

Dimethyl-dihydro-bichinolyl aus Methyl-chinoliniumjodid.

Die Ausbeute an Dimethyl-dihydro-bichinolyl betrug 20% der theoretisch möglichen Menge. Dasselbe fällt aus der ätherischen Lösung auf Zusatz von Alkohol in Flocken aus, deren kristallinische Natur sich erst unter dem Mikroskope zeigt. Es scheint beständiger wie das Dibenzyl-dihydro-bipyridyl zu sein. Silbernitrat reduziert es in der Wärme. Aus der Lösung in Salzsäure fallen auf Natronzusatz amorphe Flocken.

0.2973 g Subst.: 24.75 ccm N (19°, 754 mm).

$C_{20}H_{20}N_2$. Ber. N 9.72. Gef. N 9.49.

Diäthyl-dihydro-bichinolyl aus Äthyl-chinoliniumjodid.

Das Diäthyl-dihydro-bichinolyl bildet sich in einer Ausbeute von etwa 20%. Es hat alle Eigenschaften mit dem Dimethyl-dihydro-bichinolyl gemeinsam.

0.1252 g Subst.: 0.3824 g CO_2 , 0.0875 g H_2O .

$C_{22}H_{24}N_2$. Ber. C 83.54, H 7.57.

Gef. » 83.29, » 7.76.

Versuche, die Methode auf quaternäre Aniliniumsalze auszudehnen, in welche Alkoholgruppen, Estergruppen usw. als Substituenten eingetreten sind, habe ich begonnen. Ich bitte die Herren Fachgenossen, mir dieses Gebiet für einige Zeit zu überlassen.

293. A. Kaufmann und A. Albertini: Über Cyan-cyclaminane¹⁾.

[I. Mitteilung: Acridin-Reihe.]

(Eingegangen am 29. April 1909.)

Die Einwirkung von Alkalien auf die Halogenalkylate der Cyclammoniumbasen verläuft nach den ausführlichen Untersuchungen von H. Decker unter Bildung von Cyclaminanolen (Oxydihydrobasen), indem die Hydroxylgruppe der primär entstehenden Ammoniumbasen vom Stickstoffatome zu einem Kohlenstoffatome des Cyclamins wandert²⁾.

Die Umlagerung wird dabei aufgefaßt als eine innerhalb des Moleküls verlaufende normale Zersetzung des quartären Ammoniumhydroxyds,

¹⁾ Die Bezeichnung erfolgt in Anlehnung an die Nomenklatur Deckers. Diese Berichte **38**, 2496 [1905]. Cyclaminan = Dihydrocyclamin.

²⁾ Vergl. Journ. f. prakt. Chem. [2] **47**, 222 [1893]; diese Berichte **25**, 3326 [1892] und folgende Abhandlungen über einige Ammoniumverbindungen.

die der lange bekannten, von A. W. Hofmann gefundenen Spaltung der Ammoniumhydroxyde der aliphatischen Reihe in ein tertiäres Amin und ein Carbinol, z. B. Tetramethylammoniumhydroxyd = Trimethylamin + Methylalkohol, vollkommen entspricht und nur die für cyclische Basen allgemein gültige Gestalt annimmt. Diese Erklärung ist in ihren Grundzügen von den meisten Fachgenossen seither anerkannt und verwertet worden.

Die von uns seit einigen Semestern¹⁾ in Bereich des Studiums gezogenen Cyan-cyclaminane stehen nun in engem Zusammenhang mit den Cyclaminanolen, und die eingehenderen Untersuchungen der analog konstituierten Cyanderivate mögen deshalb noch manches Licht in diese interessante Reaktion werfen.

