

Einwirkung von Methylamin auf Chelidonsäure erhalten wird. Sie zerfällt beim Erhitzen genau wie Ammonchelidonsäure und liefert Kohlensäure und methylirtes Oxypyridin als Spaltungsprodukte.

Ähnlich Methylamin wirkt auch Anilin auf Chelidonsäure ein und liefert eine Phenylammonchelidonsäure. Dagegen ist es sehr bemerkenswerth, dass Dimethylamin eine vom Ammoniak und den primären Aminen ganz verschiedene Einwirkung zeigt. Es wirkt nur als basischer Körper und zerlegt ähnlich den starken Mineralbasen die Chelidonsäure in Oxalsäure und Aceton.

Phenylhydrazin dagegen scheint eher eine den primären Aminen ähnliche Einwirkung zu üben. Es liefert mit Chelidonsäure sowohl als mit jener neuen Säure, die durch Einwirkung von Basen in der Kälte aus Chelidonsäure entsteht, Reaktionsprodukte, die mit Salzsäure kein Phenylhydrazin abspalten.

Wir enthalten uns vorläufig jeder theoretischen Diskussion, da es uns zweckmässiger scheint, eine solche erst in unserer Abhandlung nach Darlegung unserer sämtlichen Resultate vorzunehmen.

361. A. Bernthsen und J. Traube: Butylacridin und Acridylbenzoësäure.

[Mittheilung aus dem Laboratorium von A. Bernthsen, Heidelberg.]

(Eingegangen am 23. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

Seit den letzten Mittheilungen von F. Bender und dem Einen von uns über die Acridine ist das Studium dieser interessanten Körperklasse von uns gemeinsam weiter geführt worden. Einerseits wurden über das schon beschriebene Phenylacridin weitere Erfahrungen (zumal über seine Nitrirung und Sulfonirung) gesammelt, und weitere Versuche zur Oxydation des Methylacridins ausgeführt, andererseits wurde die allgemeine Anwendbarkeit der zu Acridinen führenden synthetischen Reaktion durch Darstellung des Butylacridins und der Acridylbenzoësäure aus Valeriansäure resp. Phtalsäure und Diphenylamin dargethan. Da eine ausführliche Mittheilung über die seitherigen Untersuchungen in den Annalen der Chemie binnen Kurzem erscheinen wird, so sei hier kurz nur über die beiden letztgenannten Acridine berichtet.

Butylacridin, $C_{13}H_8N(C_4H_9)$, wurde durch Erhitzen eines Gemenges von Valeriansäure und Diphenylamin (je 30 g) mit Chlorzink (je 50 g) während 20 Stunden auf schliesslich 200—220° erhalten. Die Schmelze wird öfters mit verdünnter Schwefelsäure extrahirt

und das gebildete Sulfat des Butylacridins vom Diphenylamin auf Grund der kaum basischen Eigenschaften des letzteren getrennt. Durch Versetzen der geeignet gereinigten Lösungen mit Alkali wurde die Hauptmenge des entstandenen Acridins als bräunliche, klebrig-harzige Masse abgeschieden. Beim Auflösen derselben in verdünnter Salzsäure und Einengen der Lösung resultirte dann das salzsaure Butylacridin in schön ausgebildeten, prismatischen Krystallen, die zur Analyse über Schwefelsäure getrocknet wurden.

Ber. für $C_{17}H_{17}N, HCl$	Gefunden
Cl 13.06	13.29 pCt.

Es krystallisirt aus Wasser in glänzenden, braungelben, prismatischen und säulenförmigen Krystallen, aus Alkohol in sehr regelmässig ausgebildeten, rhomboëderähnlichen Formen; es ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, in Aether nur spurenweise. Die wässerigen und alkoholischen Lösungen zeigen bei starker Verdünnung schön blaugrüne Fluorescenz. Es schmilzt bei 191° . Bei längerem Liegen über Schwefelsäure und beim Erhitzen des Salzes auf 110° findet eine theilweise Dissociation statt. Das Salz enthält kein Krystallwasser.

Das salpetersaure Butylacridin, $C_{17}H_{17}N, HNO_3$, wurde aus der heissen, wässerigen Lösung des salzsauren Butylacridins durch Zusatz von verdünnter Salpetersäure erhalten. Es krystallisirt in schönen, hellgelben, seideglänzenden, centimeterlangen Nadeln oder auch in dickeren, glasglänzenden, orange gelben Säulen.

Diese Krystalle wurden, bei 80° getrocknet, analysirt.

Berechnet für	Gefunden
$C_{17}H_{17}N, HNO_3$	
N 9.73	9.48 pCt.

