diese wurden nach dem Absaugen als α -Oximinopropionsäure¹⁾ identifiziert: sie zersetzten sich vollständig bei 177°. Das gelbe Öl wurde in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Natriumbicarbonatlösung durchgeschüttelt, getrocknet und eingeeengt. Das zurückbleibende Öl erwies sich durch seinen Stickstoffgehalt als α -Oximinopropionsäureester.

0,2438 g gaben 23,4 ccm Stickgas bei 20° und 740 mm Druck.

	Ber. für $C_6H_5O_2N$	Gef.
N	10,69	10,88

Aus dem gelben Öle scheiden sich beim Stehen geringe Mengen des festen α -Oximinopropionsäureesters aus vom Schmelzp. 95°, wie ihn Ebert (a. a. O.) angibt.

Die Menge der Benzoesäure, die in der oben angegebenen Weise gesammelt, durch Auflösen in Natriumbicarbonatlösung und Fällen mit Salzsäure gereinigt wurde, betrug 4,4 g, während aus 8 g Benzoylmethylessigester 4,7 g Benzoesäure abgespalten werden sollen.

Über tricyclische Chinoline;

von *W. Borsche*.

(Mitteilung aus dem Allgemeinen chemischen Institut der
Universität Göttingen.)

(Eingegangen am 15. September 1910.)

In der vorliegenden Abhandlung soll eine Anzahl neuer Verbindungen beschrieben werden, zu denen ich gelangte, indem ich mit den Herren H. Tiedtke, R. Schmidt und W. Rottsieper zusammen einige Synthesen, die von aliphatischen Ketonen mit der Atom-

¹⁾ Ebert, diese Annalen 229, 63 (1885).

gruppierung .CO.CH_2 zu Chinolinderivaten führen, auf verschiedene alicyclische Ketone übertragen. Wir haben:

1. alicyclische Ketone mit Säureestern zu semicyclischen 1,3-Diketonen und diese dann mit primären aromatischen Basen kondensiert;

2. o-acylierte Aniline auf alicyclische Ketone mit der Atomgruppierung .CO.CH_2 einwirken lassen;

3. durch Kondensation von Isatinsäure mit alicyclischen Ketonen Carbonsäuren der gesuchten Basen und daraus durch Abspaltung von Kohlensäure die Basen selbst gewonnen.

In allen diesen Verbindungen ist dem Pyridinkern des Chinolinmoleküls noch ein dritter Ring angegliedert, durch den aber, wie unsere Versuche ergeben haben, ihr Chinolincharakter nicht wesentlich beeinflusst wird. Sie können deswegen einfach als „tricyclische Chinoline“ bezeichnet werden. Für die einzelnen Formen, in denen wir diesen neuen Verbindungstypus unter den Händen hatten, eindeutige und ohne weiteres verständliche Namen herauszufinden, ist schwieriger und, wie mir scheint, nur unter Erweiterung der augenblicklich für die Benennung komplizierter Ringsysteme geltenden Regeln zu erreichen. Diese Erweiterung möchte ich zunächst zu begründen versuchen und mich erst dann der Besprechung unserer Beobachtung zuwenden.

I. Über die Benennung polycyclischer Ringsysteme.

Von penta-, hexa- und heptacarbocyclischen Ketonen ausgehend, haben wir bisher fünf Gruppen tricyclischer Chinoline dargestellt, deren einfachsten Vertretern folgende Konstitutionsformeln zukommen:

zeichnungsweise nicht ohne weiteres zu überwinden ist, ergibt sich aber bei den Verbindungen vom Typus V, die aus Campher gewonnen wurden und im alicyclischen Ring eine Kohlenstoffbrücke enthalten. Man könnte sich, wie das in ähnlichen Fällen bisher gewöhnlich geschehen ist, aus der Verlegenheit ziehen, indem man in diesem Fall auf eine rationelle Benennung des alicyclischen Komplexes vorläufig verzichtet und die fraglichen Substanzen einfach als „ α,β -Camphano-chinoline“ bezeichnet. Früher oder später wird man sich aber doch entschließen müssen, für brückenartig gebundene Atome und Atomgruppen eine besondere, allgemein verwendbare Bezeichnungsweise einzuführen, wie das für die Äthylenbindung schon vor langer Zeit durch A. v. Baeyer mit allerbestem Erfolg geschehen ist.¹⁾ Mir scheint es am einfachsten, auf dem dabei von v. Baeyer eingeschlagenen, durch die Erfahrung bewährten und allgemein gut geheißenen Weg weiter zu gehen und entsprechend dem Δ für die Äthylenbindung *Brückenbindungen ganz allgemein durch ein großes griechisches Gamma Γ* (abgeleitet von *γέφυρα* Brücke), *das vor den Namen des brückenbildenden Atoms oder Radikals gesetzt wird und als Exponenten die Ziffern der durch die Brücke verknüpften Ringatome erhält, zu kennzeichnen.* Man würde danach z. B. zu benennen haben:

Pinen als 1-Methyl- $\Gamma^{2(4)}$ -dimethylmethylen- $\Delta^{1(6)}$ -R-hexen;

Camphan als 1-Methy- $\Gamma^{1(4)}$ -dimethylmethylen-R-hexan;

Tropan als $\Gamma^{1(4)}$ -Methylimido-R-heptan;

die von R. Schmidt und mir aus α -Acetylcampher und m-Amidophenol gewonnene Chinolinbase

¹⁾ Diese Annalen 245, 112 (1888).

als ac-1, γ -Dimethyl- α,β -tetramethylen-ac- $I^{(4)}$ -dimethylmethylen-ar-2-oxy-chinolin; usw.¹⁾.

Neben dieser Bezeichnungsweise, die *alle* von uns dargestellten tricyclischen Chinoline umfaßt, scheint mir *speziell für die Tetramethylenchinoline* noch eine zweite in Frage zu kommen, die die Beziehungen zwischen diesen und ihren Dehydrierungsprodukten, den Acridin- und Phenanthridinbasen, schärfer zu betonen gestattet: man kann sie auch als *tetrahydrierte Acridine und Phenanthridine* betrachten und benennen. Sobald man aber die einzelnen Verbindungen auf dieser Grundlage genauer zu bezeichnen versucht, macht sich die Willkür, die mangels bestimmter allgemein anerkannter Vorschriften vorläufig noch bei der Bezifferung komplizierter Ringsysteme herrscht und die ich bereits bei meinen Untersuchungen über die hydrierten Carbazole²⁾ recht störend empfunden habe, unangenehm bemerkbar, da nach dem augenblicklich üblichen Zählungsmodus einander entsprechende Ringatome im Acridin, Phenanthridin und Xanthen ganz verschiedene Indizes erhalten:

¹⁾ Nach demselben Prinzip könnte man in den „offiziellen“ Namen *Acetylenbindungen durch ein großes griechisches Tau T* (von *τάς* dreimal) und *Diagonalbindungen* (wegen ihres parameterartigen Verlaufes bei den Benzolderivaten, bei deren Studium der Begriff geschaffen wurde) *durch ein ebensolches Pi II kennzeichnen*, z. B.:

$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{CH}_3$: T^2 -Hexin;

Thujon (A): 1-Methyl-4-isopropyl- $II^{(6)}$ -R-hexan-2-on;

Tricyclen (B; Moycho und Zienkowski, diese Annalen 340, 24 [1905]): 1,1-Dimethyl- $I^{(5)}$ -methylen- $II^{(7)}$ -R-heptan.

²⁾ Diese Annalen 359, 53 (1908).

Um diesem Mangel abzuhelpfen, möchte ich nachstehend *einige Regeln für die Bezifferung polycyclischer Systeme mit kondensierten Kernen* in Vorschlag bringen und zur Diskussion stellen.

Zwei Gesichtspunkte sind es meiner Ansicht nach vor allem, denen die Stellungsbezeichnung bei Verbindungen mit kondensierten Ringen Rechnung tragen muß. Sie muß einmal so gewählt werden, daß sie *formale Analogien im Bau verwandter Verbindungen* (unter solchen verstehe ich hier z. B. Anthracen, Xanthen, Acridin; Phenanthren, Phenanthridin; Inden, Cumaron, Thionaphthen, Indol; usf.) *so weit wie möglich zum Ausdruck bringt*. Und sie muß zweitens so beschaffen sein, daß sie *für jeden Substituenten bei der Hydrierung oder Dehydrierung des Systems unverändert bleibt*, solange es dabei nicht durch Ringsprengung und dergl. tiefgreifend verändert wird. Beide Anforderungen werden, soweit ich augenblicklich übersehe, in ausreichendem Maße erfüllt, wenn man

1. in ähnlich gebauten Verbindungen immer an der gleichen Stelle des Moleküls zu zählen beginnt;

2. bei der Bezifferung ringförmiger Atomkomplexe nicht irgend eine dehydrierte, sondern gerade die möglichst weitgehend hydrierte Form zugrunde legt, ebenso wie man bei der offiziellen Nomenklatur der Verbindungen mit offener Kette nicht von ihren wasserstoffärmsten, sondern von den wasserstoffreichsten Typen ausgeht.

Man verfährt also etwa folgendermaßen:

¹⁾ Nach Richter, Lexikon der C-Verbindungen, S. 24 (1900).

1. Das Ringsystem wird möglichst einzeilig geschrieben, d. h. so, daß möglichst viele direkt miteinander kondensierte Ringe in gleicher Linie stehen,

ferner so, daß die Ringe mit der kleinsten Gliederzahl möglichst weit nach rechts rücken, und

die an der Ringbildung beteiligten Heteroatome möglichst niedrige Nummern bekommen und zwar die niedrigste Nummer das mit dem kleinsten Atomgewicht.

2. Jedes Ringatom erhält eine Ziffer, wie es als „**dringend notwendig**“ bereits von M. M. Richter gefordert,¹⁾ aber merkwürdigerweise in seinem bekannten „Lexikon der Kohlenstoffverbindungen“ bisher nicht konsequent durchgeführt ist.

3. Die Zählung beginnt in der obersten Zeile, in dem am weitesten nach rechts stehenden Ring, oben in o-Stellung zum nächsten. Sie wird im Sinne des Uhrzeigers um den Ring herumgeführt. Und zwar werden *sämtliche* Atome des ersten Ringes numeriert, ehe man zur Bezifferung der noch unbenannten des nächsten fortschreitet, damit bei Angliederung eines neuen Ringes, z. B. dem Übergang vom Naphthalin zum Anthracen, die Bezifferung der bereits vorhandenen nicht geändert zu werden braucht.

Zur praktischen Erläuterung des Gesagten mögen folgende Formeln dienen, die ich nach diesen Grundsätzen beziffert habe:

Naphthalin

Anthracen

Phenanthren

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 586 (1896).

Benzdianthron

Naphthdianthron

Flavanthren

Chinolin

Acridin

Phenanthridin

Benzopyron

Xanthen

Anthrachinolin

α-Naphthindol

β-Naphthindol

Carbazol

Oxazin

usw. usw.

Unsre neuen Hydroacridine und Hydrophenanthridine, von denen ich hier als Beispiel die beiden aus 1-Methyl-4-acetyl-R-hexan-3-on entstehenden Verbindungen $C_{15}H_{17}N$

und

erwähne, würden danach als *1,2,3,4-Tetrahydroacridin* und *11,12,13,14-Tetrahydrophenanthridin* zu bezeichnen sein, und die entsprechenden Verbindungen der Xanthen-gruppe, über die ich in einer demnächst erscheinenden Abhandlung mit Hrn. R. Schmidt zusammen berichten werde, als *1,2,3,4-Tetrahydroxanthylumderivate*.

II. Tricyclische Chinoline aus semicyclischen 1,3-Diketonen und primären aromatischen Aminen.

(Bearbeitet von H. Tiedtke¹⁾ und R. Schmidt²⁾.)

Für unsere Versuche auf diesem Gebiet dienten uns als Ausgangsmaterialien:

von semicyclischen 1,3-Ketoaldehyden und 1,3-Diketonen

2-Keto-hexahydrobenzaldehyd („Oxymethylen-*R*-hexanon, XIII), *1-Acetyl-R-hexan-2-on* (XIV), *d-1-Methyl-4-acetyl-R-hexan-3-on* (XV) und *1-Methyl-3-acetyl-Γ¹⁽⁴⁾-dimethylmethylen-R-hexan-2-on* (α -Acetylcampher, XVI).