Von derselben Idee ausgehend, hat ja schon vor 25 Jahren C. M. Thompson²⁾ das Tetramethyl-ammoniumcyanid untersucht, und die von A. C. Claus und E. H. Merck³⁾ aus den Äthylsulfaten des Cinchonidins, des Chinins, des Strychnins und des Cinchonins⁴⁾ vermittlels Cyanbarium dargestellten »Ammoniumcyanide« sind aus denselben Überlegungen hervorgegangen, wenn auch die daselbst in Form von Doppelsalzen beschriebenen Körper wohl kaum als einheitliche chemische Verbindungen aufgefaßt werden dürfen.

Dagegen bleiben die Versuche von C. M. Thompson auch heute grundlegend. Analog dem Zerfall des quartären Ammoniumhydroxyds spaltet sich nach diesen Untersuchungen das Tetramethylammoniumcyanid in Trimethylamin und Acetonitril (Carbylamin). Sind die Überlegungen und der Vergleich Deckers richtig, und ist die Cyclaminanol-Umlagerung nichts anderes, als ein im Molekül verlaufender normaler Zerfall des quartären Ammoniumhydroxyds, so war zu erwarten, daß auch bei den Cyclammonium-cyaniden die Spaltung (in tertiäres Amin und Acetonitril) im Molekül selbst stattfinden und als Endprodukte den Cyclaminanolen analog konstituierte Cyan-cyclaminane entstehen würden.

Es ist in der Tat auch die Analogie dieser Reaktionen bereits von A. Hantzsch und M. Kalb⁵⁾ gelegentlich ihrer physikochemischen Untersuchungen über »Pseudoammoniumbasen« richtig erkannt worden. Gestützt auf ihre Leitfähigkeitsmessungen haben A. Hantzsch

¹⁾ Siehe These Max Holsboer, Genf 1908.

²⁾ Diese Berichte **16**, 2338 [1883]. ³⁾ Diese Berichte **16**, 2737 [1883].

⁴⁾ Ann. d. Chem. **269**, 259 [1892]; vergl. auch diese Berichte **18**, 1309 [1885].

⁵⁾ Diese Berichte **32**, 3109 [1899].

und Mitarbeiter¹⁾ für »Pseudobasen« (Cyclaminanole) und »Pseudocyanide« (Cyancyclaminane) dieselbe Struktur angenommen, denn die wasserunlöslichen, ätherlöslichen (nichtleitenden) Cyanide bilden sich unter denselben Umständen, wie die wasserunlöslichen, ätherlöslichen (nichtleitenden) Carbinole.

Die Konstitution der Cyclaminanole war nun durch die Oxydation zu Cyclaminonen (Chinolon, Acridon usw.) von H. Decker²⁾ nachgewiesen worden, und die gleiche Struktur schien also auch hier für die Cyan-cyclaminane gegeben.

Der direkte Beweis für ihre Strukturidentität — wenigstens in der Acridin-Reihe³⁾ — wird jedoch erst durch unsere Resultate bei der Oxydation, wobei sich aus 9-Cyan-*N*-methyl-acridan quantitativ *N*-Methyl-acridon bildet, geliefert.

Die Untersuchungen über Cyan-cyclaminan-Bildung wurde bis heute auf folgende Basen ausgedehnt:

9-Phenyl-acridin	α -Naphthochinolin	Lepidin
Acridyl-benzoesäure	β -Naphthochinolin	Chinaldin
9-Methyl-acridin	Chinolin	Isochinolin
Acridin	6(8)-Toluchinolin	Pyridin
	5(6 und 8)-Nitro-chinolin	
	3-Brom-chinolin	
	8-Oxy-(Methoxy-)-chinolin	
	6-Amino-(Acetamino-)-chinolin	

Die daraus erhaltenen einzelnen Derivate unterscheiden sich stark in ihrer Beständigkeit und Reaktionsfähigkeit, wie wir später ausführlicher berichten werden.

