

516. Carl Goldschmidt: Isochinolinsynthese.

[Physikalischer Verein Frankfurt a/M.]

(Eingegangen am 18. October.)

Vor einiger Zeit habe ich mit Hrn. Prof. Bamberger in Zürich durch Anhydrisiren von Zimmtaldoxim Isochinolin bereitet. Doch betrug die Ausbeute nur 2 pCt. ¹⁾

Indem ich nun das Aldoxim mit Phosphorpenoxyd und der dreifachen Menge ganz trockner Infusorienerde mengte und auf dem Wasserbade erhitze, gelang es mir, unter Einhaltung der früheren Vorschrift die Ausbeute auf 10 pCt. zu steigern.

517. K. Auwers und K. Haymann: Ueber das Verhalten der Natriumsalze von Phenolen gegen Mono- und Dichloressigester.

(Eingegangen am 18. October.)

Die Einwirkung von Monochloressigsäure auf Natriumphenolate ist zuerst von Heintz ²⁾, eingehender später von Fritzsche ³⁾ und anderen Forschern studirt worden. Es entstehen hierbei regelmässige Substanzen vom Typus der Phenoxylessigsäure, $C_6H_5O.CH_2.CO_2H$. Um zu prüfen, ob sich auf analoge Weise zwei Phenolreste in das Molekül einer Fettsäure einführen lassen, untersuchten wir das Verhalten von Natriumphenolaten gegen Dichloressigester. Gewisse Beobachtungen, die wir hierbei machten, führten uns dazu, den Einfluss zu studiren, den verschiedene Substituenten auf den Verlauf der Reaction ausüben. Während dieser Arbeiten erschien eine kurze Notiz von Bischoff und Walden ⁴⁾, derzufolge diese Forscher mit analogen Untersuchungen beschäftigt sind. Da ihre Arbeit offenbar schon weiter als die unsrige vorgeschritten ist und ein grösseres Gebiet umfasst, haben wir unsere Versuche vorläufig abgebrochen und beschränken uns darauf, die bisher von uns erhaltenen Resultate im Folgenden kurz mitzutheilen.

Phenol und Dichloressigester.

Diphenoxylessigsäureäthylester. Eine Lösung von 50 g Phenol (2 Mol.) und 12 g Natrium (2 At.) in Alkohol wurde mit 45 g Dichloressigester (etwas mehr als 1 Mol.) versetzt und so lange auf dem

¹⁾ Diese Berichte 27, 1954.

²⁾ J. 1859, 361.

³⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 20, 269 ff.

⁴⁾ Diese Berichte 27, 1494.

Wasserbade gekocht, bis die ursprünglich alkalische Reaction neutral geworden war. Bei Verarbeitung der angegebenen Mengen war dies nach 10—14 Stunden der Fall. Der Alkohol wurde darauf nach Möglichkeit abdestillirt, das entstandene Kochsalz in Wasser gelöst, und das abgeschiedene Oel getrennt. Durch zwei- bis dreimaliges Ausäthern wurde der wässrigen Lösung der Rest des Oeles entzogen. Die Ausbeute an diesem rohen Diphenoxylessigsäureester, $(C_6H_5O_2)CH \cdot CO_2C_2H_5$, betrug 44 g, d. h. gegen 60 pCt. der Theorie. Zur Reinigung wurde der Ester im Vacuum fractionirt; hierbei ging der reine Ester unter 53 mm Druck bei 240°, unter 41 mm Druck bei 229°, unter 28 mm Druck bei 208° als ein hellgelbes, dickflüssiges Oel über.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{16}O_4$.

Procente: C 70.58, H 5.88.

Gef. » » 70.88, » 6.08.