Es ist in kaltem Wasser sehr wenig, in heissem leicht löslich. Jedoch findet bei der Lösung in reinem Wasser eine partielle Dissociation statt. In Alkohol löst es sich leicht mit schön grüner Fluorescenz auf und krystallisirt aus dieser Lösung in Nadelbüscheln. In Aether ist es unlöslich. Sein Schmelzpunkt liegt bei 139° .

Das Chromat des Butylacridins, $C_{17}H_{17}N, H_2CrO_4$, wurde durch Versetzen der heissen, wässerigen Lösung des Nitrats mit saurem chromsaurem Kali in orangerothern, krystallinischen Nadeln erhalten.

Ber. für die Formel	Gefunden
$C_{17}H_{17}N, H_2CrO_4$	
Cr 14.85	15.33 pCt.

Es ist in Wasser sehr schwer löslich, leichter jedoch unter theilweiser Zersetzung in heissem Alkohol. Oberhalb 100° schmilzt es unter Acridinentwicklung. Auch an der Luft findet allmähliche Zersetzung statt.

Das freie Butylacridin wurde aus der wässerigen Lösung des reinen salzsauren, als auch salpetersauren Salzes durch Ammoniak entweder als scheinbar fester, weisser, flockiger Niederschlag erhalten, oder als harzige, weisse Masse, die beim Kneten mit Wasser fest wurde. Beim Trocknen über Schwefelsäure fand sehr bald Braunfärbung und theilweise Verharzung der Substanz statt.

Krystallisationsversuche erwiesen sich als vergeblich. Bei der Destillation der Base ging sie in die Vorlage als gelbes, zähes Oel über, welches sehr allmählich partiell krystallinisch erstarrte. Durch Säuren liessen sich aus der erhaltenen Base wieder leicht die betreffenden Salze in reinem Zustande darstellen.

Durch Zusatz von überschüssigem Zinkstaub zu der salzsauren Lösung des Butylacridins tritt unter Entfärbung der Lösung sehr schnell Reduktion ein, und es findet sich das entstandene, in Säuren unlösliche Hydroprodukt niedergeschlagen beim Zink. Durch Extraktion des Zinks mit heissem Alkohol wurde das Hydrobutylacridin, $C_{13}H_{10}N(C_4H_9)$, in glänzenden, weissen Blättchen erhalten, welche bei $90-92^\circ$ schmolzen und in kaltem Alkohol wenig, dagegen in Aether leicht löslich waren. Dem Umstande, dass beim Trocknen über Schwefelsäure unter Bräunung eine geringe Zersetzung stattfand, dürfte es zuzuschreiben sein, dass die Analyse keine genau stimmenden Werthe ergab.

Ber. für die Formel		Gefunden
$C_{13}H_{10}N(C_4H_9)$		
C	86.08	85.47 pCt.
H	8.02	8.22 »

Acridylbenzoësäure, $C_{13}H_8N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. 30 g Phthalsäureanhydrid wurden mit 45 g Diphenylamin und 75 g Chlorzink 10–14 Stunden lang auf $180-200^\circ$ (oder kürzere Zeit auf $210-230^\circ$) erhitzt. Aus der dunkelgrün gefärbten Schmelze liess sich durch Extraktion mit heissem Alkohol, Fällern mit Wasser, Ausziehen (auch des von Alkohol nicht gelösten Theils) mit Natronlauge, Uebersättigen der verdünnten, siedenden Lösung mit Salzsäure und Filtriren eine Substanz in gelben, körnigen Kryställchen gewinnen, welche in geeigneter Weise weiter gereinigt, bei der Analyse sich als salzsaure Acridylbenzoësäure, $C_{20}H_{13}NO_2$, HCl, erwies:

Ber. für $C_{20}H_{13}NO_2$, HCl		Gefunden
Cl	10.58	10.34 pCt.
N	4.17	4.46 »

Diese Verbindung ist in heissem Wasser wenig, leichter, immerhin aber noch schwer löslich in heisser Salzsäure. Sie krystallisirte aus dieser Lösung meist in kleinen, gelben Nadeln, seltener in Tafeln.

Die stark verdünnte wässerige oder salzsaure Lösung zeigt eine schöne, grüne Fluorescenz. In heissem Alkohol löst sich die Säure

ziemlich schwer und krystallisirt aus dieser Lösung in prismatischen Formen. In Aether ist sie wenig, in Chloroform und Benzol sehr wenig löslich. Sie schmilzt bei 163° unter Zersetzung.

