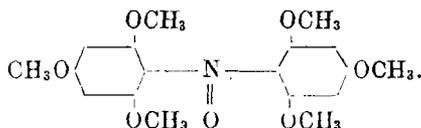


Quantitative Reduktion: 0.0606 g Sbst.: 5.43 ccm $\frac{1}{10}$ -Thiosulfat, entspr. 4.03 Äqu. H.

Die vom Perchlorat abfiltrierte, noch schwach grünlich gefärbte Lösung enthielt das Hydroxylamin, was daraus hervorging, daß bei Zusatz von Jodwasserstoffsäure die entsprechende Menge Jod freigemacht wurde. Das Jod wurde durch Thiosulfat wegtitriert, die farblose Lösung ausgeäthert, eingedampft und aus ihr das entsprechende Diarylamin gewonnen und durch Schmelzpunkt usw. identifiziert.

2.4.6.2'.4'.6'-Hexamethoxy-diphenylstickstoffoxyd,



0.5 g rohes Nitrat, erhalten nach C. Mannich¹⁾ durch Nitrierung von Phloroglucin-trimethyläther mit 40-proz. Salpetersäure, wurden in 50 ccm 10-proz. wäßriger Natriumbicarbonat-Lösung gelöst. Die Farbe der grünen Lösung schlägt allmählich in Rot um. Nach einigem Stehen scheiden sich 0.3 g des Stickstoffoxyds ab. Ziegelrote Kristalle vom Zersetzungspunkt 194°, Löslichkeitsverhältnisse wie beim Dianisyl-stickstoffoxyd. Mit Säuren, auch mit verd. Essigsäure, erfolgt Lösung mit blauer Farbe unter Disproportionierung.

Quantitative Reduktion: 0.0909 g Sbst.: 7.60 ccm $\frac{1}{10}$ -Thiosulfat, entspr. 3.04 Äqu. H.

39. Kurt H. Meyer und W. E. Elbers: Über die Einwirkung der Salpetersäure auf Phenole und Phenol-äther

[Aus dem Chem. Laboratorium der Akademie der Wissensch. in München.]

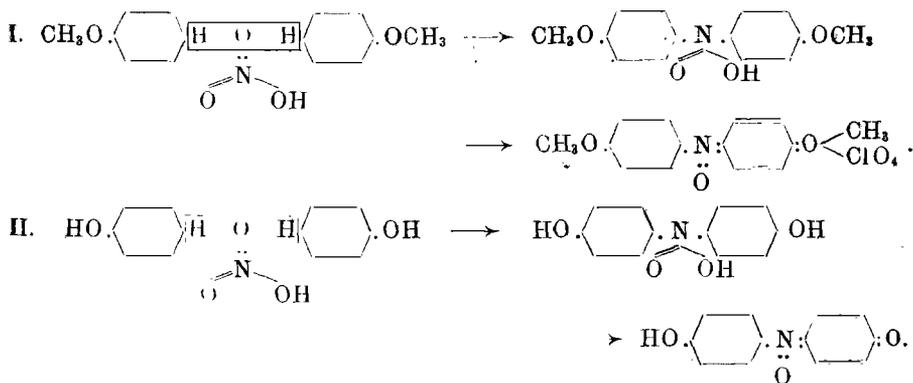
(Eingegangen am 18. November 1920.)

Wie der eine von uns gemeinsam mit S. Lenhardt²⁾ in einer Untersuchung über die Reaktionsweise der Phenole gefunden hat, zeigen Phenoläther und freie Phenole vielen Reagenzien gegenüber fast das gleiche Reaktionsvermögen; es bestehen z. B. nur graduelle Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit des Phenols und der des Anisols gegenüber Halogenen, salpetriger Säure, Diazoverbindungen, Aldehyden usw. Diese allgemeine Analogie hat uns dazu geführt, die am Anfang

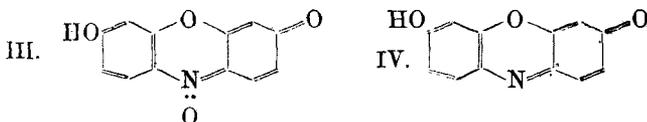
¹⁾ Ar. 242, 501 [1904].

