

Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der
Königlichen Akademie der Wissenschaften zu München.

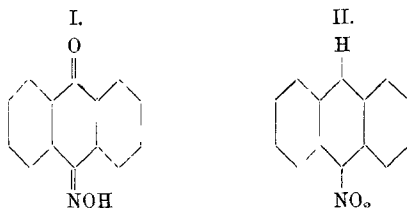
Ueber Reactionen aromatischer Nitrokörper;

von *Jakob Meisenheimer*.

(Eingelaufen am 2. Juni 1902.)

Theoretischer Theil.

Vor etwa anderthalb Jahren habe ich gezeigt¹⁾, dass dem in der Literatur als *Nitrosoanthron* (I) beschriebenen Körper von der Zusammensetzung $C_{14}H_9NO_2$ die Formel des so lange vergeblich gesuchten *Nitroanthracens* (II) zukommt:



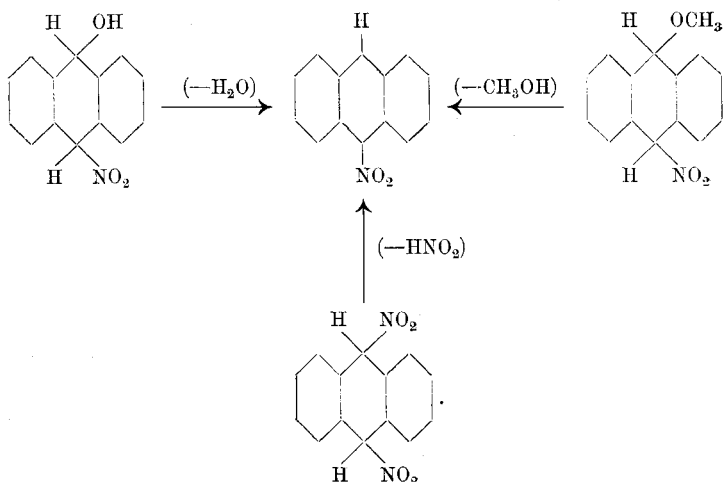
Liebermann und Lindemann²⁾ stellten diesen Körper zuerst dar, indem sie verdünnte wässrige Natronlauge auf *Salpetersäure-* oder *Untersalpetersäureanthracen* einwirken liessen. Das letztere lieferte so quantitativ Nitroanthracen, aus Salpetersäureanthracen aber entstand nebenher in geringer Menge ein zweites, alkalilösliches Product, welchem die genannten Autoren auf Grund ihrer Analysen die Formel $C_{14}H_{11}NO_2$ gaben, und das sie demgemäss als *Nitrosohydranthron* bezeichneten. Den gleichen oder einen ähnlichen Körper erhielten sie durch Erwärmen ihres Nitrosoanthrons mit alkoholischem Kali. Genauere Angaben darüber machen sie nicht.

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 3547 (1900).

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13**, 1584 (1880).

Später erhielt A. G. Perkin³⁾ das Nitroanthracen auf ähnlichem Wege durch Zersetzung von *Methyl-* oder *Aethylsalpetersäureanthracen* mit Alkali. Er beobachtete dabei gleichfalls das Auftreten eines alkalilöslichen Körpers. Nach sehr sorgfältiger Reinigung dieses Körpers gelangte er jedoch zu der Formel $C_{14}H_9NO_2$ und benannte ihn, weil er mit dem vermeintlichen Nitrosoanthron isomer war, *Pseudonitrosoanthron*.

Die Bildung des *Nitroanthracens* bei diesen Reactionen ist ohne weiteres verständlich; die Natronlauge bewirkt eine Abspaltung von Wasser, Alkohol oder salpetriger Säure:



Um so schwieriger erscheint die Frage nach der Entstehung und Constitution der alkalilöslichen Producte. Die Versuche, die zur Aufklärung dieser Frage unternommen wurden, gaben den Anstoss zur vorliegenden Untersuchung.

Zunächst war die Vermuthung naheliegend, dass das Nitrosydranthron von Liebermann und Lindemann und das Pseudonitrosoanthron Perkin's ein und derselbe Körper waren, eine Vermuthung, die um so wahrscheinlicher erschien, als die Analysen von Liebermann und Lindemann die Formel

³⁾ Journ. chem. Soc. **59**, 634 (1891).

$C_{14}H_9NO_2$ nicht absolut ausschliessen und ihre übrigen, sehr spärlichen Angaben sich mit denen Perkin's ziemlich decken. Ich habe daher den von Liebermann und Lindemann nur sehr flüchtig skizzirten Versuch der Einwirkung von alkoholischem Kali auf Nitroanthracen wiederholt und dabei gefunden, dass Nitroanthracen überraschend leicht von alkoholischem Kali angegriffen wird.

Nach zweistündigem Kochen mit zehnprocentigem methyl-alkoholischem Kali ist jede Spur von Nitroanthracen verschwunden; die alkoholische Lösung lässt sich klar mit Wasser verdünnen. Versetzt man nun mit verdünnter Mineralsäure, so fällt eine Säure nieder, die, wie vermuthet, zwei Wasserstoffatome weniger besitzt, als Liebermann und Lindemann angeben und mit Perkin's Pseudonitrosoanthron identisch ist.

Die Aufklärung der Constitution des letzteren gestaltete sich sehr einfach. Es ist nämlich nichts anderes als das von H. Goldschmidt⁴⁾ aus Anthrachinon und Hydroxylamin zuerst gewonnene und später von Schunck und Marchlewski⁵⁾ eingehender beschriebene *Anthrachinonoxim*.

Das Anthrachinonoxim war auch A. G. Perkin schon bekannt; er hat die Identität desselben mit seinem Pseudonitrosoanthron wohl nur deshalb nicht erkannt, weil damals nur sehr ungenaue Angaben darüber vorlagen.

Die unten folgende Nebeneinanderstellung der Eigenschaften beider Körper lässt an ihrer Identität keinen Zweifel:

	Schmelzp.	Krystallform
Anthrachinonoxim (nach Schunck und Marchlewski)	224° (Zers.)	gelbe Nadelchen, löst sich in verdünnter Natronlauge mit rothbrauner, in concen- trirter Schwefelsäure mit gelber Farbe.
Methyläther	147°	hellgelbe Nadeln.
Benzyläther	82°	goldgelbe Nadeln.

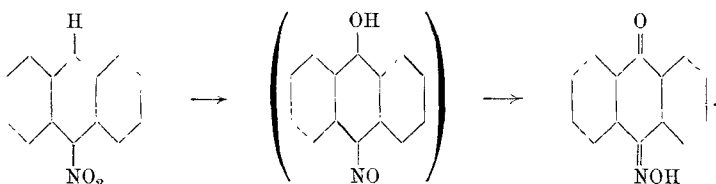
⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 2176 (1883).

⁵⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 2125 (1894).

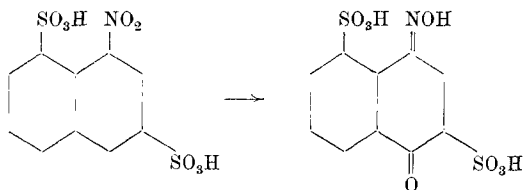
Anthrachinonoxim (aus Nitroanthracen)	224° (Zers.)	schwach gelbe Nadelchen, löst sich in verdünnter Natronlauge mit rothbrauner, in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe.
Methyläther	147°	schwach gelbe Nadeln.
Benzyläther	85°	hellgelbe Nadeln.

Nur in einem Punkte weichen die Angaben von Schunck und Marchlewski von Perkin's und meinen Beobachtungen ab. Es gelang ihnen nicht, ihr Oxim durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid zu acetyliren, während nach Perkin das Acetylderivat auf diesem Wege leicht entsteht, was ich nur bestätigen kann. Es dürfte hier wohl ein Irrthum von Schunck und Marchlewski vorliegen.

Vergleicht man die Formel des Nitroanthracens mit der des Anthrachinonoxims, so erscheint der Uebergang aus dem einen in das andere im Wesentlichen als die Wanderung eines Sauerstoffatoms aus der Nitrogruppe an das p-ständige Kohlenstoffatom:



Diese Reaction steht nicht vereinzelt da. Nach Friedländer⁶⁾ verwandelt sich die 1,3,8-Nitronaphtalindisulfosäure beim Kochen mit starker Natronlauge in 1,4-Nitrosonaphtol-3,8-disulfosäure:



⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 1535 (1895).

In gleicher Weise werden die Tri- und Tetranitroderivate⁷⁾ des Naphtalins durch Kochen mit wässriger Natroudlauge in Nitronitroso-naphtole übergeführt.

Zu erwähnen ist hier wohl auch die ganz analoge Umlagerung von 1,5- und 1,8-Dinitronaphtalin⁸⁾ in Nitronitroso-naphtole unter dem Einflusse rauchender Schwefelsäure.

Die von Friedländer ausgesprochene Ansicht, dass diese scheinbare Wanderung eines Sauerstoffatoms auf eine intramolekulare Oxydation durch die Nitrogruppe zurückzuführen sei, erschien mir von vornherein wenig wahrscheinlich. Bei eingehenderem Studium der Reaction überzeugte ich mich bald, dass der Uebergang von Nitroanthracen in Anthrachinonoxim bei weitem nicht so einfach verläuft, wie es auf den ersten Blick erscheint, sondern dass die Reaction sich aus einer ganzen Reihe von einzelnen Phasen zusammensetzt, von welchen einige durch geeignete Wahl der Bedingungen festgehalten werden können.

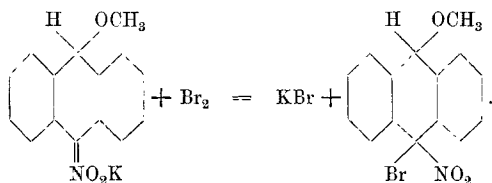
Das methylalkoholische Kali bewirkt in erster Linie eine Anlagerung von Kaliummethylat; es entsteht so das *Kaliumsalz des Methylsalpetersäureanthracens*. Man erhält es als alleiniges Reactionsproduct (neben unverändertem Nitroanthracen), wenn man Nitroanthracen einige Stunden bei Zimmertemperatur mit etwa fünfprocentiger methylalkoholischer Kalilösung schüttelt.

Die Aufklärung dieser ersten Phase machte grosse Schwierigkeiten, weil das Salz ungemein unbeständig ist und sehr leicht unter Rückbildung von Nitroanthracen zerfällt. Den ersten Anhaltspunkt über die Zusammensetzung des Salzes gab die Fällung mit Essigsäure, bei welcher neben viel Nitroanthracen eine geringe Menge Methylsalpetersäureanthracen isolirt werden kann. Diese Beobachtung brachte mich auf die Vermuthung, dass in dem Salze Methylsalpetersäureanthracenkalium vorlag, was die genauere Untersuchung, wie ich unten zeigen werde, bestätigte.

⁷⁾ D. R. P. Nr. 127 295.