Als interessante Tatsache sei vor allem erwähnt, daß die Cyan-acridane basische Eigenschaften besitzen und mit Säuren beständige Salze zu bilden vermögen. Es ist dies um so auffallender, als z. B. das *N*-Methyl-cyan-acridan ein De-

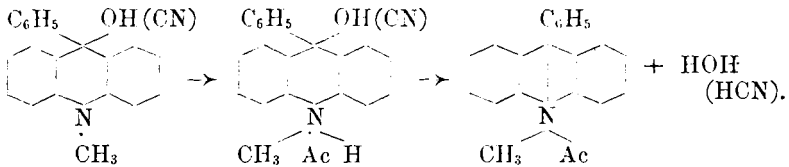
¹⁾ A. Hantzsch und M. Kalb, diese Berichte **32**, 3129 [1899]; A. Hantzsch und G. Osswald, diese Berichte **33**, 288, 305 [1900].

²⁾ l. c.

³⁾ Merkwürdigerweise oxydieren sich die Cyan-chinolane nicht in ähnlicher Weise zu 2-Chinolonen. Dagegen erhält man daraus gut krystallisierende Oxydationsprodukte, deren Schmelzpunkte ca. 100° höher liegen, als die der entsprechenden Chinolone, in denen die Cyangruppe nicht abgespalten ist und die an Stelle von zwei Wasserstoffatomen ein Sauerstoffatom im Molekül enthalten.

riyat des *N*-Methyl-acridans ist, das nach den Angaben von A. Pictet und Patry¹⁾ keine basischen Eigenschaften mehr besitzt.

Erklärlich wird nun auch die Rückbildung der quartären Ammoniumsalze aus den Cyclaminanolen, die Decker schon längst auf intermediäre Bildung eines Carbinolsalzes und hierauf erfolgende Abspaltung eines Moleküls Wasser, gemäß folgendem Schema, zurückgeführt hat:



Obwohl die Existenz dieser Carbinolsalze (auch der Pikrate)²⁾ bisher durch das Experiment nicht bewiesen werden konnte, indem stets sofort, auch in absolut trockner Benzollösung Austritt von Wasser stattfindet, so scheint nach Isolierung der Cyan-cyclaminansalze wenigstens deren intermediäre Bildung nicht mehr zweifelhaft.

Übrigens läßt sich im obigen Schema die Hydroxylgruppe durch den Cyanrest ersetzen, und es werden aus den Cyan-cyclaminansalzen unter Abspaltung eines Moleküls Blausäure die quartären Salze zurückgewonnen; aber zu dieser Reaktion ist mindestens mehrstündiges Erhitzen mit konzentrierter Mineralsäure erforderlich, und auch dann verläuft die Reaktion, wenigstens bei solchen Cyan-cyclaminanen, deren Cyangruppe an ein sekundäres Kohlenstoffatom gebunden ist, nicht immer glatt und quantitativ.

Neben den quartären Salzen konnten namentlich bei den Cyan-chinolanen Chlorhydrate neuer Basen konstatiert werden, die ihre Entstehung augenscheinlich einem Oxydationsprozeß verdanken, denn ähnlich bildet sich beim Behandeln von *N*-Methyl-cyan-acridan mit konzentrierter Salzsäure neben dem Acridinchlormethylat auch *N*-Methyl-acridon.

Experimenteller Teil.

(Mitbearbeitet von Max Holsboer.)

Die Cyan-acridane eignen sich ihrer großen Krystallisationsfähigkeit wegen sehr zum Studium. Es empfiehlt sich, an Stelle der besser bekannten Jodalkylate zur Umsetzung die billigeren und leicht zugänglichen Chloralkylate zu verwenden, da hierbei die oxydierende

¹⁾ Diese Berichte **35**, 2534 [1902].