Verdünnte Natronlauge löst die gelben Krystalle der Säure sehr leicht zu einer Flüssigkeit, die bei starkem Verdünnen mit Wasser durch eine prachtvolle himmelblaue Fluorescenz, ähnlich der der Chininsalze, ausgezeichnet ist. Das entstandene, in Wasser ausserordentlich leicht lösliche Natriumsalz der Acridylbenzoësäure wurde krystallisirt erhalten durch Zusatz von concentrirtem Natron zu der heissen Lösung der Säure in verdünnter Natronlauge bis zur beginnenden Trübung. Es krystallisirte beim Erkalten in perlmutterglänzenden, farblosen Blättchen oder centimeterlangen Nadeln aus, welche ihrer grossen Löslichkeit wegen übrigens nicht ganz von anhaftender Lauge befreit werden konnten und daher bei der Analyse einen etwas zu hohen Natriumgehalt zeigten.

Ber. für die Formel		Gefunden
$C_{20}H_{12}NO_2Na$		
Na	7.16	8.00 pCt.

Das Salz enthält Krystallwasser, welches schon theilweise beim Stehen über Schwefelsäure entweicht, und dessen Menge mindestens $1\frac{1}{2}$ Molekülen entspricht.

Die freie Acridylbenzoësäure (Phenylacridincarbonsäure) wird dargestellt durch vorsichtiges Versetzen der wässrigen Lösung des Natriumsalzes mit Salzsäure oder Essigsäure, zweckmässiger aber durch Versetzen jener Lösung mit saurem chromsaurem Kali. Der entstehende gelbe, krystallinische Niederschlag erwies sich als chromfreie Acridylbenzoësäure. Er wurde, bei 100° getrocknet, analysirt.

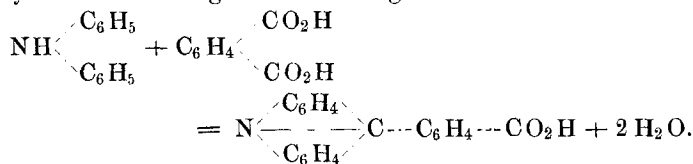
Ber. für die Formel		Gefunden		pCt.
$C_{20}H_{13}NO_2$		I.	II.	
C	80.26	79.98	—	
H	4.34	5.10	—	»
N	4.68	—	4.92	»

Die Acridylbenzoësäure wurde meist erhalten als gelbes, krystallinisches Pulver; bei sehr langsamer Krystallisation wurden grössere Prismen beobachtet. Sie löst sich leicht in Essigsäure und verdünnten Mineralsäuren, sowie auch in Alkalien und in Barythydrat.

Die sauren Lösungen zeigen in grosser Verdünnung grüne, die alkalischen rein blaue Fluorescenz. In kochendem Wasser ist die Säure fast unlöslich, leichter in siedendem Alkohol, aus welchem sie in Nadeln krystallisirt. In Aether, Chloroform und Benzol ist sie ebenfalls sehr wenig löslich. Sie blieb beim Erhitzen auf 300° unverändert. Bei höherem Erhitzen — auch des Natriumsalzes oder der Salzsäureverbindung — tritt Entcarboxylierung unter Bildung von Phenylacridin ein. Das Silbersalz wurde als gelbweisser, flockiger Nieder-

schlag, das Kupfersalz als schön blattgrüne, flockige Fällung erhalten; beide sind in Ammoniak und in Salpetersäure leicht löslich.

Die Bildung der Acridylbenzoësäure erfolgt offenbar analog dem Phenylacridin nach folgender Gleichung:



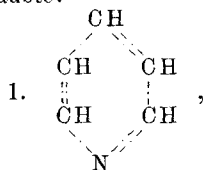
Auch die Acridylbenzoësäure lässt sich in eine Hydroverbindung, Hydroacridylbenzoësäure, $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{NO}_2$, überführen, besonders leicht, wenn man ihre Lösung in überschüssigem Natron mittelst Zinkstaub reducirt. Aus der vom Ueberschuss des letzteren abfiltrirten Lösung wird sie durch Salzsäure als weisser, flockiger Niederschlag gefällt, der sich in siedendem Alkohol leicht löst, beim Erkalten wird sie daraus in farblosen Blättchen erhalten, die sich leicht wieder unter Bräunung zu Acridylbenzoësäure oxydiren. Sie hat, wie alle bisher dargestellten Hydroacridine, keinen basischen Charakter mehr und zeigt daher nur saure Eigenschaften.

Heidelberg, im März 1884.

362. A. Hantzsch: Zur Constitution des Pyridins.

(Eingegangen am 25. Juni.)

Während man bis vor Kurzem die Constitution des Pyridins im Sinne der Structurchemie fast allgemein durch die folgende Formel ausdrücken zu müssen glaubte:



sind in der letzten Zeit von verschiedenen Forschern Thatsachen aufgefunden worden, durch welche eine Modifikation derselben in folgendem Sinne wahrscheinlicher gemacht wird:

