine ist mir und meinen Mitarbeitern, den HHrn. H. Tiedtke und W. Rottsieper, bisher auf drei verschiedenen Wegen gelungen:

1. Durch Kondensation von α -acylierten *R*-Hexamethylenketonen mit Anilin und seinen Homologen und intramolekulare Wasserabspaltung aus den primär gebildeten Anilidoverbindungen. Leider wird dabei gewöhnlich ein nur schwierig zu trennendes Gemisch der beiden möglichen Isomeren, des Acridin- und des Phenanthridinkörpers erhalten:



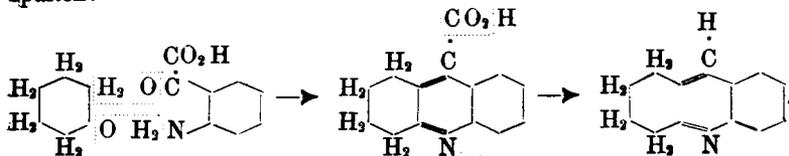
2. Durch Kondensation von aromatischen *o*-Amidoaldehyden und -ketonen mit hydroaromatischen Ketonen, die neben dem Carbonyl eine Methylengruppe enthalten:



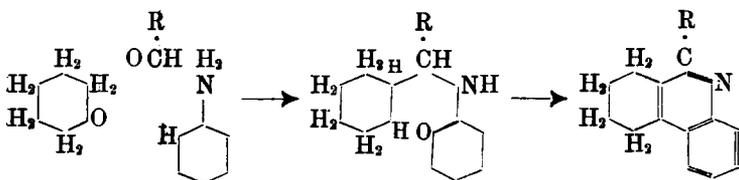
Die Vereinigung der Komponenten kann entweder durch einfaches Erwärmen äquimolekularer Mengen oder auch in der Kälte durch einige Tropfen Alkalilauge herbeigeführt werden.

3. Mit Hilfe der schönen, von Pfitzinger herrührenden Cinchoninsäure-Synthese. Das betreffende Keton wird einige Stunden mit Isatin und starker Alkalilauge erhitzt und aus der dabei

gebildeten Tetrahydroacridin-*ms*-carbonsäure Kohlendioxyd abspalten:

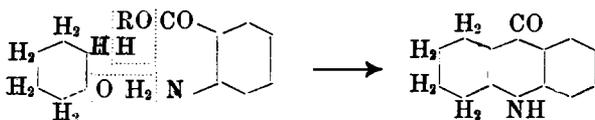


Die beiden letztgenannten Methoden liefern natürlich ausschließlich Tetrahydroacridine¹⁾. Für die Gewinnung der Tetrahydrophenanthridine haben wir ein ähnlich glatt verlaufendes Verfahren bisher nicht ausfindig machen können. Einige Versuche, sie durch Erhitzen eines Gemisches von Hexamethylenketon, Anilin und Aldehyd mit konzentrierter Salzsäure zu gewinnen,



blieben ohne den erhofften Erfolg.

Auch die Kondensation von Anthranilsäureester mit *R*-Hexanonen durch Natriumäthylat, die zum Tetrahydro-acridon und seinen Homologen führen sollte,



hat uns bisher kein besonders befriedigendes Ergebnis geliefert. Das liegt aber wohl nur daran, daß es uns vorläufig noch nicht gelungen ist, die richtigen Bedingungen dafür zu treffen. Denn wie Hr. Tiedtke gelegentlich beobachtet hat, lassen sich Anthranilsäure und Hexanon bereits durch einfaches Erhitzen mit einander zu Tetrahydroacridon vereinigen. Ausführlichere Mitteilungen über alle diese Versuche möchte ich mir indessen für eine zusammenfassende Darstellung

¹⁾ Ersetzt man bei diesen Synthesen die hydroaromatischen durch andere Polymethylenketone, z. B. *R*-Pentanon, so erhält man Kombinationen des dem Chinolin zugrunde liegenden Ringsystems mit einem C₅-Ring usw. Einige der so zugänglich gewordenen, eigenartigen polycyclischen Verbindungen sollen demnächst in einer besonderen Abhandlung beschrieben werden.

derselben versparen, die ich in nicht allzuferner Zeit hoffe geben zu können. Heute gedenke ich nur über die Gewinnung des Tetrahydroacridins aus Hexanon und seine Dehydrierung zu berichten, um uns dadurch den ungestörten Abschluß unserer Untersuchungen zu sichern.