²⁾ A. 398, 66 [1913]; vergl. auch B. 47, 1741 [1914].

der voranstehenden Arbeit erwähnte Reaktion der Phenoläther, nämlich die Bildung chinoider Farbsalze bei der Einwirkung von Salpetersäure (Reihe I.), auch bei den freien Phenolen zu suchen. Sie mußte hier zu den noch unbekanntenen einfachen Indophenol-*N*-oxyden führen (Reihe II.).

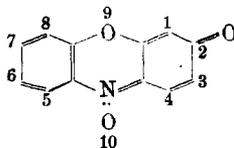


Eine hierher gehörige Verbindung, ²⁾ das 7-Oxy-[phenoxazon-2-*N*-oxyd] (III.¹⁾), ist schon vor etwa 50 Jahren von Weselsky²⁾



bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure in Äther auf Resorcin erhalten und in seiner Konstitution von Nietzki³⁾ erkannt worden. Nietzki, der den Weselskyschen Namen »Diazoresorcin« durch den Namen »Resazurin« ersetzte, hielt es jedoch für ein sekundäres, aus dem primär gebildeten 7-Oxy-phenoxazon (IV.) durch Oxydation gebildetes Produkt, während wir durch die folgende Untersuchung zu dem Schlusse geführt werden, daß es direkt aus Salpetersäure und Resorcin entsteht und somit das erste Beispiel des oben unter II. formulierten Reaktionsverlaufs darstellt.

¹⁾ Bezifferung:



²⁾ A. 162, 273 [1872].

³⁾ Nietzki, Chemie d. organ. Farbstoffe, 4. Aufl., 1901, S. 206.

Über die Bildung ähnlicher Verbindungen bei der Nitrierung einwertiger Phenole kennen wir dagegen noch gar nichts, obwohl die Einwirkung der Salpetersäure auf Phenol häufig untersucht und die Bildung von Nebenprodukten bei der Darstellung von *o*- und *p*-Nitrophenol jedem Chemiker bekannt ist.

Behandelt man Phenol in Eisessig-Schwefelsäure mit reiner Salpetersäure, so tritt eine violettrote Farbe auf, die an die entsprechende Farbe beim Nitrieren des Anisols erinnert. Das Indophenol-oxyd, das diese Farbe verursacht und in kleiner Menge neben Nitrophenol entsteht, konnten wir auf folgende Weise isolieren: Wir nitrieren in Eisessig-Schwefelsäure bei ganz bestimmter Temperatur und Konzentration, verdünnen mit viel Wasser, äthern aus und fällen aus der getrockneten und mit Bicarbonat vom Eisessig befreiten ätherischen Lösung das Chlorhydrat des Indophenol-oxys mit gasförmiger Salzsäure aus.

Indophenol-*N*-oxyd, $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{O}) : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{O}$, ist eine schön kristallisierte, rotbraune Verbindung, die sich mit blauer Farbe in Alkalien und als Oxoniumsalz mit sehr charakteristischer rotvioletter Farbe in konz. Mineralsäuren löst. Sie ist viel dunkler gefärbt als das von Wieland¹⁾ kürzlich beschriebene Chinonanil-oxyd $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{O}) : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{O}$. Wird die Hydroxylgruppe des Indophenol-oxys acyliert, so verschwindet ihr stark farbvertiefender Einfluß, der offenbar auf einer Art innerer Chinhydranbildung beruht: Die Benzoylverbindung des Indophenol-oxys ist orangefarben.

Indophenol-oxyd läßt sich leicht zum Indophenol, weiter zum *p,p'*-Dioxy-diphenylamin reduzieren; letzteres oxydiert sich äußerst leicht zum Indophenol zurück, dieses aber läßt sich auf gar keine Weise zum Indophenol-oxyd weiteroxydieren. Auffallenderweise ist das Indophenol-oxyd viel beständiger gegen konzentrierte Säuren, namentlich Salzsäure, als Indophenol, das durch diese sehr rasch vollständig gespalten wird.

