

144. Karl Gleu und Richard Schaarschmidt: Weitere Diacridene und Diacridyliumsalze.

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

(Eingegangen am 24. Juli 1940.)

Zur Verknüpfung zweier Acridinreste am Kohlenstoff-Atom 9 sind bisher folgende Verfahren entwickelt worden:

A. Für nicht *N*-substituierte Körper der Acridinreihe:

- 1) Diacridyl durch Erhitzen von 9-Chlor-acridin mit Kupfer¹⁾,
- 2) Diacridyl durch Erhitzen von Thioacridon und Kupfer²⁾,
- 3) Tetrahydro-diacridyl aus Acridon und Alkalimetall³⁾,
- 4) Tetrahydro-diacridyl über 9-Cyan-acridan⁴⁾,
- 5) Diacridyl aus Phosphoroxychlorid-Acridon und Phenylmagnesiumbromid⁵⁾,

B. Im Falle von *N*-Substitutionsprodukten:

- 1) Reduktion von Acridonen zu Diacridenen mit Zink in Eisessig⁶⁾,
- 2) Reduktion von Phosphoroxychlorid-Acridonen zu Diacridenen mit Zink in Aceton⁷⁾,
- 3) Reduktion von Aminoacridonen zu Diacridyliumsalzen in salzsaurer Lösung mit Zink⁸⁾,
- 4) Diacridene aus Phosphoroxychlorid-Acridonen und Phenylmagnesiumbromid⁹⁾,
- 5) Reduktion von Acridonanilen zu Diacridenen mit Zink in alkoholischer Salzsäure¹⁰⁾,
- 6) Diacridyliumsalze aus Acridonen nach der Magnesiumsubjodid-Methode¹⁰⁾.

Sämtliche Verfahren liefern symmetrische Verbindungen der Diacridylreihe. Für die Verknüpfung zweier verschiedener Acridinreste in Mesostellung sind keine präparativen Methoden bekannt.

N-Substitutionsprodukte der Diacridylreihe hat man bisher nur in Form der *N*-Methyl-Derivate dargestellt. Wegen der intensiven Chemiluminescenz der *N,N'*-Dimethyl-diacridyliumsalze¹¹⁾ schien es wünschenswert, auch das Verhalten anderer quartärer Diacridyliumsalze in dieser Hinsicht kennenzulernen. Wir haben deshalb die entsprechenden *N*-Äthyl- und *N*-Phenyl-Derivate dargestellt und auf ihr Chemiluminescenzvermögen untersucht.

1) K. Lehmsstedt u. H. Hundertmark, B. **62**, 1067 [1929].

2) K. Lehmsstedt u. H. Hundertmark, B. **63**, 1230, 1236 [1930].

3) W. Schlenk u. E. Bergmann, A. **463**, 300 [1928].

4) K. Lehmsstedt u. H. Hundertmark, B. **63**, 1229 [1930].

5) K. Gleu u. A. Schubert, B. **73**, 805 [1940].

6) H. Decker u. G. Dunant, B. **42**, 1176 [1909]; K. Lehmsstedt u. H. Hundertmark, B. **62**, 1065 [1929]; E. Bergmann u. O. Blum-Bergmann, B. **63**, 761 [1930]; H. Decker u. W. Petsch, Journ. prakt. Chem. [2] **143**, 227 [1935].

7) K. Gleu u. S. Nitzsche, Journ. prakt. Chem. [2] **153**, 234 [1939].

8) P. Ehrlich u. L. Benda, B. **46**, 1936 u. 1946 [1913].

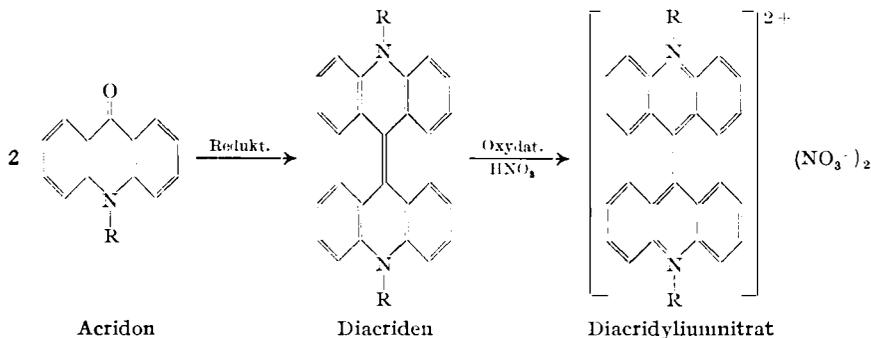
9) K. Gleu u. A. Schubert, B. **73**, 805 [1940].

10) Diese Abhandlung.

11) K. Gleu u. W. Petsch, Angew. Chem. **48**, 57 [1935].

I. Diacridyliumnitrate aus Diacridenen.

Ein allgemein anwendbares Verfahren zur Gewinnung von diquartären Diacridyliumsalzen besteht darin, *N*-substituierte Acridone zunächst zu Diacridenen zu reduzieren und anschließend die Diacridene mit verdünnter Salpetersäure zu Diacridyliumsalzen zu oxydieren:



Dabei ist die erste Stufe der Reaktionsfolge, die reduktive Verknüpfung der Acridone am C-Atom 9, der präparativ schwierigere Vorgang, trotzdem die Diacridene wegen ihrer geringen Löslichkeit und auffallenden Beständigkeit an sich leicht isolierbar sind. Formal erscheint der Übergang Acridon \rightarrow Diacriden einfach in einer Sauerstoffabspaltung zu bestehen, wobei sich das unbeständige Methylene radikal zum beständigen Äthylenkörper dimerisiert. In Wirklichkeit verläuft die Bildung der Diacridene aus Acridonen jedoch über Zwischenstufen, die in verschiedener Richtung weiter reduziert werden können. Die relativen Geschwindigkeiten der einzelnen Reaktionswege hängen in hohem Maße ab von der Reduktionsmethode und von der Natur des Substituenten am N-Atom der Acridone. Deshalb muß man die Reduktionsbedingungen jedem Einzelfall anpassen, um zu brauchbaren Ausbeuten an Diacridenen zu gelangen.

So ist Eisessig als Reaktionsmedium für die Darstellung des *N,N'*-Diäthyl-diacridens ungeeignet, dagegen liefert die Reduktion des *N*-Äthyl-acridons durch Zink in alkoholischer Salzsäure gute Ausbeuten. Das *N,N'*-Diphenyl-diacriden gewinnt man vorteilhaft, indem man an Stelle des *N*-Phenyl-acridons das *N*-Phenyl-acridonanil mit Zink in alkoholischer Salzsäure reduziert. Über eine weitere Möglichkeit, Phosphoroxchlorid-Acridone mit Grignard-Verbindungen zu Diacridenen umzusetzen, ist kürzlich berichtet worden⁹⁾.

Die Überführung der Diacridene in Diacridyliumnitrate ist ohne Schwierigkeit zu bewerkstelligen. In allen bisher untersuchten Fällen genügt für diesen Zweck kurzes Erwärmen mit überschüssiger verdünnter Salpetersäure. Nebenreaktionen treten dabei nicht auf, vorausgesetzt, daß man von reinen Diacridenen ausgeht. Man erhält auf diese Weise die Diacridyliumsalze in Form der Nitrate, die im allgemeinen gut krystallisieren und in der Kälte mäßig löslich sind.

Das *N,N'*-Dimethyl-diacridyliumnitrat bildet schöne goldgelbe Blätter oder bei langsamer Krystallisation aus reinem Wasser goldgelbe, durchsichtige Tafeln, die 4 Mol. Krystallwasser enthalten. Das Krystallwasser entweicht leicht und vollständig im Trockenschrank bei 110°. Das *N,N'*-

diäthylierte Salz krystallisiert aus verdünnter Salpetersäure in feinen gelben Nadeln, die ein saures krystallwasserhaltiges Nitrat mit 1 HNO_3 und 3 H_2O darstellen. Das *N,N'*-Diphenyl-diacridyliumnitrat zeichnet sich durch eine auffallende Schwerlöslichkeit aus. Das Salz krystallisiert in kleinen kurzen Nadeln als neutrales Nitrat ohne Krystallwasser.

