

Zur Berechnung der Zahl der im Molekül vorhandenen aktiven Wasserstoffatome dient die Formel II. Die folgende Tabelle enthält die mit den untersuchten Substanzen erhaltenen Resultate.

Tabelle 2.

	Angewandte Substanz	Gefundenes Äthan	Prozente H		Zahl der H-Atome im Molekül	
			Gefunden	Berechnet	Gefunden	Berechnet
Pyrrol . . . . .	0.2016	0.0896	1.47	1.49	0.99	1
Indol . . . . .	0.1422	0.0298	0.69	0.85	0.81	1
Methylketol . . . . .	0.1521	0.0341	0.74	0.76	0.97	1
Skatol . . . . .	0.1231	0.0279	0.74	0.76	0.97	1
Carbazol . . . . .	0.5070	0.0910	0.60	0.60	0.99	1
Diäthylamin . . . . .	0.3145	0.1269	1.35	1.37	0.98	1
Diphenylamin . . . . .	0.5305	0.0952	0.60	0.59	1.01	1
Succinimid . . . . .	0.3480	0.1009	0.97	1.01	0.95	1
Thioessigsäure . . . . .	0.1206	0.0369	1.02	1.32	0.77	1

Meine Methode wird sich jedenfalls auch auf anorganische Verbindungen anwenden lassen. Dabin zielende Versuche sind im Gange.

Pavia. Universitäts-Institut für allgemeine Chemie. Mai 1911.

### 268. Adolf Kaufmann und Alberto Albertini: Über Cyan-cyclaminane. III<sup>1)</sup>.

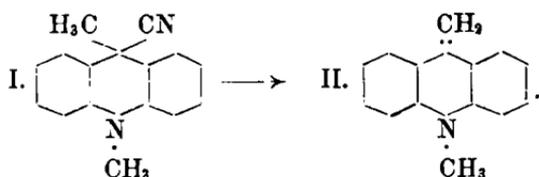
(Eingegangen am 26. Juni 1911.)

Unter den quartären Halogenalkylaten des Chinolins und ähnlicher Basen nehmen diejenigen infolge abnormer Eigenschaften eine besondere Stellung ein, die in der  $\alpha$ - oder  $\gamma$ -Stellung zum Ringstickstoffatome eine Methylgruppe enthalten. Während aus den meisten Alkylchinoliniumsalzen durch Alkalien infolge intramolekularer Umlagerungen aus den primär entstehenden quartären Ammoniumhydroxyden farblose Pseudobasen sich bilden, die durch Oxydation in die wohldefinierten  $\alpha$ -Chinolone übergeführt werden, neigen die Halogenalkylate des Chinaldins und des Lepidins zur Bildung komplexer Farbstoffmoleküle. Welchen Reaktionsvorgängen die Entstehung der Cyanine und Isocyanine zuzuschreiben ist, konnte

<sup>1)</sup> B. 42, 1999, 3776 [1909].

vorläufig nicht eindeutig festgelegt werden. Nach E. Vongerichten und C. Höfchen<sup>1)</sup> wäre der eigentliche Träger der Isocyanreaktion eine durch Wasserabspaltung aus der Carbinolbase entstehende tertiäre, ungesättigte Isobase, die allerdings vorläufig in reiner Form nicht isoliert ist. Dagegen haben R. Brunner<sup>2)</sup> aus Indolinumbasen, H. Decker<sup>3)</sup> aus Papaveriniumbasen durch Wasserabspaltung aus den primären Ammoniumhydroxyden tertiäre, ungesättigte Alkylenbasen, sogen. Isobasen erhalten, die konstitutiv der Isobase des Chinaldins sehr nahe stehen müssen.

Auch mit dem Methylacridin waren von H. Decker<sup>4)</sup> Versuche zur Herstellung der Methylenbase ausgeführt worden, ohne daß bei der leichten Veränderlichkeit der sich bildenden Produkte das gesteckte Ziel erreicht worden wäre. Da uns die Isolierung einer solchen Base für anderweitige Untersuchungen von gewisser Wichtigkeit erschien, versuchten wir auf anderem Wege, nämlich durch Abspaltung von Cyanwasserstoff aus dem noch unbekanntem 9,10-Dimethyl-9-cyan-acridan (Formel I) zu einer Methylenbase (Formel II) zu gelangen.



