machen es sehr wahrscheinlich, dass diese Isomerie auch im Haushalt der Natur eine wichtige Rolle spielt.

Die Untersuchungen werden nach verschiedenen Richtungen fortgesetzt.

Strassburg i. Els., Chem. Institut von Erlenmeyer und Kreutz.

52. Hans Stobbe: Nitrophenyl-dimethylfulgensäuren und ihre gelben Fulgide. (14. Abhandlung über Butadienverbindungen.)

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 12. Januar 1906.)

In der 12. Abhandlung über Butadienverbindungen¹⁾ berichteten Stobbe und Küllenberg über die drei gelben *o*-, *m*- und *p*-Nitrotriphenylfulgensäuren (I) und die zugehörigen rothen Fulgide. Um zu erfahren, welche Farbänderung der Ersatz von zwei Phenylen durch zwei Methylgruppen hervorrufen würde, habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Karl Leuner die den obigen Verbindungen entsprechenden α -Nitrophenyl- δ,δ -dimethylfulgensäuren (II) und ihre Fulgide dargestellt.

Wir condensirten zu diesem Zwecke die drei Nitrobenzaldehyde mit Dimethylitaconsäureester. Die Reactionen verliefen im allgemeinen glatt ohne Bildung von Nebenproducten, ebenso wie die ganz analogen Synthesen der nitrirten Triphenylfulgensäuren.

Die Farbe der neu gewonnenen Säuren ist weiss bis hellgelb, die ihrer Baryumsalze weiss bis hell-grüngelb. Durch Einwirkung von Acetylchlorid werden die Säuren in ihre gut krystallisirenden, gelben Fulgide umgewandelt.

Unsere Aufgabe war, die verschiedenen Farbtöne der drei isomeren Nitrophenyldimethylfulgensäuren und ihrer Derivate übersichtlich zusammenzustellen, die Isomeren zunächst unter sich, dann aber auch mit den Derivaten der Nitrophenylfulgensäuren und schliesslich auch mit den nicht nitrirten Monoaryl- und Triaryl-Verbindungen zu vergleichen. Hierzu möge die folgende Tabelle dienen. Wir finden darin in der ersten Spalte die Namen und Formeln der Fulgensäuren, in der zweiten bis vierten Spalte die Körperfarben der Säuren, der

¹⁾ Die vorausgegangenen 13 Abhandlungen: Diese Berichte 37, 2232, 2236, 2240, 2465, 2656, 2662 [1904]; 38, 3673, 3682, 3893, 3897, 4075, 4081, 4087 [1905].

Baryumsalze und der Fulgide und in der letzten Spalte schliesslich Angaben über die Absorptionsspectra äquimolarer $n/32$ -Chloroformlösungen der Fulgide. Alle diese Lösungen liefern eine fortlaufende Absorptionsbande, vom Ultraviolett ausgehend. Die Grenze der Bande ist in Wellenlängen λ angegeben; die eingeklammerten Zahlen bedeuten den Anfang der eben sichtbaren, die dahinter stehenden Zahlen den Beginn der totalen Absorption.

Gruppe A: Monoarylverbindungen.

	Körperfarben			Grenze der Absorptions-spectra λ
	Säure	Baryum-salz	Fulgid	
I. $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{C}:\text{C}.\text{COOH}^1)$ $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}:\text{C}.\text{COOH}$ α -Phenyl- δ,δ -dimethyl-fulgensäure	weiss	weiss	zwei Modificationen: weiss und hellgelb	(418) 412
II. $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{C}:\text{C}.\text{COOH}$ $\text{NO}_2.\text{C}_6\text{H}_4.\text{CH}:\text{C}.\text{COOH}$ α -Nitrophenyl- δ,δ -dimethyl-fulgensäure Ortho-Verbindung				
III. Meta-Verbindung	weiss mit gelblichem Schein	gelblich-weiss	schwefelgelb	(430) 418
IV. Para-Verbindung	hellgelb mit grünlichem Schein	weiss	hellgelb	(419) 410
	hellgelb mit bräunlichem Schein	grünlich-gelb	hellorange	(486) 461

Gruppe B: Triarylverbindungen.