¹⁾ Dissertation Göttingen 1909.

²⁾ Dissertation Göttingen 1910.

von Aminen: *Anilin* und *m-Amidophenol*, das sich auch sonst¹⁾ für die Synthese von Chinolinderivaten besonders geeignet erwiesen hat.

Über die Darstellung der ersteren finden sich ausführliche Angaben weiter unten im experimentellen Teil dieses Kapitels. Hier sei nur erwähnt, daß wir befriedigende Ausbeuten an α -acyliertem Keton, über 60 Proz. der Theorie, nur bei der Kondensation von R-Hexanon mit *Ameisensäureester* erhielten. *Essigester* reagierte sehr viel weniger glatt in der gewünschten Weise; während die Ausbeute an Methyl-acetyl-hexanon (XV) immerhin noch etwa 25 Proz. erreichte, sank sie beim Acetylhexanon (XIV) und beim Acetylcampher (XVI) bis auf die Hälfte dieses Betrages. *Benzoesäureester* konnten wir bisher überhaupt nicht mit R-Hexanon zu α -Benzoylhexanon vereinigen. Auch von anderer Seite ist in neuerer Zeit wiederholt auf das unterschiedliche Verhalten aliphatischer und aromatischer Säureester bei der Claisenschen Kondensation hingewiesen worden.²⁾

*Die Synthese von Chinolinderivaten aus 1,3-Diketonen und primären aromatischen Aminen*³⁾ vollzieht sich bekanntlich in zwei Phasen. Zuerst vereinigen sich die beiden Komponenten unter Austritt eines Moleküls Wasser zu einem Anilid, das aber unter geeigneten Bedingungen leicht noch ein zweites Molekül Wasser verliert und in

¹⁾ Vgl. z. B. Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 3889 (1908).

²⁾ Vgl. z. B. Tingle u. Gorsline, Zentralbl. 1908 II, 873; W. Wislicenus, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 1826 (1910).

³⁾ Beyer, Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 1771 (1887).

die Chinolinbase übergeht. Da erfahrungsgemäß die Enden eines Systems konjugierter Doppelbindungen leichter addieren als isoliert stehende ungesättigte Gruppen, möchte ich diese Vorgänge folgendermaßen formulieren:

Geht man, wie wir es taten, von *unsymmetrisch gebauten* Diketonen aus, so können natürlich, je nachdem die O-haltige Gruppe im Ring oder in der Seitenkette mit NH_2 reagiert, nebeneinander zwei isomere Anilide und daraus zwei isomere Chinoline entstehen:

A)

B)

die als „*Tetrahydroacridinbase*“ (XI) und „*Tetrahydrophenanthridinbase*“ (XII) unterschieden werden sollen. Da sie wegen ihrer engen Verwandtschaft und der dadurch bedingten weitgehenden Übereinstimmung ihrer Eigenschaften nur schwierig voneinander zu trennen sind, wird in den Fällen, in denen sie tatsächlich gemeinsam in annähernd gleichen Mengen auftreten, die präparative Brauchbarkeit der Synthese stark beeinträchtigt. Versuche über den Einfluß, den die äußeren Bedingungen auf den Verlauf der Reaktion zwischen Methylacetylhexanon und Anilin bzw. *m*-Amidophenol ausüben, haben uns jedoch gezeigt, daß diese Komplikation allem Anschein nach nur zu befürchten ist, wenn sich die Anilidbildung in der *Wärme* vollzieht, während bei *Zimmertemperatur* ganz überwiegend die *Anilide der Acridinreihe entstehen*. Spaltet man nämlich aus dem bei gewöhnlicher Temperatur gewonnenen Methylacetylhexanonanilid ein zweites Molekül Wasser ab, so resultiert eine Chinolinbase (XI), die auch aus β -Methyl-R-hexanon und *o*-Amidoacetophenon bereitet werden kann:

also auf einem Wege, der über ihre Konstitution keinen Zweifel läßt. Da dieses Dimethyltetrahydroacridin über glühenden Zinkstaub destilliert dasselbe 3,10-Dimethylacridin (XIX) liefert, wie das Chinolin (XXI) aus Methylacetylhexanon-m-oxyanilid (XX):

muß auch letzteres der Acridinreihe angehören.

Die *Umwandlung der Anilide in die Chinolinbasen* gelingt in den meisten Fällen sehr glatt, wenn man sie mit konzentrierter Schwefelsäure erwärmt. Nur das Kondensationsprodukt aus Oxymethylenhexanon und Anilin (XXII):

konnten wir so nicht in die tricyclische Verbindung (XXIII), den Stammkörper der 11,12,13,14-Tetrahydrophenanthridingruppe, überführen. Schwefelsäure wirkte darauf vielmehr ausschließlich sulfurierend und gab eine gelbe, schwerlösliche und gut krystallisierende Säure $C_{13}H_{15}O_4NS$, die auch aus Oxymethylenhexanon und Sulfanilsäure gewonnen werden kann, also die Sulfogruppe im Benzolkern, in p-Stellung zum Stickstoff, enthält:

Ebensowenig gelang es uns, diesen Ringschluß durch andere wasserentziehende Mittel (ZnCl_2 , P_2O_5) zu erzwingen, ohne daß wir vorläufig einen einleuchtenden Grund dafür angeben könnten. Denn er erfolgt ohne weiteres, sobald das Wasserstoffatom der -CHO -Gruppe durch Alkyl ersetzt wird.

Digiert man nämlich das Anilid, das entsteht, wenn Methylacetylhexanon und Anilin in der Wärme miteinander reagieren, bei Wasserbadtemperatur einige Zeit mit konzentrierter Schwefelsäure, so liefert es ein Produkt, das ebenso zusammengesetzt ist wie die Chinolinbase aus dem in der Kälte bereiteten Anilid, aber sehr viel schwieriger krystallisiert als diese: *es ist ein Gemisch und enthält neben Dimethyltetrahydroacridin (XI) noch eine zweite Base* $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}$, die der ganzen Sachlage nach nichts anderes sein kann als 2,13-Dimethyl-11,12,13,14-tetrahydrophenanthridin (XII), und aus dem Anilid (XVIII) des Methylacetylhexanons hervorgegangen sein muß, das wie das Oxymethylenhexanonanilid den Anilinrest in der Seitenkette enthält.¹⁾

¹⁾ Da dieses in isolierbarer Quantität nur in der Wärme gebildet wird und nach meinen Ausführungen auf Seite 80 zu der Form der beiden strukturverschiedenen Ketoenolmethylacetylhexanone

gehört, bei der das Hydroxyl in der Seitenkette steht, scheint 1-Methyl-4-acetyl-R-hexan-3-on bei gewöhnlicher Temperatur in der Hauptsache als 4-Acetyl-3-oxy- Δ^3 -tetrahydrotoluol (XXV) zu reagieren, sich aber durch Zufuhr von Wärme teilweise in XXVI umzulagern.

Die Ausbeute an Tetrahydrophenanthridinbase ist, auch wenn man Diketon und Anilin bei 150° aufeinander einwirken läßt, nicht sehr erheblich; sie beträgt dann etwa 15 Proz. der Gesamtausbeute. Immerhin konnten wir uns, nachdem wir durch äußerst mühsame und zeitraubende Versuche ein geeignetes Verfahren zu ihrer Isolierung herausgefunden hatten, ohne allzu große Opfer an Arbeit und Material genug davon für einen etwas eingehenderen Vergleich der beiden isomeren Verbindungen verschaffen, dessen wesentliche Ergebnisse in der nachfolgenden kleinen Tabelle vereinigt sind.

Base $C_{15}H_{17}N$ der	Acridinreihe	Phenanthridinreihe
Krystallisiert in	Nadeln, Schmelzpunkt 72—74°	derben Krystallen, Schmelzp. 78°
$[\alpha]_D 18,5^\circ$	57,07°	133,7°
Lösung in Mineralsäuren	Fluoresziert gelbgrün	Fluoresziert nicht
Pikrat	Schmelzp. etwa 193°	Schmelzp. etwa 208°
Chloraurat	$2(C_{15}H_{17}N \cdot HCl) \cdot AuCl_3$ Schmelzp. etwa 166°	$(C_{15}H_{17}N \cdot HCl) \cdot AuCl_3$ Schmelzp. etwa 128°
Base $C_{15}H_{13}N$	Nadeln, Schmelzpunkt 121—122°	? (ölig)
$C_{15}H_{13}N \cdot C_6H_5(NO_2)_2OH$	Schmelzp. etwa 225°	Schmelzp. etwa 214°

Weitere Angaben über das chemische Verhalten der tricyclischen Chinoline finden sich in Kapitel III, in dem eine besonders bequeme und ergiebige Methode für ihre Darstellung beschrieben wird.

Experimentelles.

1. Versuche mit Oxymethylenhexanon.

Oxymethylenhexanon (XIII).¹⁾

In einem mit *V*-Aufsatz und Rückflußkühler versehenen Literkolben mischt man 20 g R-Hexanon, 24 g Isoamylformiat und 50 ccm trocknen Äther und fügt dann 4,6 g feinsten Natriumdraht portionsweise im Ver-

¹⁾ Wallach, diese Annalen 329, 117 (1903).

lauf von 10—15 Minuten hinzu. Die Mischung wird unter öfterem Umschütteln sich selbst überlassen, bis alles Natrium verschwunden ist. Dann wird mit Wasser versetzt, die ätherische Schicht abgehoben und die wäßrige noch einige Male mit Äther extrahiert, um alle neutralen Nebenprodukte möglichst zu entfernen. Das entstandene Oxymethylenhexanon wird durch verdünnte Essigsäure in Freiheit gesetzt, in Äther aufgenommen und ungetrocknet unter vermindertem Druck fraktioniert. Siedepunkt_{14 mm} 87°; Ausbeute etwa 16 g, Vorlauf und Nachlauf sind sehr gering.

Man kann ohne merkliche Verschlechterung der Ausbeute auch größere Mengen R-Hexanon auf einmal in Arbeit nehmen, tut aber gut, das erhaltene Oxymethylenketon möglichst bald zu verbrauchen, da es schon nach wenigen Tagen zu verharzen beginnt.

α-Ketohexahydrobenzalanilin, $C_{13}H_{15}ON$ (XXII),

entsteht aus äquimolekularen Mengen Oxymethylenhexanon und Anilin unter starker Wärmeentwicklung. Beim Abkühlen erstarrt das rohe Reaktionsprodukt zu einer kompakten Masse, die gepulvert und aus Alkohol umkrystallisiert wird. Man erhält es so in gelben Nadeln vom Schmelzp. 154°.

0,1456 g gaben 0,4147 CO_2 und 0,1013 H_2O .

	Ber. für $C_{13}H_{15}ON$	Gef.
C	77,55	77,68
H	7,51	7,78

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird das Anilid zunächst wieder in Anilin und Oxymethylenhexanon zerlegt, letzteres aber größtenteils sogleich weiter in Hexanon und Ameisensäure gespalten. Die Ketone verflüchtigen sich mit den Wasserdämpfen und können durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Semicarbazidkondensationsprodukte (Schmelzp. 206,8° bzw. 236° und 165°) in heißem Methylalkohol leicht voneinander getrennt werden.

α -Ketohehexahydrobenzalsulfanilsäure, $C_{13}H_{15}O_4NS$ (XXIV), wird in quantitativer Ausbeute erhalten, wenn man Oxymethylenhexanonanilid mit der achtfachen Menge konz. Schwefelsäure 3 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt und nach dem Erkalten in das doppelte Volumen Eiswasser einrührt. Sie scheidet sich dabei als feines hellgelbes Krystallpulver aus, ist in kaltem und heißem Wasser außerordentlich schwer löslich und wird zur Reinigung am besten in ihr Ammoniumsalz verwandelt, das aus heißem Wasser in gelblichen Blättchen krystallisiert. Die daraus zurückgewonnene Säure wurde analysiert.

0,1867 g gaben 0,3750 CO_2 und 0,0927 H_2O .

0,1961 g „ 9,4 ccm Stickgas bei 22° und 746 mm Druck.