Es zeigte sich aber, daß dieses Cyanderivat den früher beschriebenen Homologen dieser Reihe an Beständigkeit nicht nachsteht und selbst ein längeres Erhitzen über seinen Schmelzpunkt verträgt, ohne Veränderung zu erleiden. Analog verhält sich das 10-Methyl-9-benzyl-9-cyan-acridan.

Die umgelagerte, an Kohlenstoff gebundene Cyangruppe haftet also mit großer Festigkeit im Molekül, und nur durch Erhitzen mit konzentrierten Mineralsäuren auf hohe Temperaturen und unter Druck ist es früher<sup>5)</sup> möglich gewesen, sie in Form von Blausäure und unter Rückbildung der ursprünglichen quartären Salze abzuspalten.

Erfolgreicher als die Versuche über die Darstellung der Isobase waren die Untersuchungen, die wir über die Verseifbarkeit der Cyan-acridane zu den entsprechenden Carbonsäuren anstellten.

<sup>1)</sup> B. **41**, 3056 [1908].

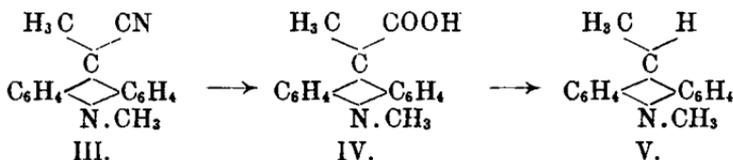
<sup>2)</sup> B. **37**, 520 [1904].

<sup>3)</sup> M. **21**, 156.

<sup>4)</sup> B. **38**, 2502 [1905].

<sup>5)</sup> B. **42**, 2008 [1909].

Aus dem 9-Phenyl-cyan-acridan ließ sich zwar die Säure, wohl infolge sterischer Hinderung durch die Triphenylmethan-gruppierung, in keiner Weise gewinnen, und ebenso ließ sich das einfachste *N*-Methyl-9-cyan-acridan wegen seiner Oxydationsfähigkeit zu *N*-Methyl-acridon zur Verseifung nicht gebrauchen. Dagegen gibt 9.10-Dimethyl-9-cyan-acridan (Formel III) ohne Schwierigkeit eine Carbonsäure (Formel IV), die leicht, schon beim Umkrystallisieren, Kohlensäure abgibt und in das zugrunde liegende Acridan übergeht.



Durch Überführen in die Carbonsäuren sind diese Cyanderivate als echte organische Nitrile endgültig charakterisiert.

### Experimentelles.

(Nach Versuchen von A. Albertini und R. Widmer.)

Das Methylacridin wurde nach den Angaben von Bernthsen<sup>1)</sup> dargestellt und nach der Methode von Königs<sup>2)</sup> über das Tartrat gereinigt. Zur Charakteristik wurden einige Salze dargestellt, die zur raschen Erkennung geringer Mengen der Base sehr dienlich waren.

*N*-Methyl-acridin-tartrat krystallisiert aus Wasser in seidenglänzenden, grünlichen Nadeln, die bei 153—154° unter Gasentwicklung zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit zusammenschmelzen. Das Salz enthält 2 Moleküle Krystallwasser.

0.1157 g Sbst.: 0.2439 g CO<sub>2</sub>, 0.0587 g H<sub>2</sub>O. — 0.1648 g Sbst.: 5.8 ccm N (22°, 721 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>N.C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>.2H<sub>2</sub>O. Ber. C 57.00, H 5.5, N 3.7.

Gef. » 57.50, » 5.6, » 3.7.

9-Methyl-acridin-pikrat, aus der alkoholischen Lösung mit Pikrinsäure niedergeschlagen, krystallisiert in grünlich-gelben Nadeln, die bei 213—214° schmelzen und stets ein Molekül Krystallalkohol enthalten, das über konzentrierter Schwefelsäure im Vakuum langsam abgegeben wird<sup>3)</sup>.

0.9043 g Sbst.: 0.1451 g C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH. — 0.1081 g Sbst.: 22.36 g CO<sub>2</sub>, 0.0365 g H<sub>2</sub>O. — 0.0982 g Sbst.: 11 ccm N (14°, 709 mm).