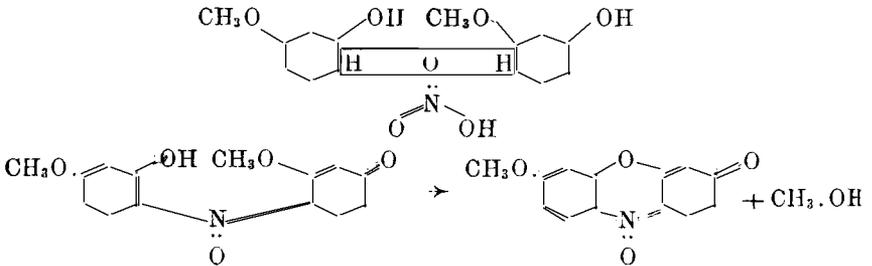
Ebenso wie Phenol geben auch *o*- und *m*-Kresol Indophenol-oxye, während *p*-Kresol sich bei der gleichen Behandlung nur schmutziggelblich färbt. Auch *symm.* Xylenol gibt ein Indophenol-oxyd, das sich mit tiefgrüner Farbe in konzentrierten Säuren löst und möglicherweise als *ortho*-Derivat aufzufassen ist²⁾. Die beste Ausbeute an Indophenol-oxyd liefert von den einwertigen Phenolen das Thymol, das wir deswegen untersuchten, weil aus seinem Äthyläther von Decker und Solonina³⁾ ein chiroides Farbsalz der Indophenol-

¹⁾ B. 53, 210 [1920]

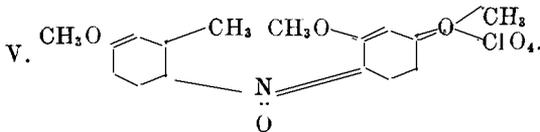
²⁾ Vergl. Auwers u. Borsche, B. 48, 1698 [1915]. ³⁾ B. 85, 3217 [1902].

oxyd-Stufe in guter Ausbeute erhalten worden ist. Die Naphthole dagegen geben mit unserm Reagens nur Braunfärbung.

Leichter als die einwertigen Phenole gehen das Resorcin und seine Monoalkyläther die Indophenol-oxyd-Reaktion ein. Die Bildung von 7-Oxy-[phenoxazon-2-*N*-oxyd] bei der Nitrierung von Resorcin ist schon oben erwähnt worden. Auch bei der Nitrierung des Resorcin-monoäthyläthers haben Weselsky und Benedikt¹⁾ neben Nitrokörpern zwei rote Verbindungen erhalten können, deren eine später von Nietzki und Mäckler²⁾ als ein Derivat des Phenoxazons erkannt wurde, während sie in der anderen ein Äthylderivat des Oxy-phenoxazon-oxyds vermuten. Wir untersuchten genauer die Einwirkung von Salpetersäure auf Resorcin-monomethyläther. Neben ca. 25 % Nitroverbindung erhielten wir das Methoxy-[phenoxazon-*N*-oxyd] in ca. 30 % Ausbeute. Es wird bei der Reaktion Methylalkohol abgespalten, was auf folgenden Reaktionsverlauf hinweist:



Daß die Reaktion über ein Zwischenprodukt verläuft, geht daraus hervor, daß bei der Nitrierung zunächst eine intensiv grüne Farbe auftritt, ähnlich derjenigen, die die chinoiden Salze aus Resorcin-dimethyläther (V.) zeigen³⁾, die dem Zwischenprodukt ganz analog gebaut sind.



Auffallend ist, daß die Salpetersäure in das eine Molekül Phenoläther in *ortho*-Stellung, in das andere in *para*-Stellung zur Hydroxylgruppe eingreift.

7-Methoxy-[phenoxazon-2-*N*-oxyd] läßt sich leicht zum 7-Methoxy-[phenoxazon-2] reduzieren, aber nicht aus diesem durch Oxydation zurückgewinnen.

¹⁾ M. 1, 893 [1880].

²⁾ B. 23, 718 [1890].

³⁾ K. H. Meyer und H. Gottlieb-Billroth, B. 52, 1476 [1919].

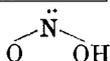
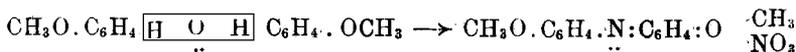
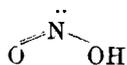
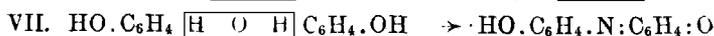
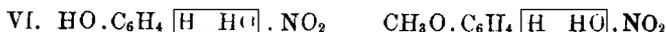
Aus Hydrochinon-monomethyläther und aus Guajacol konnten wir keine Indophenol-oxyde erhalten.