⁸⁾ Graebe, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 2876 (1899); Friedländer, ebenda **32**, 3528 (1899).

Das *Methylsalpetersäureanthracen*, welches durch Nitriren von Anthracen bei Gegenwart von Methylalkohol⁹⁾ in beliebigen Mengen gewonnen werden kann, ist ein secundärer Nitrokörper und als solcher befähigt, Alkalisalze zu bilden. Das Kaliumsalz erhält man leicht beim Erwärmen mit methylalkoholischem Kali. Es ist sehr unbeständig. Beim Aufbewahren zersetzt es sich sowohl in festem Zustande wie in wässriger Lösung unter Bildung von *Anthrachinon*, *Methyloxanthranol* und Kaliumnitrit. Beim Erwärmen mit Wasser, sowie beim Ansäuern erleidet es grösstentheils Zerfall in Methylalkohol und *Nitroanthracen*. Beim Ansäuern mit Essigsäure entsteht daneben etwas Methylsalpetersäureanthracen. Beim Fällern mit verdünnter Schwefelsäure lässt sich — schwierig und in sehr geringen Mengen — ein Körper neben Nitroanthracen isoliren, der mit Methylsalpetersäureanthracen isomer zu sein scheint und wohl die zugehörige Isonitroform vorstellt. Versetzt man die Lösung des Salzes mit unterbromigsaurem Alkali, so wird das Wasserstoffatom neben der Nitrogruppe durch Brom ersetzt, wie dies V. Meyer und seine Schüler bei einer grossen Reihe fester Nitrokörper gezeigt haben. Es fällt augenblicklich das *Brommethylsalpetersäureanthracen* in reinem Zustande quantitativ aus:

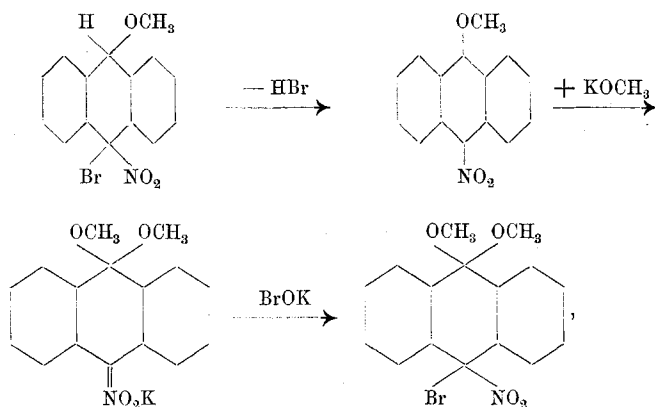


Diese Reaction ist zum Nachweise des Methylsalpetersäureanthracenkaliums sehr geeignet; mit ihrer Hülfe habe ich feststellen können, dass aus Nitroanthracen unter den zu Beginn dieses Abschnittes genannten Bedingungen lediglich das Kaliumsalz des Methylsalpetersäureanthracens entsteht.

Das *Brommethylsalpetersäureanthracen* verliert schon beim Kochen mit Alkohol Bromwasserstoff und geht dabei in *Nitro-*

⁹⁾ A. G. Perkin, Journ. chem. Soc. **59**, 634 (1891).

methoxyanthracen über. Dieses verhält sich ebenso gegen methylalkoholisches Kali wie Nitroanthracen; es addirt Kaliummethylat unter Bildung eines recht beständigen Alkalisalzes, welches jedoch wegen seiner grossen Löslichkeit nicht isolirt werden konnte. Beim Ansäuern spaltet sich der Methylalkohol wieder ab; es wird Nitromethoxyanthracen zurückgebildet. Mit unterbromigsaurem Alkali reagirt es wie Methylsalpetersäureanthracenkalium. Es entsteht quantitativ *Bromnitroanthrondimethylacetatacetal*,

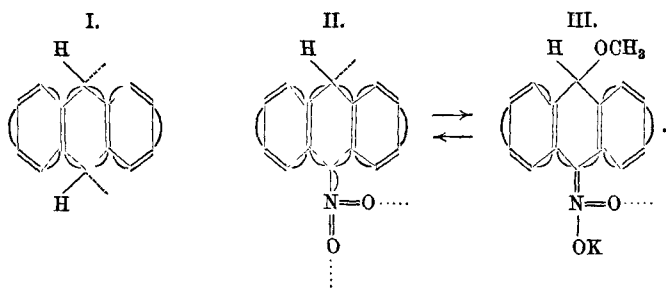


woraus die Zusammensetzung des Kaliumsalzes sich ergibt.

Die im Vorangehenden geschilderten Reactionen finden eine ausreichende Erklärung mit Hülfe der Thiele'schen Theorie der Partialvalenzen¹⁰⁾. Nach Thiele ist das Anthracen eine ungesättigte Verbindung¹¹⁾, die beiden mittleren Kohlenstoffatome haben freie Partialvalenz (I). Wird eines der γ -Wasserstoffatome durch die Nitrogruppe ersetzt, so verschiebt sich der freie Affinitätsrest an das Ende des Systems der doppelten Bindungen, d. h. an die Sauerstoffatome der Nitrogruppe (II):

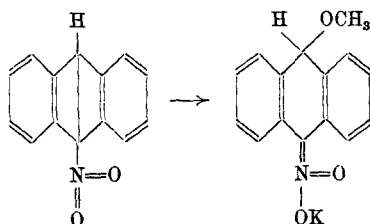
¹⁰⁾ Diese Annalen **306**, 87 (1899).

¹¹⁾ Diese Annalen **306**, 141 (1899).

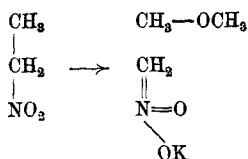


Nimmt nun das Nitroanthracen ein Mol. Kaliummethylat auf, so addirt sich das Kalium an der Nitrogruppe, während der Methoxylrest an den Kohlenstoff tritt, wie dies Formel III zeigt. Ganz dasselbe gilt für das Nitromethoxyanthracen. Die Abspaltung von Kaliummethylat, resp. Methylalkohol erfolgt in gleicher Weise. Im Folgenden werden wir derartigen Anlagerungen und Abspaltungen über ein System von drei doppelten Bindungen hinweg, also in 1,6-Stellung, noch öfter begegnen.

Die Annahme einer p-Bindung im Anthracen vermag diese Additionen durchaus nicht zu erklären. Die Reaction

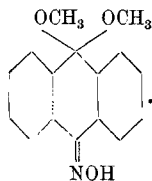


würde dann nichts anderes bedeuten, als etwa die Sprengung der Kohlenstoffkette im Nitroäthan:



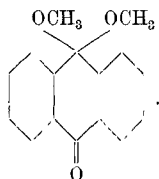
die bekanntlich nicht eintritt.

Das nächste fassbare Zwischenproduct steht dem Anthrachinonoxim schon sehr nahe; es hat die Zusammensetzung $C_{16}H_{15}NO_3$ und ist, wie ich gleich zeigen werde, *Anthrachinonoximdimethylacetal*:



Es ist das Endproduct der Einwirkung des methylalkoholischen Kalis; man erhält es, wenn man die durch zweistündiges Kochen mit zehnprocentigem methylalkoholischem Kali erhaltene Lösung anstatt mit Mineralsäure mit Essigsäure oder besser noch mit Kohlensäure fällt. Analog entsteht mit äthylalkoholischem Kali das Diäthylacetal. An Stelle des Nitroanthracens kann man ebensogut vom Methyl-, resp. Aethylsalpetersäureanthracen ausgehen. Kocht man Methylsalpetersäureanthracen mit äthylalkoholischem Kali, oder umgekehrt Aethylsalpetersäureanthracen mit methylalkoholischem Kali, so bilden sich Gemische von *Diäthyl-*, bzw. *Dimethylacetal* mit *Methyläthylacetal*. Arbeitet man dagegen bei Zimmertemperatur, wobei allerdings zur Vollendung der Reaction mehrtägige Einwirkung von 20 procentiger Lauge erforderlich ist, so entsteht glatt *Anthrachinonoximmethyläthylacetal* und zwar in beiden Fällen das gleiche. Daraus folgt zunächst die Gleichwerthigkeit der beiden Alkoxygruppen; fernerhin geht daraus hervor, dass das Acetal nicht erst aus Anthrachinonoxim durch die Einwirkung des methylalkoholischen Kalis entsteht, wovon ich mich ausserdem durch einen Controlversuch überzeugt habe: Anthrachinonoxim wird nach zweistündigem Kochen mit methylalkoholischem Kali unverändert zurückgewonnen.

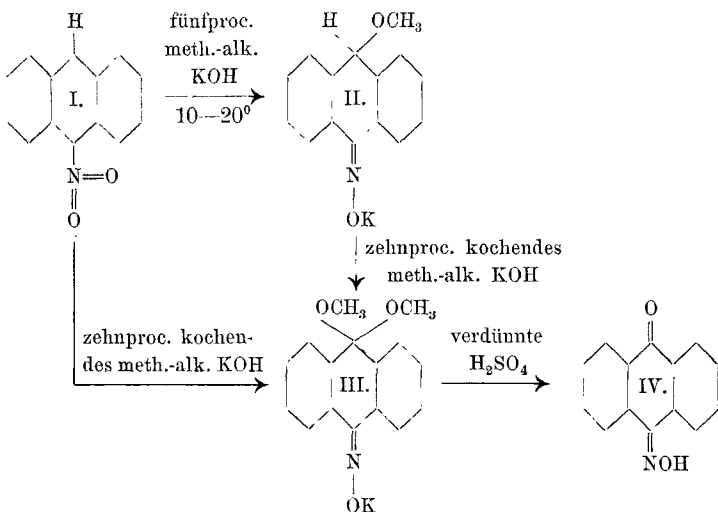
Oxydirt man Anthrachinonoximdimethylacetal in alkalischer Lösung mit Ferricyankalium, so entsteht unter lebhafter Gasentwicklung *Anthrachinondimethylacetal*:



Aus der Constitution dieses Körpers, für welchen nur die eine Formel möglich ist, folgt unmittelbar auch die Constitution des Anthrachinonoximdimethylacetals.

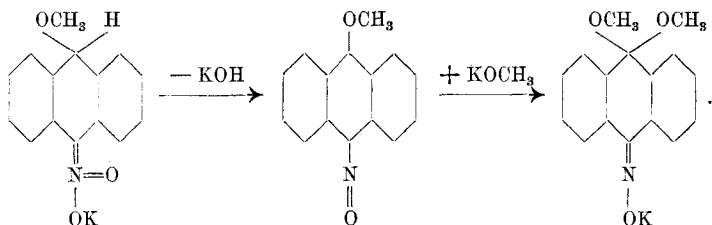
Alle Körper dieser Klasse haben eine gemeinsame charakteristische Eigenschaft: in Berührung mit Mineralsäuren zerfallen sie augenblicklich, selbst in alkoholischer Lösung, unter Verseifung der Acetalgruppe zum Carbonyl. Das *Anthrachinonoximdimethylacetal* liefert so *Anthrachinon*, *Oximdimethylacetal Oxim*, seine Derivate (dargestellt wurden das Acetylderivat, sowie Methyl- und Benzyläther) die entsprechenden Derivate des Oxims. Das letztere ist ein weiterer Beweis für die Constitution des Acetals.

Fassen wir die gewonnenen Resultate zusammen, so ergibt sich folgendes Schema für die Bildung von Anthrachinonoxim aus Nitroanthracen:

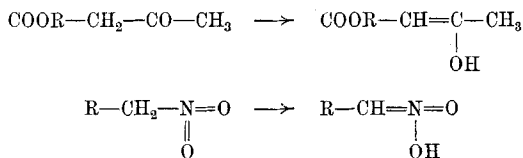


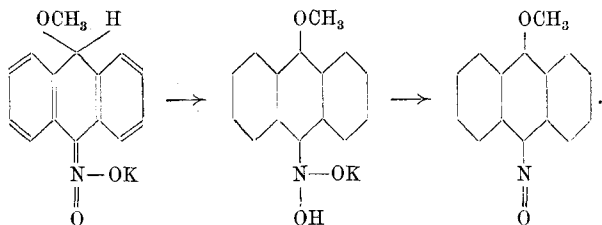
Die erste und die letzte Reaction sind nach Obigem ohne weiteres klar; dagegen bedarf der Uebergang von II in III noch einer näheren Erläuterung. Es fehlt hier offenbar eine Phase der Reaction; welcher Natur diese ist, darüber giebt die schon besprochene Bildung des gemischten Anthrachinonoxim-methyläthylacetals einige Aufklärung.

Es geht nämlich daraus unzweifelhaft hervor, dass das in dem angewandten Alkylsalpetersäureanthracen vorhandene Alkyl sich an dem weiteren Reactionsverlaufe nicht direct theiligt. Demnach bleibt eigentlich nur eine Möglichkeit der Erklärung übrig. Aus dem Methylsalpetersäureanthracenkalium entsteht zunächst durch Abspaltung von Aetzkali *Nitrosomethoxyanthracen*; dieses addirt, genau wie das ganz analoge Nitromethoxyanthracen, Kaliummethylat in 1,6-Stellung:

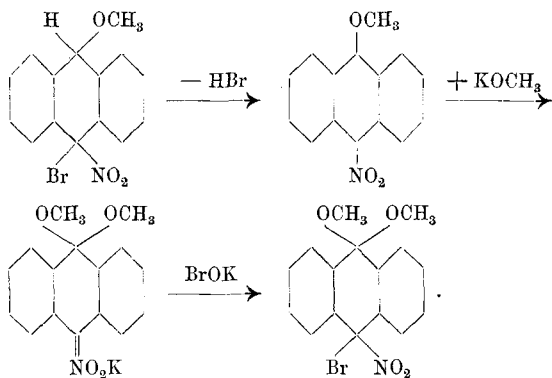


Die Bildung des Nitrosokörpers kann auf verschiedene Weise erfolgen: entweder kann man sich vorstellen, dass das Wasserstoffatom direct mit dem Rest OK der Isonitrogruppe austritt, oder es könnte der Abspaltung des Aetzkalis eine Wanderung des Wasserstoffatoms an die Isonitrogruppe vorangehen, ähnlich wie beim Acetessigester die Keto- in die Enolform, oder bei primären und secundären Nitrokörpern die Nitro- in die Isonitrogruppe übergeht:





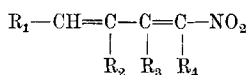
Es ist mir bisher allerdings noch nicht gelungen, das intermediäre Auftreten des Nitrosokörpers irgendwie nachzuweisen; aber dieses negative Resultat beweist nichts zu Ungunsten der gegebenen Erklärung. Denn wenn man z. B. eine Lösung von *Brommethylsalpetersäureanthracen* mit methylalkoholischem Kali versetzt, so vollzieht sich der ganz ähnliche Uebergang in *Isonitroanthrondimethylacetalkalium* gleichfalls in der Art, dass das Nitromethoxyanthracen nicht nachzuweisen ist, obwohl dieses hier sicher als Zwischenproduct auftritt und, wie schon oben erwähnt, durch Abänderung der Bedingungen auch gefasst werden kann.



Hier vollzieht sich die Reaction sogar schon in wenigen Augenblicken, offenbar weil die Abspaltung von Bromwasserstoff viel leichter vor sich geht, als im anderen Falle die des Aetzkalis.

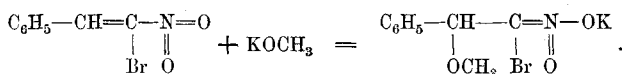
Kehren wir nun noch einmal zur Bildung des Methylsalpetersäureanthracenkaliums aus Nitroanthracen zurück. Ich habe

oben auseinandergesetzt, dass das Nitroanthracen ein ungesättigter Nitrokörper ist und habe die Reaktionsfähigkeit gegen alkoholisches Kali auf die Anwesenheit der Atomgruppierung:



zurückgeführt.

Es leuchtet ohne weiteres ein, dass, die Richtigkeit dieser Erklärung vorausgesetzt, alle Körper von ähnlicher Constitution, d. h. also alle α -ungesättigten tertiären Nitrokörper, ähnliches Verhalten zeigen müssen. In der That addirt das Phenylnitrobromäthylen, wie Thiele und Häckel¹²⁾ gleichzeitig mit meinen Untersuchungen und unabhängig davon gefunden haben, Kaliummethylat, genau wie Nitroanthracen:



Andere Fälle dieser Art sind bis jetzt nicht untersucht, doch dürfte nach Obigem kaum daran zu zweifeln sein, dass die Reaction allgemeine Gültigkeit besitzt¹³⁾.

Zur Klasse der α -ungesättigten tertiären Nitrokörper gehören streng genommen auch alle aromatischen Nitrokörper. Da indessen die Doppelbindungen in aromatischen Kernen ihren Charakter als solche in Folge inneren Ausgleichs der Partialvalenzen grösstentheils eingebüsst haben, so war von vornherein der Eintritt der Reaction nicht zu erwarten. Immerhin deuten die Untersuchungen von Wohl¹⁴⁾ über die Einwirkung von

¹²⁾ Privatmittheilung.

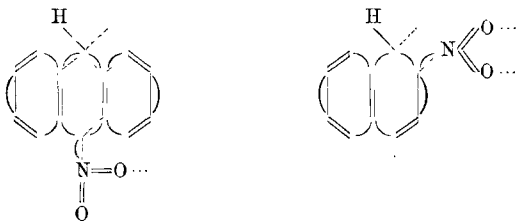
¹³⁾ Als diese Abhandlung bereits im Manuscript vorlag, erschien die Mittheilung von R. Stoermer und B. Kahlert (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 1640 (1902)) über die Einwirkung von alkoholischem Kali auf 1-Nitrocumaron. Das 1-Nitrocumaron ist ein α -ungesättigter tertiärer Nitrokörper; zweifellos geht die Umwandlung in das Oximidoketolacton über die gleichen Zwischenstufen hinweg; die hier von mir aufgestellte Regel wird also bestätigt.

¹⁴⁾ A. Wohl, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 3486 (1899) und A. Wohl und W. Aue, ebenda **34**, 2442 (1901).

Aetzkali auf Nitrobenzol vielleicht auf die gleiche Reaction hin; der Uebergang in Nitrophenol würde dann auf ähnliche Vorgänge zurückzuführen sein, wie ich sie bei der Bildung des Anthrachinonoxims beschrieben habe.

Es lässt sich nun zeigen, dass auch bei aromatischen Nitrokörpern die Fähigkeit, Kaliumalkoholat zu addiren, wieder hervortritt, wenn man durch geeignete Substitution den Ausgleich der Partialvalenzen vermindert und so die Reactionsfähigkeit an einem zur Nitrogruppe o- oder p-ständigen Kohlenstoffatom erhöht.

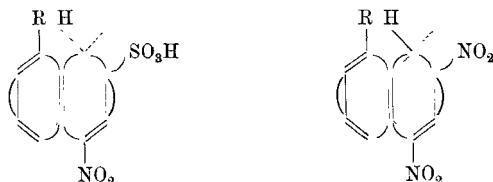
Der erste Fall dieser Art ist das bereits eingehend besprochene *Nitroanthracen* selbst. Bezüglich der Additionsfähigkeit des zur Nitrogruppe p-ständigen Kohlenstoffatoms in der Mitte zwischen Nitrobenzol und Nitroanthracen steht das α -*Nitronaphtalin*; doch ist mir bei diesem bis jetzt die Anlagerung von Kaliummethylat ebensowenig wie beim Nitrobenzol geglückt. Noch näher steht dem Nitroanthracen das β -*Nitronaphtalin*, indem hier die Nitrogruppe auf der einen Seite die gleiche Rolle spielt wie der Benzolrest auf der anderen. Die Partialvalenz am Stickstoffatom beansprucht einen grossen Theil der vierten Valenz des β -Kohlenstoffatoms für sich, so dass zum Absättigen der Partialvalenz des α -Kohlenstoffatoms nur ein geringer und ungenügender Rest übrig bleibt. An dem α -Kohlenstoffatom ist also Partialvalenz vorhanden, genau wie beim γ -Kohlenstoffatom des Nitroanthracens:



Demgemäss reagirt β -Nitronaphtalin ganz ähnlich mit methylalkoholischem Kali wie Nitroanthracen. Mit der Unter-

suchung bin ich gemeinsam mit Herrn Klaus Witte noch beschäftigt und werden wir später darüber berichten.

Wie schon oben kurz erwähnt, gehen einige Derivate des Nitronaphtalins leicht schon mit wässriger Natronlauge in substituierte Nitrosonaphtole über. Auch hier vollzieht sich die Umwandlung nach dem gleichen Schema. Die Nitrogruppe reagiert, wie beim Nitroanthracen, mit einem p-ständigen Kohlenstoffatom, dessen Orthostellungen beide durch einen ungesättigten Rest besetzt sind:



Ebenso wie in den zuletzt genannten Fällen einer der seitlichen Benzolreste im Nitroanthracen durch einen anderen ungesättigten Rest ersetzt ist, ohne dass dadurch das allgemeine Verhalten gegen Alkali wesentlich geändert wird, kann man nun auch noch an Stelle des Benzolrestes auf der anderen Seite eine ungesättigte Gruppe einführen. Wir gelangen auf diese Weise zu Derivaten des Benzols, z. B. zum symmetrischen Trinitrobenzol:

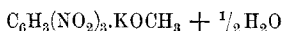
Dass sich das *symmetrische Trinitrobenzol* in Alkalien löst, ist schon seit vielen Jahren bekannt und bereits von dem Entdecker desselben, P. Hepp¹⁵⁾, beobachtet. Es entstehen so tiefroth gefärbte Salze, aus denen sich beim Ansäuern das Trinitrobenzol unverändert wiedergewinnen lässt. Ebenso verhalten sich seine Substitutionsproducte. V. Meyer¹⁶⁾ suchte die Salzbildung darauf zurückzuführen, dass durch die Anhäufung von Nitrogruppen ein Kernwasserstoffatom saure Eigenschaften annähme. Kurz darauf wies jedoch Lobry de Bruyn¹⁷⁾ die

¹⁵⁾ Diese Annalen **215**, 344 (1882).