V. $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}:\text{C}:\text{C}.\text{COOH}^2)$ $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}:\text{C}.\text{COOH}$ α,δ,δ -Triphenylfulgensäure	schwefelgelb	weiss	orange-roth	(537) 513
VI. $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}:\text{C}:\text{C}.\text{COOH}$ $\text{O}_2\text{N}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{CH}:\text{C}.\text{COOH}$ α -Nitrophenyl- δ,δ -diphenyl-fulgensäure Ortho-Verbindung				
VII. Meta-Verbindung	hellgelb	hellgelb	dunkel-rubin-roth bis orange-roth	(524) 508
VIII. Para-Verbindung	weiss	weiss mit gelbem Schein	dunkel-orange-roth	(523) 509
	gelb	hellgelb	orange	(539) 527

¹⁾ Diese Berichte 38, 3893 [1905]. ²⁾ Diese Berichte 37, 2657 [1904].

Aus dieser Tabelle ergibt sich Folgendes.

Gruppe A: Monoarylverbindungen. Die Körperfarben der Säuren I, II und III sind nahezu gleich; ebenso diejenigen ihrer Bariums Salze und ihrer Fulgide. Die Absorptionsspectra der Fulgide I und III sind fast identisch, bei II erstreckt sich die Bande etwas weiter nach dem Ende der weniger brechbaren Strahlen. Hieraus folgt, dass die Farbe der Monophenyldimethylverbindung durch Einführung einer Nitrogruppe an *m*-Stelle keine Aenderung erfährt, dass hingegen eine geringe Vertiefung der Nuance bei Substitution an *o*-Stelle zu constatiren ist.

Ganz besonders deutlich ist aber der Farbumschlag bei einer Substitution an *p*-Stelle (Reihe IV), sowohl in Bezug auf die Körperfarben der Säuren, Salze und Fulgide, als auch vor allem bei der Lösungsfarbe der Letzteren. Die Absorptionsbande schreitet in diesem Falle um den grossen Betrag von 49 Wellenlängen nach dem rothen Ende des Spectrums vor.

Gruppe B: Triarylverbindungen. Im allgemeinen gilt für die Verbindungen dieser Gruppe dasselbe wie für die vorhergehenden. Auch hier reicht die Absorptionsbande der *p*-Verbindung am weitesten nach dem Roth hin, während die Banden der *o*- und der *m*-Verbindung in ihrer Ausdehnung fast gleich sind derjenigen des nicht nitrirten Triphenylfulgides. Ich füge die Werthe für λ nochmals an, weil durch eine Verwechslung¹⁾ in der früheren Abhandlung (diese Berichte 38, 4082 [1905]) unrichtige Zahlen angegeben worden sind. Auf die merkwürdige Erscheinung, dass das *p*-Fulgid eine hellere Körperfarbe hat, als die Isomeren, ist bereits hingewiesen.

Vergleich der correspondirenden Verbindungen der Gruppe A und B. Wir haben zu vergleichen I und V, II und VI, III und VII, IV und VIII. Der Ersatz von zwei Methylen durch zwei Phenyle bedingt bei den correspondirenden Säuren und Salzen keine wesentliche Variation der Körperfarbe. Erst bei den Fulgiden erfolgt regelmässig der grosse Umschlag von Gelb zu Roth. Die Grenze der totalen Absorption der Triarylfulgide rückt bei allen vier zu vergleichenden Paaren um ungefähr den gleichen Betrag, durchschnittlich um 90 Wellenlängen, nach dem rothen Ende vor. Wir haben also in der Grösse der Absorptionsbanden einen zahlenmässigen Ausdruck für die jedesmalige Substitution zweier Alkyle durch zwei Phenyle.

Vergleich der Farbe der Säuren und Fulgide beider Gruppen. Hierbei ergibt sich, dass aus den weissen resp. hellgelben Monoarylfulgensäuren (Gruppe A) gelbe bis hellorange Fulgide entstehen, dass hingegen die ebenfalls weissen bis gelben

¹⁾ vgl. Berichtigung auf S. 310 dieses Heftes.

