

bestimmung wurde nicht ausgeführt, da die Werte für verschiedene Kombinationen in zu nahen Grenzen schwanken.

0.2408 g Silberverbindung des Dimethyl-acetylenyl-carbinols: 0.2460 g CO<sub>2</sub>, 0.0785 g H<sub>2</sub>O. — 0.2085 g Sbst.: 0.2150 g CO<sub>2</sub>, 0.0691 g H<sub>2</sub>O. — 0.2204 g Sbst.: 0.2247 g CO<sub>2</sub>, 0.0720 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>Ag<sub>2</sub>. Ber. C 28.00, H 3.63. Gef. C 27.85, 28.12, 27.81, H 3.65, 3.71, 3.66.

0.1778 g Silberverbindung des Methyl-acetylenyl-carbinols: 0.1677 g CO<sub>2</sub>, 0.0557 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>Ag<sub>2</sub>. Ber. C 25.83, H 3.23. Gef. C 25.73, H 3.50.

Schließlich sollte noch versucht werden, die Zusammensetzung der Niederschläge auf analogem Wege, eben wie bei den ersten drei Alkoholen, nämlich durch Titration des überschüssigen isobuttersauren Silbers nach der Fällung der Alkohole, zu ermitteln. Dies gelang aber nicht, da die Niederschläge beim Waschen mit Wasser in das Filtrat übergingen, wodurch sich in dem letzteren ein großer Überschuß an Silber ergab. Auch Versuche, den Niederschlag mit einer 10-proz. Lösung von Isobuttersäure oder mit Lösungen von NH<sub>4</sub>.NO<sub>3</sub> und CH<sub>3</sub>.COO(NH<sub>4</sub>) auszuwaschen, schlugen fehl. Schließlich wurde noch versucht, das Auswaschen ganz zu vermeiden und das Silber im Filtrat zu bestimmen, nachdem der Niederschlag möglichst vollständig abgesaugt worden war; aber auch in diesem Falle wurde ein großer Überschuß an Silbersalz konstatiert. Folglich findet keine vollständige Fällung statt.

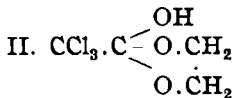
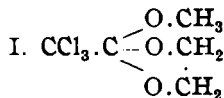
Die Arbeit ist vom Chemisations-Komitee der Volkswirtschaft der USSR. unterstützt worden, wofür wir auch an dieser Stelle unseren Dank aussprechen.

### 385. Hans Meerwein und Heinz Sönke: Untersuchungen über die Ring-Ketten-Tautomerie bei partiell acylierten mehrwertigen Alkoholen.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Marburg.]

(Eingegangen am 11. August 1931.)

Vor kurzem hat der eine von uns in Gemeinschaft mit G. Hinz<sup>1)</sup> gezeigt, daß das aus Äthylenoxyd und Trichlor-essigsäure entstehende Mono-trichloracetyl-glykol, CCl<sub>3</sub>.CO.O.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.OH, bei der Behandlung mit Diazo-methan überraschend leicht methyliert wird. Die Eigenschaften des entstehenden Methyläthers, seine Widerstandsfähigkeit gegenüber Alkali und seine leichte Verseifbarkeit durch ganz verdünnte Säuren, sind jedoch mit der Formel CCl<sub>3</sub>.CO.O.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.OCH<sub>3</sub> nicht vereinbar, sie sprechen vielmehr für das Vorliegen eines Ortho-esters der Formel I; es wurde daher angenommen, daß bereits das Mono-trichloracetyl-glykol ein Orthosäure-Derivat darstellt, also, entsprechend der Formel II, cyclische Struktur besitzt.



Bei dieser Annahme findet die relativ stark saure Natur des Trichloracetyl-glykols, welche in der außerordentlich lebhaften Reaktion mit Diazo-

<sup>1)</sup> A. 484, 1 [1930].