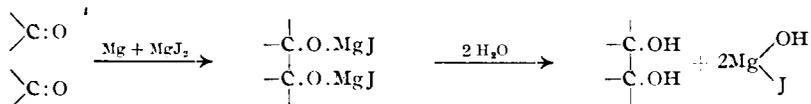
II. Diacridyliumsalze aus Acridonen durch Reduktion mit $\text{Mg} + \text{MgJ}_2$.

Die Darstellung von Diacridyliumsalzen über Diacridene verläuft insofern auf einem Umweg, als zunächst bei der Umwandlung der Acridone in Diacridene eine Überreduktion erfolgt, die dann anschließend durch Oxydation mit Salpetersäure wieder rückgängig gemacht wird. Es liegt deshalb der Versuch nahe, unter Anwendung von nur einem Reduktions-Äquivalent direkt Acridone in Diacridyliumsalze überzuführen.

Dieses Prinzip ist verwirklicht in dem eingangs erwähnten Verfahren von Ehrlich und Benda⁸⁾, das jedoch auf den Spezialfall säurelöslicher Acridone beschränkt ist. Überdies kann die Reduktion leicht über die Diacridyliumsalze hinaus bis zur Bildung von Diacridenen vor sich gehen, wodurch sich die Schwierigkeit ergibt, die Umsetzung im richtigen Augenblick zu unterbrechen.

Die Reduktion von Acridonen zu Diacridyliumsalzen entspricht hinsichtlich der beteiligten Oxydationsstufen dem Übergang Keton \rightarrow Pinakon. Man kann deshalb vermuten, daß zur direkten Darstellung von Diacridyliumsalzen aus Acridonen solche Verfahren brauchbar sind, die gestatten, aromatische Ketone in die zugehörigen Pinakone umzuwandeln. In neuerer Zeit ist für diesen Zweck von Gomberg¹²⁾ ein elegantes Verfahren entwickelt worden, das auf der starken Reduktionswirkung von metallischem Magnesium bei Gegenwart von Magnesiumjodid in ätherischer Lösung beruht.

Gomberg nimmt dabei an, daß Magnesium und Magnesiumjodid mit Magnesiumsubjodid im Gleichgewicht stehen: $\text{Mg} + \text{MgJ}_2 \rightleftharpoons 2 \text{MgJ}$. Das Magnesiumsubjodid soll nach Gomberg die reaktionsfähige Komponente sein, die die Verknüpfung zweier Carbonylgruppen zur Pinakonstruktur verursacht. Unabhängig davon, ob diese Auffassung richtig ist oder nicht, verläuft die Pinakonbildung nach folgendem Schema:



Auf diese Weise hat Gomberg Benzophenon und eine Reihe von Derivaten, weiter Xanthon, Fluorenon u. ähnliche aromatische Ketone in die bis dahin zum Teil unbekanntenen Pinakone überführen können.

Dieses Verfahren haben wir mit einer kleinen Abänderung auf *N*-substituierte Acridone übertragen. Gomberg verwendet als Lösungsmittel Äther oder ein Gemisch aus Äther und Benzol. Wegen der geringen Löslichkeit der Acridone in Äther oder Benzol erweist es sich als vorteilhaft, die Reduktion in siedendem Anisol durchzuführen. Die hohe Siedetemperatur des

¹²⁾ M. Gomberg u. W. E. Bachmann, Journ. Amer. chem. Soc. **49**, 236 [1927] u. spätere Arbeiten.

Anisols steigert gleichzeitig die Reaktionsgeschwindigkeit, so daß $\frac{1}{2}$ - bis 1-stdg. Kochen zur vollständigen Reduktion der Acridone ausreicht.