Triarylfulgensäuren (Gruppe B) orange bis rubinrothe Fulgide liefern. Wir stehen also vor der bemerkenswerthen Thatsache, dass derselbe chemische Vorgang, die Anhydrisirung einer Dicarbonsäure, aus nahezu gleichfarbigen Verbindungen derselben Körperklasse ganz verschiedenfarbige Derivate erzeugt.

Experimentelles (nach Karl Leuner).

α -o-Nitrophenyl- δ,δ -dimethyl-fulgensäure.

Darstellung: Aus o-Nitrobenzaldehyd und Teraconsäureester.

19 g Teraconsäureester, 13.4 g o-Nitrobenzaldehyd, 4.1 g Natrium, in 50 g absolutem Alkohol einen Tag lang in Eiswasser kühlen und darauf einige Stunden kochen. Das aus dunkler Reactionsflüssigkeit abgeschiedene Natriumsalz (75–85 pCt. Ausbeute) wird aus 80-procentigem Alkohol, eventuell unter Zusatz von Thierkohle, umkrystallisirt und durch Kochen mit Barytwasser in das schwer lösliche Baryumsalz verwandelt.

Beim Zersetzen dieses Salzes fällt die o-Nitrophenyl-dimethyl-fulgensäure zuerst in kautschukähnlicher Form aus; sie wird umkrystallisirt entweder aus wässrigem Alkohol, oder aus 80-procentiger Essigsäure, oder aus einem Gemisch von Aceton und Petroläther. Weiss, mit gelblichem Schein. Schmilzt bei 205–207° unter starker Zersetzung und Rothbraunfärbung.

0.1671 g Sbst.: 0.3534 g CO₂, 0.0713 g H₂O. — 0.2267 g Sbst.: 9.7 ccm N (19°, 754.5 mm).

C₁₄H₁₃O₆N. Ber. C 57.70, H 4.51, N 4.82.

Gef. » 57.68, » 4.78, » 4.83.

Die Säure ist leicht löslich in Aceton, Alkohol, Eisessig, schwerer in Aether, Essigester, sehr schwer in Chloroform, Petroläther, Benzin und Wasser.

Das Baryumsalz, C₁₄H₁₁O₆NBa + H₂O, wird aus heisser Natriumsalzlösung durch Chlorbaryum gefällt. Gelblich-weiße Krystalle.

0.3975 g Sbst. verloren bei 150° 0.0162 g H₂O und lieferten 0.2067 g BaSO₄.

C₁₄H₁₁O₆NBa + H₂O. Ber. H₂O 4.05, Ba 30.91.

Gef. » 4.07, » 30.62.

α -o-Nitrophenyl- δ,δ -dimethyl-fulgid.

Darstellung: Durch dreistündiges Kochen von 4 g Säure mit 30 g Acetylchlorid. Die Reactionsflüssigkeit färbt sich zuerst grün, dann rothbraun und hinterlässt beim langsamen Einengen über Natronkalk grosse, gelbe Krystalle, die bei 155° unter Braunfärbung und Zersetzung schmelzen. Ihr Farbenton entspricht ungefähr dem aus Schwefelkohlenstoff krystallisirten, rhombischen Schwefel. Ausbeute 75 pCt.

Aus Benzol glänzende, hellgelbe Blättchen, $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallbenzol enthaltend.

0.5121 g Sbst. verloren bei 80° 0.0643 g Benzol. — 0.3979 g Sbst. verloren 0.0498 g.

$C_{14}H_{11}O_5N + \frac{1}{2}C_6H_6$. Ber. C_6H_6 12.50. Gef. C_6H_6 12.56, 12.52.

0.1930 g Sbst. (bei 80° getrocknet): 0.4359 g CO_2 , 0.0725 g H_2O . - 0.2266 g Sbst. (bei 80° getrocknet): 11 cem N (24° , 758 mm).

$C_{14}H_{11}O_5N$. Ber. C 61.50, H 4.07, N 5.14.

Gef. • 61.60, • 4.21, • 5.42.