²⁾ A. Schmid und H. Decker, diese Berichte **39**, 933 [1906].

und verunreinigende Wirkung des Jods vollkommen eliminiert wird. Es sind zudem die Jodalkylate der Acridin-Reihe in kaltem Wasser sehr schwer löslich. Ein Arbeiten mit sehr konzentrierten, kalten, wäßrigen Lösungen bietet aber große Vorteile, und dazu eignen sich vortrefflich die Chloralkylate. Die aus denselben dargestellten Pikrate, Platin- und Quecksilberdoppelsalze werden hauptsächlich zum Vergleich mit den entsprechenden Salzen der Cyan-acridane erwähnt.

Acridin.

Acridin-chlormethylat, $C_{13}H_9N(CH_3)Cl + 2H_2O$.

Acridin addiert schon bei Wasserbadtemperatur quantitativ 1 Molekül Dimethylsulfat. Aus dem in Wasser sehr leicht löslichen Additionsprodukt wurden durch Natriumbicarbonat Spuren von unverändertem Acridin ausgefällt und hierauf die gelbbraune Flüssigkeit bis zur Sättigung mit feingepulvertem Kochsalz versetzt. In glitzernden, gelben Blättchen fällt dabei das Chlormethylat aus. Aus der konzentrierten Mutterlauge schließen nach längerem Stehen oft mehrere Zentimeter lange Nadeln an. In Alkohol gelöst und mit Äther überschichtet, erhält man prachthvolle, gelbe Nadeln, die bei 177° unter Zersetzung schmelzen. Das Acridinchlormethylat ist in Alkohol und Wasser äußerst leicht löslich. Die Substanz verliert ihr Krystallwasser vollständig beim Erhitzen auf 80—100°.

0.1721 g Sbst.: 0.3998 g CO_2 , 0.0915 g H_2O . — 0.5076 g Sbst.: 0.0674 g H_2O .

$C_{13}H_9N \cdot CH_3Cl + 2H_2O$. Ber. C 63.39, H 6.03, H_2O 13.58.

Gef. » 63.35, » 5.91, » 13.28.

Platindoppelsalz, $[C_{13}H_9N(CH_3)Cl]_2PtCl_4$.

Platinchlorid fällt aus der alkoholischen Lösung des Chlormethylats das Platinsalz als hellgelbes, mikrokristallinisches Pulver. Es wird bei 230° braun, dann schwarz und schmilzt bei 278—280°.

0.1054 g Sbst.: 0.1191 g $AgCl$.

$[C_{13}H_9N(CH_3)Cl]_2PtCl_4$. Ber. Cl 26.7. Gef. Cl 26.8.

Quecksilberdoppelsalz, $C_{13}H_9N(CH_3)Cl \cdot HgCl_2$.

Das Chlormethylat addiert ein Molekül Quecksilberchlorid. Gelbes, schwer lösliches Pulver. Schmilzt bei 242—244° unter Gasentwicklung.

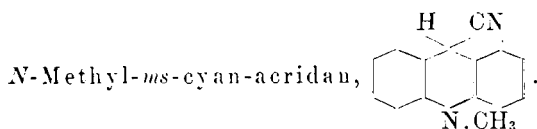
0.2181 g Sbst.: 0.1020 g HgS . — 0.1640 g Sbst.: 0.1370 g $AgCl$.

$C_{13}H_9N(CH_3)Cl \cdot HgCl_2$. Ber. Hg 40.09, Cl 21.05.

Gef. » 40.31, » 20.69.

Das quartäre *N*-Methylacridiniumpikrat ist leicht erhältlich durch doppelte Umsetzung mit alkoholischer Pikrinsäure. Schwer löslich in Alkohol, krystallisiert daraus in hellgelben Nadelchen. Schmp. 193°¹⁾.

¹⁾ H. Bünzly und H. Decker, diese Berichte **37**, 576 [1904].