Diphenoxylessigsäure. Die Verseifung des Esters erfolgt sehr leicht durch kurzes Kochen mit überschüssiger 10procentiger wässriger Natronlauge. Sobald das ursprüngliche Oel vollständig verschwunden ist, löst man den entstandenen dicken Brei des Natriumsalzes in Wasser und fügt verdünnte Schwefelsäure zu. Die organische Säure scheidet sich zunächst ölig ab und wird manchmal erst nach längerem Stehen krystallinisch, sofort jedoch, wenn man etwas feste Säure zusetzt. Man krystallisiert die Säure aus heissem Eisessig unter vorsichtigem Zusatz von Wasser um, oder nach vorherigem Schmelzen und Trocknen auf dem Wasserbade aus einem Gemisch von Chloroform und Ligroin.

Die Säure bildet seidglänzende Nadelchen, die constant bei 91° schmelzen. Von den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln wird die Verbindung schon in der Kälte leicht aufgenommen, weniger löslich ist sie in Benzol, sehr wenig in kaltem Wasser und Ligroin.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}O_4$.

Procente: C 68.85, H 4.92.

Gef. » » 68.12, 68.46, » 5.23, 5.14.

Titrirung: 0.2614 g Substanz verbrauchten 10.35 ccm $\frac{1}{10}n$ -NaOH, statt ber. 10.71.

Monophenoxylessigsäure schmilzt fast bei derselben Temperatur, 96°, ist jedoch erheblich löslicher in Wasser als die beschriebene Säure.

Das *Silbersalz* der Säure wird aus der neutralen Lösung ihres Ammoniumsalzes durch Silbernitrat als dicker, weisser Niederschlag gefällt.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{11}AgO_4$.

Procente: Ag 30.76.

Gef. » » 30.94.

Auch Blei-, Zink- und Kupferlösungen rufen in der Lösung des Ammoniumsalzes sofort Fällungen der betreffenden Salze hervor.

Das Natriumsalz der Säure ist in reinem Wasser leicht, in natronhaltigem dagegen schwer löslich.

Amid. Ueberschichtet man 1 Vol. Diphenoxylessigester mit 2 Vol. conc. wässrigem Ammoniak, so ist nach 1—2 tägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur die ganze Masse zu einem weissen Krystallbrei erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus heissem, verdünntem Alkohol erhält man das Amid rein in Form von glänzenden Blättchen, deren Schmelzpunkt bei 108° liegt. Die Ausbeute ist annähernd quantitativ.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{13}NO_3$.

Procente: N 5.76.

Gef. » » 5.77.

Das Amid löst sich sehr wenig in kaltem Wasser, Ligroin und Xylol, wenig in Benzol, leicht dagegen in Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton und Eisessig.

Dass die Verbindung in Benzollösung dasselbe abnorme kryoskopische Verhalten zeigt, das man bei aromatischen Amiden mehrfach beobachtet hat, ist bereits an anderem Ort¹⁾ mitgetheilt worden.

Dibromdiphenoxylessigsäure. Brom in Eisessig gelöst wirkt auf eine Lösung der Diphenoxylessigsäure wenig ein. Lässt man dagegen eine wässrige Bromlösung zu einer heissen Auflösung der Säure in etwa der zwanzigfachen Menge Eisessig tropfen, so scheidet sich sofort das Substitutionsproduct als weisser Niederschlag aus, dessen Menge beim Erkalten der Flüssigkeit noch beträchtlich zunimmt. Aus heissem Eisessig krystallisirt die Verbindung in feinen Nadelchen vom Schmp. 151° . Die Ausbeute ist gut.

Der gefundene Bromgehalt entsprach der Formel $(BrC_6H_4O)_2 \cdot CH \cdot CO_2H$.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{10}Br_2O_4$.

Procente: Br 39.80.

Gef. » » 39.75.

Die Säure ist nahezu unlöslich in kaltem Wasser und Ligroin, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton, Eisessig und heissem Benzol.

Das *Silbersalz* in üblicher Weise aus dem Ammoniumsalz dargestellt, ist ein schweres, weisses Pulver, das sich am Licht bräunt.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_9AgBr_2O_4$.

Procente: Ag 21.21.

Gef. » » 21.69.

Auch das Natriumsalz der bromirten Säure kann wie das der Stammsäure aus concentrirter wässriger Lösung durch Alkali gefällt werden.