Was nun den Verlauf der Indophenol-oxyd-Bildung anlangt, so war es von vornherein nicht ganz ausgeschlossen, daß es sich um eine Kondensation von primär gebildetem Nitro-phenol mit unverändertem Phenol handelte, ähnlich wie bei der Liebermannschen Reaktion aus salpetriger Säure und Phenol zunächst Nitrosophenol entsteht, das sich dann mit Phenol zum Indophenol kondensiert. Weder Nitro-phenol, noch Nitro-anisol waren aber zur Kondensation mit Phenol oder Anisol zu bringen, so daß sie unmöglich die Rolle reaktionsfähiger Zwischenprodukte spielen können.

Weiter war es denkbar, daß sich zunächst durch Spuren von salpetriger Säure Nitroso-phenol, daraus Indophenol und aus diesem durch Oxydation Indophenol-oxyd bildete: aber auch dies ist unmöglich, denn kein Indophenol konnten wir durch Oxydation in ein Indophenol-oxyd verwandeln.

Es muß sich also um eine Reaktion der Salpetersäure selbst mit Phenol handeln; sie muß entweder — in trimolekularer Reaktion — mit 2 Mol. Phenol gleichzeitig zusammentreffen, um beide Phenol-Reste zusammenzuketten, oder sie vereinigt sich zunächst mit 1 Mol. Phenol zu einem labilen Zwischenprodukt, das sich dann mit einem weiteren Molekül Phenol kondensiert (bimolekulare Reaktion). Ein kinetischer Versuch, den wir mit Resorcin-dimethyläther anstellten, entschied zugunsten der trimolekularen Reaktion.

Vergleicht man zusammenfassend die Reaktionsweise der Phenole gegenüber Salpetersäure mit der ihrer Äther, so findet man weitgehende Übereinstimmung. Bei beiden konkurrieren zwei Reaktionen mit einander, die Bildung von Nitrokörpern aus 1 Mol. Salpetersäure und 1 Mol. Phenol bezw. Phenol-äther (VI.) und die Bildung der Indophenol-oxyde oder der chinoiden Farbsalze aus 1 Mol. Salpetersäure und 2 Mol. Phenol oder -äther (VII.).



Ob die Reaktion mehr in der einen oder der andern Richtung verläuft, wird hauptsächlich durch die Substituenten der Phenole

bestimmt, und zwar wirken Substituenten, z. B. Alkyl, Alkoxy und andere Gruppen in gleicher Weise beim Äther wie beim freien Phenol.

Wir schließen aus all diesem, daß man die Reaktionsweise der Phenole vom gleichen Gesichtspunkt aus erklären muß wie die der Phenoläther, und daß man daher die hypothetische Keto-Form des Phenols nicht zur Erklärung seiner hohen Reaktionsfähigkeit heranziehen kann¹⁾.

Versuche.

Indophenol-*N*-oxyd, $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{:O}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O}$.

5 g Phenol werden in 20 ccm Eisessig gelöst, eine Lösung von 10 ccm konz. Schwefelsäure in 20 ccm Eisessig zugefügt und langsam 4 ccm reine, farblose, konz. Salpetersäure eingetropft. Die Temperatur muß zwischen 15° und 20° gehalten werden. Die tief violettrote Lösung — bei Braunfärbung ist der Versuch mißlungen — wird in 200 ccm Eiswasser gegossen und sofort so lange ausgeäthert, bis der ätherische Auszug sich mit konz. Salzsäure nicht mehr rot färbt. Der Äther im ganzen ca. 500 ccm wird mit konz. Natriumbicarbonat-Lösung, darauf mit geglühtem Natriumsulfat gut geschüttelt und eingeeengt. Darauf wird kurze Zeit Chlorwasserstoff eingeleitet, wobei das rotviolette Chlorhydrat des Indophenol-oxyds ausfällt. Überschüssige Salzsäure ist zu vermeiden, da das Chlorhydrat durch sie wieder gelöst wird. Das Chlorhydrat wird auf dem Filter mit Eiswasser zersetzt und das freie Indophenol-oxyd getrocknet und aus Chloroform-Ligroin umkrystallisiert. Ausbeute aus 20 g Phenol 1.2 g rohes, daraus 0.6 g reines Produkt.