Zur Darstellung des Cyanderivates wurde das Acridinchlormethylat in kaltem Wasser gelöst und die bräunlich-gelbe, grün fluoreszierende Lösung mit einem kleinen Überschuß der berechneten Menge Kaliumcyanidlösung versetzt. Es entsteht sofort eine milchige Trübung, Farbe und Fluorescenz verschwinden, und nach wenigen Minuten scheidet sich ein graues krystallinisches Pulver ab, das jedoch sehr oft durch kleine Beimengungen eines dunklen Harzes verunreinigt wird und namentlich bei längerem Stehen und bei höherer Temperatur sich zu schmierigen Klumpen zusammenballt. Diese Harzbildung kann vollständig vermieden werden, wenn die wäßrige Lösung des Chlormethylats vor Zusatz des Cyankaliums mit Äther überschichtet wird. Das gebildete *N*-Methyl-*ms*-cyanacridan wird dann sofort von der ätherischen Schicht aufgenommen, scheidet sich aber gegen Ende der Operation, weil in Äther schwer löslich, in rein weißen Nadeln aus, während alle Verunreinigungen im Äther gelöst bleiben. Das Produkt wird durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt. Die ersten Lösungen zeigen die gelbe Farbe und blauviolette Fluorescenz des *N*-Methyl-acridons, während die Lösungen des reinen *N*-Methyl-*ms*-cyanacridans vollkommen farblos sind. Dasselbe krystallisiert in festen weißen Nadeln, die konstant bei 143° schmelzen.

0.1133 g Sbst.: 0.3380 g CO₂, 0.0571 g H₂O. — 0.1984 g Sbst.: 0.5940 g CO₂, 0.1032 g H₂O. — 0.1286 g Sbst.: 14.8 ccm N (10°, 713 mm).

C₁₅H₁₂N₂. Ber. C 81.81, H 5.45, N 12.73.

Gef. » 81.38, 81.66, » 5.59, 5.77. » 12.87.

Die Ausbeute an *N*-Methyl-*ms*-cyanacridan beträgt ca. 80 %. Als Nebenprodukt erhält man hauptsächlich aus der ätherischen Mutterlauge stets kleinere Mengen *N*-Methyl-acridon, das daraus in hellroten, zu Büscheln vereinigten Nadeln anschießt und an der blauen Fluorescenz seiner Lösungen leicht erkannt werden kann. Es verdankt seine Entstehung offenbar der Anwesenheit von Alkali (im Cyankalium) und Superoxyden (im Äther). Neben dem Acridon wurde stets auch ein Körper vom Schmp. 155–170° gefunden, der in Alkohol mit braungelber Farbe aber ohne Fluorescenz und sehr schwer löslich ist und nicht genügend rein erhalten werden konnte. Er stellt vielleicht ein intermediäres Oxydationsprodukt dar.

Das *N*-Methyl-*ms*-cyan-acridan ist fast unlöslich in Wasser, wenig löslich in Äther und Ligroin, leichter löslich hingegen in Alko-

hol, Benzol, Toluol usw. Sehr leicht löslich ist es in Eisessig. Während die Lösungen in indifferenten Lösungsmitteln vollständig farblos erscheinen, zeigt die essigsäure Lösung eine gelbe Farbe. Das Cyanacridan kristallisiert daraus in dicken Spießeln unverändert wieder aus.

Es ist gegen Licht empfindlich. Nach längerem Stehen färben sich die weißen Krystalle oberflächlich allmählich braun, später schwarz und zeigen dann beim Lösen in Alkohol durch die blaue Fluorescenz die Gegenwart von *N*-Methylacridon an. Diese leichte Oxydierbarkeit der Substanz zeigt sich auch bei längerem Digerieren des feingepulverten Körpers mit Wasser, in dem ja das Cyanacridan beinahe unlöslich ist. Auch hier zeigt das Wasser allmählich blaue Fluorescenz.

