

Erwärmen wird unter Rühren auf Eis gegossen, die erhaltene zähe Masse mit kaltem Methylalkohol verrieben, wobei sie unter deutlicher Selbsterwärmung zu einem harten sandigen Pulver erstarrt. Dieses wird aus Alkohol umkrystallisiert.

Flache, rautenförmige, gelbe Krystalle, Schmp. 103—104° (unkorr.), leicht löslich in Benzol, schwerer in Alkohol und Eisessig, schwer in Gasolin.

0.2161 g Sbst.: 0.5642 g CO₂, 0.0780 g H₂O. — 0.2011 g Sbst.: 0.1652 g AgCl.

C₂₁H₁₄OCl₂. Ber. C 71.39, H 3.98, Cl 20.11.
Gef. » 71.23, » 4.03, » 20.02.

Die gleiche Umlagerung führen auch hier halogenhaltige Reagenzien (Salzsäure in Äther, Acetylchlorid) herbei. Die Umlagerung vollzieht sich jedoch langsamer als bei dem unsubstituierten Carbinol; das chlor-substituierte ist also offenbar beständiger, wie auch sein Verhalten gegen konz. Schwefelsäure beweist.

Oxydative Spaltung: 0.5 g [Bis-(*p*-chlor-phenyl)-methylen]-acetophenon wurden in 300 ccm Aceton mit 5 g gepulvertem Kaliumpermanganat behandelt; nach 21 Std. wurde, wie oben beschrieben, aufgearbeitet. Aus der Acetonlösung wurde *p,p'*-Dichlor-benzophenon gewonnen, das nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 146° schmolz (Mischprobe 146°); Ausbeute: 0.25 g = 71%. Aus der Sodalösung wurden 0.12 g reine Benzoesäure erhalten = 70%.

105. Kurt H. Meyer und Hans Gottlieb-Billroth: Über die Einwirkung von Salpetersäure auf Phenol-äther.

(Eingegangen am 30. Januar 1922.)

In einer kürzlich erschienenen Arbeit »Über die Oxonium-Salze aus Phenol-äthern und Phenolen« beschäftigten sich die HHrn. Kehrman, Decker und Solonina¹⁾ eingehend mit unserer vor zwei Jahren veröffentlichten Abhandlung über »Einwirkung von Salpetersäure auf Phenol-äther«²⁾. Sie werfen uns vor, daß wir nicht alle ihre Abhandlungen zitiert haben, die sich mit dem genannten Thema befassen und die zum Teil im russischen Journal erschienen sind³⁾. Sie sagen, wir seien infolgedessen zu der »irrtümlichen Auffassung« gekommen, durch die

¹⁾ B. 54, 2427 [1921].

²⁾ B. 52, 1476 [1919].

³⁾ B. 36, 2886 [1903]; 38, 64 und 720 [1905]; ж. 35, 725 [1903]; 37, 126 [1905]; 39, 751 [1907]. Die »zusammenfassende Mitteilung« ж. 35, 725 ist im C. 1904, I 273 zwar zitiert, aber nicht referiert, desgl. ж. 37, 126 im C. 1905, I 1119.

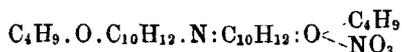
von uns aufgefundenen Tatsachen zur Theorie der Einwirkung von Salpetersäure auf Phenol-äther wesentlich Neues beigetragen zu haben.

Wir bemerken hierzu Folgendes: Wir hatten die erste Arbeit von Decker und Solonina¹⁾ erwähnt und angegeben, daß die Autoren bei der Reduktion des Farbsalzes aus Thymol-äthyläther eine als Dithymolylamin-diäthyläther angesprochene Base erhalten hätten, für die sie jedoch keinen sicheren Konstitutionsnachweis erbracht haben. Wir stellen fest, daß dieser Konstitutionsnachweis und damit auch der Beweis der Beziehung des Farbsalzes zu einem Indophenol in einer späteren von uns übersesehenen Arbeit erbracht ist, so daß unser Zweifel an der Konstitution der Base gegenstandslos wird.