	Ber. für $C_{13}H_{15}O_4NS$	Gef.
C	55,47	54,78
H	5,38	5,55
N	4,99	5,27

Die *Konstitution der Säure* folgt aus ihren Beziehungen zur Sulfanilsäure. Aus dieser kann man sie leicht bereiten, indem man sie in n-Kalilauge löst und unter Umrühren das nötige Oxymethylenhexanon zusetzt. Nach einigen Augenblicken beginnt das Kaliumsalz des Kondensationsproduktes in gelblichen Kryställchen auszufallen, die unter dem Mikroskop rhombische Formen zeigen, bei 269—270° unter Zersetzung schmelzen und mit Salz- oder Schwefelsäure die freie Sulfosäure liefern. Sie verflüssigt sich bei 261—262° und stimmt auch sonst in jeder Hinsicht mit der auf anderem Wege dargestellten überein.

α -Ketohehexahydrobenzal-m-amidophenol, $C_{13}H_{15}O_2N$,

krystallisiert in gelben Nadeln aus, wenn man 2,2 g m-Amidophenol und 2,5 g Oxymethylenhexanon in 7 ccm Eisessig gelöst zusammenbringt. Es schmolz nach dem Auswaschen mit Alkohol bei 172—173° und wurde ohne weitere Reinigung analysiert.

0,1776 g gaben 0,4659 CO₂ und 0,1134 H₂O.

	Ber. für C ₁₃ H ₁₆ O ₂ N	Gef.
C	71,85	71,55
H	6,96	7,14

Auch diese Verbindung ließ sich durch Erwärmen mit Schwefelsäure nicht zum Chinolin dehydratisieren.

2. Versuche mit α -Acetyl-R-hexanon.

α -Acetyl-R-hexanon, C₈H₁₂O (XIV).¹⁾

Ein Literkolben, in dem sich 11,5 g Natriumdraht befinden, wird mit einem Rückflußkühler versehen und durch diesen eine Mischung von 50 g Hexanon und 150 g sorgfältig gereinigtem Essigester eingefüllt. Die nach kurzer Zeit einsetzende lebhafte Reaktion dämpft man, indem man den Kolben in kaltes Wasser taucht, nur so weit, daß das Gemisch nicht aus dem Kühler spritzt, da es sich als vorteilhaft erwies, sie möglichst energisch verlaufen zu lassen. Läßt sie nach, so erwärmt man auf dem Wasserbad, bis alles Natrium gelöst ist, und setzt inzwischen einen zweiten Versuch mit der gleichen Menge Material an, den man dann zweckmäßig mit dem ersten zusammen in folgender Weise weiterführt.

Man zerlegt den Kolbeninhalt bei 0° vorsichtig mit Eiswasser und verdünnter Schwefelsäure, hebt die Esterschicht ab, schüttelt sie einigemal mit Eiswasser aus und unterwirft sie dann, ohne sie vorher zu trocknen, aus einem geräumigen Kolben der fraktionierten Destillation, zunächst bei gewöhnlichem, später, sobald das Thermometer auf 120° gestiegen ist, bei vermindertem Druck. Aus den bei 12 mm zwischen 70° und 180° übergehenden Anteilen isoliert man durch mehrfache Wiederholung der Destillation die zwischen 90° und 135° (bei 12 mm) siedende Fraktion. Sie wird einige Stunden mit kalt gesättigter Kupferacetatlösung auf dem Wasserbad digeriert. Dann läßt man erkalten und dekantiert die

¹⁾ Vgl. darüber auch Leser, Compt rend. 141, 1032 (1906).

wäßrige Flüssigkeit von der in halbfesten dunkelgrünen Brocken ausgeschiedenen Cu-Verbindung des Diketons, die bei Wasserbadtemperatur mit wenig Alkohol recht gründlich durchgearbeitet, scharf abgesaugt und mit Alkohol gewaschen wird, bis alle öligen Beimengungen entfernt sind. Auf dem Filter bleibt ein grünlichgraues krystallinisches Produkt zurück, das reine Acetylhexanonkupfer, leicht löslich in Äther und warmem, schwer löslich in kaltem Alkohol und bei 160—161° schmelzend. Ein weiteres nicht unbeträchtliches Quantum davon krystallisiert aus der alkoholischen Waschflüssigkeit aus, wenn man sie einige Tage sich selbst überläßt. Es kann mit der Hauptmenge zusammen oder bei einem neuen Ansatz mit verarbeitet werden, da es sich gut getrocknet lange Zeit unverändert aufbewahren läßt.

Um aus der Cu-Verbindung das freie Diketon zu gewinnen, wird sie im Scheidetrichter mit Äther und verdünnter Schwefelsäure geschüttelt, bis sie sich völlig gelöst hat. Die Ätherschicht wird abgehoben und getrocknet. Beim Abtreiben des Äthers hinterläßt sie das Acetylhexanon als farbloses Öl vom Siedep._{11 mm} 97—98°.

0,2306 g gaben 0,5767 CO₂ und 0,1795 H₂O.

	Ber. für C ₈ H ₁₂ O ₂	Gef.
C	68,52	68,21
H	8,63	8,70

Im Gegensatz zum Oxymethylenhexanon bleibt Acetylhexanon im gut verschlossenen Gefäß auch bei längerem Aufbewahren unverändert. Die Ausbeute daran ist ziemlich gering, 12—15 Proz. vom angewandten Hexanon, und konnte durch mannigfache Variationen der Versuchsbedingungen nicht gesteigert werden. Wir haben deswegen nur qualitativ konstatiert, daß die Kondensation zwischen Acetylhexanon und Anilin ebenso verläuft wie die zwischen Methylacetylhexanon und Anilin, auf ihr genaueres Studium aber einstweilen verzichtet und uns damit begnügt, Anilid und Chinolinbase aus Acetylhexanon und m-Amidophenol darzustellen.

1-Acetyl-R-hexan-2-on-m-oxyanil,

m-Amidophenol, in der dreifachen Menge Eisessig gelöst, und Acetylhexanon reagieren außerordentlich glatt miteinander. Die ersten Krystalle des Kondensationsproduktes erscheinen wenige Augenblicke nach dem Zusammengeben der Komponenten; nach kurzer Zeit ist das Gemisch vollkommen erstarrt. Es wird mit etwas Alkohol verrührt, scharf abgesaugt und nach dem Auswaschen aus Alkohol unter Wasserzusatz umkrystallisiert. So resultieren feine gelbe Nadeln vom Schmelzp. 186 bis 187° und der erwarteten Zusammensetzung.

0,2090 g gaben 0,5571 CO₂ und 0,1434 H₂O.

	Ber. für C ₁₄ H ₁₇ O ₂ N	Gef.
C	72,69	72,69
H	7,67	7,40

10-Methyl-12-oxy-1,2,3,4-tetrahydroacridin,

Beim Eintragen in konz. Schwefelsäure (10 g auf 1 g Anil), die auf 100° vorgewärmt ist, wird das Oxyanilid glatt gelöst. Man läßt die Lösung, die intensiv fluoresziert, eine Stunde bei gewöhnlicher Temperatur stehen und gießt sie dann auf kleingestobenes Eis. Dabei fällt das Sulfat der Chinolinbase in gelblichweißen Flocken aus. Es ist in heißem Wasser oder verdünntem Alkohol nur schwierig löslich und krystallisiert daraus in gelblichweißen Nadelchen, die bei etwa 225° zu einer zähen braunen Flüssigkeit zusammenschmelzen.

3 g davon wurden in 210 ccm siedendem 60prozentigem Alkohol gelöst und durch Natriumacetat zerlegt. Das Chinolin fiel als schwefelgelbes Krystallpulver aus. Es ist in Wasser kaum, in Äther und Alkohol in der Kälte ebenfalls nur wenig, in der Wärme reichlicher löslich. Aus letzterem krystallisiert es in flimmernden Blättchen, die sich beim Erhitzen von 240° an dunkel färben, aber auch bei 360° noch nicht geschmolzen sind. Die Lösungen der Base fluoreszieren gelbgrün.

0,1962 g gaben 0,5664 CO_2 und 0,1251 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{ON}$	Gef.
C	78,83	78,73
H	7,10	7,13

3. Versuche mit d-1-Methyl-4-acetyl-R-hexan-3-on.

d-1-Methyl-4-acetyl-R-hexan-3-on (XV)

ist zuerst von Borsche aus d-Methyl-R-hexan-3-on und Essigester gewonnen¹⁾ und unabhängig davon von Leser eingehend untersucht worden.²⁾

Seine Darstellung erfolgte in ganz derselben Weise wie die des Acetylhexanons. Das acetylierte Methylhexanon ist in der unter 14 mm zwischen 100° und 140° siedenden Fraktion des Rohproduktes enthalten und wurde daraus wie das niedrigere Homologe durch seine Cu-Verbindung isoliert. Siedep._{12mm} 110° ; Ausbeute etwa 25 Proz. des Ausgangsmaterials.

A. Metylacetylhexanon und Anilin

vereinigen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Wasseraustritt miteinander. Die Kondensation verläuft unter diesen Umständen im wesentlichen in einer Richtung und führt zu einem Anil der Formel XVII, in dem der Sauerstoff am Ring durch den Anilinrest ersetzt ist, bedarf aber mehrerer Wochen zu ihrer Vollendung. Um Zeit zu sparen und zugleich, um möglichst viel von der

¹⁾ Dissertation Göttingen 1898, S. 62.

²⁾ Zentralbl. 1900, II, 35, 1901 I, 683.

isomeren Verbindung XVIII zu erhalten, sind wir daher nach Abschluß der Vorversuche folgendermaßen verfahren:

46 g Diketon und 30 g Anilin wurden im offenen Kolben 9—10 Stunden auf 150° erhitzt. Dabei entstand ein zähflüssiges, bräunlich gefärbtes Öl, das bei 14 mm destilliert einen geringen Vorlauf, eine zwischen 195° und 220° übergehende Hauptfraktion und einen minimalen harzigen Rückstand ergab. Der Vorlauf enthielt den unangriffenen Rest der Ausgangsmaterialien; er wurde mit zu einem neuen Ansatz verwandt. Die Hauptfraktion, das Gemisch der beiden Anile, kochte bei nochmaliger Destillation fast konstant bei 211° und wog danach 54 g. Sie bildete ein zähes, gelbliches Liquidum, das auf keine Weise zur Krystallisation zu bringen war und sich nicht in verdünnten Mineralsäuren löste, aber beim Erwärmen damit wieder in Anilin und Diketon zerfiel.

Da eine Trennung der Isomeren sich in diesem Stadium der Synthese als unmöglich erwies, wurde das rektifizierte Anilid sogleich in die Chinolinbasen übergeführt, indem es mit der achtfachen Menge konz. Schwefelsäure 3 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt wurde. Dann ließen wir erkalten, verdünnten mit dem gleichen Volumen Eiswasser und ließen langsam in einen Überschuß eisgekühlten wäßrigen Ammoniaks einfließen. Die Basen schieden sich dabei in feinen Öltröpfchen ab. Sie wurden mit Äther aufgenommen, über Kaliumcarbonat getrocknet und bei 14 mm Druck destilliert. Der Hauptanteil, etwa 60 Proz. vom Gewicht des Anilids, ging leidlich konstant um 200° über. 15 Proz. des Ausgangsmaterials wurden als Anilin und Methylacetylhexanon im Vorlauf wiedergefunden. Der Rest war allem Anschein nach in Form von Chinolinsulfosäuren in der ammoniakalischen Mutterlauge vom Ausfällen der Basen zurückgeblieben. Denn während die Menge des Vorlaufs kaum variierte, wurde die Ausbeute an Chinolinen um so geringer, je länger die Schwefelsäure auf das Anil einwirkte.

Die Trennung der beiden Basen $C_{15}H_{17}N$ hat uns große

Schwierigkeiten bereitet, da bei Krystallisationsversuchen auch im günstigsten Fall nur ein ganz kleiner Teil des Gemenges fest erhalten wurde, während der Rest amorph und zähflüssig blieb. Erst nach vielen vergeblichen Bemühungen gelang es, ein brauchbares Trennungsverfahren ausfindig zu machen. Es beruht auf der Beobachtung, daß von den Chlorhydraten der Isomeren das der Hydroacridinbase, von den Bichromaten dagegen das der Hydrophenanthridinbase unter gleichen äußeren Bedingungen schwerer löslich ist. Da das Rohprodukt zu etwa 85 Proz. aus Hydroacridin besteht, wurde zunächst dieses durch fraktionierte Krystallisation der Chlorhydrate so gut wie möglich abgetrennt und aus der schwefelsauren Lösung des Rückstandes das Hydrophenanthridin als Bichromat gefällt.