Das *N*-Methylcyanacridan besitzt basische Eigenschaften und vermag beständige Salze zu bilden. Verdünnte Säuren lösen es schwer. Etwas löslicher ist es dagegen in konzentrierten Mineralsäuren. Die salzsaure Lösung ist gelbrot, die alkoholische salzsaure Lösung ist rein gelb. Das Chlorhydrat konnte vorläufig nicht isoliert werden, indem aus diesen Lösungen stets das unveränderte Cyanderivat zurück- erhalten wurde. Dagegen wurde leicht ein Chloroplatinat gewonnen.

Versetzt man nämlich die alkoholische Lösung des Cyanacridans mit Platinchloridechlorwasserstoffsäure, wobei man zweckmäßig etwas Salzsäure zugibt, so wird die gelbe Lösung allmählich intensiv rot, und man erhält bei längerem Schütteln, schneller beim Erhitzen glitzernde rote Kryställchen des Platindoppelsalzes, das jedoch bei zu langem Erhitzen teilweise zu *N*-Methylacridon oxydiert und unter Ausscheidung von schwarzen Flocken zersetzt wird. Durch Krystallisation aus Salzsäure erhält man das Platinsalz in prachtvollen, langen, roten Nadeln, die sich über 200° allmählich zersetzen und bei 280° noch nicht geschmolzen sind.

0.1410 g Sbst.: 0.1472 g HgCl. — 0.0855 g Sbst.: 0.0200 g Pt.

(C₁₅H₁₂N₂.HCl)₂PtCl₄ Ber. Cl 25.09, Pt 23.30.

Gef. » 25.56, » 23.39.

N-Methyl-*ms*-cyan-acridanpikrat wird aus der absolut-alkoholischen oder besser benzolischen Lösung des Cyanderivates durch überschüssige Pikrinsäure ausgefällt. Prachtige rote Nadeln, dissoziiert leicht. Leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Benzol. Schmp. 189°.

0.0976 g Sbst.: 0.2008 g CO₂, 0.0298 g H₂O. — 0.1248 g Sbst.: 17.5 ccm N (18°, 717 mm).

C₂₁H₁₅N₅O₇. Ber. C 56.13, H 3.34, N 15.59.

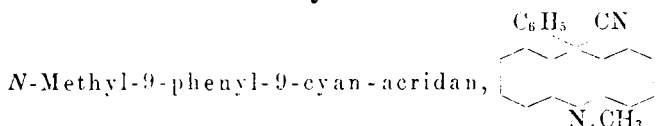
Gef. » 56.11, » 3.39, » 15.20.

Oxydation des *N*-Methyl-cyan-acridans zu *N*-Methyl-acridon.

Das Methylcyanaacridan läßt sich außerordentlich leicht oxydieren. Es ist schon erwähnt worden, daß das *N*-Methylacridon stets als Nebenprodukt bei der Darstellung des Cyanderivats auftritt, und auch bei allen Reaktionen des letzteren Körpers wird es stets in mehr oder weniger großer Ausbeute gebildet. Quantitativ erfolgte diese Reaktion beim Erwärmen der alkoholischen Lösung mit Alkali, oder auch schon in der Kälte bei Zusatz von etwas Wasserstoffsperoxyd.

2 g *N*-Methylcyanaacridan wurden in warmem Alkohol gelöst und zu der farblosen Lösung eine alkoholische Lösung von 1 g Kali zugefügt. Augenblicklich erscheint eine gelbe Färbung, die beim Erhitzen rötlich wird und eine prachtvolle blaue Fluorescenz zeigt. Beim Erkalten erhält man in prächtigen gelben Nadeln vom Schmp. 202° 1.85 g *N*-Methylacridon, was einer Ausbeute von 97% gleichkommt.

Phenyl-acridin.



Die Angaben von A. Hantzsch und M. Kalb¹⁾ über diesen Körper, die wir nur bestätigen können, seien durch Folgendes ergänzt:

9-Phenylacridin-chlormethylat, $C_{19}H_{13}NCH_3Cl + H_2O$, wurde aus dem Jodid durch Digerieren der wäßrigen Lösung mit frisch gefälltem Chlorsilber dargestellt. Aus Alkohol-Äther grünelbes Pulver. Schmilzt unter Gasentwicklung bei 225–226°.