Das Fulgid ist leicht löslich in Chloroform, Eisessig und Alkohol, schwerer in Aether und Benzol, unlöslich in Petroläther. Krystallisiert aus Chloroform in grossen Formen. Löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit hellgrün-gelber Farbe, die sich im Verlaufe von zwei Tagen nicht verändert.

α -m-Nitrophenyl- δ,δ -dimethyl-fulgensäure.

Darstellung: Aus *m*-Nitrobenzaldehyd und Teraconsäureester.

Aeusserer Bedingungen und Erscheinungen ganz ebenso, wie bei der Synthese der *o*-Säure. Das aus der Reactionsflüssigkeit ausgeschiedene Natriumsalz ist in Wasser viel schwerer löslich, als das der eben beschriebenen Isomeren; es wird aus 70-procentigem Alkohol umkrystallisirt und durch Kochen mit Barytwasser in das Baryumsalz umgewandelt. Ausbeute 85 pCt. Beim Zersetzen dieses Salzes fällt die Säure in Flocken aus, die aus Aether, aus Essigsäure oder aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden. Hellgelb, mit einem Stich in's Grüne. Sie färbt sich am Lichte gelb. Schmp. 228° .

0.1596 g Sbst.: 0.3353 g CO_2 , 0.0707 g H_2O . — 0.2008 g Sbst.: 0.4251 g CO_2 , 0.0842 g H_2O . — 0.2553 g Sbst.: 11 cem N (24° , 752 mm).

$C_{14}H_{13}O_6N$. Ber. C 57.70, H 4.51, N 4.82.

Gef. » 57.30, 57.74, » 4.96, 4.70, » 4.78.

Sie ist leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr schwer in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Petroläther und Benzin.

Baryumsalz, $C_{14}H_{11}O_6NBa + H_2O$. Weiss; färbt sich am Lichte oder beim Kochen mit Wasser röthlich.

0.4557 g Sbst. verloren bei 190° 0.0180 g H_2O und lieferten 0.2378 g $BaSO_4$.

$C_{14}H_{11}O_6NBa + H_2O$. Ber. H_2O 4.05, Ba 30.91.

Gef. » 3.95, » 30.72.

α -m-Nitrophenyl- δ,δ -dimethyl-fulgid.

Darstellung durch zweistündiges Kochen von 6.8 g Säure mit 50 g Acetylchlorid. Die Reactionsflüssigkeit behält während des Siedens die ursprüngliche Farbe bei und hinterlässt beim langsamen Einengen

das anfangs syrupöse, später feste Fulgid. Es wird aus Eisessig oder Benzol umkrystallisirt. Aus Letzterem erhält man zwei verschiedene Modificationen, einmal grosse, schön ausgebildete, intensiv gelbe Prismen, welche schnell unter Abgabe von Krystallbenzol verwittern; das andere Mal, meist in der Mutterlauge der Ersten, kleinere hellgelbe, benzolfreie, nicht verwitternde Krystalle. Ihre Farbnuance ist weit heller, als diejenige der isomeren Ortho- und Para-Verbindung. Beide Formen schmelzen bei 120.5° .

0.4451 g Sbst. verloren bei 80° 0.0933 g Benzol. — 0.5197 g Sbst. verloren 0.1129 g Benzol.

$C_{14}H_{11}O_5N + C_6H_6$. Ber. C_6H_6 22.23. Gef. C_6H_6 20.96, 21.72.

0.1998 g Sbst. (benzolfrei): 0.4522 g CO_2 , 0.0769 g H_2O . — 0.3175 g Sbst.: 15 ccm N (18° , 730 mm).

$C_{14}H_{11}O_5N$. Ber. C 61.50, H 4.07, N 5.14.

Gef. » 61.72, » 4.81, » 5.24.

α -p-Nitrophenyl- δ , δ -dimethyl-fulginsäure.

Darstellung: Aus p-Nitrobenzaldehyd und Teraconsäureester.

Der Reactionsverlauf ist ganz analog wie bei den oben beschriebenen Isomeren. Das gut filtrirbare Natriumsalz wurde aus 80-proc. Alkohol umkrystallisirt. Ausbeute 80 pCt. Das Baryumsalz, das wiederum durch Kochen mit Barytwasser hergestellt wurde, ist schwer löslich und liefert bei der Zersetzung eine Säure, die aus Aether und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wird. Schwach gelb, mit bräunlichem Schein. Sie schmilzt nach vorherigem Erweichen bei 234° unter Braunfärbung.