Die experimentelle Durchführung der Methode setzt voraus, daß man über ein wenig reines Dimethyltetrahydroacridin verfügt. Man kann es sich manchmal verschaffen, indem man einige Tropfen Rohbase in Äther löst und verdunsten läßt; aus dem Rückstand scheiden sich dann bei mehrtägigem Stehen allmählich Kryställchen aus. In der Regel ist es jedoch notwendig, etwas Rohbase ins Sulfat zu verwandeln und dies aus Wasser umzukrystallisieren, bis es auf Ammoniakzusatz eine beim Abkühlen erstarrende Fällung liefert. Sie ist zwar noch nicht absolut einheitlich, kann aber zur Gewinnung reinen Dimethyltetrahydroacridins dienen, indem man die Hauptmenge der Base in Ligroin löst und die Lösung mit den auf die eine oder andere Weise gewonnenen Krystallen impft. Es krystallisiert dann soviel Acridinbase aus, daß sie durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Ligroin auf den richtigen Schmelzp. 72—74° gebracht werden kann.¹⁾

Man verdampft nun das Ligroin im Wasserbade, löst den Rückstand im Kolben in etwa der fünffachen Menge

¹⁾ Waren Methylacetylhexanon und Anilin in der Kälte zum Anil kondensiert, so erhält man bei diesem Versuch sogleich die Hälfte der rektifizierten Rohbase krystallisiert und rein.

heißer rauchender Salzsäure, kühlt auf 0° ab und impft mit Dimethyltetrahydroacridinchlorhydrat, das man aus der *reinen* Base durch Verreiben mit einem Tropfen rauchender Salzsäure gewonnen hat. Die Krystallisation tritt oft erst nach einiger Zeit ein, dann erstarrt aber der ganze Kolbeninhalt auf einmal. Man saugt *sofort* scharf ab und wäscht den Niederschlag mehrmals mit kalter rauchender Salzsäure aus. Mit Ammoniak zerlegt, liefert er etwa die Hälfte vom Gewicht der Rohbase als reines Dimethyltetrahydroacridin.

Aus dem salzsauren Filtrat können die Basen durch Ammoniak in Freiheit gesetzt, mit Äther aufgenommen und nach Verdampfen desselben für die Bichromatfällung in verdünnter Schwefelsäure wieder gelöst werden. Man kann dazu aber auch die Chloride verwenden, nachdem man sie durch Eindampfen von überschüssiger Salzsäure befreit und dann unter Schwefelsäurezusatz wieder in Lösung gebracht hat. In beiden Fällen wird die Lösung zum Sieden erhitzt und Bichromatlösung in kleinen Portionen hinzugefügt. Nach jeder Zugabe läßt man absetzen, um zu beobachten, ob bei der nächsten noch eine Fällung eintritt. Sobald das Bichromat der Phenanthridinbase vollständig abgeschieden ist, ruft Bichromat eine Zeitlang keinen Niederschlag mehr hervor. Man filtriert dann heiß, wäscht mit kaltem Wasser nach und isoliert aus dem Filtrat das Tetrahydroacridin durch Ausfällen mit Ammoniak. Das Dimethyltetrahydrophenanthridinbichromat, ein gelbes Krystallpulver, wird im Scheidetrichter mit wäßrigem Ammoniak und Äther geschüttelt, bis es sich völlig gelöst hat. Beim Verdunsten des letzteren hinterbleibt freies Dimethyltetrahydrophenanthridin als farblose Krystallmasse.

d-3,10-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydroacridin, $C_{15}H_{17}N$ (XI)

ist leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Zum Umkrystallisieren eignet sich am besten niedrigsiedender Petroläther; es wird daraus in farblosen

Nadeln erhalten, die nach dem Trocknen im Exsiccator bei 72—74° schmelzen.

0,1567 g gaben 0,4890 CO₂ und 0,1129 H₂O.

0,1567 g „ 9,45 ccm Stickgas bei 19° und 751 mm Druck.

Ber. für C₁₅H₁₇N Gef.

C 85,24 85,11

H 8,11 8,06

N 6,65 6,81

Mineralsäuren lösen die Base mit gelbgrüner Fluoreszenz; schwer löslich sind von ihren Salzen das Sulfat und namentlich das Bichromat. Das *Pikrat* bildet ein gelbes Krystallpulver, es schmilzt nicht sehr scharf bei 193°.

Von sonstigen Derivaten unseres Dimethyltetrahydroacridins haben wir dargestellt:

Das *Jodmethylat*; es krystallisiert aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmelzp. 232—233°.

0,2032 g gaben 0,1341 AgJ.

Ber. für C₁₅H₂₀NJ Gef.

J 35,95 35,67

Das *Chloroplatinat*; aus salzsäurehaltigem Alkohol orange gefärbte Nadelchen, die unscharf zwischen 213° und 223° sich verflüssigten.

0,2047 gaben 0,0482 Pt.

Ber. für (C₁₅H₁₇N)₂.PtCl₆H₂ Gef.

Pt 23,42 23,55

Das *Chloraurat*; es scheidet sich aus Alkohol in gelben, um 166° schmelzenden Nadeln ab und enthält auf 1 Mol. AuCl₃ zwei Mol. Dimethyltetrahydroacridinchlorhydrat.

0,2250 g gaben 0,0551 Au.

Ber. für Gef.

C₁₅H₁₅NCl.AuCl₃ (C₁₅H₁₅NCl)₂AuCl₃

Au 35,78 24,69 24,49

Endlich sei noch daran erinnert, daß unser Dimethyltetrahydroacridin als Derivat des d-m-Methyl-R-hexanons *optisch aktiv* ist:

S = 0,8489; L (Alkohol) = 16,8291; d = 0,8265; p = 4,802;

l = 2 dm; t = 18,5°.

$\alpha_D = + 4^\circ 32'$ $[\alpha]_D = 57,07^\circ$.

d-3,10-Dimethyltetrahydroacridin aus *d*-*m*-Methyl-*R*-hexanon und *o*-Amidoacetophenon.

2,9 g *o*-Amidoacetophenon, nach den Angaben von Gevekoht¹⁾ aus *o*-Nitrobenzylchlorid gewonnen, wurden einen halben Tag lang mit 12 g *d*-Methylhexanon gekocht und dann unter vermindertem Druck fraktioniert. Bei 14 mm destillierte um 55° unangriffenes Keton; gegen 130° Amidoacetophenon, um 200° der Rest, ein zähes gelbliches Öl.

Eine Probe davon blieb in Berührung mit der höher schmelzenden der beiden aus Methylacetylhexanon synthetisierten Chinolinbasen unverändert, während die Hauptmenge mit der niedriger schmelzenden geimpft sofort erstarrte. Aus Ligroin krystallisierte sie in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 72—74°; ihr Pikrat zersetzte sich zwischen 190 und 195°, das Chloraurat um 165°. Das Produkt war also mit der niedriger schmelzenden der beiden Basen identisch und diese damit als die Acridinverbindung charakterisiert.

3,10-Dimethylacridin, C₁₅H₁₃N (XIX) und *3,10-Dimethyl-7,10-dihydroacridin*,

aus 3,10-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydroacridin.

Während sich Tetrahydroacridin selbst ebenso wie die früher von mir und meinen Mitarbeitern derselben Behandlung unterworfenen Tetrahydrocarbazole durch Destillation über mäßig erhitztes Bleioxyd ohne Schwierigkeit zweier Wasserstoffpaare berauben läßt, wird die dimethylierte Verbindung dabei entweder vollkommen zerstört oder überhaupt nicht angegriffen. Tiedtkes

¹⁾ Diese Annalen 221, 323 ff. (1883).

Beobachtung, daß Tetrahydroacridondämpfe, in einer Wasserstoffatmosphäre über glühenden Zinkstaub streichend, nicht Tetrahydroacridin, sondern Acridin ergeben,¹⁾ ermöglichte uns aber dennoch, unser Ziel zu erreichen: auch Dimethyltetrahydroacridin läßt sich auf diese Weise bequem zu Dimethylacridin dehydrieren. Ein kleiner Teil des letzteren wird dabei allerdings zur 7,10-Dihydroverbindung reduziert; sie kann aber, da sie als Diphenylaminkörper nur eine sehr schwache Base ist, leicht von dem stärker basischen Acridin getrennt und ebenso leicht zu diesem reoxydiert werden.

Zur Ausführung des Versuches wurden 3 g Tetrahydroverbindung mit Zinkstaub gemischt und bei Dunkelrotglut im schwachen Wasserstoffstrom möglichst langsam über Zinkstaub-Bimsstein destilliert. Im vorderen kühl gehaltenen Teil des Rohres kondensierte sich das Reaktionsprodukt als schnell erstarrendes gelbliches Öl, das beim Auflösen in heißer verdünnter Schwefelsäure einen gelblichen, krystallinischflockigen Rückstand ließ. Er wurde solange mit Wasser ausgewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit nicht mehr fluoreszierte und darauf wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert. Dabei schieden sich schneeweiße Blättchen vom Schmelzp. 165—166° und der Zusammensetzung $C_{15}H_{15}N$ ab.

0,1342 g gaben 0,4233 CO_2 und 0,0824 H_2O .

	Ber. für $C_{15}H_{15}N$	Gef.
C	86,07	86,03
H	7,23	6,87

Die Ausbeute daran betrug etwa 0,3 g. Die Verbindung reduziert ammoniakalische Silberlösung und löst sich nach Zusatz von Kaliumbichromat in verdünnter Schwefelsäure; aus der erkaltenden Flüssigkeit krystallisiert hellgelbes Dimethylacridinbichromat.

Aus dem schwefelsauren Filtrat von der Dihydroverbindung, das lebhaft gelbgrün fluoreszierte, fällte Ammoniak 3,10-Dimethylacridin als bald erstarrendes,

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 42, 623 (1909).

bräunliches Öl (etwa 1 g). Es wurde mit Alkohol aufgenommen und siedendheiß mit alkoholischer Pikrinsäurelösung versetzt; das sofort ausfallende Pikrat ist abweichend vom Pikrat der tetrahydrierten Base auch in kochendem Alkohol äußerst schwierig löslich und schmilzt um 225°. Die Base daraus krystallisiert aus Ligroin in büschelförmig vereinigten farblosen Nadeln und schmilzt bei 121–122°. Ihre Zusammensetzung sowie der Geruch und die physiologischen Wirkungen ihrer Dämpfe kennzeichnen sie als Acridinhomologes.

0,1262 g gaben 0,3842 CO₂ und 0,0647 H₂O.

	Ber. für C ₁₅ H ₁₃ N	Gef.
C	86,90	87,17
H	6,32	6,02

d-2,13-Dimethyl-11,12,13,14-tetrahydrophenanthridin,
C₁₅H₁₇N (XII),

krystallisiert aus Ligroin in rundlichen, wohlausgebildeten Kryställchen vom Schmelzp. 78°. Seine mineralsauren Lösungen fluoreszieren nicht; das Bichromat ist noch schwerer löslich als die isomere Verbindung der Acridinreihe. Das Pikrat bildet ein gelbes Krystallpulver, das sich um 208° verflüssigt und zersetzt.

0,1799 g der Base gaben 0,5615 CO₂ und 0,1309 H₂O.

0,1890 g gaben 11,75 ccm Stickgas bei 23° und 745 mm Druck.

	Ber. für C ₁₅ H ₁₇ N	Gef.
C	85,24	85,12
H	8,11	8,14
N	6,65	6,74

Dimethyltetrahydrophenanthridinchloraurat ist anscheinend normal zusammengesetzt, in Alkohol viel leichter löslich als das Golddoppelsalz der Acridinbase und krystallisiert daraus in gelben Nadeln vom Schmelzp. 128°.

0,1617 g¹⁾ gaben 0,0561 Au.

	Ber. für C ₁₅ H ₁₅ NCl ₂ .AuCl ₃	Gef.
Au	35,78	34,69

¹⁾ Rohprodukt! Die Kostbarkeit des Ausgangsmaterials hinderte uns, mehr davon darzustellen und die Analyse zu wiederholen.