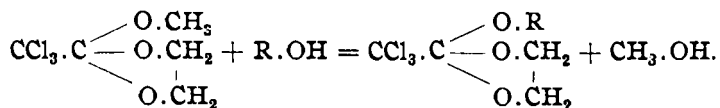
methan zum Ausdruck kommt, eine befriedigende Erklärung; stellt doch das Trichloracetyl-glykol in dieser cyclischen Form ein Derivat des Trichlor-äthylalkohols dar, dessen saure Natur aus seiner Löslichkeit in Alkali und seiner leichten Methylierbarkeit mit Diazo-methan<sup>2)</sup> hervorgeht.

Die Formel des aus dem Trichloracetyl-glykol mit Diazo-methan entstehenden Methyläthers konnte inzwischen im Sinne der Formel I weiter gestützt werden, indem es uns gelang, den isomeren acyclischen Methyl-äther  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$ , durch Umsetzung von Trichlor-acetylchlorid mit Glykol-monomethyläther zu erhalten. Die beiden Verbindungen sind, wie die folgende Gegenüberstellung erkennen läßt, vollkommen verschieden:

	Siedep.	Schmp.	Geruch
$\text{CCl}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \cdot \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{O} \cdot \text{CH}_2 \\ \text{O} \cdot \text{CH}_2 \end{array}$	114—115° (12 mm)	77—78°	campher-artig
$\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$	92—93° (10 mm)	14.6—14.8°	ester-artig

Besonders charakteristisch ist das verschiedene Verhalten der beiden isomeren Verbindungen gegenüber Wasser und verdünntem Alkali. Der wahre, acyclische Trichloracetyl-glykol-methyläther wird wie alle Trichlor-essigester, schon in der Kälte durch Wasser und verdünntes Alkali quantitativ zu Trichlor-essigsäure und Glykol verseift, während, wie schon erwähnt, der durch Methylierung des Trichloracetyl-glykols erhaltene Methyl-äther unter diesen Bedingungen vollständig unverändert bleibt.

Völlig eindeutig wird die Konstitution des cyclischen Methyläthers dadurch bewiesen, daß es gelingt, die  $\text{OCH}_3$ -Gruppe durch Erhitzen mit anderen Alkoholen in Gegenwart von etwas Salzsäure durch andere Alkoxygruppen zu ersetzen:



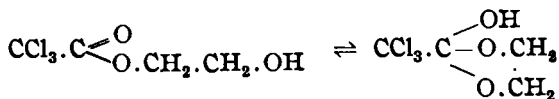
Bei einer acyclischen Formulierung des Methyläthers müßten bei einer derartigen Umesterung unter Abspaltung des Methyl-glykol-Restes einfache Trichlor-essigester entstehen.

Damit ist jeder Zweifel an der cyclischen Struktur dieses Äthers beseitigt und somit nachgewiesen, daß das Trichloracetyl-glykol als cyclisches Orthosäure-Derivat im Sinne der obigen Formel II zu reagieren vermag. Demgegenüber sind eine ganze Reihe von Reaktionen des Trichloracetyl-glykols nur unter Zugrundelegung der acyclischen Formel  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$  verständlich. So wird das Trichloracetyl-glykol schon in der Kälte durch Wasser oder ganz verdünnte Natronlauge mit der für die Trichlor-essigester charakteristischen Leichtigkeit zu Trichlor-essigsäure und Glykol verseift. Ebenso erfolgt beim Einleiten von Ammoniak in die Chloroform-Lösung des Trichloracetyl-glykols glatte Spaltung in Trichlor-acetamid und Glykol.

<sup>2)</sup> H. Meerwein, Th. Bersin u. W. Burneleit, B. **62**, 1006 Anm. [1929].