<sup>1)</sup> A. 192, 29.    <sup>2)</sup> B. 32, 3607 [1899].

<sup>3)</sup> H. Decker, B. 38, 2502 [1905] gibt den Schmp. 220—221° an und erwähnt den Krystallalkoholgehalt nicht.

$C_{20}H_{14}O_7N_4 \cdot C_2H_5OH$ . Ber. C 56.4, H 4.3, N 12.0,  $C_2H_5OH$  9.8.  
Gef. » 56.4, » 3.8, » 12.2, » 10.1.

Quecksilberdoppelsalz. Charakteristische gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmilzt bei 258°.

0.1502 g Sbst.: 0.1053 g HgS.

$C_{14}H_{11}N_3HgCl_2$ . Ber. Hg 59.8. Gef. Hg 60.2.

Mit Methyljodid vereinigt sich die Base bei längerem Erhitzen im Einschlußrohr auf 100°. Das Jodmethylat bildet goldglänzende Blättchen, deren Staub die Atmungsorgane stark angreift. Es zersetzt sich von 200° an und schmilzt bei 235—245° (Berntsen gibt 185° an).

Dimethylsulfat addiert sich schon bei 80°. Aus der wäßrigen Lösung des Additionsprodukts fällt überschüssiges Kochsalz das Chlormethylat als gelbe glitzernde Blättchen aus. Es ist äußerst leicht löslich in Wasser und schmilzt unscharf bei ca. 200°. Es enthält 3 Mol. Krystallwasser.

0.1107 g Sbst.: 0.2466 g  $CO_2$ , 0.0654 g  $H_2O$ . — 0.8598 g Sbst.: 0.1593 g  $H_2O$ .

$C_{15}H_{14}NCl \cdot 3H_2O$ . Ber. C 60.6, H 6.7,  $H_2O$  18.2.  
Gef. » 60.7, » 6.6, » 18.5.

Das Chlormethylat gibt mit Platinchloridlösung einen gelben kristallinen Niederschlag, der bei 252—255° schmilzt. Mit Pikrinsäure<sup>1)</sup> in alkoholischer Lösung fallen braune Nadeln aus, die bei 193—194° verpuffen.

0.1259 g Sbst.: 0.2675 g  $CO_2$ , 0.0445 g  $H_2O$ .

$C_{21}H_{16}N_4O_7$ . Ber. C 57.8, H 3.7.  
Gef. » 57.9, » 3.9.

Eine wäßrige Lösung des 9-Methyl-acridin-chlormethylates gibt auf Zusatz der berechneten Menge Cyankalium vorerst eine Trübung, dann einen mehr oder weniger gefärbten harzigen Niederschlag. Es empfiehlt sich daher, wie in der Chinolinreihe<sup>2)</sup>, das Cyanderivat *in statu nascendi* mit Äther (oder Benzol) auszu ziehen. Der Niederschlag wird davon sofort aufgenommen. Bleibt die wäßrige Lösung klar, so wird sie abgelassen, die Ätherlösung mit geglühter Pottasche getrocknet und auf dem Wasserbade destilliert. Es hinterbleibt ein braunrotes Öl, das nur selten erstarrt. Verreibt man es aber mit verdünnter Salzsäure, so gehen der stets als Nebenprodukt sich bildende Farbstoff und andere basische Körper vollkommen in Lösung, während das Cyan-acridan ungelöst als brauner Rückstand zurückbleibt. Es wird durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt. Farblose Krystalle, die bei 123° schmelzen. Die Ausbeute beträgt ca. 50 % der Theorie. Die Substanz ist schwer verbrennbar.

<sup>1)</sup> B. 38, 2502 [1905].

<sup>2)</sup> B. 42, 3776 [1909].

0.1947 g Sbst.: 0.5832 g CO<sub>2</sub>. — 0.2059 g Sbst.: 0.6197 g CO<sub>2</sub>, 0.1128 g H<sub>2</sub>O. — 0.1170 g Sbst.: 12.6 ccm N (22°, 709 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 82.0, H 6.0, N 12.0.  
Gef. » 81.7, 82.1, » 6.1, » 11.3.