Die an sich interessanten Acridon-Pinakone haben sich dabei nicht fassen lassen. Nach Abblasen des Anisols mit Wasserdampf erhält man vielmehr sofort Diacridyliumsalze in Form der schwerlöslichen Jodide, die in Chloride oder Nitrate übergeführt werden können. Auf diese Weise sind die *N.N'*-Diäthyl- und *N.N'*-Diphenyl-diacridyliumsalze aus den entsprechenden Acridonen leicht und in guter Ausbeute zugänglich. Durch hervorragendes Krystallisationsvermögen zeichnet sich das saure Diphenyl-diacridyliumchlorid $C_{38}H_{26}N_2Cl_2 \cdot 2 HCl + 8 H_2O$ aus, das lange derbe orangefarbene Prismen bildet. Bei der Anwendung dieses Reduktionsverfahrens auf *N*-Methylacridon tritt eine Komplikation dadurch ein, daß sich von Anfang an ein schwerlöslicher Niederschlag bildet, der das Magnesium bedeckt und für die Reaktion unwirksam macht.

III. Chemiluminescenz.

Die neuen quartären Diacridyliumsalze zeigen wie der Grundkörper eine schöne Chemiluminescenz in alkalischer Lösung auf Zusatz von Wasserstoffperoxyd. Geeignet ist die Anwendung von Lösungen in konz. wäßrigen Ammoniak. Osmiumtetroxyd wirkt stark positiv katalytisch im Falle ätzalkalischer Lösungen; bei Gegenwart von Ammoniak ist die katalytische Wirkung des Osmiumtetroxyds geringer.

In der Farbe des Leuchtens besteht kaum ein Unterschied zwischen den *N.N'*-Diäthyl- und den *N.N'*-Dimethyl-diacridyliumsalzen. Beide Salzreihen leuchten grün und liefern etwa dieselbe Luminescenz-Intensität. Demgegenüber ist die Chemiluminescenzfarbe der *N.N'*-Diphenyl-diacridyliumsalze in sehr verdünnter Lösung rein blau und im Farbton und in der Intensität vergleichbar mit dem Leuchten des 3-Amino-phthalsäurehydrazids¹³⁾.

Dieses rein blaue Leuchten der Diphenyl-diacridyliumsalze tritt nur bei großer Verdünnung auf (größenordnungsmäßig 10^{-6} m.). Die Fluoreszenzfarbe ist sowohl bei höherer als auch bei derartig geringer Konzentration rein grün, so daß bei den Diphenyl-diacridyliumsalzen ein deutlicher Farbunterschied zwischen Fluorescenz und Chemiluminescenz besteht. Im Falle der Dimethyl-diacridyliumsalze besitzen Fluorescenz und Chemiluminescenz dieselbe Farbe, und durch photometrische Messungen¹⁴⁾ hat sich ergeben, daß die gesamte spektrale Energieverteilungskurve innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen übereinstimmt. Dasselbe gilt näherungsweise für das 3-Amino-phthalsäurehydrazid¹⁵⁾.

Diese spektrale Übereinstimmung von Fluorescenz und Chemiluminescenz bei den beiden bisher am gründlichsten untersuchten Leuchtreaktionen hat zu der Auffassung geführt, daß die Lichtemission der Fluorescenz und Chemiluminescenz (die sog. „Leuchtphase“) auf demselben Elementarprozeß beruht. Die beiden Luminescenzarten würden sich danach nur im Anregungsmechanismus der Moleküle unterscheiden, während der Leuchtprozeß der angeregten Moleküle in beiden Fällen derselbe wäre.

¹³⁾ K. Gleu u. K. Pfannstiel, Journ. prakt. Chem. [2] **146**, 137 [1936].

¹⁴⁾ J. G. Eymers u. K. L. Van Schouwenburg, Enzymologia [Den Haag] **1**, 117 [1936].

¹⁵⁾ H. O. Albrecht, Ztschr. physik. Chem. **136**, 321 [1928].

Eine derartig einfache Vorstellung über den Zusammenhang von Fluorescenz und Chemiluminescenz ist bisher bei gelösten Stoffen nur durch die erwähnten spektralen Untersuchungen gestützt. Unerklärt bleibt dabei die gegensätzliche Abhängigkeit vom p_{H} der Lösung: Die Fluorescenz tritt nur bei neutraler oder saurer Reaktion auf und verschwindet sofort auf alkalischem Gebiet. Demgegenüber ist die Chemiluminescenz nur in alkalischer Lösung zu beobachten und erfolgt nicht bei neutraler oder saurer Reaktion.