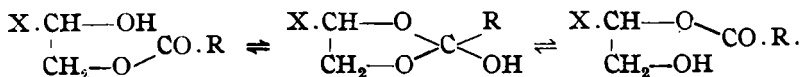
Auch mit Acetylchlorid und Thionylchlorid reagiert das Trichloracetyl-glykol in seiner acyclischen Form. Mit Acetylchlorid entsteht glatt das Acetyl-trichloracetyl-glykol der Formel  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ . Durch Schütteln mit Wasser oder verd. Alkali in der Kälte wird die Verbindung quantitativ zu Trichlor-essigsäure und Glykol-monoacetat verseift. Auch läßt sich die gleiche Verbindung durch Umsetzung von Trichlor-acetylchlorid mit Glykol-monoacetat gewinnen. Die Konstitution der Acetylverbindung steht damit unzweifelhaft fest. Mit Thionylchlorid reagiert das Trichloracetyl-glykol lebhaft und glatt unter ausschließlicher Bildung der Trichloracetylverbindung des Äthylenchlorhydrins,  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$ . Die Konstitution dieser Verbindung wird einerseits durch ihre glatte Spaltung in Trichlor-essigsäure und Äthylenchlorhydrin beim Schütteln mit Wasser oder verd. Lauge, andererseits durch ihre Synthese aus Trichlor-acetylchlorid und Äthylenchlorhydrin bewiesen.

Damit ist das Mono-trichloracetyl-glykol eindeutig als tautomere Verbindung charakterisiert, indem es sowohl als wahres acyclisches Glykol-Derivat, als auch als Ortho-trichloressigsäure-Derivat zu reagieren vermag. Man wird annehmen dürfen, daß in dem flüssigen Trichloracetyl-glykol ein Gleichgewicht zwischen den beiden tautomeren Formen:



vorliegt. Es handelt sich somit bei dem Trichloracetyl-glykol um einen Fall von sogenannter Ring-Ketten-Tautomerie.

Durch diesen Nachweis ist der Mechanismus der bekannten Acylwanderungen bei partiell acylierten mehrwertigen Alkoholen im Sinne der seinerzeit von E. Fischer<sup>3)</sup> entwickelten theoretischen Vorstellung bewiesen:



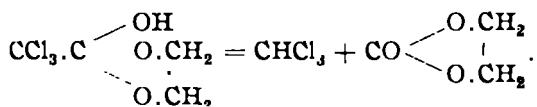
Ein Schluß, in welchem Mengen-Verhältnis die beiden tautomeren Formen des Trichloracetyl-glykols in dem flüssigen Ester enthalten sind, kann aus dem chemischen Verhalten des Esters nicht gezogen werden. Wir hoffen aber, daß es möglich sein wird, mit Hilfe physikalischer Methoden, durch Bestimmung der Molekularrefraktion und vor allem durch eine Untersuchung der Ultraviolett-Absorption des Trichloracetyl-glykols und seiner Derivate, nach dieser Richtung hin nähere Aufschlüsse zu erhalten. Verschwindet doch bei dem Übergang des acyclischen Esters in die cyclische Form die CO-Gruppe, was zweifellos in der Ultraviolett-Absorption zum Ausdruck kommt<sup>4)</sup>.

Wir beabsichtigen ferner, in gleicher Weise verschiedene Mono-ester des Glykols und anderer mehrwertiger Alkohole zu untersuchen, um die Abhängigkeit der Lage des Gleichgewichts von der Natur des Acylrestes und der Konstitution des mehrwertigen Alkohols festzustellen.

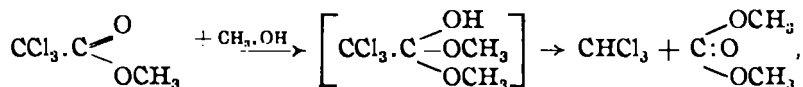
<sup>3)</sup> E. Fischer, B. 53. 1624 [1920].

<sup>4)</sup> vergl. W. Herold u. K. L. Wolf, Ztschr. physikal. Chem. (B) 12, 165 [1931].