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 15, 45.

Nitrirung der Diphenoxylessigsäure. Von verdünnter Salpetersäure — spec. Gew. 1.3 — wird die Diphenoxylessigsäure wenig angegriffen, von starker dagegen unter Abspaltung der Carboxylgruppe in Nitroproducte des Phenols verwandelt. Es entspricht dies den Beobachtungen von Fritzsche¹⁾, der bei dem Versuch, die Monophenoxylelessigsäure zu nitriren, das gewöhnliche Dinitrophenol erhielt.

α-Naphtol und Dichloressigester.

14 g *α*-Naphtol (2 Mol.), 2.3 g Na (2 At.) und 9 g Dichloressigester (1½ Mol.) wurden in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade bis zum Eintritt der neutralen Reaction digerirt. Das in der früher beschriebenen Weise isolirte Reactionsproduct stellte ein zähes Oel dar, das sich auch im Vacuum anscheinend nicht ohne Zersetzung destilliren liess. Es wurde daher auf die Reindarstellung des Esters verzichtet, und das Rohproduct direct verseift, nachdem durch Schütteln mit wässrigem Alkali etwas unangegriffenes Naphtol beseitigt war. Wässriges Alkali wirkte auf den Ester auch in der Siedehitze wenig ein, dagegen trat bei andauerndem Kochen mit Natriumalkoholat Verseifung ein. Nach dem Verdunsten des Alkohols wurde der Rückstand in Wasser aufgenommen, und die Säure durch verdünnte Schwefelsäure in stark verharztem Zustande ausgefällt. Durch Wiederauflösen in Alkali und Kochen mit Thierkohle liess sich dieses Product nicht reinigen, dagegen konnten beim Verreiben der Substanz mit einer geringen Menge Benzol die Verunreinigungen zum Theil entfernt werden.

Natriumsalz. Die völlige Reinigung der Säure konnte mit Hilfe ihres schwer löslichen Natriumsalzes erzielt werden. Die mit Benzol gewaschene Säure wurde in verdünnter heisser Soda gelöst, die Flüssigkeit filtrirt, das nach dem Erkalten in reichlicher Menge ausgefallene Salz abgesaugt, mit Wasser gewaschen und schliesslich nochmals aus reinem heissen Wasser umkrystallisirt. Aus dieser Lösung schied sich das Salz in seideglänzenden, concentrisch gruppirten Nadelchen aus, die nach dem Waschen und Trocknen bei 120° rein waren.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{15}NaO_4$.

Procente: Na 6.28.

Gef. » » 6.17.

α-Dinaphtoxylessigsäure. Wurde zur Lösung des reinen Natriumsalzes in heissem Wasser heisse verdünnte Schwefelsäure gefügt, so schied sich die organische Säure im ersten Augenblick zwar noch als etwas harzige Masse ab, doch verwandelte sich diese bei weiterem Kochen in wenigen Secunden in ein sandiges, krystallinisches Pulver, das nunmehr aus siedendem Eisessig mit Leichtigkeit umkrystallisirt

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 20, 283.

werden konnte. So wurde die reine Säure, $(C_{10}H_7O)_2CH \cdot CO_2H$, in glänzenden Prismen gewonnen, die constant bei 174° schmolzen.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{16}O_4$.

Procente: C 76.74, H 4.55.

Gef. » » 76.29, » 4.65.

In kaltem Wasser, Ligroin und Xylol ist die Verbindung unlöslich, wenig löslich in kaltem Benzol und Eisessig, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Aceton.

β -Naphthol und Dichloressigester.

Die Umsetzung zwischen dem Natriumsalz des β -Naphthols und Dichloressigester verlief in genau derselben Weise wie beim α -Naphthol beschrieben. Auch hier musste der entstandene β -Dinaphthoxylessigester mit alkoholischem Natrium verseift werden, und ebenso konnte die Säure am besten aus ihrem Natriumsalz rein dargestellt werden.