Bei der optischen Untersuchung erwies sich die Base als *aktiv* und zwar stark rechtsdrehend.

$S = 0,8810$; $L(\text{Alkohol}) = 17,1320$; $d = 0,8270$; $p = 4,891$;
 $l = 2 \text{ cm}$; $t = 18,5^\circ$.

$$\alpha_D = + 10^\circ 49'; \quad [\alpha]_D = 133,7^\circ.$$

2,13-Dimethylphenanthridin,

Dimethyltetrahydrophenanthridin, von dem wir leider nur etwa 1,5 g für den Versuch verwenden konnten, lieferte bei der Zinkstaubdestillation ein zähflüssiges, gelbliches, nicht erstarrendes Öl, das sich ohne Rückstand in verdünnter Schwefelsäure löste. Zur Reinigung wurde es aus dieser Lösung bei Siedehitze als Bichromat gefällt (dieses krystallisiert aus viel heißem Wasser in feinen, gelben Nadeln) und durch Ammoniak wieder in Freiheit gesetzt. Aber auch jetzt wollte es nicht krystallisieren, sondern mußte als farbloses, zähes Liquidum zur Analyse gebracht werden.

0,1594 g gaben dabei 0,5048 CO_2 und 0,0938 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}$	Gef.
C	86,90	86,37
H	6,32	6,58

2,13-Dimethylphenanthridinpikrat gleicht in Aussehen und Löslichkeit dem Acridinsalz, schmilzt aber schon bei 214° .

B. Methylacetylhexanon und m-Amidophenol.

d-1-Methyl-4-acetyl-R-hexan-3-on-m-oxyanil, $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}$ (XX), aus 3,16 g d-Methylacetylhexanon und 2,2 g m-Amidophenol in 6 ccm Eisessig dargestellt, krystallisiert aus

der sechsfachen Menge Alkohol in gelblichen, kugeligen Krystallaggregaten und schmilzt bei 153—154°.

0,2060 g gaben 0,5542 CO₂ und 0,1493 H₂O.

	Ber. für C ₁₅ H ₁₉ O ₂ N	Gef.
C	73,40	73,37
H	7,83	8,10

Beim Auflösen in der fünffachen Gewichtsmenge warmer konz. Schwefelsäure verliert es Wasser und verwandelt sich in

3,10-Dimethyl-12-oxy-1,2,3,4-tetrahydroacridin,

dessen Sulfat größtenteils beim Erkalten der Flüssigkeit auskrystallisiert; der Rest wird durch Eiswasser gefällt. Aus verdünntem Alkohol erhält man es in feinen weißen Nadelchen vom Schmelzp. 207—208°. Zur Darstellung der *freien Base* wird seine Lösung siedendheiß mit Natriumacetatlösung versetzt und die gelbe krystallinische Fällung durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt. Sie bildet kleine, grünlichgelbe Krystalle und schmilzt bei 272—273°.

0,1461 g gaben 0,4225 CO₂ und 0,0963 H₂O.

	Ber. für C ₁₅ H ₁₇ ON	Gef.
C	79,24	78,87
H	7,54	7,37

2 g davon destillierten wir bei Dunkelrotglut im Wasserstoffstrom über Zinkstaub. Das ölige, dunkelgefärbte Destillat wurde mit verdünnter Schwefelsäure aufgenommen, von nichtbasischen Verunreinigungen abfiltriert und ammoniakalisch gemacht. Dadurch fiel ein bräunliches, strengflüssiges Öl aus, das nochmals über das Pikrat gereinigt krystallinisch erstarrte und nunmehr alle Eigenschaften des uns bereits bekannten *3,10-Dimethylacridins* aufwies.

4. Versuche mit α -Acetylcampher.

d-1-Methyl-3-acetyl- $\Gamma^{1(4)}$ -dimethylmethylen-*R*-hexan-2-on-m-oxyanil (d- α -Acetylcampher-m-oxyanil),

Bringt man durch einige Kubikzentimeter Eisessig verflüssigtes m-Amidophenol (1,1 g) mit α -Acetylcampher [1,9 g, dargestellt nach den Angaben von Brühl¹⁾] bei Zimmertemperatur zusammen, so reagieren sie auch bei mehrtägigem Stehen nicht sichtbar miteinander. Die Mischung gerinnt aber sofort zu einem Krystallbrei, wenn man einen Tropfen davon auf einem Uhrglas durch Verreiben mit Alkohol und Äther zum Erstarren bringt und den Rest damit impft. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildet das Oxyanil flache, weiße Nadelchen vom Schmelzpunkt 151—152°.

0,2114 g gaben 0,5905 CO₂ und 0,1585 H₂O.

	Ber. für C ₁₈ H ₂₃ O ₂ N	Gef.
C	75,73	76,08
H	8,13	8,88

Die Chinolinbase daraus,

ac-4, γ -Dimethyl- α,β -tetramethylen-*ac*- $\Gamma^{1(4)}$ -dimethylmethylen-*ar*-3-oxychinolin, C₁₈H₂₁ON (VII),

setzt sich aus heißem, schwach verdünntem Alkohol in rosettenförmig angeordneten gelblichen Nadelchen ab, die sich bis 360° nicht sichtbar verändern. Ihre wäßrigen und alkoholischen Lösungen fluoreszieren gelbgrün und geben mit Pikrinsäure ein in Nadeln krystallisierendes Pikrat.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 37, 751 (1904).

III. Tricyclische Cinchoninsäuren und Chinoline aus o-Amidophenylglyoxylsäuren und alicyclischen Ketonen.

(Bearbeitet von *W. Rottsieper*.)

o-Amidophenylglyoxylsäure,

kann betrachtet werden als o-Amidobenzaldehyd, in dem das H der .CHO-Gruppe durch .CO₂H ersetzt ist. Sie ist infolgedessen ähnlich wie dieser befähigt, sich in alkalischer Lösung mit Aldehyden und Ketonen, in denen dem Carbonyl ein Methylen benachbart ist, zu Chinolin-derivaten zu kondensieren, und zwar zu *Chinolin-γ-carbonsäuren* („Cinchoninsäuren“).¹⁾ Steht die Atomgruppierung .CH₂.CO. in einem Ring, so werden dabei Cinchoninsäuren resultieren, in denen α- und β-Wasserstoff durch den zweiwertigen Rest dieses Ringes substituiert sind:

d. h. Verbindungen, die in nächster Beziehung zu den im vorigen Abschnitt beschriebenen tricyclischen Chinolinen stehen. Da o-Amidophenylglyoxylsäure in Form ihres Lactams, des Isatins, durch die neuesten Fortschritte der Teerfarbenindustrie bequem zugänglich geworden ist und uns für unsere Versuche von der Firma Kalle & Co. in Biebrich und der Badischen Anilin- und Sodafabrik in dankenswertester Weise zur Verfügung gestellt wurde, haben wir uns dieser Synthese mit bestem Erfolg bedient, um eine Anzahl alicyclischer

¹⁾ Pfitzinger, Journ. prak. Chem. (2) **33**, 100 (1886).

Ketone in tricyclische Cinchoninsäuren und Chinoline zu verwandeln.

Wir trafen dabei auf ähnliche Verhältnisse, wie sie dem einen von uns schon bei seinen Studien über die hydrierten Carbazole¹⁾ entgegengetreten sind: ebenso wie zur Angliederung des Indolkomplexes *erwiesen sich auch zum Übergang in Chinolinderivate von den untersuchten Verbindungen nur die einfacheren gesättigten Ringketone* (*R-Pentanon, R-Hexanon, m- und p-Methyl-R-hexanon, R-Heptanon*) *geneigt*. l-Menthon, Dimethyl-R-hexanon, d-Carvon und d-Campher dagegen vereinigten sich nicht mit Isatinsäure, sondern wurden teils anderweitig verändert, teils unverändert zurückgewonnen. Ein eigenartiges Verhalten zeigte *Pulegon* (XXVII). Es lieferte neben neutralen Produkten reichlich α -Methylcinchoninsäure (XXVIII), war also augenscheinlich zunächst in β -Methyl-R-hexanon und Aceton gespalten, von denen nur letzteres sich in normaler Weise mit o-Amidophenylglyoxylsäure kondensiert hatte:

Soweit sich überhaupt Cinchoninsäuren bildeten, waren die Ausbeuten an diesen recht befriedigend; sie betrugen 50—95 Proz. der Theorie, bezogen auf das angewandte Isatin. Auf die Ketone berechnet würden sie sich allerdings erheblich niedriger stellen, da von ihnen unvermeidlicher Nebenreaktionen halber das Zweibis Dreifache der theoretisch erforderlichen Menge nötig war, um das Isatin möglichst vollkommen auszunutzen.

Als Prototyp der α,β -Polymethylen-cinchoninsäuren und der α,β -Polymethylenchinoline möchten wir das

¹⁾ Diese Annalen 359, 49 (1908).

Kondensationsprodukt aus Isatinsäure und R-Hexanon, α, β -Tetramethylenchinolin- γ -carbonsäure = 1, 2, 3, 4-Tetrahydroacridin-10-carbonsäure (XXIX),

und das daraus leicht zu gewinnende 1,2,3,4-Tetrahydroacridin (XXX) betrachten. Über ihre Eigenschaften haben wir bereits bei früherer Gelegenheit¹⁾ einige vorläufige Angaben gemacht, die wir jetzt in verschiedener Beziehung zu ergänzen und zu erweitern in der Lage sind.

Ihrer Konstitution entsprechend zeigt Tetrahydroacridinms-carbonsäure den Charakter einer α, β -dialkylierten Cinchoninsäure. Sie bildet Salze sowohl mit Mineralsäuren wie mit Basen, die aber beide nicht sehr beständig sind: das Chlorhydrat gibt beim Aufbewahren den aufgenommenen Chlorwasserstoff allmählich wieder ab; beim Eindampfen ihrer ammoniakalischen Lösung bleibt schließlich die freie Säure zurück. Mit Goldchlorid und Platinchlorid tritt sie in salzsaurer Lösung zu gut krystallisierenden Komplexverbindungen zusammen. Jodmethyl scheint sie in freiem Zustande nur schwierig zu addieren, glatt dagegen in Form ihrer Ester, die wie die Ester anderer β -substituierter Cinchoninsäuren nicht durch Veresterung mit Alkoholen und Salz- oder Schwefelsäure gewonnen werden können, sondern aus dem Silbersalz und Halogenalkylen bereitet werden müssen, einmal gebildet sich aber nur schwierig wieder verseifen lassen. Beim Schmelzen verliert sie CO₂ und verwandelt sich in glatter Reaktion in Tetrahydroacridin.

Unseren früheren Angaben über dieses möchten wir hinzufügen, daß es sich auch bei gewöhnlichem Druck

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 41, 2203 (1908).

unverändert destillieren läßt und seinen chemischen Charakter schon in den Eigenschaften seiner Dämpfe offenbart, die ausgesprochen chinolinartig riechen und der unangenehmen physiologischen Wirkungen des Acridindampfes entbehren. Nicht chinolinartig ist nur sein Verhalten gegen Zinn und Salzsäure, die es anscheinend nicht angreifen, während es von ihnen eigentlich zu 1,2,3,4,5,6,7,10-Octohydroacridin (XXXI),

reduziert werden sollte, wie Chinolin zu Tetrahydrochinolin. Im übrigen zeigt es in seinen Reaktionen weitgehendste Analogie mit anderen Py-alkylierten Chinolinen. So verleiht ihm die Methylengruppe in α -Stellung zum Stickstoff die Fähigkeit, sich wie Chinaldin mit Aldehyden und mit Phthalsäureanhydrid unter Wasseraustritt zu vereinigen. Wie Chinaldinnitrat liefert sein Nitrat beim Auflösen in konz. Schwefelsäure ein Gemisch zweier isomerer Nitroverbindungen, in denen wie in den auf die gleiche Weise erhaltenen Nitrochinaldinen¹⁾ die Nitrogruppe die o- und a-Stellung zum Stickstoff einnehmen dürfte (XXXII). Rauchende Schwefelsäure verwandelt es in ein Gemenge verschiedener Verbindungen, von denen zwei Monosulfosäuren und eine durch ihr gut krystallisierendes Bleisalz charakterisierte Disulfosäure in reinem Zustande isoliert werden konnten.