Wir sehen uns zu dieser kurzen Mitteilung unserer bisherigen Ergebnisse veranlaßt durch eine kürzlich erschienene Arbeit von H. Hibbert und M. Greig<sup>5)</sup>, die sich gleichfalls mit dem Trichloracetyl-glykol und ähnlichen Verbindungen beschäftigt. Wie die genannten Forscher fanden, zerfällt das Trichloracetyl-glykol schon beim Erhitzen für sich auf 100–110°, glatter in Gegenwart von etwas Pyridin, in Chloroform und Kohlensäure-äthylester. Dieser Zerfall ist, wie die Verfasser richtig betonen, nur unter Zugrundelegung der cyclischen Form des Trichloracetyl-glykols verständlich:



Insoweit stimmen wir mit den Verfassern überein. Jedoch scheint uns der aus diesem Verhalten gezogene Schluß, daß das Trichloracetyl-glykol ausschließlich aus dieser cyclischen Form besteht, in keiner Weise berechtigt. Auch die Trichlor-essigester einwertiger Alkohole zerfallen, wie wir fanden, in gleicher Weise in Chloroform und Kohlensäure-ester, wenn man sie in alkohol. Lösung mit Alkalialkoholat oder Kaliumcarbonat behandelt<sup>6)</sup>. Auch in diesen Falle wird man zur Deutung des Reaktionsverlaufs die Zwischenbildung eines Orthosäure-Derivats heranziehen dürfen:



doch wäre der Schluß, daß die Trichlor-essigester in alkohol. Lösung vollkommen als Orthosäure-Derivate vorliegen, sicherlich unrichtig<sup>7)</sup>.

Auch in anderen Punkten bestehen zwischen uns und den genannten Forschern Differenzen. So ist ihnen die Methylierung des Trichloracetyl-glykols mit Diazo-methan nach den Angaben von H. Meerwein und G. Hinz<sup>8)</sup> nicht gelungen. Das ist unverständlich, da, wie wir uns mehrfach überzeugten, die Methylierung mit größter Leichtigkeit gelingt. Folgerichtig hätten die Verfasser aus diesem negativen Ergebnis schließen müssen, daß das Trichloracetyl-glykol acyclische Struktur besitzt, da die cyclische Form, wie wir bereits weiter oben ausgeführt haben, die leichte Methylierbarkeit mit Diazo-methan geradezu verlangt.

Auch die Umsetzung mit Säure-chloriden ist den Verfassern nicht gelungen, was sie veranlaßt, das Vorliegen einer primären Alkoholgruppe zu bezweifeln. Wie wir gezeigt haben, verläuft die Umsetzung mit Acetylchlorid glatt und ohne Schwierigkeiten und führt zu einem Derivat des acyclischen Trichloracetyl-glykols.

Schließlich können wir auch den leichten Zerfall des Trichloracetyl-glykols beim Erhitzen für sich auf 100–110° nicht bestätigen. Nach unseren

<sup>5)</sup> Canadian Journ. 1931, 254.

<sup>6)</sup> vergl. auch die analogen Spaltungen bei Trichlor-ketonen, Houben u. Fischer, B. 64, 210 [1931].

<sup>7)</sup> Die Trichlor-essigester reagieren in alkohol. Lösung lebhaft mit Diazo-methan, weil die entstehenden Orthosäure-Derivate sauren Charakter besitzen; über die Ergebnisse dieser Versuche werden wir später berichten. <sup>8)</sup> A. 484, 7 [1930].

Beobachtungen siedet das Trichloracetyl-glykol unter 2 mm Druck bei 106—108° unzersetzt. Hier halten wir es für möglich, daß das Material des Glases die Ursache für unsere abweichende Beobachtung ist. Da Alkali die Bildung des Orthosäure-Derivats und dessen Spaltung begünstigt, ist es verständlich, daß in einem stark alkalischen Glas die Spaltung leichter eintritt, als in den von uns benutzten Jenaer Fraktionskolben. Wir halten es für nicht ganz ausgeschlossen, daß sich bei der Destillation aus Quarzgefäßen eine Trennung der beiden tautomeren Formen des Trichloracetyl-glykols, entsprechend der von K. H. Meyer durchgeführten Trennung der beiden Acetessigester-Formen, erzielen lassen wird. Dahingehende Versuche sind in Angriff genommen.