Experimentelles.



(Nach Versuchen von W. Rottsieper.)

0.5 g *o*-Amido-benzaldehyd und 0,8 g *R*-Hexanon wurden miteinander zunächst einige Zeit im Wasserbade, sodann noch ca. 1½ Stunden im Ölbade auf etwa 130° erhitzt und darauf der Destillation unter vermindertem Druck (bei etwa 15 mm) unterworfen. Dabei ging zunächst Wasser und unverändertes Keton und danach oberhalb 115° ein gelbliches Öl über, das nach einiger Zeit erstarrte und sich als das erwartete Tetrahydroacridin erwies.

Dieselbe Verbindung erhielten wir auch, als wir 0.5 g *o*-Amido-benzaldehyd, mit 1 g *R*-Hexanon in 5 ccm Alkohol gelöst, nach Zusatz einiger Tropfen zehnpromzentiger Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überließen. Wir versetzten am nächsten Tage mit überschüssiger Salzsäure, destillierten den Alkohol im Wasserdampfstrom ab und übersättigten den Destillationsrückstand nach dem Erkalten mit Ammoniak, worauf sich die Base in gelblichweißen, krystallinischen Flocken ausschied.

Das rohe Produkt wurde zur Reinigung in Alkohol gelöst und durch Pikrinsäure in Form seines ziemlich schwer löslichen Pikrates (aus heißem Alkohol gelbe Nadelchen, die sich beim Erhitzen dunkel färben und bei 208—209° schmelzen), wieder ausgefällt. Es wurde in Wasser suspendiert, durch Ammoniak zerlegt, die Base mit Äther aufgenommen und nach dem Verdunsten desselben einigemal aus siedendem Ligroin unkrystallisiert. Sie setzte sich daraus in farblosen, charakteristisch angeordneten Täfelchen vom Schmp. 54.5—55° ab.

0.1697 g Subst.: 0.5286 g CO₂, 0.1120 g H₂O.

C₁₃H₁₃N. Ber. C 85.18, H 7.15.

Gef. » 84.95, » 7.38.

Von Derivaten des Tetrahydroacridins haben wir bisher erhalten:

Tetrahydroacridin-jodmethylat: 2 g Base wurden mit 4 g Jodmethyl 2 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt, das Reaktionsprodukt in wenig absolutem Alkohol gelöst und durch Zusatz von Äther wieder ausgefällt. Gelbes Krystallpulver, Schmp. 202—204° nach vorherigem Siutern.

0.1729 g Sbst.: 0.1244 g AgJ.

$C_{14}H_{16}N_2$. Ber. J 39.03. Gef. J 38.87.

Tetrahydroacridin-chloroplatinat, $PtCl_6H_2(C_{13}H_{13}N)_2$, krystallisierte aus absolutem Alkohol, dem einige Tropfen Salzsäure zugesetzt waren, in bräunlichgelben Nadelchen vom Schmp. 233—235°.

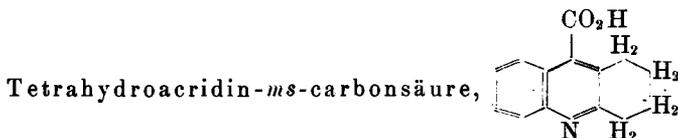
0.2287 g Sbst.: 0.0568 g Pt.

$C_{26}H_{28}N_2Cl_6Pt$. Ber. Pt 25.11. Gef. Pt 24.84.

Tetrahydroacridin-chloraurat, $2AuCl_3 \cdot 3[C_{13}H_{13}N \cdot HCl]$; wurde aus schwach salzsaurer, alkoholischer Lösung als gelbes, bei 156—158° schmelzendes Krystallpulver erhalten.

0.1825 g Sbst.: 0.0572 g Au. — 0.2686 g Sbst.: 0.0836 g Au.

$C_{39}H_{42}N_3Cl_9Au_2$. Ber. Au 31.16. Gef. Au 31.34, 31.12.