Natriumsalz. Das Natriumsalz der β -Säure ist nicht ganz so schwer löslich, wie das der α -Verbindung. Um zu grosse Verluste zu vermeiden, wurde es daher nicht aus reinem Wasser umkrystallisirt, sondern aus seiner wässrigen Lösung durch vorsichtigen Zusatz von Natronlauge und Eisstückchen ausgefällt, und zuerst mit Natronlauge, zum Schluss mit eiskaltem Wasser gewaschen.

In der äusseren Erscheinung gleicht das Salz vollkommen seinem Isomeren. Für die Analyse wurde es bei 120° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{15}NaO_4$.

Procente: Na 6.28.

Gef. » » 6.90.

β -Dinaphthoxylessigsäure. Auch die freie Säure ist in Aussehen und Löslichkeitsverhältnissen der isomeren α -Säure sehr ähnlich. Man krystallisirt sie gleichfalls zweckmässig aus heissem Eisessig um. Prismen. Schmp. 134° .

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{16}O_4$.

Procente: C 76.74, H 4.65,

Gef. » » 76.88, » 4.74.

o-Bromphenol und Monochloressigester.

o-Bromphenoxylessigsäureäthylester. Aus 30 g *o*-Bromphenol (1 Mol.), 4.0 g Natrium (1 At.) und 22.3 g Monochloressigester (gut 1 Mol.) in alkoholischer Lösung wurde in der beschriebenen Weise der Ester der *o*-Bromphenoxylessigsäure dargestellt. Die Reaction verlief glatt; der rohe Ester ging nach einem sehr geringen Vorlauf zwischen $120 - 176^{\circ}$ unter 16 mm Druck über. Bei einer zweiten Destillation wurde die Hauptmenge bei $160 - 170^{\circ}$ aufgefangen, die der Analyse nach den reinen Ester, $BrC_6H_4O \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$, darstellte.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{11}BrO_3$.

Procente: Br 30.38.

Gef. » » 31.06.

o-Bromphenoxylessigsäure. Der Ester wird von wässrigem Alkali sehr leicht verseift. Die Säure erhält man durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol oder Benzol in perlmutterglänzenden Blättchen vom constanten Schmp. $142.5-143^0$.

Die von Fritzsche¹⁾ durch Einwirkung von Brom auf Triphenylessigsäureäthylester und Verseifung des Bromirungsproductes gewonnene Bromphenoxylessigsäure schmilzt bei $153-154^0$. Ob diese Säure isomer oder identisch mit der Ortho-Säure ist, wurde nicht untersucht, doch stellt sie vermuthlich die Para-Säure dar.

Die Ortho-Säure ist fast unlöslich in kaltem, leicht löslich dagegen in heissem Wasser; von Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig und Aceton wird sie gleichfalls leicht aufgenommen.

Analyse: Ber. für $C_8H_7BrO_3$.

Procente: C 41.55, H 3.03, Br 34.63.

Gef. » » 41.80, » 3.35, » 34.54.

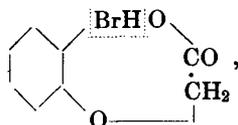
Amid. Das Amid wurde in der gleichen Weise dargestellt wie das Amid der Diphenoxylessigsäure. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt es in weissen Blättchen, die constant bei 151^0 schmelzen, in Wasser wenig, in den meisten organischen Lösungsmitteln aber leicht löslich sind.

Analyse: Ber. für $C_8H_8BrNO_2$.

Procente: N 6.08.

Gef. » » 6.22.

Versuche zur Abspaltung von Bromwasserstoff. Betrachtet man die aufgelöste Formel der *o*-Bromphenoxylessigsäure,



so erkennt man, dass die Substanz durch Entziehung von einem Molekül Bromwasserstoff in der angedeuteten Weise in eine neue heterocyclische Verbindung übergeführt werden würde. Derartige Versuche stellten wir zuerst mit der oben beschriebenen Dibromdiphenoxylessigsäure an, jedoch ohne Erfolg. Die Vermuthung lag nahe, dass in jener Säure sich die beiden Bromatome in Parastellung zum Phenolsauerstoff befänden, und daher natürlich eine Bromwasserstoffabspaltung nicht möglich wäre. Dies war die Veranlassung, die *o*-Bromphenoxylessigsäure darzustellen und bei ihr die Bromwasserstoffentziehung zu versuchen.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2], 20, 295.