0.1298 g Subst.: 0.3532 g CO_2 , 0.0626 g H_2O .

$C_{20}H_{16}NCl + H_2O$. Ber. C 74.30, H 5.57.

Gef. » 74.23, » 5.36.

Platindoppelsalz, $(C_{20}H_{16}NCl)_2PtCl_4 + H_2O$. Goldgelbe, glänzende Blättchen. Schmelzen bei 230° zu einer roten Flüssigkeit zusammen.

0.1476 g Subst.: 0.0306 g Pt. — 0.1133 g Subst.: 0.0986 g AgCl.

$(C_{20}H_{16}NCl)_2PtCl_4 + H_2O$. Ber. Pt 20.46, Cl 21.8.

Gef. » 20.73, » 21.3.

Quecksilbersalz. Das Chlormethylat addiert ein Molekül Quecksilberchlorid. Glitzernde gelbe Nadeln. Schmilzt bei 231°.

0.1366 g Subst.: 0.1053 g AgCl, 0.0490 g Hg. — 0.2874 g Subst.: 0.1190 g HgS.

$C_{20}H_{16}NCl.HgCl_2$. Ber. Hg 34.8, Cl 18.26.

Gef. » 35.8, 35.7, » 18.80.

¹⁾ l. c.

Am bequemsten erhält man das Cyanderivat, wenn man die warme, gelbe, grün fluorescierende Lösung des Phenylacridinchlormethylates mit einem kleinen Überschuß der berechneten Menge Cyankalium versetzt. Es fällt dann sofort ein hellgraues krystallinisches Pulver aus, während die wäßrige Lösung sich mehr und mehr entfärbt. Die Umsetzung ist in wenigen Minuten vollendet, und die Menge an Methylphenylcyanaacridan beinahe quantitativ¹⁾. Dasselbe wird durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol oder Benzol vollständig rein erhalten und schmilzt dann bei 182—183° (Hantzsch und Kalb 176°) zu einer hellgelben Flüssigkeit zusammen.

0.1474 g Sbst.: 0.4600 g CO₂, 0.0699 g H₂O. — 0.1312 g Sbst.: 11.2 ccm N (17°, 732 mm).

C₂₁H₁₆N₂. Ber. C 85.13, H 5.40, N 9.46.

Gef. » 85.11, » 5.27, » 9.48.

10-Methyl-9-phenyl-9-cyan-acridan ist unlöslich in heißem Wasser, ziemlich löslich in Äther und Ligroin, äußerst leicht löslich in Chloroform und Eisessig, besonders beim Erwärmen. Aus Alkohol krystallisiert es in langen, weißen Nadeln, aus Benzol und Ligroin in prachtvollen weißen Prismen und aus Eisessig in dicken, langen Spießen.

Es besitzt schwach basische Eigenschaften und bildet mit Platinchlorid in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von etwas Salzsäure ein Doppelsalz, das in goldgelben Blättchen krystallisiert, bei 242—243° schmilzt und merkwürdigerweise viel leichter als das Chlorhydrat, schon beim kurzen Erhitzen mit Salzsäure, unter Abspaltung von Blausäure in das Platindoppelsalz des Phenylacridinchlormethylats verwandelt wird. Letzteres konnte durch sein Aussehen und durch die Stickstoffbestimmung identifiziert werden.

0.1542 g Sbst.: 4.4 ccm N (11°, 711 mm).

(C₂₀H₁₆NCl)₂PtCl₄·H₂O. Ber. N 2.91. Gef. N 3.17.