Eine Lösung von 10 g Isatin in 40 ccm ca. 30-prozentiger Kalilauge wurde mit 80 ccm Alkohol und 20 g *R*-Hexanon vermischt und das Ganze einen Tag lang im Wasserbade erwärmt. Dann wurde der Alkohol durch Einengen der Reaktionsmasse in offener Schale verjagt, mit Wasser verdünnt, von zähflüssigen, harzigen Nebenprodukten abfiltriert und zum Filtrat 50-prozentige Essigsäure in reichlichem Überschuß gefügt. Nach einigen Minuten begann die Carbonsäure als gelbliches, aus winzigen Nadelchen bestehendes Krystallpulver auszufallen; die Ausbeute daran betrug etwa 13 g = 90 % der theoretisch möglichen.

Tetrahydroacridin-*ms*-carbonsäure ist etwas löslich in heißem Wasser, reichlicher in siedendem Alkohol (1 g in ca. 125 ccm) und in Eisessig. Aus der alkoholischen Lösung scheidet sie sich in farblosen, glänzenden Blättchen ab, die sich bei 284—286° unter lebhafter Gasentwicklung verflüssigen. Zur Analyse wurden sie bei 110—120° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0.1535 g Sbst.: 0.4169 g CO_2 , 0.0809 g H_2O .

$C_{14}H_{13}O_2N$. Ber. C 73.96, H 5.77.

Gef. » 74.07, » 5.90.

Die Säure wird ferner leicht von warmen verdünnten Mineralsäuren und wässrigem Ammoniak aufgenommen. Von den mineral-sauren Salzen haben wir bisher nur das Chlorhydrat etwas näher untersucht, das sich aus heißer salzsaurer Lösung in langen, farblosen Nadeln abscheidet, bei 233° schmilzt und beim Aufbewahren oder

Erhitzen auf höhere Temperatur unter Rückbildung des Ausgangsmaterials den aufgenommenen Chlorwasserstoff langsam wieder abgibt.

0.1875 g (kurze Zeit im Exsiccator getrocknet) Sbst.: 0.0967 g AgCl.

$C_{14}H_{13}O_2N$, HCl. Ber. Cl 13.45. Gef. Cl 12.75.

Die wäßrige Lösung des Ammoniumsalzes gibt mit Silber-, Blei- und (bei genügender Konzentration) Calciumnitrat weiße Niederschläge, mit Kupfersulfat eine grünliche krystallinische Fällung.

Kurze Zeit über ihren Schmelzpunkt erhitzt, spaltet die Säure Kohlendioxyd ab und geht quantitativ in Tetrahydroacridin über.

Acridin aus Tetrahydroacridin oder Tetrahydroacridin-*m*-carbonsäure.

2 g Ausgangsmaterial wurden mit Bleioxyd gemischt und in der früher beschriebenen Weise in einem langsamen Kohlensäurestrom über Bleioxyd-Bimsstein destilliert. Das Destillat erstarrte schnell strahlig-krystallinisch. Es wurde auf Ton abgepreßt, mit Ligroin gewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. So erhielten wir es in breiten farblosen Nadeln, die bei 105° schmolzen, in verdünnter Salzsäure gelöst auf Zusatz von Natriumsulfitlösung einen rotbraunen Niederschlag von Acridinsulfit gaben und sich auch bei der Analyse als das erwartete Acridin erwiesen:

0.1298 g Sbst.: 0.4132 g CO_2 , 0.0564 g H_2O . — 0.1492 g Sbst.: 10.8 ccm N (22° , 751 mm).

$C_{13}H_9N$. Ber. C 87.09, H 5.06, N 7.84.

Gef. » 86.82, » 4.86, » 8.10.

377. H. Staudinger und E. Ott:

Über Ketene. 10. Mitteilung¹⁾. Malonsäure-halbchloride, Malonsäure-anhydride und ihre Überführung in Ketene.

[Aus dem Chem. Institut der Technischen Hochschule zu Karlsruhe.]

(Eingegangen am 15. Juni 1908.)

Bei Versuchen zu einer besseren Darstellung von Malonylchlorid nahmen wir die Reaktion von Malonsäure (1 Mol.) und Thionylchlorid ($2\frac{1}{2}$ Mol.) in Äther vor; dabei bildete sich nicht das erwartete Dichlorid, sondern das bisher unbekannte Halbchlorid der Malonsäure, ein fester, krystallisierter Körper. Einfacher und glatter erhielten wir danach das Halbchlorid bei Einwirkung von nur

¹⁾ Vorige Mitteilung, diese Berichte **41**, 1493 [1908].