0.2013 g Sbst.: 0.4258 g CO_2 , 0.0857 g H_2O . — 0.1994 g Sbst.: 8.6 ccm N (17° , 730 mm).

$C_{14}H_{13}O_6N$. Ber. C 57.70, H 4.51, N 4.82.

Gef. » 57.69, » 4.77, » 4.81.

Die Löslichkeiten der Säure sind ungefähr diejenigen der m-Säure.

Baryumsalz, $C_{14}H_{11}O_6NBa + H_2O$. Grüngelb, wird bei 180° gelb.

0.4296 g Sbst. verloren bei 180° 0.0173 g H_2O und lieferten 0.2241 g $BaSO_4$.

$C_{14}H_{11}O_6NBa + H_2O$. Ber. H_2O 4.05, Ba 30.91.

Gef. » 4.03, » 30.70.

α -p-Nitrophenyl- δ , δ -dimethyl-fulgid.

Darstellung durch zweistündiges Kochen von 2 g Säure mit 30 g Acetylchlorid. Die Reactionsflüssigkeit färbt sich beim Sieden dunkler und hinterlässt bei vorsichtigem Einengen das Fulgid in drusenartigen Formen. Es krystallisirt aus einer Mischung von Chloroform

und Alkohol in gelben, langen Nadeln; aus Benzol in orangeroten Krystallen, die schnell verwittern zu einem benzolfreien, hellorange-farbenen Anhydrid von dem Farbenton des Bleijodids. Es hat also eine weit tiefere Nuance als die isomeren *o*- und *m*-Nitro-Fulgide. Schmilzt bei 175–177° unter Rothfärbung.

0.3378 g orangerotes Fulgid verloren bei 80° 0.2894 g Benzol. — 0.8730 g verloren 0.1882 g Benzol.

$C_{14}H_{11}O_5N + C_6H_6$. Ber. C_6H_6 22.23. Gef. C_6H_6 21.63, 21.56.

0.1972 g hellorangefarbenes Fulgid: 0.4457 g CO_2 , 0.0757 g H_2O . — 0.2248 g Sbst.: 9.8 ccm N (15°, 754 mm).

$C_{14}H_{11}O_5N$. Ber. C 61.50, H 4.07, N 5.14.

Gef. » 61.64, » 4.30, » 5.07.

Leicht löslich in Eisessig.

53. Fritz Ullmann und Hans W. Ernst:

Ueber eine neue Synthese von Phenylacridinderivaten.

[Aus dem Techn.-chem. Institut der Königl. Techn. Hochschule zu Berlin].

(Eingeg. am 15. Januar 1906; vorgetr. in der Sitzung von Hrn. F. Ullmann.)

Bei den Versuchen, die Hr. Walter Bader¹⁾ auf Veranlassung des Einen von uns unternommen hatte, um das Chlorid der jetzt leicht darstellbaren Diphenylamin-*o*-carbonsäure²⁾ nach der Friedel-Crafts'schen Reaction in *o*-Anilidobenzophenon überzuführen, wurde als Hauptproduct Acridon, neben geringen Mengen von Phenylacridin, erhalten:

Das Phenylacridin konnte nur aus intermediär gebildetem *o*-Anilidobenzophenon entstanden sein, da Acridon sich nicht unter diesen Bedingungen in Phenylacridin überführen lässt.

Trotz zahlreicher Versuche gelang es nicht, *o*-Anilidobenzophenon zu isoliren oder die nur wenige Procente betragende Ausbeute an Phenylacridin zu erhöhen.

Da nun die im Vorstehenden geschilderte Methode sich als nicht durchführbar erwies, so wählten wir als Ausgangsmaterial Benzophe-

¹⁾ Die Versuche werden an anderer Stelle ausführlich veröffentlicht.

F. Ullmann.

²⁾ Diese Berichte 36, 2382 [1903].