

Nachweis des *N*-Methyl-dihydroacridins.

Der Reductions-Eisessig enthält immer, aber besonders, wenn die Reduction lange (12—36 Stdn.) fortgesetzt wurde, diesen Körper, der leicht durch Destillation mit Wasserdämpfen aus mineral-saurer Lösung als bald erstarrendes Oel isolirt und mit dem bekannten, nach Pictet und Ankersmit dargestellten Präparat identificirt werden konnte.

Darstellung der quartären Salze durch Oxydation des Methyl-dihydroacridins.

Diese Reaction verläuft äusserst elegant durch kurzes, 5—10 Minuten langes Aufkochen des Hydrokörpers mit 2-proc. Salpetersäure. Die Flüssigkeit färbt sich gelb und fluorescirt. Sobald die letzten Tropfen des Hydrokörpers verschwunden sind, engt man ein, und bald krystallisirt das *N*-Methylacridiniumnitrat in prächtigen, gelben, leicht löslichen Krystallen aus, aus denen man nun Jodid und Pikrat bereiten kann. Alle anderen Oxydationsmittel in saurer Lösung haben dieselbe Wirkung, während, wie bekannt, alkalische und neutrale Oxydation (Luft) Methylacridon erzeugen.

Zur Darstellung der quartären Salze aus Acridonen ist es zweckmässig, die Stickstoffester weitmöglichst zu Dihydroderivaten zu reduciren (unter Zusatz von Mineralsäure) und dann zu oxydiren, statt zu suchen, das direct entstehende Salz zu isoliren; denn dieses ist stets durch das Zwischenproduct (Biacridyl) und das Endproduct (Hydrokörper) verunreinigt.

Ueber das Biacridyl und seine bei der Reduction des Methylacridins entstehenden zweisäurigen Ammoniumsalze, die alle gut krystallisiren, werden wir demnächst berichten.

Die Reduction von Cyclaminonen zu Cyclammoniumsalzen beabsichtigen wir, in den andern Reihen zu verfolgen.

443. H. Kauffmann und W. Franck: Der Vertheilungssatz der Auxochrome.

(Eingegangen am 31. Juli 1906.)

In der Farbenchemie wird in der Regel die Meinung vertreten, dass die Auxochrome in *o*-Stellung zum Chromophor ihre stärkste Wirkung entfalten, und dass in *m*- und besonders in *p*-Stellung ihr Einfluss ein geringerer ist¹⁾. Wir haben über diese

¹⁾ H. Kauffmann, Ueber den Zusammenhang zwischen Farbe und chemischer Constitution bei chemischer Verbindung. — Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, S. 28 [1904].

Frage eine Reihe von Versuchen angestellt, die darthun, dass diese Meinung den Kern der Sache nicht erfasst, dass im Gegentheil die *o*-Stellung dem Zustandekommen von Farbe hinderlich sein kann. Um Entscheidung darüber zu erlangen, schien es uns rathsam, Stoffe mit zwei Auxochromen in Betracht zu ziehen. Falls die bisherige Meinung die richtige war, so musste bei Besetzung der beiden *o*-Stellungen die Farbe am stärksten hervortreten, was aber durchaus nicht zutrifft.

Die Versuche wurden durchgeführt mit den Methyl- und Aethyl-Aethern mehrwertiger Nitrophenole, die also die schwachen Auxochrome OCH_3 und OC_2H_5 enthalten. Der Nitroresorcindimethyläther, $\text{OCH}_3:\text{NO}_2:\text{OCH}_3$ 1.2.3, der die kräftigste Färbung aufweisen sollte, ist weiss mit einem schwachen Stich in's Gelbe. Ganz ähnlich verhält sich der Diäthyläther¹⁾. Jeglicher Einwand, der sich gegen die Natur der Substituenten wendet, indem er sowohl den Auxochromen, wie den Chromophoren zu geringe Wirksamkeit zuschreibt, wird durch die Thatsache hinfällig, dass der isomere Nitrohydrochinondimethyläther intensiv citronengelb gefärbt ist. Dieses Ergebniss berechtigt zum Ausspruch des Satzes: Wichtiger für das Zustandekommen der Farbe ist die Stellung der Auxochrome unter einander, als ihre Stellung in Bezug auf das Chromophor.

Die Auxochrome unterstützen sich in *p*-Stellung zu einander, wie das Beispiel des Nitrohydrochinondimethyläthers erweist. In *m*-Stellung ist eine Verstärkung nicht wahrzunehmen. Sowohl die Aether des 2-, wie des 4-Nitroresorcins sind nahezu weiss. In *o*-Stellung können die beiden Auxochrome zur Farbenvertiefung beitragen, doch in geringerem Maasse, wie in der *p*-Stellung. Ausserdem ist hier der Ort des Chromophors von Einfluss. 4-Nitroveratrol, $\text{OCH}_3:\text{OCH}_3:\text{NO}_2$ 1.2.4, ist blassgelb, 3-Nitroveratrol, $\text{OCH}_3:\text{OCH}_3:\text{NO}_2$ 1.2.3, dagegen fast farblos. Die grosse Bedeutung der Stellung der Auxochrome zu einander tritt am 3-Nitroveratrol und am Nitrohydrochinondimethyläther mit voller Klarheit entgegen; beide Stoffe enthalten ihre Auxochrome in *o*- und *m*-Stellung zum Chromophor; trotzdem ist das erste, dessen Auxochrome in *o*-Stellung zu einander sich befinden, fast farblos, das zweite, in welchem sie *p*-ständig sind, intensiv gefärbt — ein schlagender Beweis für die überlegene Wirkung der *p*-Stellung.