Im übrigen müssen wir jedoch die Prioritätsansprüche von Kehrmann, Decker und Solonina zurückweisen.

Wenn Kehrmann, Decker und Solonina sagen²⁾, daß aus den bis 1907 publizierten Tatsachen zu ersehen ist, daß an der Konstitution der Farbsalze und ihrer Derivate kein Zweifel bestand, so widersprechen sie hierdurch der eigenen, von Decker und Solonina³⁾ niedergelegten Darstellung über den Stand dieser Frage. Sie sagten damals bei der Formulierung des aus dem *n*-Butyläther des Thymols mit Salpetersäure erhaltenen Farbsalzes:

»Was die Konstitution dieses Salzes anbetrifft, so steht fest, daß in ihm der Komplex



vorkommt, daß es also von einem Indophenol sich ableitet und eine tertiäre Oxonium-(Chinonium-)Gruppierung enthält; was die Stellung des zweiten Salpetersäure-Restes und des leicht reduzierbaren Sauerstoffs anbetrifft, so können sie, wie schon früher angenommen wurde, der erste in Form eines Oxoniumsalzes am anderen Äther-Sauerstoff, der zweite an Stickstoff mit einiger Wahrscheinlichkeit verteilt werden.«

Wir sind der Meinung, daß sich der Ort des leicht reduzierbaren Sauerstoffs mit Sicherheit erst aus dem von uns aufgefundenen leichten Übergang in die Diaryl-stickstoffoxyde ergibt, bei denen die Stellung des Sauerstoffs bekannt ist.

Die Bemerkung »offenbar hat nur die mangelnde Literaturkenntnis Meyer und Gottlieb-Billroth veranlaßt, in der Darstellung weiterer Homologen, Analogen und Isomeren der Salze

¹⁾ B. 35, 3217 [1902].

²⁾ l. c., 2430.

³⁾ B. 38, 67 [1905].

Beweise für die Theorie von Decker und Solonina zu suchen¹⁾ nötigt uns zu der Feststellung, daß in den ganzen Arbeiten beider Autoren nur die verschiedenartigsten Äther des Thymols (Methyl-, Äthyl-, *i*-Propyl-, *n*-Butyl- und Benzyläther) behandelt und — in einem kurzen Satze — die des *p*-Xylenols²⁾, dessen Substituenten in gleicher Stellung wie beim Thymol stehen, gestreift sind. Mehrfach betonen die Autoren ausdrücklich, daß die Reaktion ohne Analogie dastehe³⁾, beschränken aber ihre Suche nach Analogien auf die obengenannten Fälle. Aus keiner ihrer Arbeiten ist zu ersehen, daß es sich um eine allgemeine Reaktion der ein- und mehrwertigen Phenol-äther handelt, ist doch weder die längst bekannte Färbung des Anisols bei der Nitrierung⁴⁾, noch die Farbsalzbildung bei der Nitrierung des Phloroglucin-trimethyläthers⁵⁾ erwähnt.

Wir haben dagegen zunächst den Weg zur Darstellung reiner Farbsalze gewiesen und dann vor allem den Grundkörper der Reihe, die Verbindung aus Anisol, dargestellt; nachdem wir erkannt hatten, daß es sich um eine allgemeine Reaktion handelt, haben wir ihre Anwendbarkeit auf die verschiedenartigsten Phenol-äther, später auch auf die freien Phenole, untersucht.

Wir wenden uns endlich gegen die in der zweiten Arbeit von Kehrmann, Decker und Schmajewski⁶⁾ enthaltene Wendung über »Die Fruktifizierung unserer (Kehrmann und Deckers) Entdeckung«. Die Entdeckung des ersten Farbsalzes aus einem Phenol-äther geht auf Jobst und Hesse⁴⁾ zurück, die Entdeckung der Farberscheinung beim Anisol ist noch viel älter, während Decker und Solonina das Verdienst zukommt, die richtige Formel für das Farbsalz aus Thymol-äthyläther aufgestellt zu haben, das 23 Jahre nach Hesse von Kehrmann und Messinger aufgefunden worden war.