Während in diesen beiden Fällen der Eintritt der Substituenten in den Benzolkern des Tetrahydroacridins erfolgt sein dürfte und auf keine besondere Schwierigkeiten stieß, scheint Halogen zuerst die Wasserstoffatome des hydroaromatischen Ringes zu ersetzen. Wenigstens ist es uns bisher nicht gelungen, auf dem Wege direkter

¹⁾ Über diese vgl. Decker und Remfry, Ber. d. d. chem. Ges. 38, 2773 (1905).

Substitution ein ar-bromiertes Tetrahydroacridin zu gewinnen. Für die Gewinnung derartiger Verbindungen mußten wir vielmehr von den jetzt ebenfalls bequem zugänglichen bromierten Isatinen ausgehen, die sich ebenso gut wie ihre Muttersubstanz mit den Ketonen, die für die Synthese überhaupt in Betracht kommen, kondensieren lassen. Bringt man Tetrahydroacridin in trockenem CHCl_3 oder CS_2 gelöst mit Brom zusammen, so krystallisiert ein Produkt aus, dessen Zusammensetzung am besten durch die Formel $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{NBr}_3$ wiedergegeben wird. Es bildet gelbrote Nadeln, die beim Kochen mit Wasser elementares Brom abspalten und mit wäßrigem Ammoniak Tetrahydroacridin zurückbilden. Danach scheint in ihm ein *Tetrahydroacridinbromhydratperbromid* $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N} \cdot \text{HBr} \cdot \text{Br}_2$ vorzuliegen, dessen Entstehung allerdings voraussetzt, daß ein Teil des Halogens auf die Base substituierend eingewirkt und dadurch den erforderlichen Bromwasserstoff geliefert habe.

Wenn man Tetrahydroacridin mit 2 Mol. Brom und etwas Wasser im Rohr auf 150° erhitzt, wird vermutlich zunächst ac-Dibromtetrahydroacridin gebildet, aber es verliert unter diesen Bedingungen sogleich 2HBr und geht über in Acridin. Letzteres ist jedoch durch Nebenprodukte so stark verunreinigt, daß man die Dehydrierung der Tetrahydrobase besser auf anderem Wege bewerkstelligt. Wir haben uns zu diesem Zweck wieder der Destillation über heißes Bleioxyd oder über schwachglühenden Zinkstaub bedient und so außer Acridin und 2-Methylacridin (XXXIII)

auch das bisdahin noch unbekannte 3-Methylacridin (XXXIV) aus den zugehörigen Tetrahydroacridincarbonsäuren gewonnen. α,β -Trimethylen- und α,β -Pentamethylenchinolin

gehen bemerkenswerterweise unter denselben Bedingungen nicht in wasserstoffärmere Substanzen über. Sie werden vielmehr zum Teil vollkommen zerstört, zum Teil unversehrt in der Vorlage wieder vorgefunden.

Experimentelles.

1. R-Hexanon und Isatinsäure.

. 1,2,3,4-Tetrahydroacridin-10-carbonsäure,

Eine Lösung von 10 g Isatin in 40 ccm 33 prozentiger Kalilauge wurde mit 80 ccm Alkohol und 20 g R-Hexanon vermischt und einen Tag lang auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wurde der Alkohol durch Einengen der Reaktionsmasse in offener Schale verjagt, mit Wasser verdünnt, von zähflüssigen harzigen Nebenprodukten abfiltriert und nach dem Erkalten²⁾ zum Filtrat überschüssige 50 prozentige Essigsäure zugefügt. Nach einigen Minuten begann die Carbonsäure als gelbliches, aus winzigen Nadelchen bestehendes Krystallpulver auszufallen. Die Ausbeute daran betrug 13—14 g.

Tetrahydroacridincarbonsäure ist etwas löslich in heißem Wasser, reichlicher in Alkohol und Essigsäure, krystallisiert in farblosen, glänzenden Blättchen und schmilzt bei 284—286°, indem sie in CO₂ und Tetrahydroacridin zerfällt. Zur Analyse wurde sie, wie alle

¹⁾ Vgl. Ber. d. d. chem. Ges. 41, 2207 (1908).

²⁾ Dabei setzte sich aus der klaren Flüssigkeit ein weißes Pulver ab, das sich leicht in Alkohol löste und aus Äther in farblosen Prismen vom Schmelzp. 159—160° krystallisierte. Bei der Analyse lieferte es Werte, die am besten durch die Formel (C₆H₁₀O)_x wiedergegeben werden:

0,1523 g	gaben	0,4112 CO ₂	und	0,1337 H ₂ O.	
0,1532 g	„	0,4135 CO ₂	„	0,1337 H ₂ O.	
	Ber. für	(C ₆ H ₁₀ O) _x		Gef.	
C		73,47		73,61	73,59
H		10,20		9,82	9,76

Weitere Versuche haben wir vorläufig damit nicht angestellt.

Cinchoninsäuren, bei 110—120° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.¹⁾

0,1535 g gaben 0,4169 CO₂ und 0,0809 H₂O.

	Ber. für C ₁₄ H ₁₃ O ₂ N	Gef.
C	73,96	74,07
H	5,77	5,90

Von Derivaten der Säure haben wir untersucht:

Das *Pikrat*: es scheidet sich in gelben Nadelchen aus, wenn man gesättigte Lösungen von Tetrahydroacridincarbonsäure und Pikrinsäure bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überläßt, und zersetzt sich bei 199,5°.

Das *Chloraurat*: es wird aus einer Lösung der Cinchoninsäure in warmer verdünnter Salzsäure durch Goldchloridlösung als hellgelbes Krystallpulver ausgefällt und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus alkoholischer Salzsäure unter lebhafter Gasentwicklung bei 237°. Wie das Chloraurat des Tetrahydroacridins enthält es auf 1 Mol. AuCl₃ 1 1/2 Mol. Chlorhydrat der Base:

0,2089 g gaben 0,0521 Au.

0,1525 g „ 0,0380 Au.

	Ber. für	Gef.
3 C ₁₄ H ₁₃ O ₂ N, HCl. 2 AuCl ₃ , 10 H ₂ O		
Au	24,99	24,94 24,92

Das *Chloroplatinat*: Tropft man zu einer salzsauren Lösung der Säure 10prozentige Platinchloridlösung, so bildet sich alsbald ein gelbroter, krystallinischer Niederschlag, der nach dem Auswaschen und Trocknen 15,89 Proz. Pt enthielt. Beim Umkrystallisieren aus wäßriger Salzsäure zerfiel er in zwei Fraktionen:

Zuerst schied sich eine kleine Menge einer bei 234—236° schmelzenden Verbindung aus, von der 0,0688 g beim Erhitzen 0,0100 g = 14,50 Proz. Pt hinterließen.

¹⁾ Nach eintägigem Trocknen bei Zimmertemperatur (im evakuierten Exsiccator) enthielt sie noch 2 Mol. Wasser:

0,1181 g gaben 0,2768 CO₂ und 0,0620 H₂O.

	Ber. für C ₁₄ H ₁₃ O ₂ N. 2 H ₂ O	Gef.
C	63,84	63,92
H	6,51	5,84

Aus dem Filtrat davon krystallisierte beim Eindunsten eine zweite Substanz in braunen, glänzenden Krystallen. Sie schmolz bei 222—223° und war ihrem Pt-Gehalt nach das krystallwasserhaltige normale Chloroplatinat der Tetrahydroacridincarbonsäure:

0,1339 g gaben 0,0268 Pt.

0,0785 g „ 0,0157 Pt.

Ber. für		Gef.	
$(C_{14}H_{13}O_2N.HCl)_2.PtCl_4.6H_2O$			
Pt	20,04	20,01	20,00

Tetrahydroacridincarbonsäuremethylester, $C_{13}H_{12}N.CO_2CH_3$, wurde aus dem Silbersalz der Säure durch mehrstündiges Erwärmen mit dem Fünffachen der berechneten Menge Jodmethyl und etwas Methylalkohol gewonnen. Das Filtrat vom Jodsilber hinterließ ihn beim Verdunsten als bald erstarrendes hellgelbes Öl. Er verflüssigt sich gegen 70°, destilliert bei 20 mm Druck um 200° und ist äußerst leicht löslich in verdünnten Mineralsäuren und den üblichen organischen Lösungsmitteln. Sein *Pikrat* (hellgelbe Nadelchen aus Alkohol) schmilzt bei 176—178°, das *Chloroplatinat*, das sich aus verdünnter Salzsäure in feinen roten Nadeln abscheidet, zwischen 204° und 208°. Letzteres wurde mit folgendem Resultat analysiert:

0,1214 g gaben 0,0268 Pt.

Ber. für $(C_{13}H_{12}O_2N.HCl)_2.PtCl_4$		Gef.
Pt	21,84	22,12

Tetrahydroacridincarbonsäureäthylester, $C_{13}H_{12}N.CO_2C_2H_5$, aus tetrahydroacridincarbonsaurem Silber und Jodäthyl, bildet in rohem Zustande ein rotbraunes, nicht erstarrendes Öl. Zur Reinigung wurde es in verdünnter Salzsäure gelöst, filtriert und durch Ammoniak wieder ausgefällt, in das Pikrat verwandelt, regeneriert und schließlich unter vermindertem Druck destilliert. Es ging dabei fast farblos über und erstarrte schnell zu breiten, scharf bei 55° schmelzenden Nadeln.

0,1496 g gaben 0,4112 CO₂ und 0,0890 H₂O.

	Ber. für. C ₁₆ H ₁₇ O ₂ N	Gef.
C	75,24	74,96
H	6,71	6,66

Das *Pikrat* krystallisiert aus Alkohol, in gelben, dichtverfilzten Nadelchen vom Schmelzp. 166—167°.

Das *Chloroplatinat* wird aus heißer, mäßig verdünnter Salzsäure in dunkelroten Krystallblättern erhalten, die sich bei 193—194° verflüssigen.

0,2488 g gaben 0,0521 Pt.

	Ber. für (C ₁₆ H ₁₇ O ₂ N.HCl) ₂ .PtCl ₄	Gef.
Pt	21,18	20,94

Das *Jodäthylat* bildet sich bei Wasserbadtemperatur aus den Komponenten nur langsam und unvollkommen (aus 2 g Ester und 4 g Jodäthyl bei 3 1/2 stündigem Erhitzen 0,4 g), dagegen fast quantitativ, wenn man 1 Mol. Ester und 2 Mol. Jodäthyl im Rohr 6 Stunden auf 140° erhitzt. Es wird aus seiner alkoholischen Lösung durch Äther in leuchtend gelben, bei 168° schmelzenden Nadelchen gefällt.

0,1483 g gaben 0,0850 AgJ.

	Ber. für C ₁₈ H ₂₂ O ₂ NJ	Gef.
J	30,86	30,97

1,2,3,4-Tetrahydroacridin, C₁₃H₁₃N (XXX),

wird am bequemsten gewonnen, indem man Tetrahydroacridincarbonsäure bis zum Aufhören der CO₂-Entwicklung über ihren Schmelzpunkt erhitzt. Über seine Darstellung aus R-Hexanon und o-Amidobenzaldehyd haben wir bereits früher berichtet und bei dieser Gelegenheit auch bereits sein Pikrat, Jodmethylat, Chloraurat und Chloroplatinat und seine Dehydrierung zu Acridin beschrieben. Diesen früheren Angaben sei hinzugefügt, daß *Tetrahydroacridinsulfat* bei 148° schmilzt, und daß die Base in salzsaurer Lösung mit Quecksilberchlorid eine schwerlösliche Doppelverbindung bildet, die sich aus heißem Wasser in langen, farblosen Nadeln vom Schmelzp. 213—214° abscheidet.

4-Benzaltetrahydroacridin,

3,1 g Tetrahydroacridin wurden mit 3 g Benzaldehyd und 6 g frischgeschmolzenem Chlorzink 6 Stunden auf 160—170° erhitzt. Nach dem Abblasen des unverbrauchten Benzaldehyds blieb das Kondensationsprodukt als braune, zähe Masse zurück. Durch häufiges Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol wurde es aber schließlich in weißen, glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 103—104° und der erwarteten Zusammensetzung erhalten:

0,1527 g gaben 0,4944 CO₂ und 0,0850 H₂O.