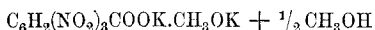
¹⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 3153 (1894).

¹⁷⁾ Rec. trav. chim. **14**, 89 (1895).

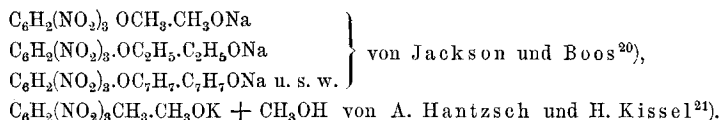
Unhaltbarkeit dieser Hypothese nach, indem er zeigte, dass Trinitrobenzol in Benzol- oder Xylollösung mit Natrium keinen Wasserstoff entwickelt. Gleichzeitig analysirten Lobry de Bruyn und van Leent¹⁸⁾ das aus methylalkoholischem Kali und Trinitrobenzol entstehende Salz und stellten dafür die Formel



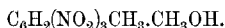
fest. In den folgenden Jahren wurde eine ganze Anzahl derartiger Salze analysirt:



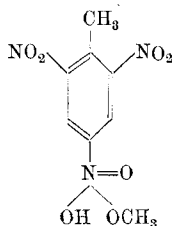
von Lobry de Bruyn und van Leent¹⁹⁾,



Die Letzteren gewannen durch Zerlegung ihres Salzes mit Salzsäure bei -5° die zugehörige freie Säure als tiefrothes, mikrokrySTALLINES Pulver von der Zusammensetzung



Die Salze sind also alle ausnahmslos aus den Nitrokörpern durch Aufnahme von einem Mol. Alkalialkoholat entstanden; ebenso unterscheiden sich die Säuren durch den Mehrgehalt von einem Mol. Alkohol. Daraufhin stellen Hantzsch und Kissel a. a. O. folgende Constitutionsformel auf:



¹⁸⁾ Rec. trav. chim. **14**, 150 (1895).

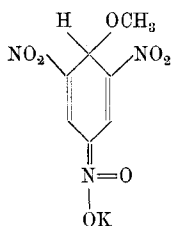
¹⁹⁾ Rec. trav. chim. **15**, 89 (1896).

²⁰⁾ Amer. chem. Journ. **20**, 444 (1898).

²¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 3137 (1899).

Sie nehmen also an, dass das Alkalialkoholat sich an eine Nitrogruppe anlagert unter Aufrichtung eines Sauerstoffatoms. Diese Formel steht thatsächlich mit den meisten Eigenschaften der Salze in bestem Einklange, z. B. mit ihrer Unbeständigkeit und der leichten Rückbildung des Ausgangsmaterials, absolut nicht dagegen mit ihrer Farbe. Es ist durchaus nicht einzu- sehen, wie durch eine derartige Addition von Alkohol, die sogar eher eine Farbverminderung erwarten lässt, ein solcher Farbumschlag von fast weiss zu tief dunkelroth veranlasst werden könnte.

Nach dem, was ich oben auseinandergesetzt habe, ist zu erwarten, dass die Addition von Kaliummethylat an Trinitrobenzol in anderer Weise erfolgt. Man sollte denken, dass sich das Kalium an die Nitrogruppe, der Alkoholrest aber, wie beim Nitroanthacen, an das p-ständige Kohlenstoffatom im Kern anlagerte. Wir kommen dann zu folgender Formulirung:

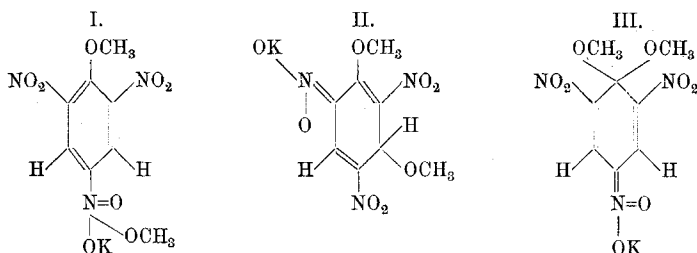


Die Formel hat vor der von Hantzsch und Kissel vor allem den Vortheil voraus, dass sie auf den ersten Blick auch den Grund für die intensive Färbung der Salze (und Säuren) erkennen lässt. Durch die Anlagerung des Alkohols wird der Benzolkern chinoid.

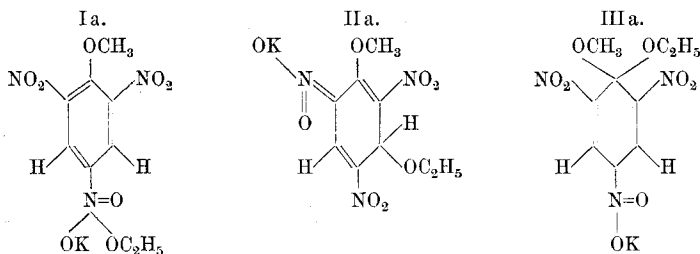
Den Beweis für diese Constitution der Salze zu erbringen, war wegen ihrer Unbeständigkeit gegenüber den meisten Reagentien schwierig. Die Methode, die in der Anthracenreihe so vorzügliche Dienste geleistet hatte, die Einwirkung von unterbromigsaurem Alkali, versagte hier völlig; es entstand, selbst bei Anwendung berechneter Mengen Brom, stets sofort unter

totaler Zertrümmerung des Moleküls Brompikrin. Endlich führte folgender Weg zum Ziele:

Wie schon erwähnt (vergl. Seite 220), haben Jackson und Boos gezeigt, dass die Alkylpikrate in gleicher Weise wie Trinitrobenzol unter Addition von einem Mol. Alkalialkoholat rothe Salze zu bilden im Stande sind und dass diese Salze durch Säuren unter Rückbildung des betreffenden Alkylpikrates zerlegt werden. Für das aus Trinitroanisol und methylalkoholischem Kali entstehende Salz sind folgende drei Formeln möglich:



I entspricht der von Hantzsch und Kissel vertretenen Auffassung; ein Körper von der Formel II oder III muss entstehen, wenn die Anlagerung in der von mir erwarteten Weise verläuft. Behandelt man nun Trinitroanisol mit *äthyl*alkoholischem Kali, so kommen analog für das gebildete Salz folgende Formeln in Betracht:



Eine Verbindung von der Formel Ia oder IIa muss durch Säuren rückwärts glatt in *Trinitroanisol* und *Aethyl*alkohol gespalten werden. Anders liegen die Verhältnisse bei Formel IIIa. Hier sind Methoxyl- und Aethoxylrest ihrer Stellung nach ein-

ander gleichwerthig geworden; Säuren können ein Salz von dieser Formel einerseits in *Trinitroanisol* und *Aethylalkohol*, oder andererseits in *Trinitrophenetol* und *Methylalkohol* zerlegen. Es muss also beim Ansäuern ein Gemisch von *Trinitrophenetol* und *-anisol* resultiren.

Geht man andererseits vom *Trinitrophenetol* aus und lässt auf dieses *methylalkoholisches Kali* einwirken, so bieten sich für die Formulirung des entstehenden Salzes die gleichen drei Möglichkeiten. Nach I und II muss daraus durch Säuren *Trinitrophenetol* zurückgebildet werden. Ist dagegen Formel III die richtige, so muss *hier*, wie man leicht erkennt, *das gleiche Salz* entstehen wie im obigen Falle, d. h. IIIa; Säuren müssen auch dieses Salz in *Methyl-* und *Aethylalkohol* und ein Gemisch von *Trinitrophenetol* und *-anisol* spalten.

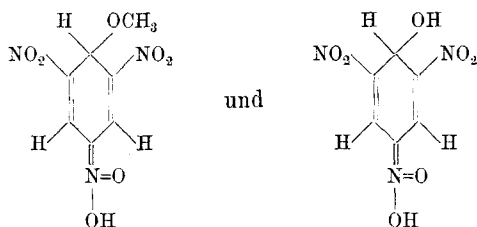
Das Experiment hat zu Gunsten von Formel III entschieden.

Aus *Trinitroanisol* und *äthylalkoholischem Kali*, sowie aus *Trinitrophenetol* und *methylalkoholischem Kali* entstehen Salze von gleicher Zusammensetzung, was durch vollständige Analyse festgestellt wurde. Die auf beiden verschiedenen Wegen gewonnenen Salze liefern beim Ansäuern dasselbe Gemisch von *Trinitroanisol* und *-phenetol*, welches in beiden Fällen überwiegend aus letzterem besteht.

Dasselbe Ergebniss hatten Versuche mit einem anderen Paar von Pikrinsäureäthern, mit *Aethyl-* und *i-Butylpikrat*. Es wurden auch hier gleichzusammengesetzte Salze erhalten; Säuren schieden daraus ein Gemisch von *Aethyl-* und *i-Butylpikrat* ab.

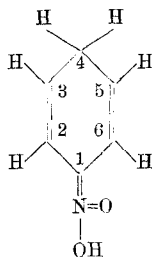
Ich habe ausserdem Versuche angestellt, für *Trinitroanisol* und *i-Butyl²* resp. *Benzylpikrat* das Gleiche nachzuweisen; es gelang mir aber nicht, aus *Trinitroanisol* und *Kalium-i-butylat* resp. *Benzylat* die betreffenden Salze in reinem Zustande zu gewinnen, da stets eine theilweise Verdrängung der Methoxylgruppe durch den schwereren Alkoholrest erfolgte, obwohl sich *Trinitroanisol* aus diesen Alkoholen unverändert umkrystallisiren lässt.

Die Constitution der aus Alkylpikraten und alkoholischen Alkalien entstehenden Salze ist hierdurch mit Sicherheit festgestellt. Natürlich ist die Salzbildung des Trinitrobenzols und seiner Derivate und Homologen in der gleichen Weise aufzufassen; den zum Trinitrobenzol zugehörigen Säuren kommen also folgende Structurformeln zu:



(In allen diesen Fällen kommt ausserdem auch noch die o-chinoide Formel in Betracht; dieselbe ist jedoch nur wenig wahrscheinlich.)