Zu diesen schon bestehenden Schwierigkeiten tritt nun die bei den Diphenyl-diacridyliumsalzen zum ersten Male eindeutig beobachtete Tatsache, daß die Fluorescenzfarbe von der Chemiluminescenzfarbe erheblich abweicht. Weiter besteht bei den Diphenyl-diacridyliumsalzen eine Abhängigkeit der Chemiluminescenzfarbe von der Konzentration, während die Fluorescenz sich dabei nicht wesentlich ändert. Bei verhältnismäßig hoher Konzentration an Diphenyl-diacridyliumsalzen erscheint das Leuchten grünlich und ähnelt der Fluorescenz oder auch dem Verhalten der Dimethyl-diacridyliumsalze. Auch die Konzentration von Wasserstoffperoxyd ist von Einfluß. So beobachtet man an der Einfallsstelle von konz. H_2O_2 bei stark verdünnten Lösungen von Diphenyl-diacridyliumsalzen ein grünes Leuchten, das beim Umschütteln in ein helles Blau übergeht.

Diese neuen Feststellungen deuten darauf hin, daß der Chemiluminescenzvorgang komplizierter ist, als man bisher anzunehmen geneigt war. Zu ähnlichen Ergebnissen hat die Untersuchung der C-Methoxy-Derivate¹⁶⁾ geführt. Vor allem besteht keine allgemeine Identität zwischen Fluorescenz- und Chemiluminescenzspektrum. Die bisher in einigen Fällen beobachtete Übereinstimmung dürfte mehr zufälligen Charakter haben.

Das Leuchten von Körpern der Diacridylreihe ist nicht auf Diacridyliumsalze beschränkt. Auch Diacidene zeigen eine schöne Chemiluminescenz, die in organischen Lösungsmitteln schon ohne Alkalizusatz im Verlauf der Autoxydation auftritt. Am besten beobachtet man diese Erscheinung, wenn man die Diacidene in Cyclohexanon löst und Alkohol zusetzt. Beim Umschütteln erscheint dann ein helles Leuchten, das in der Farbe weitgehend der Luminescenz der Diacridyliumsalze ähnelt. Im Grunde dürfte es sich bei beiden Leuchtreaktionen um denselben Prozeß handeln. Diese Chemiluminescenz der Diacidene ist für gewisse Derivate besonders intensiv¹⁷⁾.

Beschreibung der Versuche.

I. Diacidene und die daraus entstehenden Diacridyliumnitrate.

1a) *N,N'*-Diäthyl-diacriden: Man übergießt ein Gemisch aus 1 g *N*-Äthyl-acridon und 4 g Zinkstaub mit 30 ccm kochender alkohol. 2-*n*. HCl und läßt unter kräftigem Umschütteln 2 Min. sieden. Das auf dem überschüssigen Zink niedergeschlagene Diacriden wird mit 50 ccm heißem Cyclohexanon herausgelöst. Aus der filtrierten Lösung scheiden sich durch Ligroin-Zusatz kleine gelbe Krystalle ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Cyclohexanon bei 275⁰ schmelzen.

$\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{N}_2$ (414.5). Ber. C 86.91, H 6.33, N 6.76. Gef. C 86.71, H 6.39, N 6.84.

1b) *N,N'*-Diäthyl-diacridyliumnitrat (sauer): 1 g *N,N'*-Diäthyl-diacriden löst man in 20 ccm 2-*n*. HNO_3 durch kurzes Aufkochen.

¹⁶⁾ K. Gleu u. S. Nitzsche, Journ. prakt. Chem. [2] 153, 237 [1939].

¹⁷⁾ K. Gleu u. S. Nitzsche, Journ. prakt. Chem. [2] 153, 234 [1939].