In reinem Zustande ist das 9.10-Dimethyl-9-cyan-acridan, wie alle übrigen Homologen dieser Reihe, sehr beständig. Es läßt sich, ohne Veränderung zu erleiden, aus Alkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig, ja selbst aus konzentrierter Salzsäure umkrystallisieren.

Mit Pikrinsäure gibt es in alkoholischer Lösung ein in prachtvollen, dunkelbraunen Blättchen krystallisierendes Pikrat. Dies schmilzt bei 138—139° zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit. In Wasser oder verdünntem Alkohol dissoziiert es sofort in Pikrinsäure und das Nitril.

0.1366 g Sbst.: 18.7 ccm N (20.5°, 715 mm).

C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>O<sub>7</sub>N<sub>5</sub>. Ber. N 15.10. Gef. N 14.60.

In derselben Weise bereitet sich aus dem Einwirkungsprodukt von Dimethylsulfat auf Benzylacridin<sup>1)</sup> mit Cyankalium das *N*-Methyl-9-benzyl-9-cyan-acridan.

0.1194 g Sbst.: 10.2 ccm N (17°, 715 mm).

C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>N<sub>2</sub>. Ber. N 9.00. Gef. N 9.30.

Es krystallisiert aus Alkohol in weißen Nadeln, die bei 125° (unkorr.) schmelzen. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist es leicht löslich und es verhält sich in seiner Beständigkeit analog dem 9.10-Dimethyl-9-cyan-acridan.

#### Verseifung der Cyan-acridane.

Aus Mineralsäuren lassen sich die Cyanderivate im allgemeinen unverändert umkrystallisieren. Beim Erhitzen auf höhere Temperatur und unter Druck aber werden unter Blausäureabspaltung die ursprünglichen quartären Salze regeneriert<sup>2)</sup>. Eine Überführung der Nitrile in die Carbonsäuren ist also nur mit alkalischen Verseifungsmitteln möglich.

Da das 10-Methyl-9-phenyl-9-cyan-acridan das am leichtesten zugängliche Produkt ist, hatten wir eine große Zahl von Versuchen angestellt, um es in die 10-Methyl-9-phenyl-acridan-carbonsäure überzuführen, alle jedoch mit negativem Erfolg. Es liegt hier offenbar ein ähnlicher Fall sterischer Hinderung durch die Triphenylmethangruppierung vor, wie sie Biltz<sup>3)</sup> schon bei der Verseifung des Triphenyllessigsäurenitrils konstatiert hat.

<sup>1)</sup> B. 37, 1566 [1904].

<sup>2)</sup> B. 42, 2008 [1909].

<sup>3)</sup> A. 296, 253.

Von den vielen Bemühungen sei zusammengestellt: Auch bei tagelangem Erhitzen mit alkoholischem oder wäßrigem Kali war keine Ammoniakentwicklung nachzuweisen. Bei einer Temperatur von 140° hatte Kalilauge unter Druck nicht eingewirkt. Die Methode von Radziszewski<sup>1)</sup> mit Wasserstoffsperoxyd und Kali blieb erfolglos.

Erhitzt man mit alkoholischem Kali im Druckrohre auf 130—140°, so krystallisieren aus dem rötlich gefärbten, nach unreinem Acetamid riechenden Röhreninhalt beim Erkalten lange, weiße Nadeln, die durch Krystallisation aus Ligroin gereinigt, bei 105° schmelzen.

0.1702 g Sbst.: 0.5519 g CO<sub>2</sub>, 0.0949 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>N. Ber. C 88.60, H 6.20.

Gef. » 88.50, » 6.20.

Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig. Die letztere Lösung ist deutlich gelb, die anderen farblos. In Mineralsäuren löst sich die Substanz beim Erwärmen leicht mit gelber Farbe und der charakteristischen grünen Fluorescenz der Acridiniumsalze. Solche Lösungen sind sehr oxydabel und geben nach einiger Zeit beim Abkühlen und Verdünnen mit Wasser keinen Niederschlag mehr. Nach all diesen Eigenschaften zu schließen, kann wohl kein Zweifel darüber herrschen, daß dieser Körper identisch ist mit dem zuerst von Bernthsen<sup>2)</sup> beschriebenen 10-Methyl-9-Phenyl-acridan; dieses hatte Bernthsen einerseits durch Methylieren des 9.10-Dihydro-phenyl-acridins, andererseits durch Reduktion des Phenylacridin-chlormethylates erhalten. Statt einer Verseifung der Nitrilgruppe hat also durch Einwirkung mit alkoholischem Kali eine Abspaltung von Blausäure und Reduktion stattgefunden, analog der Bildung von Triphenylmethan und Blausäure aus dem Triphenylessigsäurenitril.