Andauerndes Kochen mit wässriger oder alkoholischer Natronlauge liess die Säure unangegriffen, wie nach der Art ihrer Gewinnung auch zu erwarten war. Aber auch nach mehrstündigem Erhitzen mit alkoholischem Kali im Rohr auf 200° wurde die Säure unverändert zurückgewonnen. Um das Alkali bei noch höherer Temperatur einwirken zu lassen, wurde weiter die Säure mit überschüssigem, feingepulvertem Aetzkali und einigen Tropfen Wasser zu einem dicken Brei angerührt, und das Gemisch in einer Silberschale erhitzt. Bei $230\text{--}240^{\circ}$ begann sich die Masse dunkel zu färben, und eine Probe gab nach dem Ansäuern mit Salpetersäure mit Silbernitrat einen geringen Niederschlag von Bromsilber. Die Temperatur wurde nunmehr einige Stunden auf ungefähr der gleichen Höhe gehalten, doch war keine stärkere Bildung von Bromkalium zu bemerken, und schliesslich konnte auch in diesem Falle der grösste Theil der angewandten Bromphenoxylessigsäure zurückgewonnen werden.

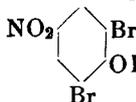
Ebenso wenig Erfolg hatte ein Versuch, das trockene Natriumsalz der Säure im Vacuum zu destilliren; die Hauptmasse verkohlte schnell, und es gingen nur wenige Tropfen eines gelben Oeles über, aus denen keine gut charakterisirte Substanz isolirt werden konnte.

Die Säure selbst zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck gleichfalls vollständig, ihr Amid dagegen geht unter ganz geringer Zersetzung bei $250\text{--}300^{\circ}$ unverändert über.

o,o-Dibrom-*p*-nitrophenol und Monochloressigester.

Da bekanntlich die Reactionsfähigkeit aromatisch gebundener Halogenatome durch den Eintritt negativer Gruppen in den aromatischen Kern wesentlich erhöht wird, so erschien es möglich, dass sich die bei der *o*-Bromphenoxylessigsäure vergeblich erstrebte Reaction bei einem Nitrosubstitutionsproduct derselben verwirklichen lassen würde. Als bequemes Ausgangsmaterial zur Darstellung einer solchen

Säure bot sich das *o,o*-Dibrom-*p*-nitrophenol,



auf die übliche Weise mit Hilfe von Chloressigester der Essigsäurerest eingeführt werden sollte. Als jedoch der Versuch unter den mehrfach angegebenen Bedingungen durchgeführt wurde, trat nicht die geringste Reaction ein, und auch bei Wiederholung des Versuchs im geschlossenen Rohr bei 100° blieb das Dibromnitrophenol im Wesentlichen unverändert, wenn auch eine geringe Umsetzung eingetreten zu sein schien.

Um die naheliegende Vermuthung zu prüfen, dass es die Nitrogruppe sei, welche in diesem Falle die sonst glatt verlaufende Reaction zwischen dem Natriumsalz des Phenols und dem Chloressigester verhindert, wurde das Verhalten von