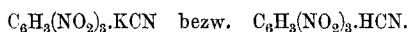
Bezüglich der Nomenclatur dieser Verbindungen möchte ich vorschlagen, die hypothetische Stammsubstanz



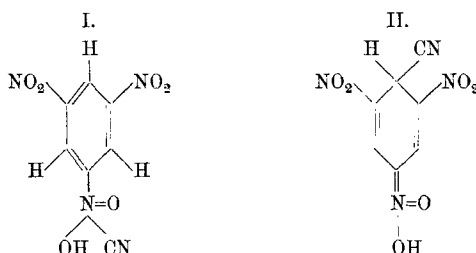
als „Chinolnitrosäure“ zu bezeichnen; dieser Name bringt einerseits die Verwandtschaft mit den Chinolen zum Ausdruck und lehnt sich andererseits möglichst an die von Hañttsch und Kissel gewählte Benennung „Nitrosäuren“ bzw. „Nitroester-säuren“ an. Die Salze der Pikrinsäureäther sind demgemäss zu bezeichnen als z. B.: „3,5-dinitro-4,4-dimethoxychinolnitrosaurer Kalium“.

Bekanntlich reagirt auch Cyankalium mit den höher nitrirten Derivaten des Benzols oder Naphtalins in ähnlicher Weise, wie

wässrige oder alkoholische Alkalien unter Bildung rother Salze. Erst in den letzten Jahren ist es Hantzsch und Kissel gelungen, das Salz aus Trinitrobenzol und Cyankalium, sowie die zugehörige Säure zu isoliren und analysiren; sie fanden die empirische Zusammensetzung



Die genannten Autoren nehmen auch hier wieder eine Addition von Blausäure in der Nitrogruppe an (I):



Nach obigen Ausführungen ist wohl kaum daran zu zweifeln, dass sich der Cyanrest, genau wie im anderen Falle das Alkoxyl, am Kohlenstoff im Kerne anlagert (II); die entstehende Säure wäre zu bezeichnen als: „3,5-Dinitro-4-cyanchinolnitrosäure“.

Eine vorzügliche Stütze findet diese Anschauung in einer Anzahl von Untersuchungen²¹⁾ über complicirter verlaufende Umsetzungen zwischen Polynitrokörpern und Cyankalium. Der Verlauf dieser Reactionen im Einzelnen ist in den meisten Fällen unaufgeklärt; dagegen ist die Constitution des Endpro-

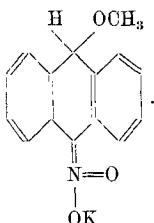
²¹⁾ Vergl. A. Baeyer, Jahrb. 1859, 458 (1859); Hlasiwetz, diese Annalen **110**, 289; Finckh, ebenda **134**, 229; Mühlhäuser, ebenda **141**, 214; Sommaruga, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **2**, 578 (1869); ebenda **4**, 94 (1871); diese Annalen **157**, 327; Kopp, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **5**, 644 (1872); V. v. Richter, ebenda **4**, 465 (1871); **7**, 1145 (1874); **8**, 1418 (1875); Schreder, diese Annalen **163**, 297; Salkowsky, ebenda **163**, 1; Nietzki und Petri, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 1788 (1900); Borsche, ebenda **33**, 2718 (1900); Lobry de Bruyn, Rec. trav. chim. **2**, 205.

ductes bekannt und zwar findet man stets, dass eine Cyangruppe oder gar mehrere in den Kern eingetreten sind, ein Befund, der nur durch obige Formulierung (II) genügende Erklärung findet.

Experimenteller Theil.

I. Derivate des Nitroanthracens.

Umwandlung von Nitroanthracen in Methylsalpetersäureanthracenkalium,

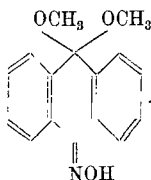


5 g feingepulvertes Nitroanthracen²²⁾ werden sieben bis acht Stunden auf der Schüttelmaschine mit 100 ccm etwa fünfprocentigem methylalkoholischem Kali bei Zimmertemperatur geschüttelt. Das Nitroanthracen geht langsam theilweise in Lösung; bald beginnen sich farblose Nadeln in der Flüssigkeit abzuscheiden. Man verdünnt mit Eiswasser und filtrirt das abgeschiedene unveränderte Nitroanthracen (2,6 g) ab. Eine Probe des schwach gelblich gefärbten Filtrates giebt mit Kohlensäure keine Fällung, ein Beweis, dass Anthrachinonoximdimethylacetal nicht entstanden ist. Um zu zeigen, dass die wässrige Lösung Methylsalpetersäureanthracenkalium enthält, führt man es in Brommethylsalpetersäureanthracen über. Man versetzt so lange mit unterbromigsaurem Natron, als noch ein Niederschlag entsteht, nimmt diesen in Aether auf, trocknet mit Chlor-

²²⁾ Das für vorliegende Untersuchung benötigte Nitroanthracen wurde nach dem Verfahren von Dimroth (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 219) gewonnen. Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle Herrn Dimroth für die Bereitwilligkeit, mit der er zu meinen Gunsten auf das begonnene Thema verzichtete, zu danken.

calcium und destillirt den Aether auf dem Wasserbade ab, bis in der Hitze reichliche Krystallabscheidung erfolgt. Nach dem Erkalten wird filtrirt und die Krystalle mit Aether gewaschen. Man erhält so 2,4 g fast farblose, bei 91—92° unter Zersetzung schmelzende Krystalle von reinem Brommethyalsalpetersäureanthracen. Die Mutterlauge enthält noch 0,8 g weniger reines Material (berechnet auf die in Reaction getretenen 2,4 g : 3,6 g; gefunden zusammen 3,2 g Brommethyalsalpetersäureanthracen). Analysen und genauere Beschreibung folgen später.

Anthrachinonoximdimethylacetal,



10 g Nitroanthracen werden mit 130 ccm sieben- bis achtprocentigem methylalkoholischem Kali längere Zeit gekocht. Von Zeit zu Zeit prüft man, ob sich eine Probe klar mit Wasser verdünnen lässt und ob die mit Schwefelsäure entstehende Fällung sich fast ohne Rückstand in Natronlauge löst; anderenfalls ist noch Methyalsalpetersäureanthracenkalium in der Lösung vorhanden. Nach 2—2½ Stunden ist die Reaction zu Ende. Man verdünnt mit viel Wasser, entfernt eine geringe Menge schwarzbrauner, amorpher Flocken durch Absaugen und fällt das auf 0° gekühlte klare Filtrat mit Kohlensäure. Die zunächst weiche, etwas schmierige Abscheidung verwandelt sich schnell in ein bei 169—170° schmelzendes, röthliches Krystallpulver von nahezu ganz reinem Anthrachinonoximdimethylacetal. Ausbeute: 95 pC. der Theorie. Das Filtrat der Kohlensäurefällung bleibt rothbraun gefärbt. Essigsäure und Mineralsäuren fallen daraus sehr geringe Mengen rothbrauner Flocken, die nicht weiter untersucht wurden.

Zur Analyse wurde das Rohproduct aus Benzol und aus Methylalkohol umkrystallisirt.

I. 0,1251 g gaben 0,3266 CO₂ und 0,0666 H₂O.

0,1934 g „ 9,4 ccm Stickgas bei 19° und 720 mm Druck.

II. 0,1265 g „ 6,3 ccm „ „ 20° „ 718 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden	
	C ₁₆ H ₁₅ NO ₃	I.	II.
C	71,38	71,19	—
H	5,58	5,91	—
N	5,20	5,29	5,38

Die Substanz, sowie alle ihre Derivate, sind sehr schwer verbrennlich.

Farblose (vielleicht ganz schwach gelblich gefärbte) Nadeln. Schmelzp. 171°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

Aus der heissen Lösung in sehr concentrirtem methylalkoholischem Kali scheidet sich beim Erkalten das Kaliumsalz in gelben Krystallen ab, welche durch Wasser völlig hydrolysiert werden und in wässriger Kalilauge mit gelber Farbe löslich sind. Mineralsäuren fallen daraus Anthrachinonoxim vom Schmelzp. 224°.

Das Anthrachinonoximdimethylacetal entsteht auch aus Methylalpetersäureanthracen nach derselben Vorschrift oder durch mehrtägiges Stehenlassen mit einer 25 procentigen methylalkoholischen Kalilösung bei Zimmertemperatur.

Acetylderivat. Die Substanz wird in verdünnter Natronlauge gelöst und unter Kühlung Essigsäureanhydrid bis zur sauren Reaction zugegeben. Das Acetylderivat scheidet sich rasch als farbloser Niederschlag ab, der nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol oder Benzol, worin er leicht löslich ist, analysenrein ist. Schmelzp. 114° (Zersetzung) bei langsamem Erhitzen.

0,1431 g gaben 6,0 ccm Stickgas bei 14° und 725 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₈ H ₁₇ NO ₄	
N	4,50	4,70

Methyläther. Wird durch Kochen mit methylalkoholischem Kali und überschüssigem Jodmethyl gewonnen. Farblose, wohl ausgebildete, dicke Krystalle aus Methylalkohol. Schmelzp. 96°.

0,1149 g gaben 5,4 cem Stickgas bei 14° und 725 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{17}H_{17}NO_3$	
N	4,95	5,27

Benzyläther. Aehnlich wie der Methyläther durch Kochen mit methylalkoholischem Kali und Benzylchlorid dargestellt. Der gebildete Benzylalkohol und das überschüssige Benzylchlorid werden mit Wasserdampf abgetrieben und der Rückstand aus Methylalkohol krystallisirt. Schöne, schwach gelbliche, leicht lösliche Nadeln. Fällt aus Lösungen leicht ölig aus. Schmelzpunkt 69—70°.

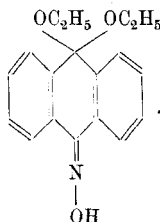
0,1202 g gaben 0,3377 CO_2 und 0,0675 H_2O .

0,1262 g „ 4,7 cem Stickgas bei 14,5° und 722 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{23}H_{21}NO_3$	
C	76,88	76,62
H	5,85	6,24
N	3,90	4,15

Giebt man zu einer Lösung des Acetylderivates oder von dem Methyl- oder Benzyläther in Methylalkohol einen Tropfen verdünnte Schwefelsäure, so krystallisiren die entsprechenden, schwerer löslichen Derivate des Anthrachinonoxims rein aus. Die Identität mit den aus dem Oxim direct dargestellten Präparaten wurde durch Mischprobe sichergestellt.

Anthrachinonoximdiäthylacetal,



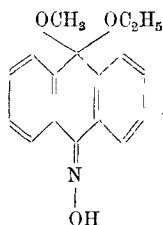
Die Darstellung gelingt weniger glatt als die des Dimethylacetals, weil stets ein beträchtlicher Theil der Substanz durch Bildung amorpher, alkalilunlöslicher, unkrystallisirbarer Producte verloren geht. Am besten erwies sich folgende Methode:

2 g Aethylsalpetersäureanthracen werden mit 20 ccm 20procentigem äthylalkoholischem Kali übergossen. Nach dreitägigem Stehen bei Zimmertemperatur verdünnt man mit Wasser, filtrirt und fällt das klare Filtrat unter Eiskühlung mit Kohlensäure. Das erhaltene Krystallpulver (1,2 g) wird aus Benzol umkrystallisirt. Farblose Krystallkörner, ziemlich leicht löslich in Benzol, Methyl-, Aethylalkohol, Aceton, schwer in Schwefelkohlenstoff und Gasolin, nicht in Wasser. Schmelzpunkt ziemlich unscharf bei 172—173° unter Zersetzung.