N-Äthyl-9-phenyl-9-cyan-acridan bildet sich in analoger Weise wie das homologe Methylderivat aus dem in prachtvollen dunkelroten Nadeln vom Schmp. 220° krystallisierenden Phenylacridin-jodäthylat beim Versetzen der heißen wäßrigen Lösung mit Cyankalium. Es ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig, Chloroform usw., wenig löslich in Äther und Ligroin. Weiße Nadeln vom Schmp. 140°.

0.1284 g Sbst.: 0.4031 g CO₂, 0.0715 g H₂O.

C₂₂H₁₈N₂. Ber. C 85.16, H 5.81.

Gef. » 86.62, » 6.19.

¹⁾ Als Nebenprodukt erhält man in untergeordneten Mengen N-Methyl-9-phenyl-acridanol, das aus den alkoholischen Mutterlaugen des Cyanderivates in den charakteristischen Prismen seines Äthyläthers vom Schmp. 108—109° krystallisiert.

Rückbildung der ursprünglichen quartären Ammoniumsalze aus den Cyanderivaten.

Das *N*-Methyl-cyan-acridan und vor allem das *N*-Methyl-9-phenyl-9-cyan-acridan sind gegen Mineralsäuren sehr beständig. Nach längerem Stehen der feingepulverten Substanz mit der konzentrierten Säure in der Kälte bilden sich Salze, die aber mit Wasser sofort dissoziieren und nicht zur Analyse gebraucht werden konnten. Selbst in der Siedehitze spaltet sich nur nach längerer Einwirkung aus diesen Körpern Blausäure ab. Auf das *N*-Methyl-9-phenyl-9-cyan-acridan blieb mehrmaliges Eindampfen mit konzentrierter Salzsäure und selbst Erhitzen auf 100° im geschlossenen Rohre ohne wesentliche Einwirkung. Erst als bei einem weiteren Versuche 1 g des Cyanderivats mit ca. 10 ccm konzentrierter Salzsäure während 4—5 Stunden auf 150—160° erhitzt wurde, hatten sich nach dem Erkalten in der Röhre prächtige Nadeln ausgeschieden, die durch ihre leichte Löslichkeit in Wasser und Alkohol, ihren Schmelzpunkt, ihren Krystallwassergehalt und die Analyse als das oben beschriebene Phenyl-acridinchlormethylat erkannt werden konnten.

Schneller erfolgt der Austritt von Cyanwasserstoff mit konzentrierter Schwefelsäure. Das *N*-Methyl-9-phenyl-9-cyanacridan ist darin bedeutend leichter löslich. Beim Erhitzen geht die gelbgrüne Farbe der Lösung in Braunrot über. Verdünnen mit Wasser ruft nur einen unbedeutenden Niederschlag von unveränderter Cyanverbindung hervor. Der Hauptteil ist in das quartäre Sulfat umgewandelt worden, das durch Fällen der sauren Lösung mit Alkali und Krystallisation des entstandenen Niederschlags aus absolutem Alkohol leicht als der Äthyläther des *N*-Methyl-9-phenyl-acridanols vom Schmp. 108—109° identifiziert werden konnte.

0.1236 g Sbst.: 0.3796 g CO₂, 0.0756 g H₂O.

C₂₁H₂₁NO. Ber. C 83.81, H 6.66.

Gef. » 83.75, » 6.80.

Nicht so quantitativ verläuft die Rückbildung der Acridinhalogenmethylate aus dem *N*-Methylcyanacridan. Die Schuld daran trägt die große Oxydationsfähigkeit dieser Substanz. Beim Erhitzen in konzentrierter Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure geht dieselbe zwar allmählich unter starkem Aufschäumen in Lösung, aber beim Verdünnen mit Wasser werden stets kleinere Mengen von *N*-Methylacridon ausgeschieden, das ja an seinen charakteristischen Reaktionen leicht erkannt werden kann. Die Ausbeute des aus der wäßrigen Lösung gewonnenen Acridinmethylhaloids überstieg nie 60% der Theorie.

Genf, April 1909. Chem. Institut der Universität.