### Beschreibung der Versuche.

Mono-trichloracetyl-glykol-methyläther,  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OCH}_3$ .

25 g Trichlor-acetylchlorid läßt man unter Eiskühlung und Feuchtigkeits-Ausschluß langsam zu 19 g Glykol-monomethyläther hinzutropfen. Unter Selbsterwärmung setzt eine gleichmäßige Salzsäure-Entwicklung ein, die durch schwaches Erwärmen zu Ende geführt wird. Das dunkelbraune Reaktionsgemisch wird im Vakuum destilliert; nach einem geringen Vorlauf geht der obengenannte Methyläther unter 10 mm Druck bei 92—93° als farblose Flüssigkeit von angenehmem, ester-artigem Geruch über; Ausbeute 25 g. Beim Abkühlen erstarrt die Verbindung zu prismatischen Nadeln; Erstarr.-Pkt. 14.6—14.8°.

0.3026 g Sbst.: 0.3010 g  $\text{CO}_2$ , 0.0888 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1597 g Sbst.: 0.3119 g AgCl.

$\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_4\text{Cl}_3$ . Ber. C 27.09, H 3.16, Cl 48.09. Gef. C 27.13, H 3.28, Cl 48.32.

Beim Schütteln mit Wasser wird der Ester glatt zu Trichlor-essigsäure und Glykol-monomethyläther verseift.

Acetyl-trichloracetyl-glykol,  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ .

a) Darstellung aus Trichloracetyl-glykol und Acetylchlorid: Zu 10 g Trichloracetyl-glykol gibt man unter Eiskühlung portionsweise 8 g Acetylchlorid. Bei Entfernung der Kühlung setzt eine lebhafte Salzsäure-Entwicklung ein. Zum Schluß wird noch 1 Stde. zum gelinden Sieden erhitzt, dann das überschüssige Acetylchlorid abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Hierbei geht das Acetyl-trichloracetyl-glykol unter 11 mm Druck bei 120—125° als farbloses Öl über; Ausbeute 8.5 g. Bei nochmaliger Destillation wurde der Sdp.<sub>11</sub> 122° gefunden. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser und erstarrt nicht beim Abkühlen.

0.1807 g Sbst.: 0.1936 g  $\text{CO}_2$ , 0.0492 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_6\text{Cl}_3$ . Ber. C 28.86, H 2.81. Gef. C 29.22, H 3.04.

Beim Schütteln mit Wasser wird die Verbindung glatt zu Trichlor-essigsäure und Glykol-monoacetat verseift. Zu diesem Zweck wurden 2.98 g der Acetylverbindung mit 10 ccm Wasser geschüttelt, wobei die entstehende Säure von Zeit zu Zeit mit  $n/1$ -NaOH neutralisiert wurde. Hierbei geht die Verbindung allmählich vollständig in Lösung. Verbraucht wurden insgesamt 12.61 ccm  $n/1$ -NaOH, ber. 11.94 ccm. Nun wurde in einem Extraktionsapparat 2 Tage mit Äther extrahiert. Aus der getrockneten ätherischen Lösung wurden nach dem Abdestillieren des Äthers 0.9 g Glykol-monoacetat vom Sdp. 180—186° erhalten. Die wäßrige, extrahierte Lösung

wurde zur Trockne verdampft und der Rückstand bei 130° im Vakuum getrocknet. Er erwies sich durch die Analyse als trichlor-essigsäures Natrium.