0,1123 g gaben 4,9 ccm Stickgas bei 12,5° und 720 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{18}H_{19}NO_3$	
N	4,71	4,89

Anthrachinonoximmethyläthylacetal,



Man übergießt 2 g Aethylsalpetersäureanthracen mit 20 ccm etwa 20procentigem methylalkoholischem Kali. Binnen wenigen Stunden ist alles gelöst; nach einigen Tagen beginnt das neugebildete Kaliumsalz sich in gelben Krystallen abzuscheiden. Man verdünnt nun mit Wasser, filtrirt und fällt mit Kohlensäure. Das Rohproduct bildet ein farbloses Krystallpulver vom Schmelzp. 134—135°, der durch Umkrystallisiren aus Benzol nicht weiter erhöht wird. Ausbeute quantitativ.

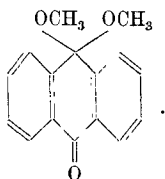
0,1494 g gaben 0,3943 CO_2 und 0,0812 H_2O .

0,1365 g „ 6,3 ccm Stickgas bei 14° und 722 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{17}H_{17}NO_3$	
C	72,08	71,98
H	6,01	6,04
N	4,95	5,15

Den gleichen Körper erhält man aus Methylsalpetersäure-anthracen und äthylalkoholischem Kali. Das Rohproduct schmilzt ebenfalls bei 134—135° unter Zersetzung und ist der Mischprobe zufolge identisch mit dem obigen.

Anthrachinondimethylacetal,

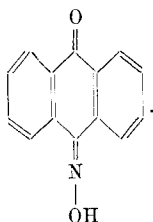


3 g Anthrachinonoximdimethylacetal werden in verdünnter überschüssiger Natronlauge gelöst und bei 0° mit einer wässrigen Lösung von 4 g Ferricyankalium oxydirt. Es fällt sofort unter lebhafter Gasentwicklung ein amorpher Niederschlag heraus. Man nimmt in Chloroform auf, trocknet und destillirt das Chloroform ab. Der Rückstand krystallisirt nach einigem Stehen in centimeterlangen und millimeterdicken Platten, die von Schmiere umgeben sind. Man entfernt die Schmiere soviel als möglich mechanisch und krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff um. Prachtvolle, wasserhelle Prismen vom Schmelzp. 129°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln.

0,1426 g gaben 0,3951 CO₂ und 0,0718 H₂O.

	Berechnet für C ₁₈ H ₁₄ O ₃	Gefunden
C	75,59	75,56
H	5,51	5,60

Versetzt man eine Lösung des Anthrachinondimethylacetals in Methylalkohol mit einem Tropfen verdünnter Schwefelsäure, so krystallisirt nach wenigen Augenblicken Anthrachinon in ganz schwach gelblich gefärbten Nadeln aus (Schmelzp. 278°; Oxanthranolreaction).

Anthrachinonoxim,

Das Nitroanthracen wird mit methylalkoholischem Kali behandelt, wie bei der Darstellung des Anthrachinonoximdimethylacetals beschrieben ist. Fällt man die schliesslich erhaltene wässrige Lösung anstatt mit Kohlensäure mit einer verdünnten Mineralsäure, so besteht der Niederschlag aus Anthrachinonoxim. Indessen ist das so gewonnene Präparat ziemlich unrein und muss zur völligen Reinigung noch mehrmals in verdünnter Natronlauge gelöst und wieder ausgefällt werden. Es ist daher vortheilhafter, erst mit Kohlensäure das Anthrachinonoximdimethylacetal auszufällen, weil so eine geringe Menge Schmier, die durch Mineralsäuren mit niedergeschlagen werden, in Lösung bleibt, dieses dann in Natronlauge zu lösen und nun erst mit Schwefelsäure zu fällen. Man erhält so das Anthrachinonoxim als gelblichen Niederschlag, der, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 224° unter Zersetzung schmilzt.

I. 0,1040 g gaben 0,2876 CO₂ und 0,0411 H₂O.

0,1206 g „ 7,1 ccm Stickgas bei 20° und 720 mm Druck.

II. 0,1012 g „ 5,9 ccm „ „ 14° „ 719 mm Druck.

	Berechnet für C ₁₄ H ₉ NO ₂	Gefunden	
		I.	II.
C	75,34	75,42	—
H	4,04	4,39	—
N	6,28	6,37	6,48

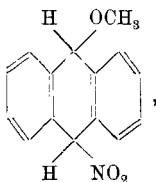
Gelbliche Nadelchen; ziemlich schwer löslich in kaltem Methyl-, Aethylalkohol, Benzol, leichter in heissem. Anthrachinonoxim löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe. In verdünnter Natronlauge löst es sich mit rothbrauner Farbe auf; versetzt man diese Lösung mit starker Natronlauge,

so scheidet sich das in concentrirter Natronlauge sehr schwer lösliche Natriumsalz in rothen Nadeln ab. Kochen mit methylalkoholischem Kali verändert es nicht. Im Lichte geht es in Anthrachinon über. Auch im Dunkeln scheint es beim Aufbewahren langsam die gleiche Zersetzung zu erleiden. Oxydation in alkalischer Lösung führt gleichfalls zu Anthrachinon.

Acetylderivat. 1 g Anthrachinonoxim wird in 10 ccm Essigsäureanhydrid gelöst und dazu ein Gemisch von 3 ccm Anhydrid mit 1 ccm Schwefelsäure zugegeben. Das Acetylderivat scheidet sich bald in gelblichen Nadeln aus, die bei 153—154° unter Gasentwicklung schmelzen. Perkin giebt den gleichen Schmelzpunkt an.

Methyl- und Benzyläther wurden ebenso dargestellt, wie die entsprechenden Derivate des Anthrachinonoximdimethylacetals. Der Methyläther bildet schwach gelbliche, sehr dünne, lange, filzige Nadeln vom Schmelzp. 147° (Literatur 147°); der Benzyläther krystallisirt in etwas stärker gefärbten Nadeln vom Schmelzp. 85° (Literatur 82°). Beide sind ziemlich schwer löslich in kaltem Methyl-, Aethylalkohol, Benzol.

Methylsalpetersäureanthracen,



wird nach der etwas modificirten Methode von A. G. Perkin dargestellt:

50 g reines Anthracen werden in 100 ccm Nitrobenzol heiss gelöst. Die Lösung wird rasch gekühlt, damit sich das Anthracen in kleinen Blättchen abscheidet, und mit 125 ccm Methylalkohol vermischt. Dazu giebt man langsam unter Rühren mit der Turbine 100 ccm Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4, wobei man die Temperatur zwischen 35° und 45° erhält. Das Anthracen geht langsam in Lösung; bald beginnt sich die Flüssig-

keit in zwei Schichten zu trennen. In der unteren, wesentlich aus Nitrobenzol bestehenden Schicht schwimmen die Kryställchen von gebildetem Methylsalpetersäureanthracen. Nach zwei bis drei Stunden saugt man ab, wäscht sehr sorgfältig mit Methylalkohol, in dem die Krystalle sehr schwer löslich sind, bis derselbe ganz farblos abläuft. Das Methylsalpetersäureanthracen hinterbleibt in farblosen Nadeln völlig rein.

Der Schmelzpunkt ist stark von der Art des Erhitzens abhängig; er liegt bei schnellem Anheizen bei 180—183°, schon vorher tritt Gelbfärbung und geringe Zersetzung ein. Ziemlich schwer löslich in allen Lösungsmitteln.

0,1516 g gaben 7,4 ccm Stickgas bei 12° und 732 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{15}H_{13}NO_3$	
N	5,49	5,58

Kaliumsalz. 10 g Methylsalpetersäureanthracen werden in 40 ccm zehnprocentigem methylalkoholischem Kali durch vorsichtiges Erwärmen auf dem Wasserbade rasch gelöst; sobald die Lösung erfolgt ist, kühlt man sofort in Eiswasser. Aus der gelbbraunen Flüssigkeit krystallisiert das Kaliumsalz sehr schnell in farblosen, langen, glänzenden Nadeln aus. Diese werden abgesaugt und mit Methylalkohol oder Aether-Methylalkohol gewaschen. Ausbeute 11—12 g.

Es war mir nicht möglich, das so gewonnene Kaliumsalz unzersetzt zur Analyse zu bringen. Schon nach dem Abfließen der Waschflüssigkeit färben sich die farblosen Nadeln gelblich; versucht man, durch Liegenlassen an der Luft oder im Vacuum bis zur Gewichtsconstanz zu trocknen, so tritt tiefgreifende Zersetzung ein. Ebenso wenig führt schnelles Abpressen zwischen Filtrirpapier unter starkem Druck zu constanten Analysenzahlen. Immerhin geht aus den erhaltenen Resultaten soviel hervor, dass das Salz auf ein Mol. Methylsalpetersäureanthracen ein At. Kalium und wahrscheinlich ein Mol. Krystallmethylalkohol enthält. Das Gleiche gilt für das *Natriumsalz*, welches dem Kaliumsalz in jeder Beziehung ähnelt.

Eigenschaften des Kaliumsalzes. Bildet in Wasser spielend lösliche, glänzende Nadeln. Aus Methylalkohol, sowie aus Benzol, in welchen Solventien es in der Hitze ziemlich löslich ist, lässt es sich bei raschem Arbeiten unverändert umkrystallisiren. Bei längerem Kochen mit Methylalkohol zerfällt es theilweise in Nitroanthracen und Kaliummethylat.

Aehnlich verhält sich die wässrige Lösung beim Erwärmen; die anfangs klare Lösung wird rasch trübe, es scheidet sich Nitroanthracen vom Schmelzp. 146° ab.

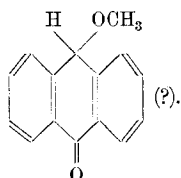
Koblenssäure verändert die Lösung nicht; erst bei sehr langem Einleiten beginnt die Abscheidung von Zersetzungsproducten.

In ganz anderem Sinne zerfällt das Salz in trockenem Zustande an der Luft:

2,5 g reines, farbloses Salz werden in dünner Schicht auf Thon ausgebreitet. Bereits nach ganz kurzer Zeit ist nur noch ein Theil in Wasser löslich. Nach 24 Stunden ist das Gewicht auf 2,1 g zurückgegangen. Diese werden wiederholt mit Gasolin ausgekocht. In Lösung geht wesentlich *Methyloxanthranol* (Schmelzp. $102,5^{\circ}$; nach Krystallform, Lösungsverhältnissen und Mischprobe identisch mit dem unten beschriebenen Präparate) neben wenig Anthrachinon; der Rückstand besteht aus einem Gemenge von Kaliumnitrat mit wenig Anthrachinon (identificirt durch Schmelzp. 278° , Krystallform, Löslichkeit, Oxanthranolreaction).