Die filtrierte Lösung scheidet beim Erkalten dünne gelbe Nadeln ab, die ein saures krystallwasserhaltiges Nitrat darstellen:



Ber. C 54.94, H 5.08, N 10.69. Gef. C 54.80, H 5.16, N 10.81.

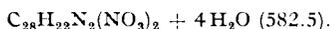
2a) *N.N'*-Diphenyl-diacriden: 2 g *N*-Phenyl-acridonani¹⁸⁾ werden in 50 ccm alkohol. 4-*n*.HCl gelöst und mit 5 g Zinkstaub am Rückflußkühler erhitzt. Den abfiltrierten Niederschlag kocht man mit 30 ccm Anisol und versetzt das Filtrat mit Ligroin. Das Diphenyl-diacriden scheidet sich in kleinen gelben Krystallen ab, die bei 342° schmelzen.

$\text{C}_{38}\text{H}_{26}\text{N}_2$ (510.6). Ber. C 89.37, H 5.14, N 5.49. Gef. C 89.11, H 5.13, N 5.61.

2b) *N.N'*-Diphenyl-diacridyliumnitrat: Das Salz ist auffallend schwer löslich, so daß es beim Aufkochen von *N.N'*-Diphenyl-diacriden mit verdünnter Salpetersäure als gelber Niederschlag entsteht. Zum Umkrystallisieren nutzt man vorteilhaft die Tatsache aus, daß durch Zusatz von Essigsäure die Löslichkeit erheblich gesteigert wird (auf 2 g Salz etwa 400 ccm *n*-HNO₃ und 50 ccm Eisessig). Das Diphenyl-diacridyliumnitrat bildet gelbe Nadeln von einigen mm Länge.

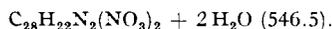
$\text{C}_{38}\text{H}_{26}\text{N}_2(\text{NO}_3)_2$ (634.6). Ber. C 71.90, H 4.13, N 8.83. Gef. C 71.73, H 4.10, N 8.88.

3) *N.N'*-Dimethyl-diacridyliumnitrat: H. Decker und G. Dunant¹⁹⁾ haben das Salz nach dem Trocknen bei 110° bis zur Gewichtskonstanz analysiert und gefunden, daß das wasserfreie neutrale Nitrat vorliegt. Die aus Wasser oder verdünnter Salpetersäure bei Zimmertemperatur krystallisierenden Blätter enthalten dagegen lufttrocken 4 Mol. Krystallwasser, die bei 110° im Trockenschrank leicht und vollständig abgegeben werden.



Ber. C 57.73, H 5.19, Krystall-H₂O 12.37. Gef. C 58.20, H 5.12, Krystall-H₂O 12.09.

Unter gewissen, im einzelnen nicht näher aufgeklärten Bedingungen können die Krystallblätter auch als Dihydrat auftreten.



Ber. C 61.53, H 4.79, N 10.25. Gef. C 61.85, H 4.71, N 10.33.

II. Diacridyliumsalze nach dem Magnesiumsubjodid-Verfahren.

1) *N.N'*-Diäthyl-diacridyliumnitrat (sauer): 400 ccm reines Anisol werden zunächst etwa 10 Min. mit 5 g Jod und 5 g Magnesiumspänen am Rückflußkühler gekocht, bis das freie Jod in Magnesiumjodid übergegangen ist. Nach Zusatz von 5 g feingepulvertem *N*-Äthyl-acridon läßt man das Gemisch 1 Stde. sieden, gießt dann von dem unverbrauchten Magnesium ab und entfernt das Anisol durch Wasserdampfdestillation. Das zurückbleibende rote Jodid wird mit 60 ccm 2-*n*. HNO₃ gekocht, bis das Jod verschwunden ist. Nach dem Filtrieren und Erkalten der Lösung erhält man das saure krystallwasserhaltige Nitrat, das in jeder Beziehung identisch ist mit dem Produkt aus *N.N'*-Diäthyl-diacriden.