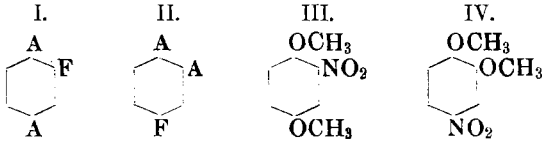
¹⁾ Vergl. die Dissertation von E. de Pay, welcher die Verbindung aus Nitroresorcina mit Jodäthyl und alkoholisch im Kali gewann. Schmp. $103-107^\circ$.

0.1407 g Sbst.: 0.2927 g CO_2 , 0.0790 g H_2O . — 0.2276 g Sbst.: 14 ccm N (21° , 736 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_4$. Ber. C 56.87, H 6.16, N 6.63.

Gef. » 56.74, » 6.29, » 6.77.

Es ist eigenthümlich, dass hier dieselben begünstigenden und hindernden Einflüsse zu Tage treten, wie bei der Fluorescenz. Der Verteilungssatz der Auxochrome¹⁾, so wie er für fluorescirende Benzolderivate abgeleitet wurde, spricht aus, dass nur bei folgenden Vertheilungen des Auxochroms A und des fluorogenen Chromophors F Fluorescenz auftritt²⁾:



und zwar bei Formel I leichter und häufiger als bei II.

Genau dieselbe Gesetzmässigkeit zeigt sich bei der Farbe; nur bei den beiden Nitroäthern III und IV tritt ausgesprochene Färbung auf; III ist intensiv gelb, IV schwach. Eine weitere Analogie ist noch bemerkbar. Sind alle drei Substituenten benachbart, so ist Fluorescenz ausgeschlossen; entsprechend ist bei unseren Nitrokörpern die Farbe unterdrückt, denn 2-Nitroresorciudimethyläther und 3-Nitroveratrol sind nahezu weiss. Unsere Untersuchungen sind insofern noch von erhöhtem Interesse, als es sich um Stoffe von eindeutiger Constitution handelt, bei welchen Umlagerung zu chinoiden Formen, wie sie Hantzsch für die freien Phenole voraussetzt, ausgeschlossen sind.

Experimenteller Theil.

Der 2-Nitro-resorciindimethyläther wurde gewonnen aus dem leicht herstellbaren, flüchtigen Nitroresorcin durch Alkylieren mit Dimethylsulfat. In ätzalkalischer Lösung verläuft die Methylierung höchst unbefriedigend, bedeutend besser in Sodalösung, doch ist in beiden Fällen eine reichliche Harzbildung nicht zu vermeiden. In Bicarbonatlösung hingegen vollzieht sich die Reaction ziemlich glatt.

120 g krystallisirte Soda werden unter Erwärmen in 200 g Wasser gelöst und in die Flüssigkeit, durch welche fortwährend ein lebhafter Kohlendioxydstrom streicht, 20 g pulverisirtes Nitroresorcin eingetragen. Nachdem das Nitroresorcin in Lösung gegangen ist, werden 100 g Dimethylsulfat unter kräftigem Umschütteln allmählich zugesetzt. Die Reaction ist von einer erheblichen Entbindung von

¹⁾ H. Kauffmann, Die Beziehungen zwischen Fluorescenz und chemischer Constitution. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. S. 34 [1906].

²⁾ Die in der citirten Schrift aufgezählte dritte Möglichkeit ist hier nicht zu berücksichtigen, da unser Chromophor, weil einwerthig, mit dem benachbarten Auxochrom nicht cyclisch verkettet sein kann.

Kohlensäure begleitet. Nach dem Erkalten wird von der ausgeschiedenen, knolligen Masse abfiltrirt, und diese bis zum Verschwinden der schmutzig-braunen Färbung mit Soda und Wasser gewaschen. Das fast weisse Product ist nach 2-maligem Umkrystallisiren aus Eisessig analysenrein.

0.2340 g Sbst.: 0.4483 g CO₂, 0.1079 g H₂O. — 0.1465 g Sbst.: 10.1 ccm N (19°, 738 mm).

C₆H₃(OCH₃)₂NO₂. Ber. C 52.43, H 4.95, N 7.69
Gef. » 52.26, » 5.16, » 7.74.