Anwesenheit von salpetriger Säure vertingert die Ausbeute, bei Abwesenheit von Schwefelsäure wurde gar kein Indophenol-oxyd erhalten.

0.1103 g Sbst.: 0.2694 g CO_2 , 0.0440 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$. Ber. C 66.95, H 4.22.

Gef. » 66.61, » 4.46.

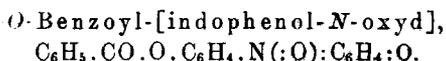
Quantitative Reduktion: Zur Bestimmung der Oxydationsstufe wurde in wenig Chloroform gelöst und in eine Lösung von Jodkalium in Eisessig-Salzsäure eingetragen, mit viel Wasser verdünnt und unter Stärkezusatz titriert. Eine Bestimmung mit Indophenol bewies die Brauchbarkeit der Methode.

0.0566 g Indophenol brauchten 5.6 ccm $\frac{1}{10}$ -Thiosulfat, entspr. 2.0 Äq. H.

0.0200 g Indophenol-oxyd brauchten 3.7 ccm $\frac{1}{10}$ -Thiosulfat, entspr. 4.0 Äq. H.

¹⁾ In neuerer Zeit wird z. B. die leichte Nitrierbarkeit der Phenole von Hinschelwood (Soc. 115, 1180 [1919]) auf die Keto-Form zurückgeführt.

Braunrote Spieße, beim Erhitzen ohne scharfen Schmelzpunkt verkohlend. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Acetylen-tetrachlorid, Chloroform, schwerer in Essigester und Äther, unlöslich in Ligroin. In konz. Schwefelsäure mit charakteristischer, violetter Farbe löslich, die im Laufe einiger Stunden in die blaue Farbe des Indophenolsulfats umschlägt. Die violettere Lösung in konz. Salzsäure entfärbt sich langsam. Chlorwasserstoff in neutralen Mitteln fällt ein rotviolett Oxoniumsalz. Alkalien lösen ohne Veränderung mit dunkelblauer Farbe. Natriumhydrosulfit reduziert zum autoxydablen *p,p'*-Dioxydiphenylamin, ebenso Zinkstaub mit etwas Eisessig in Chloroform. Diese Lösung scheidet bei Luftzutritt auf Zusatz von Ligroin reines Indophenol vom Schmp. 160° ab. Phenylhydrazin reduziert unter Stickstoff-Entwicklung.



0.7 g Indophenol-oxyl, mit 1 ccm Benzoylchlorid in Soda-Lösung geschüttelt, ließen nach 2 Stdn. 0.6 g gelbe Benzoylverbindung ausfallen. Aus Chloroform-Ligroin orangefarbene bis braune Blättchen, Schmp. 174.3°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Äther, sehr schwer in Alkohol und Ligroin. In konz. Salzsäure mit roter, in Schwefelsäure — wohl unter Verseifung — mit violetterer Farbe löslich.

0.1574 g Subst.: 0.4105 g CO₂, 0.0602 g H₂O.
 C₁₉H₁₃O₄N. Ber. C 71.5, H 4.1.
 Gef. » 71.1, » 4.3.

Quantitative Reduktion:

0.0194 g Subst.: 2.94 ccm ²/₁₀-Thiosulfat, entspr. 4.0 Äq. H
 0.0325 » » 4.10 » » 4.0 » »

Einwirkung von Salpetersäure auf die Kresole und 1.3.5-Xylenol.

o- und *m*-Kresol geben bei der oben geschilderten Behandlung rotviolette Chlorhydrate der entsprechenden Indophenol-oxyle in der gleichen Ausbeute wie Phenol. *p*-Kresol gibt nur eine schmutziggelbe Farbe.

1.3.5-Xylenol gibt beim Nitrieren in Eisessig-Schwefelsäure eine tiefgrüne Lösung. Das Chlorhydrat des Indophenol-oxyls ist tiefgrün, stark kupferglänzend, in Salzsäure mit grüner Farbe löslich. Das freie Indophenol-oxyl löst sich mit dunkelgrünblauer Farbe in verd. Alkalien.

Chlorhydrat des 2,2'-Dimethyl-5,5'-diisopropyl-
[indophenol-*N*-oxyds].