	Ber. für C ₂₀ H ₁₇ N	Gef.
C	88,51	88,30
H	6,32	6,23

Die Verbindung löst sich in Alkohol, Äther und Benzol leicht schon in der Kälte, in Ligroin und Salzsäure beim Erwärmen. Ihr *Pikrat* ist dagegen in kaltem Alkohol nur schwer löslich und verflüssigt sich nach dem Umkrystallisieren bei 176—178°.

Beim Verschmelzen mit der gleichen Menge Phthalsäureanhydrid liefert Tetrahydroacridin ein *Phthalon*, das wir aber seiner wenig erfreulichen physikalischen Eigenschaften halber bisher noch nicht analysenrein in Händen gehabt haben. Zur Bildung von Isocyaninfarbstoffen scheint es dagegen nicht befähigt zu sein.

o- und a-Nitrotetrahydroacridin, C₁₃H₁₂O₂N₂ (XXXII).

5 g Tetrahydroacridin wurden durch Lösen in der berechneten Menge 10 prozentiger Salpetersäure und Eindunsten im Vakuum ins Nitrat übergeführt und dieses dann fein zerrieben in die zehnfache Gewichtsmenge konz. Schwefelsäure eingetragen. Nach einigen Stunden

wurde mit etwa 700 ccm Eiswasser verdünnt und mit Natriumcarbonat neutralisiert. Dabei fiel ein orangegelber, flockiger Niederschlag aus, der mit heißem Wasser extrahiert und getrocknet etwa 5 g wog und seiner Zusammensetzung nach bereits ziemlich reines *Mononitrotetrahydroacridin* darstellte:

0,1621 g gaben 0,4093 CO₂ und 0,0821 H₂O.

0,1400 g „ 14,8 ccm Stickgas bei 73° und 756 mm Druck.

	Ber. für C ₁₈ H ₁₂ O ₂ N ₂	Gef.
C	68,37	68,87
H	5,30	5,67
N	12,26	11,83

Beim Umkrystallisieren dieses Rohproduktes aus Alkohol wurden in der Hauptsache lange, seidenglänzende, gelbliche Nadeln erhalten, daneben aber dunkler gelb gefärbte kleine Prismen. Da beide von den üblichen organischen Lösungsmitteln gleich leicht aufgenommen wurden, blieb nichts übrig, als sie zunächst durch Auslese möglichst voneinander zu trennen und danach jede Partie durch öftere fraktionierte Krystallisation völlig zu reinigen. Die Nadeln schmolzen schließlich bei 138 bis 139°, die Prismen zwischen 126° und 130°, ein absichtlich hergestelltes Gemisch der beiden bei 107—108°. Nur von dem höher schmelzenden Isomeren war genug für eine nochmalige Analyse vorhanden, deren Resultat mit dem früheren fast übereinstimmte:

0,1443 g gaben 0,3629 CO₂ und 0,0699 H₂O.

0,1687 g „ 18,05 ccm Stickgas bei 20° und 751 mm Druck.

	Ber. für C ₁₈ H ₁₂ O ₂ N ₂	Gef.
C	68,37	68,56
H	5,30	5,41
N	12,26	12,11

Tetrahydroacridinsulfosäuren.

Wenn man Tetrahydroacridin mit der zehnfachen Menge rauchender Schwefelsäure (etwa 10 Proz. Anhydritgehalt!) einen halben Tag lang auf dem Wasserbad erwärmt, nach dem Erkalten in die vierzigfache Menge

Eiswasser einträgt und mit Krystallsoda nahezu neutralisiert, setzt sich nach einiger Zeit aus der Flüssigkeit ein weißes Krystallpulver ab, das sich in kaltem Wasser nur schwierig löst und dadurch von beigemischtem Glaubersalz befreit werden kann. Aus heißem Wasser krystallisierte es in Prismen, die sich bis 300° nicht veränderten, aber im Glühröhrchen erhitzt unter Schwefelwasserstoffentwicklung verkohlten und sich bei der Analyse als *Tetrahydroacridinmonosulfosäure* erwiesen:

0,1716 g gaben 0,3730 CO_2 und 0,0750 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{NS}$	Gef.
C	59,27	59,28
H	4,98	4,89

Döbner und v. Miller haben unter ähnlichen Bedingungen aus Chinaldin hauptsächlich eine schwer lösliche Chinaldin-a-sulfosäure bekommen.¹⁾ Danach könnte in unserer Verbindung *Tetrahydroacridin-14-sulfosäure*

vorliegen. Sie ist auch in Alkohol ziemlich schwer, in Alkali und Alkalicarbonat dagegen leicht löslich und gibt in wäßriger Lösung weder mit Bariumchlorid noch mit Bleiacetat eine Fällung.

Aus dem Filtrat von dieser Säure ließen sich nach völliger Neutralisation durch Eindampfen und Extraktion des Rückstandes mit Alkohol noch weitere Natriumsalze organischer Säuren isolieren, die wir aber ihrer geringen Mengen halber vorläufig nicht näher untersucht haben.

Bei einem zweiten Sulfierungsversuch erhitzen wir das Gemisch aus 3 g Base und 30 g rauchender Schwefelsäure im Ölbad 5 Stunden auf $130\text{--}140^{\circ}$, digerierten nach dem Verdünnen auf dem Wasserbad mit Barium-

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 17, 1703 (1884); 23, 3488 (1890); 38, 2775 (1905).

carbonat und fällten aus dem Filtrat das gelöste Barium möglichst genau mit der erforderlichen Menge Schwefelsäure. Dann wurde es so weit wie möglich eingedampft und nach dem Erkalten mit wenig Wasser angerührt. Ungelöst blieben dabei 0,4 g der eben beschriebenen „14“-Monosulfosäure.

Die wäßrige Lösung wurde wiederum eingedampft und der Rückstand mit Alkohol aufgenommen. Bei seinem Verdunsten schieden sich farblose Täfelchen einer zweiten *Tetrahydroacridinmonosulfosäure* ab, die bei 248—250° schmolzen:

0,1583 g gaben 0,3425 CO ₂ und 0,0667 H ₂ O.		
	Ber. für C ₁₃ H ₁₃ O ₃ NS	Gef.
C	59,27	59,01
H	4,98	4,71

Aus der Mutterlauge davon wurden schließlich bei völligem Eintrocknen farblose Prismen und eine amorphe, gelbliche zähflüssige Masse erhalten. Sie wurde mit Ammoniak eingedampft und mit Bleiacetatlösung versetzt. Dabei fielen 0,5 g eines Bleisalzes aus, die nach dem Auswaschen direkt analysiert wurden.

0,1535 g gaben 0,1560 CO ₂ und 0,0366 H ₂ O.		
	Ber. für C ₁₃ H ₁₁ O ₆ NS ₂ Pb	Gef.
C	28,46	27,71
H	2,67	2,54

Es lag also das Bleisalz einer *Tetrahydroacridindisulfosäure* vor. Das Filtrat davon wurde mit Schwefelwasserstoff entbleit und eingedampft; es blieb dabei ein Gemisch teilweise krystallisierender Verbindungen zurück, aus denen sich jedoch keine einheitliche Substanz mehr isolieren ließ.

Tetrahydroacridin und Brom

wurden bei gewöhnlicher Temperatur sowohl im Dunkeln (1,8 g Base in 18 g Chloroform + 3,2 g Brom in 12,8 g Chloroform) wie auch im direkten Sonnenlicht (1,8 g Base in 18 ccm Schwefelkohlenstoff + 6,4 g Brom in 25,6 g Schwefelkohlenstoff) zusammengebracht. Beide

Male schied sich dasselbe Produkt ab, im ersten Fall nach einstündigem Stehen in langen, gelbroten Nadeln (2,2 g), im zweiten sofort als gelbrotes Krystallpulver (3,8 g). Es war in Äther und in kaltem Alkohol fast gar nicht, in warmem dagegen reichlich löslich und krystallisierte daraus beim Erkalten wieder in denselben gelbroten Nadeln vom Schmelzp. 123°. Ihre Zusammensetzung entsprach etwa der Formel eines *Tetrahydroacridinbromhydratperbromids*:

0,1594 g (in CHCl_3 dargestellt) gaben 0,2200 CO_2 u. 0,0505 H_2O .
 0,1722 g („ CS_2 „ „ „ 0,2382 CO_2 „ 0,0542 H_2O .
 0,1367 g („ CS_2 „ „ „ 0,1793 AgBr.

	Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{NBr}_3$	Gef.	
C	36,79	37,64	37,73
H	3,33	3,54	3,52
Br	56,57	55,82	

In Übereinstimmung damit gibt die Verbindung das aufgenommene Brom außerordentlich leicht wieder ab und riecht schon bei gewöhnlicher Temperatur schwach aber deutlich danach. Suspendiert man sie in Ammoniakwasser und schüttelt nach einiger Zeit mit Äther aus, so hinterläßt dieser beim Verdunsten einen Rückstand von *Tetrahydroacridin*.

Bei höherer Temperatur wirkt Brom in erster Linie dehydrierend auf den alicyclischen Teil des Tetrahydroacridinmoleküls, substituiert dann das gebildete Acridin und führt so zu einem schwer zu trennenden Gemisch verschiedener Verbindungen. Wir sind deswegen, um zu einheitlichen, reinen, bromsubstituierten Tetrahydroacridinen zu gelangen, von *5-Bromisatin* (XXXV) und *3,5-Dibromisatin* (XXXVI)

ausgegangen. Prächtige Präparate davon, durch Oxidation von Dibromindigo und direktes Bromieren von

Isatin gewonnen, wurden uns auf unsere Bitte von der Direktion der „Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brünnig“ in Höchst a/M gütigst zur Verfügung gestellt; wir möchten ihr dafür hier nochmals wärmstens danken.

13-Brom-1,2,3,4-tetrahydroacridin-10-carbonsäure,

wurde in Form ihres Kaliumsalzes in einer Ausbeute von etwa 80 Proz. der Theorie erhalten, als 7,7 g 5-Bromisatin 8 Stunden mit 20 ccm 33 prozentiger Kalilauge, 40 ccm Alkohol und 10 g R-Hexanon auf dem Wasserbade erhitzt wurden. Sie ist in Wasser praktisch nicht, in Alkohol und Eisessig recht schwer löslich und kristallisiert daraus in winzigen Nadelchen, die bei 120° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, bei 274—276° unter Zersetzung schmelzen.

0,1381 g gaben 0,2782 CO₂ und 0,0512 H₂O.

	Ber. für C ₁₄ H ₁₂ O ₂ NBr	Gef.
C	54,89	54,94
H	3,95	4,15

Über ihren Schmelzpunkt erhitzt, verliert die Säure CO₂ und verwandelt sich in

13-Bromtetrahydroacridin,

Die Ausbeute daran ist aber mäßig, da auch bei vorsichtig geleiteter Operation ein großer Teil der Substanz verkohlt.

Bromtetrahydroacridin ist in allen Lösungsmitteln merklich schwerer löslich als Acridin und bei gewöhn-

lichem Druck in einigermaßen erheblicher Menge nicht mehr unzersetzt destillierbar. Seine Dämpfe riechen stechend und greifen die Schleimhäute an, auch die Lösungen verursachen beim Eintrocknen auf empfindlichen Hautstellen ein lebhaftes Brennen und Jucken. Aus Alkohol krystallisiert es in flachen Nadeln, die sich bei 93—94° verflüssigen.

0,1490 g gaben 0,1058 AgBr.

	Ber. für $C_{13}H_{12}NBr$	Gef.
Br	30,50	30,23

Bromtetrahydroacridinpicrat ist schwer löslich in Alkohol und krystallisiert daraus in grünlichgelben Täfelchen vom Schmelzp. 194—195°, das *Chloraurat* aus 20 prozentiger Salzsäure in mikroskopischen Nadelchen vom Schmelzp. 208°.

11,13-Dibrom-1,2,3,4-tetrahydroacridin-10-carbonsäure,

aus 10,4 g 3,5-Dibromisatin und 10 g R-Hexanon unter denselben Bedingungen wie die Monobromverbindungen dargestellt (Ausbeute etwa 75 Proz. der Theorie), ist in Alkohol und Essigsäure merklich leichter löslich als diese und bildet breite, spröde Nadeln vom Schmelzpunkt 242°.

0,1518 g gaben 0,2442 CO_2 und 0,0414 H_2O .