Sachlich bemerken wir noch, daß wir mit Kehrmann und Decker nicht darin einig sind, daß durch die von ihnen gegebenen zahlreichen Beleganalysen⁶⁾ der Beweis der Reinheit des Nitrates aus Thymol-äthyläther erbracht worden ist. Liegen doch ihre N-Werte zwischen 8.08 und 9.55 0/0. Was endlich den Mechanismus der Bildung der Indophenol-oxyde betrifft, die nach Ansicht von Decker, Kehrmann und Solonina auf dem Wege über die Indophenole entstehen, so können wir uns dieser Meinung

1) B. 38, 63 [1905]. 2) B. 36, 2886 [1903]; 38, 64 [1905].

3) Cahours, A. 74, 299 [1850]. 4) A. 199, 47 [1879].

5) B. 54, 2435 [1921]. 6) B. 54, 2429 [1921].

nicht anschließen. Das älteste Indophenol-oxyd, das durch Nitrierung von Resorcin gebildete Resazurin, entsteht bei der Behandlung von Resorcin mit Salpetersäure. Es läßt sich jedoch nicht aus Resorufin, dem zugehörigen Indophenol, unter den Bedingungen der Nitrierung, also mit salpetriger Säure oder Salpetersäure durch Oxydation erhalten; daher kann das Resorufin kein Zwischenprodukt bei dieser Reaktion sein. Ob sich unter anderen Bedingungen Resorufin zu Resazurin oxydieren läßt, zum Beispiel in alkalischer Lösung, kommt für die Frage nach dem Reaktions-Mechanismus bei der Nitrierung nicht in Betracht.

106. P. W. Neber: Über die freie *o*-Aminophenyl-essigsäure, ihre Ester und Umsetzungen.

(Eingegangen am 7. Dezember 1921.)

Im Jahre 1869 hatte Kekulé¹⁾ mitgeteilt, daß er damit beschäftigt sei, die *o*-Aminophenyl-essigsäure (I.) herzustellen, um daraus durch Oxydation zum Isatin zu gelangen und gleichzeitig Radziszewski²⁾ eine *o*-Nitrophenyl-essigsäure angekündigt, die er³⁾ kurz beschrieb, während mit dem gleichen Problem sich später Wachendorf⁴⁾, Claisen⁵⁾ und Bedson⁶⁾ beschäftigten, ohne jedoch das angestrebte Ziel zu erreichen, denn sie stellten ihre diesbezüglichen Versuche bald ein. Wahrscheinlich lag der Grund hierfür in der Veröffentlichung der klassischen Untersuchungen A. v. Baeyers⁷⁾ »Über die Gruppe des Indigblau«. Er gelangte dort durch Reduktion von Isatin in alkalischer Lösung mit Natrium-amalgam zum Dioxindol und durch dessen weitere Reduktion in saurer Lösung mit Natrium-amalgam zum Oxindol und bewies im Jahre 1878⁸⁾ durch die Synthese, »daß das Oxindol (II.) identisch sei mit dem Reduktionsprodukt der *o*-Nitrophenyl-essigsäure, indem die *o*-Aminophenyl-essigsäure bei der Neutralisation ihrer sauren Lösung ohne weiteres als inneres Anhydrid erhalten würde mit allen Eigenschaften des aus dem Indigo dargestellten Oxindols«.

Diese an und für sich, bei den gegebenen Reduktionsverhältnissen, richtige Feststellung A. v. Baeyers, daß die *o*-Aminophenyl-essigsäure sich sofort anhydriert, wurde nun die Ursache,

1) B. 2, 748 [1869].

2) B. 2, 207 [1869].

3) B. 3, 648 [1870].

4) A. 185, 261.

5) B. 10, 431 [1877].

6) B. 10, 530 und 1657 [1877].

7) A. 140, 1 ff.

8) B. 11, 538 [1878].