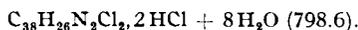
2) *N.N'*-Diphenyl-diacridyliumchlorid (sauer): Das durch kurzes Kochen entfärbte Gemisch aus 1 g Magnesium, 1 g Jod und 80 ccm Anisol wird nach Zusatz von 1 g *N*-Phenyl-acridon $\frac{1}{2}$ Stde. weitergekocht. Darauf gießt man von dem unverbrauchten Magnesium ab, setzt wenig Salzsäure

¹⁸⁾ K. Gleu u. R. Schaarschmidt, B. **72**, 1406 [1939].

¹⁹⁾ B. **42**, 1177 [1909].

hinzu und destilliert das Anisol mit Wasserdampf über. Das als rote Masse zurückbleibende Jodid wird mit 80 ccm 6-n.HCl ausgekocht und die filtrierte Lösung mit 30 g Zinkchlorid versetzt, worauf sich ein Zinkchlorid-Doppelsalz in gelben Nadeln abscheidet.

Zur Umwandlung in das zinkfreie Chlorid löst man 1 g der Zinkchlorid-Verbindung in 50 ccm siedendem Wasser und setzt 50 ccm konz. Salzsäure zu. Im Laufe einiger Tage scheidet sich das reine Chlorid ab in Form großer orangefarbener Spieße.



Ber. C 57.13, H 5.56, N 3.52, Cl 17.77. Gef. C 57.23, H 5.59, N 3.69, Cl 17.70.

Beim Einengen der Mutterlauge erhält man den Rest des Diphenyldiacridyliumsalzes als Chlorid mit 1 ZnCl₂ und 1 H₂O. Diese Bruttozusammensetzung wird verständlich, wenn man sich das Salz aufgebaut denkt aus dem zweiwertigen Diacridylium-Kation und den beiden einwertigen Anionen Cl⁻ und [ZnCl₃H₂O]⁻.



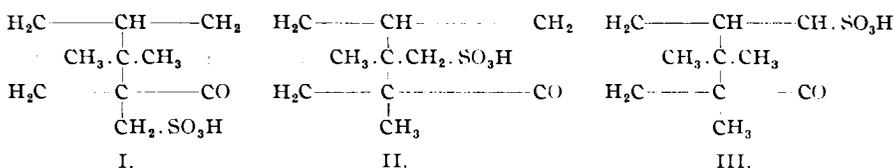
Ber. N 3.81, Cl 19.28, Zn 8.89. Gef. N 3.91, Cl 19.21, Zn 8.63.

145. Peter Lipp und Heinrich Knapp: Über den Sulfurierungsmechanismus beim Campher.*)

[Aus dem Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Aachen.]

(Eingegangen am 24. Juli 1940.)

Vom Campher sind bis heute drei verschiedene Sulfonsäuren bekanntgeworden: Die ω- oder Reychlersche¹⁾ (I), die π- oder Kippingsche²⁾ (II) und die 3- oder Frèrejacquesche³⁾ (III) Camphersulfonsäure:



Sie entstehen durch Anwendung verschiedener Sulfurierungsmittel, nämlich Schwefelsäure in Essigsäureanhydrid, Oleum oder Chlorsulfonsäuremethylester. Über den Mechanismus ihrer Bildung ist nichts bekanntgeworden. Zwar haben Armstrong und Lowry⁴⁾ für die Sulfurierung in π-Stellung die Vorstellung entwickelt, daß unter dem Einfluß von rauchender Schwefelsäure „die Mesomethylenbrücke“ des Camphers sich lösen (IV), HO·SO₃H an die

*) Mit Unterstützung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und durch die Gesellschaft von Freunden der Aachener Hochschule. Beiden Stellen sind wir zu aufrichtigem Dank verpflichtet (D 82).

¹⁾ Bull. Soc. chim. France [3] **19**, 120 [1898].

²⁾ Kipping u. Pope, Journ. chem. Soc. London **63**, 552, 572 [1893]; **67**, 357 [1895].

³⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **183**, 607 [1926]; vergl. auch H. Burgess u. T. M. Lowry, Journ. chem. Soc. London **127**, 271 [1925].

⁴⁾ Journ. chem. Soc. London **81**, 1469 [1902].