	Ber. für $C_{14}H_{11}O_2NBr_2$	Gef.
C	43,63	43,87
H	2,88	3,05

Unvorsichtig über ihren Schmelzpunkt erhitzt, zersetzt sich die Säure völlig unter reichlicher Entwicklung von Bromwasserstoff. Bei sehr vorsichtigem Arbeiten läßt sich aber ein über die Abspaltung von CO_2 hinaus-

gehender Zerfall in der Hauptsache vermeiden. Das dabei resultierende

11,13-Dibrom-1,2,3,4-tetrahydroacridin,

krystallisiert aus Alkohol, Äther oder Ligroin in gelblichen Nadeln, die zwischen 105° und 107° schmelzen, ist in organischen Lösungsmitteln leichter löslich, aber schwächer basisch als die Monobromverbindung und physiologisch noch aggressiver als diese.

0,1482 g gaben 0,2503 CO_2 und 0,0475 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NBr}_2$	Gef.
C	45,74	46,06
H	3,25	3,59

2. m-Methyl-R-hexanon und Isatinsäure.

d-3-Methyl-1,2,3,4-tetrahydroacridin-10-carbonsäure,

wurde aus 10 g Isatin und 14 g d-m-Methyl-R-hexanon durch halbtägiges Erwärmen mit wäßrigalkoholischer Kalilauge in einer Ausbeute von etwa 50 Proz. der Theorie erhalten. Nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bildete sie gelbliche Nadelchen, die bei $291\text{--}293^{\circ}$ unter Zersetzung schmolzen und nach eintägigem Verweilen im Exsiccator noch 1 Mol. Wasser enthielten.

0,1292 g gaben 0,3276 CO_2 und 0,0737 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N.H}_2\text{O}$	Gef.
C	69,45	69,15
H	6,61	6,38

Durch zweistündiges Erhitzen auf $120\text{--}130^{\circ}$ konnte sie jedoch völlig entwässert werden:

0,1528 g gaben 0,4175 CO₂ und 0,0853 H₂O.

	Ber. für C ₁₅ H ₁₅ O ₂ N	Gef.
C	74,64	74,52
H	6,27	6,25

Die carboxylfreie Base daraus,

d-3-Methyl-1,2,3,4-tetrahydroacridin,

ist leicht löslich in Alkohol und Äther, schwieriger in Ligroin, aus dem sie in farblosen, dünnen, zu Büscheln vereinigten Tafeln krystallisiert. Sie schmilzt bei 81—82°.

0,1660 g gaben 0,5178 CO₂ und 0,1123 H₂O.

	Ber. für C ₁₄ H ₁₆ N	Gef.
C	85,21	85,07
H	7,67	7,57

Ihr *Pikrat* krystallisiert aus Methylalkohol in langen gelben Nadeln vom Schmelzp. 176—177°.

Aus *i*-m-Methyl-R-hexanon wird auf dieselbe Weise -3-Methyl-1,2,3,4-tetrahydroacridin-10-carbonsäure und

i-3-Methyl-tetrahydroacridin

erhalten. Letzteres schmilzt bei 72—73° und wird ebenso wie die optisch-aktive Base bei der Destillation über nicht allzu hoch erhitztes Bleioxyd zu

3-Methylacridin, C₁₄H₁₁N (XXXIV)

dehydriert. Es wurde über sein Bichromat, das sich aus heißem Wasser in roten Nadelchen abscheidet, gereinigt und bildete nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol farblose Nadeln vom Schmelzp. 125—126°.

0,1193 g gaben 0,3796 CO₂ und 0,0636 H₂O.

	Ber. für C ₁₄ H ₁₁ N	Gef.
C	86,99	86,78
H	5,74	5,96

3. p-Methyl-R-hexanon und Isatinsäure

lieferten unter den üblichen Bedingungen

2-Methyl-1,2,3,4-tetrahydroacridin-10-carbonsäure,

in einer Ausbeute von etwa 70 Proz. der Theorie. Sie bildet roh gelbliche Nadelchen und zersetzt sich nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 280—281°.

0,1475 g gaben 0,4024 CO₂ und 0,0866 H₂O.

0,1550 g „ 7,65 ccm Stickgas bei 20° und 737 mm Druck.

	Ber. für C ₁₅ H ₁₃ O ₂ N	Gef.
C	74,64	74,42
H	6,27	6,57
N	5,42	5,48

Das daraus entstehende

2-Methyltetrahydroacridin,

krystallisiert aus Ligroin in quadratischen Tafeln vom Schmelzp. 84—85°.

0,1447 g gaben 0,4529 CO₂ und 0,1025 H₂O.

	Ber. für C ₁₄ H ₁₃ N	Gef.
C	85,21	85,36
H	7,67	7,92

Sein *Pikrat* setzt sich aus Methylalkohol in sternförmig verwachsenen Tafelchen vom Schmelzp. 194—195° ab. Durch Destillation über Bleioxyd wird es in das bei 132° schmelzende

2-Methylacridin (XXXIII)¹⁾

verwandelt.

¹⁾ Ullmann, Journ. f. prakt. Chem. [2] **36**, 265 (1887); Kahn, diese Annalen **279**, 273 (1894).

4. Pulegon und Isatinsäure.

5 g Isatin wurden in 20 ccm 33 prozentiger Kalilauge gelöst und mit 10 g Pulegon und 40 ccm Alkohol einen halben Tag lang auf dem Wasserbad erhitzt. Die vom Alkohol und neutralen Reaktionsprodukten befreite Flüssigkeit wurde essigsauer gemacht, eingeeengt und beiseite gestellt. Nach einiger Zeit schied sie gelbliche Krystallkörner ab, die wiederholt aus heißem Wasser umkrystallisiert und bis zur Gewichtskonstanz bei 130° getrocknet bei 239—240° schmolzen und die Zusammensetzung einer methylierten Cinchoninsäure hatten:

0,1572 g gaben 0,4078 CO₂ und 0,0722 H₂O.

C	70,55	70,75
H	4,85	5,14

Daß *α-Methylelcinchoninsäure* vorlag, bewies außer den sonstigen Eigenschaften der Verbindung ihr Verhalten bei der trocknen Destillation, bei der sie glatt in CO₂ und *Chinaldin* (Pikrat Schmelzp. 189—190°, Jodmethylat Schmelzp. 187°) zerfiel.

5. R-Pentanon und Isatinsäure

vereinigen sich in alkoholisch-alkalischer Lösung sehr glatt zu

α,β-Trimethylencinchoninsäure,

Aus 10 g Isatin und 17 g käuflichem Keton wurden bei achtstündigem Erhitzen 12 g davon erhalten. Sie löst sich nur schwierig in Alkohol oder Essigsäure und setzt sich daraus in kleinen Nadeln ab, die nach dem Trocknen bei 277—278° unter CO₂-Entwicklung schmelzen.

0,1468 g gaben 0,3949 CO₂ und 0,0717 H₂O.

	Ber. für C ₁₃ H ₁₁ O ₂ N	Gef.
C	73,20	73,37
H	5,20	5,46

α,β-Trimethylenchinolin, C₁₂H₁₁N (I),

kann außer durch trockne Destillation seiner Carbon-säure auch aus Pentanon und o-Amidobenzaldehyd durch eine Kleinigkeit Alkalilauge gewonnen werden. Es kry-stallisiert aus Ligroin in langen, farblosen Nadeln und schmilzt bei 59—60°.

0,1513 g gaben 0,4716 CO₂ und 0,0874 H₂O.

	Ber. für C ₁₂ H ₁₁ N	Gef.
C	85,15	85,00
H	6,55	6,46

Die Base destilliert bei gewöhnlichem Druck unzer-setzt, ihre Dämpfe riechen chinolinähnlich. Ihr

Bichromat krystallisiert aus viel heißem Wasser in kleinen orangegelben Prismen;

das *Pikrat* aus Alkohol in hellgelben, bei 203—204° schmelzenden Nadelchen;

das *Chloraurat* aus heißer 20 prozentiger Salzsäure in gelben, bei 160—162° schmelzenden Nadelchen;

0,1297 g gaben 0,0500 Au.

	Ber. für C ₁₂ H ₁₁ N, HCl. AuCl ₃	Gef.
Au	38,70	38,53

das *Chloroplatinat* aus heißer Salzsäure in rotgelben Nadelchen vom Schmelzp. 235°;

0,2179 g gaben 0,0565 Pt.

	Ber. für (C ₁₂ H ₁₁ N, HCl) ₂ PtCl ₄	Gef.
Pt	26,01	25,92

das *Jodmethylat*, erhalten durch Erwärmen von Tri-methylenchinolin mit überschüssigem Jodmethyl auf dem Wasserbad, in lichtgelben Kryställchen, die, zur Reinigung wiederholt aus ihrer alkoholischen Lösung durch Äther gefällt, bei 207° sich verflüssigten.

0,1629 g gaben 0,1221 AgJ.

	Ber. für C ₁₃ H ₁₄ NJ	Gef.
J	40,79	40,50

6. R-Heptanon und Isatinsäure.

α,β-Pentamethylenchinoninsäure,

krystallisiert aus Eisessig in stark glänzenden Nadelchen und schmilzt bei 291—292°. 7,5 g Isatin und 5,6 g Suberon lieferten bei eintägiger Einwirkung 5,8 g davon.

0,1490 g gaben 0,4090 CO₂ und 0,0844 H₂O.

	Ber. für C ₁₅ H ₁₅ O ₂ N	Gef.
C	74,63	74,86
H	6,27	6,34

α,β-Pentamethylenchinolin, C₁₄H₁₅N (II),

wurde aus Ligroin in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 93,5° erhalten und ist in seinen physikalischen Eigenschaften der Tri- und Tetramethylenverbindung außerordentlich ähnlich.

0,1492 g gaben 0,4678 CO₂ und 0,1039 H₂O.

	Ber. für C ₁₄ H ₁₅ N	Gef.
C	85,21	85,50
H	7,67	7,79

Sein *Chlorhydrat* krystallisiert in farblosen, breiten Nadeln aus, wenn man eine Lösung der Base in heißer Salzsäure langsam erkalten läßt. Es verflüssigt sich bei 107—108°, erstarrt dann wieder und schmilzt zum zweitenmal bei 190—191°.

Das *Pikrat* bildet gelbe Nadeln vom Schmelzp. 197°, das *Jodmethylat* ein lichtgelbes bei 195—196° schmelzendes Krystallpulver.

Das *Chloraurat* scheidet sich aus heißer Salzsäure in langen gelben Nadeln vom Schmelzp. 179° ab.

0,2396 gaben 0,0874 Au.

	Ber. für C ₁₄ H ₁₅ N, HCl. AuCl ₃	Gef.
Au	36,71	36,48

Das *Chloroplatinat* endlich krystallisiert daraus in orangeroten Nadeln, die bei 214° schmelzen und 2 Mol. Wasser enthalten.

I.	0,2322 g	gaben	0,0541 Pt.		
II.	0,2199 g	„	0,0512 Pt.		
		Ber. für		Gef.	
		(C ₁₄ H ₁₅ N, HCl) ₂ · PtCl ₄ · 2H ₂ O		I	II
	Pt	23,20		23,30	23,28

Zirkularpolarisation von Usninsäure und anderen Flechtenstoffen. III;

von *H. Salkowski*.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Münster.]

(Eingelaufen am 22. September 1910.)

Im Anschluß an meine beiden ersten Mitteilungen¹⁾ möchte ich im folgenden die Einzelheiten der seitdem ausgeführten Untersuchungen mitteilen, nachdem diese durch das im vorigen Jahre erfolgte Ableben des hochverehrten Kollegen Zopf zu einem gewissen Abschluß gelangt sind. Wenngleich diese Untersuchungen zunächst wesentlich zu botanischen Zwecken ausgeführt wurden und in ihrem Endresultat größtenteils in der botanischen Literatur veröffentlicht sind, so scheint mir ihre Mitteilung hier doch von dem Gesichtspunkte erlaubt, daß bei solchen Stoffen, für welche die Abhängigkeit des spezifischen Drehungsvermögens von der Konzentration und Temperatur noch unbekannt ist, die Originalzahlen einen bleibenden Wert besitzen.

Der umstehenden tabellarischen Übersicht schicke ich nur die Bemerkung voraus, daß bei einigen Bestimmungen

¹⁾ Diese *Annalen* 314, 97 (1900) und 319, 391 (1901).