In ähnlicher Weise, aber viel langsamer, verläuft die Zersetzung in wässriger Lösung bei 0° .

Durch Essigsäure wird das Methylsalpetersäureanthracenkalium grösstentheils in Nitroanthracen und Methylalkohol gespalten, doch lässt sich daneben auch Methylsalpetersäureanthracen gewinnen. Es wurden aus 6 g Kaliumsalz 1,5 g aus Essigester krystallisirtes, bei 180° schmelzendes *Methylsalpetersäureanthracen* erhalten.

Methyloxanthranol,

10 g Methylsalpetersäureanthracen werden in der Wärme in 40 ccm zehnpotentigem methylalkoholischem Kali gelöst und dann rasch mit Eis gekühlt. Das abfiltrirte und gewaschene Kaliumsalz wird in Eiswasser gelöst, auf etwa ein Liter verdünnt und mit überschüssiger, stark verdünnter Schwefelsäure von 0° gefällt. Der im ersten Augenblicke farblose, sich schnell gelb färbende Niederschlag wird in Chloroform aufgenommen. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium wird das Lösungsmittel auf dem Wasserbade abdestillirt. Dabei entwickeln sich rothe Dämpfe. Der Rückstand besteht aus einem sehr schwer trennbaren Gemenge von Nitroanthracen mit Methyloxanthranol. Am besten gelingt die Trennung, allerdings auch nur unter grossen Verlusten, auf folgendem Wege: Lässt man die Lösung des Rückstandes in wenig Chloroform sehr langsam an der Luft verdunsten, so scheidet sich das Methyloxanthranol in prächtigen, dicken, farblosen Prismen ab. Man trennt durch Auslesen von den gelben Nadeln des Nitroanthracens. Dann löst man die Prismen in kaltem Benzol, wobei etwas Anthrachinon zurückbleibt und krystallisirt wiederholt aus Methylalkohol und aus Gasolin um.

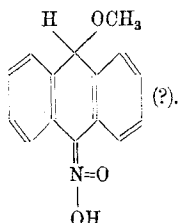
0,1257 g gaben 0,3709 CO₂ und 0,0618 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₅ H ₁₂ O ₂	
C	80,36	80,47
H	5,36	5,47

Farblose, schön ausgebildete Prismen vom Schmelzp. 102,5°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, etwas schwerer in Methyl-, Aethylalkohol, siedendem Gasolin, schwer in kaltem Gasolin.

Das so gewonnene Präparat ist offenbar identisch mit dem von Liebermann²³⁾ bei der Methylierung des Oxanthranols in sehr geringen Mengen erhaltenen Methyloxanthranol, für welches er den Schmelzp. 98° angiebt.

Isonitromethoxydihydroanthracen (?),



Dampft man die nach dem Fällen des Kaliumsalzes mit Schwefelsäure und Ausschütteln mit Chloroform erhaltene Lösung nicht auf dem Wasserbade, sondern vorsichtig im Vacuum bei 20—30° ein, so beobachtet man nicht das Auftreten rother Dämpfe und der Rückstand enthält neben Nitroanthracen kein Methyloxanthranol, sondern einen anderen Körper. Bei langsamem Verdunsten des letzten Chloroformrestes scheidet er sich in schönen, langen Nadeln ab, welche mechanisch vom Nitroanthracen getrennt und zur Reinigung nochmals in Chloroform gelöst werden. Auf Zusatz von nicht zu viel Gasolin scheidet er sich in genau rhombischen, farblosen Tafelchen aus. Schmelzpunkt 125° unter schwachem Verpuffen. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, schwerer in Methyl-, Aethylalkohol, sehr schwer in Gasolin. Schon beim Kochen der Chloroform- oder Benzollösung entweichen salpetrige Dämpfe.

0,1186 g gaben 0,3100 CO₂ und 0,0526 H₂O.

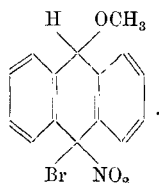
0,1258 g „ 6,2 ccm Stickgas bei 11° und 727 mm Druck.

	Berechnet für		Gefunden
	C ₁₅ H ₁₃ NO ₃	C ₁₅ H ₁₁ NO ₃	
C	70,59	71,15	71,29
H	5,10	4,35	4,93
N	5,49	5,53	5,62

²³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 1175 (1888).

Die Zahlen der Elementaranalyse sprechen mehr zu Gunsten der wasserstoffärmeren Formel; die Substanz ist jedoch von dem hier einzig in Betracht kommenden Körper dieser Zusammensetzung, dem gleich zu beschreibenden Nitromethoxyanthracen, ganz und gar verschieden. Material zu einer erneuten sorgfältigen Reinigung zu beschaffen, war bis jetzt in Folge der ungeheuer schlechten Ausbeuten nicht möglich, doch glaube ich, dass durch die Bildungsart und die Eigenschaften des Körpers seine Auffassung als Isonitromethoxydihydroanthracen genügend gerechtfertigt ist.

Brommethylsalpetersäureanthracen,



50 g Methylsalpetersäureanthracen werden mit 200 ccm Methylalkohol zum Sieden erhitzt. Dazu giebt man 125 ccm 20procentiges methylalkoholisches Kali. Es tritt sofort Lösung ein; man kühlt rasch und verdünnt mit Eis und Wasser auf etwa $1\frac{1}{2}$ Liter. Etwas abgeschiedenes Nitroanthracen wird abfiltrirt und die klare Flüssigkeit im Scheidetrichter mit einem Ueberschusse von unterbromigsaurem Alkali, d. h. mit einer Lösung von etwas mehr als einem Mol. Brom in kalter verdünnter Natronlauge, versetzt. Es entsteht sofort ein dicker, weisser Niederschlag. Man schüttelt mit Aether aus (es sind etwa drei Liter Aether zur völligen Lösung erforderlich) und trocknet mit Chlorcalcium. Nachdem der ganze Niederschlag in den Aether gegangen ist, überzeugt man sich durch weiteren Zusatz von unterbromigsaurem Natron, ob die Ausfällung vollständig war und giebt eventuell so lange zu, bis alles ausgefällt ist. Der Aether wird aus dem Wasserbade abdestillirt, wobei sorgfältig darauf zu achten ist, dass man nie zur Trockne verdampft, da sonst völlige Zersetzung eintritt. Man engt ein,

bis in der Hitze reiche Krystallabscheidung eintritt, lässt erkalten und filtrirt. Man erhält so 50 g reines Brommethylnitropetersäureanthracen. Aus der Mutterlauge lässt sich durch Eindampfen noch mehr gewinnen; doch ist es vortheilhafter, dieselbe direct in der unten beschriebenen Weise auf Nitromethoxyanthracen zu verarbeiten. Zur Analyse wurde das Rohproduct noch einmal aus Aether umkrystallisirt.

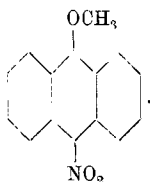
0,1138 g gaben 4,4 ccm Stickgas bei 12,5° und 709 mm Druck.

0,1230 g „ 0,0687 AgBr.

	Berechnet für $C_{15}H_{12}BrNO_3$	Gefunden
N	4,19	4,27
Br	23,95	23,76

Schön ausgebildete, farblose, grosse Krystalle aus Aether. Schmelzp. 93° unter stürmischer Zersetzung. Ziemlich schwer löslich in allen Lösungsmitteln, namentlich Alkoholen, leichter in Aceton. Weder im Vacuum, noch an der Luft, noch im verschlossenen Gefässe längere Zeit haltbar.

Nitromethoxyanthracen,

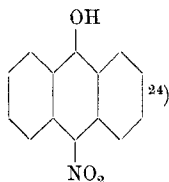


10 g Brommethylnitropetersäureanthracen werden mit 250 ccm Methylalkohol eine Stunde gekocht. Es entwickeln sich etwas salpetrige Dämpfe. Beim Erkalten krystallisiren etwa 7—7,2 g gelbe Nadeln aus. Das so erhaltene Product ist jedoch noch bromhaltig und kann durch Umkrystallisiren nicht völlig gereinigt werden. Auch Zusatz von Natriumacetat zu dem Alkohol verbessert dieses Resultat nicht. Man ist daher genöthigt folgendes, sehr verlustreiches Verfahren anzuwenden:

Die erhaltenen gelben Nadeln werden 10—15 Minuten mit methylalkoholischem Kali gekocht. Dann verdünnt man mit Wasser, filtrirt das Ungelöste ab (dasselbe ist stark brom-

haltig und enthält ausserdem Anthrachinon) und fällt das rothgelbe Filtrat mit Schwefelsäure. Der gelbe Niederschlag wird mit verdünnter wässriger Natronlauge in der Wärme behandelt, der Rückstand getrocknet und aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisirt.

Die wässrige Natronlauge nimmt etwas Nitroanthranol,



mit intensiv rother Farbe auf, welches durch Umkrystallisiren nicht ganz zu entfernen ist.

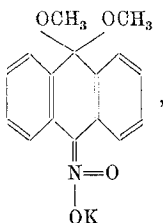
Ausbeute 40—50 pC. der Theorie.

0,1123 g gaben 0,2923 CO₂ und 0,0457 H₂O.

0,1773 g „ 8,8 ccm Stickgas bei 11° und 712 mm Druck

	Berechnet für C ₁₅ H ₁₁ NO ₃	Gefunden
C	71,15	70,99
H	4,35	4,52
N	5,53	5,54

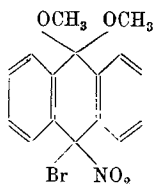
Prachtvolle, gelbe, dem Nitroanthracen zum Verwechseln ähnliche Nadeln vom Schmelzp. 156°. Schwer löslich in Methyl-, Aethylalkohol, leichter in Benzol, Eisessig, Chloroform, sehr schwer in Schwefelkohlenstoff und Gasolin. Löst sich in alkoholischen Alkalien beim Kochen auf; verdünnte Schwefelsäure fällt den Körper aus dieser Lösung unverändert wieder aus. Das entstandene Kaliumsalz,



²⁴⁾ Vergl. A. G. Perkin, Journ. chem. Soc. **59**, 634 (1891).

war seiner leichten Löslichkeit wegen nicht zu isoliren; dagegen liess sich seine Existenz nachweisen durch das

Bromnitroanthrondimethylacetal,



1 g Nitromethoxyanthracen wird fünf bis zehn Minuten mit 30 ccm sieben- bis achtprocentigem methylalkoholischem Kali gekocht. Die mit Wasser verdünnte rothbraune Lösung wird filtrirt und mit unterbromigsaurem Natrium gefällt. Der sehr voluminöse weisse Niederschlag wird abgesaugt und aus Methylalkohol umkrystallisirt.