5 g Thymol werden in 20 ccm Eisessig gelöst, 5 ccm konz. Schwefelsäure in 20 ccm Eisessig zugefügt und bei 20—25° mit 5 ccm reiner Salpetersäure langsam nitriert. Die tiefgrüne Lösung wird mit Eiswasser verdünnt, ausgeäthert, der Äther wie bei der Gewinnung des einfachen Indophenol-oxyds entsäuert, getrocknet und mit Salzsäure das grüne, schön kupferglänzende Chlorhydrat gefällt, das aus mit Chlorwasserstoff gesättigtem alkoholfreiem Chloroform umkrystallisiert wird. Ausbeute 0.3 g reines Produkt. Schmelzpunkt unter Zersetzung bei 110°.

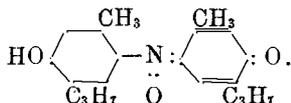
0.0882 g Sbst. : 0.2125 g CO₂, 0.0570 g H₂O. — 0.1870 g Sbst.: 0.0746 g Ag Cl. — 11.05 mg Sbst.: 0.404 ccm N (22°, 716 mm).

C₂₀H₂₆O₃NCl. Ber. C 66.0, H 7.2, N 3.9, Cl 9.8.
Gef. » 65.7, » 7.2, » 4.0, » 9.9.

Quantitative Reduktion:

0.0543 g Sbst.: 6.1 ccm ⁿ/₁₀-Thiosulfat, entspr. 4.1 Äq. H.

2,2'-Dimethyl-5,5'-diisopropyl-[indophenol-*N*-oxyd],



Durch Zersetzen des reinen Chlorhydrats mit 50-proz. Alkohol. Aus Chloroform-Ligroin in roten Blättchen mit grünem Oberflächenglanz. Schmp. 168°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauer, sehr rasch in Hellgrün umschlagender Farbe. In konz. wäßriger Salzsäure ohne Lösung grün gefärbt, von alkoholischer Salzsäure mit blauer Farbe gelöst, die beim Kochen mißfarben wird. Alkalien lösen mit dunkelblauer Farbe.

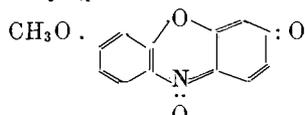
0.1755 g Sbst.: 0.4722 g CO₂, 0.1236 g H₂O.

C₂H₂₆O₃N. Ber. C 73.35, H 7.70.
Gef. » 73.38, » 7.87.

Quantitative Reduktion:

0.0486 g Sbst.: 6.15 ccm ⁿ/₁₀-Thiosulfat, entspr. 4.1 Äq. H.
0.0398 » » 5.00 » » » 4.1 » »

7-Methoxy-[phenoxazon-2-*N*-oxyd],



5 g Resorcin-monomethyläther werden in 20 ccm Eisessig gelöst,

auf 10° abgekühlt, ein Tropfen rauchende und darauf 4 ccm reine Salpetersäure allmählich hinzugefügt, wobei die Temperatur 15° nicht überschreiten darf. Die Lösung färbt sich tiefgrün, darauf rot (beim Arbeiten in verdünnterer Lösung ist die tiefgrüne Farbe länger beständig). Man gießt in eisgekühlte verd. Lauge, filtriert den roten Farbstoff (1.5 g Trockensubstanz) von gelöster Nitroverbindung ab und krystallisiert aus Acetylen-tetrachlorid um. Ausbeute 0.8 g.

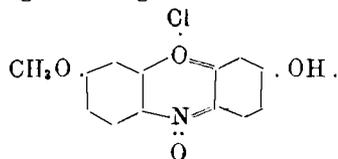
Die Reaktion wird durch Spuren von salpetriger Säure katalytisch beschleunigt, größere Mengen salpetriger Säure beeinträchtigen die Ausbeute.

0.1932 g Sbst.: 0.4540 g CO₂, 0.0644 g H₂O. 0.1586 g Sbst.: 8.4 ccm N (23°, 717 mm). — 0.1640 g Sbst.: 0.1614 g AgJ (nach Zeisel).

C₁₃H₉O₄N. Ber. C 64.2, H 3.73, N 5.76, OCH₃ 12.8.