Der Schmelzpunkt liegt bei 129—130°. Die Verbindung ist in Aether und Alkohol leicht löslich, ebenso in heissem Eisessig; aus letzterem krystallisirt sie beim Erkalten in sehr langen, schönen Nadeln.

Wir bemerken noch, dass sich die Verbindung leicht zu einem Amin reduciren lässt, das ganz merkwürdige sterische Hinderungen aufweist, auf die wir später noch ausführlich zurückkommen werden.

Das 3-Nitro-veratrol gewannen wir aus Guajacol durch Nitrirung in Eisessiglösung bei Zimmertemperatur und darauf folgende Wasserdampfdestillation. Das durch Ausäthern des Destillats erhaltene 3-Nitro-guajacol, welches orangefarben ist und bei etwa 62° schmilzt, wurde im Rohr mit Jodmethyl und methylalkoholischer Kalilauge alkylirt. Das so hergestellte 3-Nitroveratrol besitzt die von Cousin¹⁾ angeführten Eigenschaften, entsteht aber nur in schlechter Ausbeute, weshalb das Verfahren noch weiter ausgearbeitet werden soll.

Das 4-Nitro-veratrol bildet sich bekanntlich glatt beim Nitriren von Veratrol in Eisessiglösung; es wurde von Hrn. Wecker nach der Vorschrift von Moureu²⁾ dargestellt. Das Rohproduct wurde wiederholt mit Natronlauge ausgekocht und dann einige Male aus Alkohol umkrystallisirt; die blassgelbe Farbe der Substanz konnte nicht zum Verschwinden gebracht werden. Die von Hrn. Wecker ausgeführte Analyse ergab:

0.1591 g Sbst.: 0.3050 g CO₂, 0.0732 g H₂O. — 0.2032 g Sbst.: 15 ccm N (27°, 738 mm).

C₈H₉NO₄. Ber. C 52.43, H 4.95, N 7.69.
Gef. » 52.28, » 5.15, » 7.85.

Der 4-Nitro-resorcindiäthyläther ist von Hrn. Dr. E. de Pay in seiner Dissertation beschrieben worden; letzterer hat das 4-Nitroresorcicin durch Nitriren von Dibenzoylresorcicin und nachheriges Verseifen er-

¹⁾ Ann. de Chim. [7] 13, 498 [1898].

²⁾ Bull. soc. chim. [3] 15, 647 [1899].

halten¹⁾. Die Alkylierung geschah mit Jodäthyl und alkoholischem Kali. Schmelzpunkt des Diäthyläthers 85°.

0.1573 g Sbst.: 0.3272 g CO₂, 0.0870 g H₂O. — 0.1785 g Sbst.: 11.1 ccm N (22°, 739 mm).

C₁₀H₁₃O₄N. Ber. C 56.87, H 6.16, N 6.63.
Gef. » 56.73, » 6.20, » 6.84.

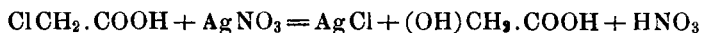
Stuttgart, Technische Hochschule.

444. Hans Euler: Ueber die Reaction zwischen Silbernitrat und organischen Halogenverbindungen.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Hochschule Stockholm.]

(Eingegangen am 14. Juli 1906.)

Im Folgenden werden zunächst Versuche über die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Monochloressigsäure und Silbernitrat mitgetheilt, welche angestellt wurden, um einen Einblick in den Mechanismus der Reaction



zu gewinnen. Zu diesem Zweck war es auch nothwendig, das That-sachenmaterial hinsichtlich der Reaction



zu ergänzen, und ferner wurden einige vergleichende Versuche über die Reaction zwischen Bromäthyl und Silbernitrat ausgeführt.

Reactionen zwischen organischen Halogenverbindungen und einerseits Silbernitrat, andererseits Alkalien sind schon mehrfach studirt worden.

Hier ist zunächst die von Schwab bearbeitete Einwirkung von Natronlauge auf Monochloressigsäure zu nennen, das Beispiel, an dem bekanntlich van't Hoff die Reactionen zweiter Ordnung behandelt hat²⁾. Die späteren Untersuchungen sind entweder angestellt worden, um constitutive Einflüsse auf die Reaktionsfähigkeit des Halogens im organischen Molekül zu ermitteln — ich erinnere an die Arbeit von J. Wislicenus³⁾, Hecht, Conrad und Brückner⁴⁾, Mejer Wildermann⁵⁾, Lengfeld (Amer. chem. Journ. 11, 40), Brussoff u. A. oder in Rücksicht auf die Frage, welche Zwischenzustände die beteiligten Körper durchlaufen; ausserordentlich anregend haben hier die Hypothesen von

¹⁾ Giorgio Erero, Gazz. chimica 15, 261.

²⁾ Etudes de Dynamiques chimiques, Amst. 1884, S. 19 ff.

³⁾ Ann. d. Chem. 212, 239 [1882].

⁴⁾ Zeitschr. f. physikal. Chem. 4, 273 [1899].

⁵⁾ Zeitschr. f. physikal. Chem. 8, 661 [1891].