0,1265 g gaben 4,4 ccm Stickgas bei 13° und 707 mm Druck.

0,1933 g „ 0,0992 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{16}H_{14}NO_4Br$	
N	3,85	3,82
Br	21,98	21,84

Glänzende, weisse Blättchen aus Methylalkohol. Der Schmelzpunkt liegt bei langsamem Erhitzen bei 139—140° (unter Zersetzung). Durch Mineralsäuren wird er nicht verändert, ein sehr auffallendes Verhalten, welches im Gegensatze steht zu dem der früher beschriebenen Acetale des Anthrachinonoxims und des Anthrachinons selbst, welche durch Mineralsäuren momentan verseift werden.

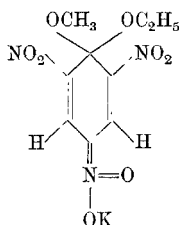
II. Ueber Salze von Alkylpikraten mit alkoholischem Kali.

Die zur Untersuchung benötigten Pikrinsäureäther wurden aus Silberpikrat und dem betreffenden Jodalkyl gewonnen. Neu dargestellt wurde der i-Butyläther:

Ein Theil Silberpikrat wird mit einem Theil i-Butyljodid übergossen. Man kühlt durch Einstellen des Kolbens in Wasser,

da die Reaction sonst zu heftig wird und die ohnedies schlechten Ausbeuten noch mehr leiden. Zum Schlusse erhitzt man kurze Zeit auf dem Wasserbade. Man kocht dann wiederholt mit Aether aus, entfernt die gebildete Pikrinsäure durch Schütteln mit Soda, verdampft den Aether zur Trockne und entfernt den Isobutylalkohol und das Isobutyljodid im Vacuum bei 100°. Der Rückstand wird aus ziemlich viel Gasolin umkrystallisirt. Prachtvolle, schwach gelbliche, centimeterlange Nadeln vom Schmelzp. 53—54°. Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln ausser Gasolin.

3,5-Dinitro-4,4-methoxyäthoxychinolnitrosaures Kalium,



3 g reiner Methyläther vom Schmelzp. 68° werden in 150 ccm Aethylalkohol gelöst; dazu giebt man bei einer Temperatur von 5—6° (bei noch stärkerem Kühlen krystallisirt zuviel Methylpikrat aus) etwa das Anderthalbfache der berechneten Menge fünfprocentiges, äthylalkoholisches Kali. Die Flüssigkeit färbt sich momentan tiefroth; nach wenigen Augenblicken beginnt das Kaliumsalz in prächtigen rothen Nadelchen auszukrystallisiren. Man lässt noch etwa eine Stunde in Eiswasser stehen, saugt dann das nun völlig abgeschiedene Salz ab und wäscht wiederholt mit Aethylalkohol, schliesslich mit Aether. Ausbeute 3,7 g (Theorie 4,1 g). Das so erhaltene Salz gleicht in Aussehen und Eigenschaften völlig den von Jackson und Boos²⁵⁾ beschriebenen Salzen.

²⁵⁾ Amer. chem. Journ. **20**, 444 (1898).

0,1299 g gaben 0,1563 CO₂ und 0,0396 H₂O.

0,1130 g „ 13,2 ccm Stickgas bei 11° und 707 mm Druck.

0,3596 g „ 0,0943 K₂SO₄.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₉ H ₁₀ N ₃ O ₈ K	
C	33,03	32,89
H	3,06	3,39
N	12,84	12,94
K	11,93	11,76

Dasselbe Salz entsteht aus *Aethylpikrat* und *methylalkoholischem Kali* bei Einhaltung gleicher Versuchsbedingungen.

0,1071 g gaben 0,1288 CO₂ und 0,0316 H₂O.

0,1063 g „ 12,4 ccm Stickgas bei 10,5° und 705 mm Druck.

0,1936 g „ 0,0516 K₂SO₄.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₉ H ₁₀ N ₃ O ₈ K	
C	33,03	32,80
H	3,06	3,28
N	12,84	12,92
K	11,93	11,95

Zum Vergleich sei auch die Zusammensetzung der Salze angegeben, welche entstehen müssten, wenn das angewandte alkoholische Kali einen Ersatz der Alkoxygruppe im Pikrinsäureäther zur Folge hätte:

3,5-Dinitro-4,4-dimethoxy- chinolnitrosaures Kalium	3,5-Dinitro-4,4-diäthoxy- chinolnitrosaures Kalium
C ₈ H ₈ N ₃ O ₈ K	C ₁₀ H ₁₂ N ₃ O ₈ K
C	30,67
H	2,56
N	13,42
K	12,46
	35,19
	3,52
	12,32
	11,44

Wie man sieht, sind die Differenzen so gross, dass sich jede irgend erhebliche Verunreinigung mit diesen Salzen im Analysenresultate bemerkbar machen müsste.

Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure.

Die oben erhaltenen 3,7 g Kaliumsalz aus Methylpikrat werden im Scheidetrichter in Wasser suspendirt und mit Schwefel-

säure angesäuert. Damit die Zersetzung schneller vor sich geht, schüttelt man mit ziemlich viel Aether, welcher das ausfallende Gemisch von Methyl- und Aethylpikrat aufnimmt. Die ätherische Lösung wird mit Sodalösung gewaschen, bis sie fast farblos ist, während die wässrige Flüssigkeit sich tief rothbraun färbt. Der nach dem Trocknen und Abdestilliren des Lösungsmittels hinterbleibende Rückstand erstarrt bald in langen Nadeln. Diese beginnen bei etwa 40° zu sintern, um dann erst bei 55° bis 65° sehr unscharf zu schmelzen. Der Versuch wurde mehrmals wiederholt, stets mit dem gleichen Resultate. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus Methylalkohol (weniger gut eignet sich Benzol-Gasolin) erhält man 1,5 g bei 76—77° schmelzende, fast farblose Nadeln von nahezu ganz reinem Aethyläther, das ist über 50 pC. Durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Methylalkohol stieg der Schmelzpunkt auf 79°. Nach dem Mischen mit reinem Aethylpikrat blieb der Schmelzpunkt unverändert.

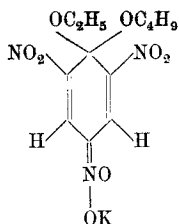
0,1378 g gaben 20,1 ccm Stickgas bei 9,5° und 709 mm Druck.

	Berechnet für Aethylpikrat	Gefunden
	$C_8H_7N_3O_7$	
N	16,34	16,32

Ganz in der gleichen Weise wurden die aus 5 g Aethylpikrat erhaltenen 5,73 g Kaliumsalz behandelt. Der nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibende Rückstand schmolz genau ebenso, wie der oben erhaltene; ebenso verhielt sich eine Mischprobe beider. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus Methylalkohol stieg der Schmelzpunkt auf 72—74° (2,8 g), durch nochmaliges auf 79°. Es werden also auch hier über 50 pC. Aethylpikrat erhalten. Das in der Mutterlauge verbleibende Gemisch von Methyl- und Aethylpikrat ist äusserst schwierig zu trennen, da die Löslichkeitsverhältnisse beider Aether die gleichen sind.

0,1376 g gaben 19,6 ccm Stickgas bei 11,5° und 731 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_8H_7N_3O_7$	
N	16,34	16,30

3,5-Dinitro-4,4-äthoxy-*i*-butoxychinolnitrosaures Kalium,

Das Salz wurde sowohl aus Aethyl- als *i*-Butylpikrat auf ähnlichem Wege erhalten wie das analoge 3,5-dinitro-4,4-methoxyäthoxychinolnitrosaure Kalium; zur Lösung des Aethylpikrats in *i*-Butylalkohol ist sehr viel Lösungsmittel erforderlich (auf 1 g Pikrat etwa 130 g *i*-Butylalkohol). Die gleiche Zusammensetzung der auf beiden Wegen gewonnenen Salze wurde durch die Elementaranalyse und Stickstoffbestimmung sichergestellt.

a. *K-Salz aus Aethylpikrat:*

- I. 0,1311 g gaben 0,1900 CO₂ und 0,0547 H₂O.
 II. 0,1801 g „ 0,2580 CO₂ „ 0,0720 H₂O.
 0,1314 g „ 13,0 ccm Stickgas bei 11° und 720 mm Druck.

	Berechnet für C ₁₃ H ₁₆ N ₃ O ₈ K	Gefunden	
		I.	II.
C	39,02	39,53	39,07
H	4,34	4,64	4,44
N	11,38	—	11,17

b. *K-Salz aus i-Butylpikrat:*

- I. 0,1100 g gaben 0,1571 CO₂ und 0,0456 H₂O.
 0,1051 g „ 10,7 ccm Stickgas bei 11° und 718 mm Druck.
 II. 0,1376 g „ 0,1946 CO₂ und 0,0546 H₂O.

	Berechnet für C ₁₂ H ₁₆ N ₃ O ₈ K	Gefunden	
		I.	II.
C	39,02	38,95	38,57
H	4,34	4,61	4,41
N	11,38	11,46	—

Bei der Zersetzung mit Schwefelsäure ergaben beide Salze ein bei 40—45° schmelzendes Gemisch von Aethyl- und *i*-Bu-

tylpikrat, aus welchem durch sehr sorgfältige fractionirte Kry-
stallisation aus Benzol-Gasolin und Methylalkohol beide Aether
in reiner Form isolirt werden konnten. Es zeigte sich auch
hier wieder, dass der Aether mit dem schwereren Alkoholradical,
also hier das *i*-Butylpikrat, in weitaus überwiegender Menge
entstand.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.

Ueber das Verhalten einiger Säurechloride bei der Chlorwasserstoffentziehung;

von *Edgar Wedekind*.

Da die Einwirkung von Chloriden gewisser einbasischer
Carbonsäuren auf starke Tertiärbasen, wie Pyridin, Triäthyl-
amin u. s. w. — soweit dieselbe bisher von mir untersucht¹⁾
wurde — *nicht* zu den entsprechenden quartären Ammonium-
salzen, sondern zu den chlorwasserstoffsäuren Salzen der be-
treffenden Amine führt, so bot das nähere Studium dieser eigen-
thümlichen Reaction einiges Interesse.

In denjenigen Fällen, wo eine schnelle und vollständige
Umsetzung — unter Ausschluss von Luftfeuchtigkeit — erfolgt,
kann der für die Chlorwasserstoffentziehung erforderliche Wasser-
stoff nur dem betreffenden Säureradical entnommen sein, ein
Vorgang, der sich durch folgende allgemeine Gleichung veran-
schaulichen liesse:



Es wären demnach aus solchen Säurechloriden, welche ein
leicht abspaltbares Wasserstoffatom enthalten, unter den oben
angedeuteten Bedingungen *stickstoff-* und *halogenfreie* Körper

¹⁾ Vergl. E. Wedekind, diese Annalen **318**, 99 ff. (1901).