0.1358 g Sbst.: 0.3131 g AgCl. — Ber. Cl 57.40. Gef. Cl 57.04.

b) Darstellung aus Trichlor-acetylchlorid und Glykol-monoacetat: Zu 10.4 g Glykol-monoacetat läßt man unter Eiskühlung 18.2 g Trichlor-acetylchlorid zutropfen; nach Beendigung der Salzsäure-Abspaltung wird noch kurze Zeit gelinde erwärmt. Bei der Destillation des Reaktionsproduktes gingen 9.1 g unter 12 mm Druck bei 100—130° über. Nach mehrmaliger Destillation wurde der Sdp.<sub>11</sub> 116—117° gefunden. Die Verbindung gleicht in ihren Eigenschaften völlig der oben beschriebenen Acetylverbindung, doch zeigt die Analyse, daß die Substanz noch nicht ganz rein ist.

0.1707 g Sbst.: 0.1643 g CO<sub>2</sub>, 0.0448 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>. Ber. C 28.86, H 2.81. Gef. C 26.25, H 2.94.

#### Trichlor-essigsäure-β-chloräthyl-ester, CCl<sub>3</sub>.CO.O.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.Cl.

a) Darstellung aus Trichloracetyl-glykol und Thionylchlorid: Zu 25 g Trichloracetyl-glykol läßt man unter Eiskühlung 58 g Thionylchlorid allmählich zutropfen. Unter starker Erwärmung entweicht ein Strom von HCl und SO<sub>2</sub>. Nachdem das gesamte Thionylchlorid zugegeben ist, erwärmt man noch kurze Zeit zum schwachen Sieden, bis die Gasentwicklung beendet ist. Dann wird das Reaktionsprodukt der Destillation unterworfen. Hierbei geht der Trichlor-essigsäure-β-chloräthyl-ester unter 15 mm Druck bei 104—106° als farbloses, ester-artig riechendes, in Wasser unlösliches Öl über; Ausbeute 19 g. Nach mehrfacher Destillation wurde der Sdp.<sub>10</sub> 97° gefunden.

0.2043 g Sbst.: 0.1620 g CO<sub>2</sub>, 0.0383 g H<sub>2</sub>O. — 0.1696 g Sbst.: 0.4285 g AgCl.

C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>. Ber. C 21.25, H 1.77, Cl 62.78. Gef. C 21.62, H 2.09, Cl 62.50.

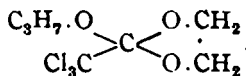
Beim Schütteln mit Wasser wird der Ester glatt zu Trichlor-essigsäure und Äthylenchlorhydrin verseift. Hierbei wird kein Chlor abgespalten, ein Beweis dafür, daß keine Verbindung mit tertiär gebundenem Chlor vorliegt. Zur Identifizierung der Verseifungsprodukte wurden 8.19 g des Esters mit 10 ccm Wasser unter zeitweiser Neutralisation der entstehenden Säure geschüttelt. Verbrauch wurden 37.04 ccm *n*/<sub>1</sub>-NaOH, ber. 36.28 ccm. Der Ester war jetzt vollständig in Lösung gegangen. Nun wurde im Extraktionsapparat mit Äther extrahiert. Aus der ätherischen, über Natriumsulfat getrockneten Lösung wurden durch Destillation 1.2 g Äthylenchlorhydrin vom Sdp. 125—132° erhalten. Schmp. des Phenyl-urethans 49.5 bis 50.5°, des *p*-Nitro-benzoats 54.5—55.5°, entsprechend den Literatur-Angaben.

b) Darstellung aus Trichlor-acetylchlorid und Äthylenchlorhydrin: Zu einer Lösung von 11.06 g Äthylenchlorhydrin in 16.3 g Pyridin und 69 ccm Äther läßt man 25 g Trichlor-acetylchlorid unter Eiskühlung hinzutropfen. Dann wird mit verd. Schwefelsäure zersetzt, die ätherische Schicht abgehoben, getrocknet und destilliert. Man erhält 14 g Trichlor-essigsäure-β-chloräthyl-ester vom Sdp.<sub>11</sub> 95—96° und den oben angebenen Eigenschaften.

0.1694 g Sbst.: 0.1342 g CO<sub>2</sub>, 0.0299 g H<sub>2</sub>O. — 0.1582 g Sbst.: 0.3988 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>. Ber. C 21.25, H 1.77, Cl 62.78. Gef. C 21.6, H 1.97, Cl 62.36.