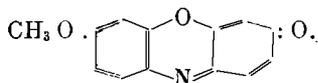
Gef. » 64.1, » 3.70, » 5.70, » 13.0.

Tiefdunkelbraunrote Nadeln, Schmelzpunkt unter Zersetzung unscharf bei 252°. Schwer löslich in Äther, Benzol, Aceton, leichter in Chloroform, leicht in heißem Acetylen-tetrachlorid. Unlöslich in Alkalien; kochende Alkalien zersetzen. Konz. Mineralsäuren lösen mit fuchsinroter Farbe. Chlorwasserstoff, in die Chloroform-Lösung eingeleitet, ergibt ein dunkelrotes Salz, ein Dichlorhydrat, das allmählich im Vakuum Salzsäure abgibt und in ein beständiges Monochlorhydrat übergeht. Wir glauben, daß dieses Salz *o*-chinoide Konstitution hat:



Phenylhydrazin reduziert zum 7-Methoxy-phenoxazon, ebenso Jodwasserstoff in Eisessig. Warmes alkalisches Hydrosulfit reduziert zum farblosen, autoxydablen Amin.

7-Methoxy-[phenoxazon-2],



Durch Reduktion des vorigen, z. B. mit Zinkstaub in Alkohol. Die dabei zunächst entstehende Lösung desamins autoxydiert sich schnell zum Oxazon. Ziegelrote Nadeln, Schmp. 247°. Unzersetzt sublimerbar. Leichter löslich als das vorige; aus Acetylen-tetrachlorid gut umzukrystallisieren. Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauer, in konz. Salzsäure mit roter Farbe. Chlorwasserstoff fällt aus der Chloroform-Lösung ein dunkelrotes Chlorhydrat, das bei 170°

dissoziiert. Zinnchlorid gibt ein rotes Salz. Alkoholisches Kali führt langsam wohl unter Aufspaltung der Brücke — eine tiefviolette Farbe herbei; Säure regeneriert das Phenoxazon. Weder mit salpetriger, noch Salpetersäure, auch nicht mit Bleidioxid oder Wasserstoff-superoxyd in Eisessig trat Oxydation zum Phenoxazon-*N*-oxyd ein. Bei der Bildung des letzteren kann daher das Phenoxazon nicht ein Zwischenprodukt sein.

0.1939 g Sbst.: 0.4870 g CO₂. 0.0722 g H₂O.
 C₁₃H₉O₃N. Ber. C 68.7, H 4.0.
 Gef. » 68.5, » 4.1.

Verlauf der Einwirkung der Salpetersäure auf Resorcin-
 dimethyläther bei verschiedenen Konzentrationen.

Die Geschwindigkeit der Reaktion kann man an der intensiven Grünfärbung leicht colorimetrisch verfolgen. Da die Reaktion durch geringe Mengen salpetriger Säure stark beschleunigt wird und bei Abwesenheit von ihr sehr langsam einsetzt, um dann offenbar durch Bildung von Spuren salpetriger Säure autokatalytisch sich zu beschleunigen, wurde zu den folgenden Versuchen die gleiche, etwas salpetrige Säure enthaltende Lösung von Salpetersäure in Eisessig verwandt; 20 ccm HNO₃ in 100 ccm Eisessig. Drei gleich weite Reagensgläser wurden im Thermostaten bei 20° mit drei gleichtemperierten Lösungen beschickt und die Reaktion colorimetrisch verfolgt.

10 ccm der HNO ₃ -Lösung und 0.0012 g Resorcin-dimethyläther in	4 ccm Eisessig.
20 » » » » 0.0012 » » » 8 » »	
40 » » » » 0.0012 » » » 16 » »	

Somit war überall die gleiche Konzentration an Salpetersäure, aber verschiedene an Resorcinäther vorhanden; dafür war die Gesamtmenge Resorcinäther gleich, so daß es leicht ersichtlich ist, daß bei bimolekularer Reaktion (1 HNO₃ + 1 Äther) die in der Zeiteinheit umgesetzte Gesamtmenge in allen Fällen gleich, bei trimolekularer (1 HNO₃ + 2 Äther) verschieden sein müßte. Tatsächlich verlief die Reaktion in 3 am langsamsten, in 1 am schnellsten, was auf eine trimolekulare Reaktion schließen läßt.