Behandelt man das 9.10-Dimethyl-9-cyan-acridan in derselben Weise, so läßt sich die durch Verseifung der Nitrilgruppe entstehende Carbonsäure isolieren. Zu diesem Zwecke wurden 3 g des Cyanderivates mit 10 ccm alkoholischer Kalilauge während 10 Stunden im geschlossenen Rohr auf 160—170° erhitzt. In der Röhre findet sich dann ein gelber Körper vor, der nach dem Oeffnen derselben größtenteils wieder in Lösung geht. Es entweicht dabei Ammoniak. Der Röhreninhalt wird hierauf mit verdünnter Natronlauge versetzt, aufgekocht und filtriert. Nach dem Ansäuern mit verdünnter Salzsäure krystallisieren nach kurzer Zeit kleine, bräunliche Nadeln. Sie sind äußerst leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, Ligroin und Äther. Aus Benzol erhält man durch Verdunsten hübsche, weiße

<sup>1)</sup> B. 18, 355 [1885].

<sup>2)</sup> B. 16, 1816 [1883].

Würfel; aus verdünntem Alkohol weiße, glitzernde Blättchen. In heißem Wasser ist die Substanz mit prachtvoller, blauer Fluorescenz schwerer löslich.

0.1131 g Sbst.: 0.3141 g CO<sub>2</sub>, 0.0605 g H<sub>2</sub>O. — 0.1219 g Sbst.: 6.3 ccm N (21°, 710 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 74.80, H 5.80, N 5.50.

Gef. » 75.70, » 5.90, » 5.50.

Es liegt also die gesuchte Carbonsäure vor.

9.10-Dimethyl-acridan-carbonsäure-(9) fängt bei 130° an sich zu schwärzen und schmilzt bei 160° unter stürmischer Kohlensäureentwicklung. Kohlensäure wird aber auch schon beim längeren Erhitzen mit Wasser abgespalten und es bildet sich dabei derselbe Körper, der auch als Hauptprodukt bei der Verseifung erhalten wird und sich infolge der Unlöslichkeit in der verdünnten, alkoholischen Kalilauge leicht von derselben trennen läßt. Aus Alkohol krystallisiert es in gelblich gefärbten lanzettförmigen Blättchen, die bei 137° schmelzen.

0.1172 g Sbst.: 0.3687 g CO<sub>2</sub>, 0.0776 g H<sub>2</sub>O. — 0.1452 g Sbst.: 9 ccm N (21°, 709 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>N. Ber. C 86.10, H 7.20, N 6.70.

Gef. » 85.90, » 7.40, » 6.50.

9.10-Dimethyl-acridan ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Es ist identisch mit dem Produkt, das kürzlich M. Freund und G. Bode<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Methyljodid-Grignard-Lösung auf Acridin-jodmethylat erhalten haben und für welches sie den Schmelzpunkt zu 135—140° angeben.

Genf, Universitätslaboratorium.

**269. Adolf Kaufmann und Robert Widmer:  
Über Cyan-cyclaminane IV. Synthese von Cinchoninsäuren.**

(Eingegangen am 26. Juni 1911.)

Vor zwei Jahren haben A. Kaufmann und A. Albertini<sup>2)</sup> gezeigt, daß den aus den Cyan-chinolanen unter dem Einfluß des Luftsauerstoffs sich bildenden Oxydationsprodukten die Konstitution von *N*-Alkyl-4-cyan-2-chinolonen (Formel I) zukommt, die durch Verseifung in die bekannten *N*-Alkyl-2-chinolon-4-carbon-

<sup>1)</sup> B. 42, 1756 [1909].

<sup>2)</sup> B. 42, 3776 [1909].