Umwandlung des Ortho-trichloressigsäure-äthylen-methylesters in den Ortho-trichloressigsäure-äthylen-*n*-propyl-ester,



2.65 g des aus Trichloracetyl-glykol und Diazo-methan nach den Angaben von H. Meerwein und G. Hinz dargestellten Methyläthers werden mit 3 g *n*-Propylalkohol und 2 Tropfen konz. Salzsäure 7 Stdn. zum gelinden Sieden erhitzt. Dann wird der Propylalkohol langsam abdestilliert. Der Rückstand wird mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Natriumcarbonat gewaschen, getrocknet und der Äther abdestilliert. Der Rückstand liefert bei der Destillation 2.2 g Ortho-trichloressigsäure-äthylen-*n*-propyl-ester als farbloses, unter 12 mm Druck bei 128–130° siedendes Öl. Der Ester riecht schwach peppermint-artig und erstarrt nicht beim Abkühlen; gegenüber Alkali erweist er sich ebenso beständig wie der Methylester.

0.1877 g Subst.: 0.2322 g CO<sub>2</sub>, 0.0740 g H<sub>2</sub>O. — 0.1708 g Subst.: 0.2978 g AgCl.  
C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>Cl<sub>3</sub>. Ber. C 33.68, H 4.31, Cl 42.67. Gzf. C 33.89, H 4.41, Cl 43.13.

### 386. Kurt Lehmstedt: Die Nitrierung des Acridons (VII. Mitteilung über Acridin)<sup>1)</sup>.

[Aus d. Institut für Organ. Chemie d. Techn. Hochschule Hannover.]

(Eingegangen am 17. Juni 1931.)

Die Untersuchung der Nitrierung des Acridins (I) hat ergeben, daß die Substitution vorwiegend bei 2, weniger bei 4, daneben aber auch bei 1 und 3 erfolgt<sup>2)</sup>. Das Acridin verhält sich also — im Gegensatz zum Chinolin<sup>3)</sup> — ähnlich wie ein Benzolderivat, in dem die CH-Gruppe und das N-Atom des Mittelkerns die Substituenten sind. Der Stickstoff ist in erster Linie maßgebend für die Substitution und dirigiert nach *para* und *ortho*. Die ebenso — aber schwächer — wirkende 9-Methingruppe kann man wohl für die Bildung der Nebenprodukte (1- und 3-Nitro-acridin) verantwortlich machen. Es kommt hinzu, daß die Mono-nitrierung nur in Gegenwart von Schwefelsäure gut gelingt, die auch — wie beim Anilin — die *meta*-Substitution zum 10-Stickstoff begünstigen dürfte.

Die Isolierung der einzelnen Nitro-acridine ist ziemlich umständlich, zumal Gemische der Isomeren in einheitlichen, schwer zerlegbaren Mischkrystallen ausfallen. Deshalb erschien es interessant, das Verhalten des Acridons (II) bei der Nitrierung zu untersuchen. Besteht doch die Möglichkeit, von den Nitro-acridonen zu pharmakologisch interessanten Acridin-Derivaten zu gelangen! Da die Iminogruppe sich wie ein Substituent erster Ordnung, die Carbonylgruppe dagegen wie ein solcher zweiter Ordnung verhält, so ließ sich erwarten, daß die Direktionswirkung beider sich gegenseitig verstärken und die Substitution in 1 und 3 unterdrücken würde. Die Versuche

<sup>1)</sup> VI. Mitteil.: B. 64, 1232 [1931].

<sup>2)</sup> K. Lehmstedt, B. 60, 1370 [1927]; Ztschr. angew. Chem. 41, 220 [1928]; H. Jensen, M. Friedrich, Journ. Amer. chem. Soc. 49, 1049 [1927].

<sup>3)</sup> E. Nölting, E. Trautmann, B. 23, 3654 [1890].