o- und *p*-Nitrophenol gegen Mono- und Dichloressigester untersucht. Bei der Digestion — bis zu 30 Stunden — der Natriumsalze der beiden Phenole mit einer alkoholischen Lösung der chlorirten Essigester fand keine Reaction statt. Auch als dem Gemisch so viel Wasser zugefügt wurde, dass die in Alkohol wenig löslichen Natriumsalze in der Hitze eben völlig gelöst waren, konnte keine Umsetzung erzielt werden, nur wirkte bei langer Dauer der Reaction das zugesetzte Wasser auf die Chloressigester etwas ein, so dass sich im Reactionsproducte Kochsalz vorfand. Versuche, die unter ähnlichen Bedingungen im geschlossenen Rohr bei 100° angestellt wurden, lieferten kein anderes Resultat. Auch auf die trockenen Phenolsalze wirkten die chlorirten Ester nicht ein. So konnte z. B. trockenes *o*-Nitrophenolnatrium längere Zeit mit überschüssigem Dichloressigester mit oder ohne Zusatz von Xylol auf 130—140° erhitzt werden ohne sich zu verändern. Als schliesslich bei Versuchen im geschlossenen Rohr ohne Xylolzusatz die Temperatur bis auf 180° gesteigert wurde, verkohlte das Gemisch.

Salicylsäure }
p-Oxybenzoësäure } und Monochloressigester.

Das Verhalten der nitrirten Phenole legte die Frage nahe, ob auch andere negative Gruppen eine ähnliche Wirkung auszuüben vermöchten, in erster Linie die Carboxylgruppe. Freilich war dabei zu bedenken, dass unter den Versuchsbedingungen nicht das freie Carboxyl, sondern die Gruppe CO₂Na, bezw. die Ionen R — COO — und Na existiren.

Die Frage wurde an der Salicylsäure und der *p*-Oxybenzoësäure geprüft. Beide Säuren (1 Mol.) wurden mit Natrium (2 At.) und Chloressigester (etwa 1½ Mol.) in Alkohol, dem zur völligen Lösung der Natriumsalze etwas Wasser zugefügt war, andauernd auf dem Wasserbade gekocht. Bei beiden Versuchen wurden aus den Reactionsproducten lediglich die unveränderten Ausgangssäuren wiedergewonnen, eine Umwandlung in Derivate der Essigsäure hatte nicht stattgefunden.

Gaultheriaöl und Monochloressigester.

Nach Analogien war zu erwarten, dass der hemmende Einfluss der Carboxylgruppe, der sich bei den letzten Versuchen gezeigt hatte, verschwinden würde, sobald der Carboxylwasserstoff durch ein Alkyl ersetzt wäre, und es wurde daher zum Vergleich der Methyl ester der Salicylsäure, das Gaultheriaöl, HO.C₆H₄.CO₂CH₃, der Einwirkung von Monochloressigester unterworfen.

Salicyloxylessigsäure. Ein Gemisch von 23 g Gaultheriaöl (1 Mol.), 3.5 g Natrium (1 Atom) und 24.5 g Monochloressigester (1¼ Mol.) reagirte nach 14 stündiger Digestion auf dem Wasserbade neutral. Nach Verjagung des Alkohols und Lösung des Kochsalzes in Wasser

wurde die Flüssigkeit schwach alkalisch gemacht und mehrfach mit Aether ausgezogen. Aus der alkalischen Lösung fiel auf Zusatz von Schwefelsäure ein Niederschlag aus, der aus heissem Wasser in gelblichen Nadeln vom Schmp. 143.5—144° krystallisirte. Eine Titirung der Substanz machte es wahrscheinlich, dass hier unreine Salicylsäure vorlag, die während der Reaction durch Verseifung des Gaultheriaöls entstanden war. Durch Destillation mit Wasserdämpfen wurde in der That eine Säure erhalten, die bei 156° schmolz, alle charakteristischen Eigenschaften der Salicylsäure zeigte und auch durch eine Titirung als solche erwiesen wurde.

Titirung: 0.1081 g Substanz verbrauchten 8.18 ccm $\frac{1}{10}$ n-NaOH, statt berechnet 7.83.

Der ätherische Auszug des Reactionsproductes hinterliess beim Verdunsten ein Oel, das sich durch Kochen mit wässriger Natronlauge leicht verseifen liess. Aus der Lösung des Natriumsalzes fällte Schwefelsäure eine Verbindung, die aus heissem Wasser in langen, gelben Nadeln vom Schmp. 190° anschoss. Eine Titirung ergab, dass diese Substanz unreine Salicyloxylessigsäure, $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, war. Durch Waschen mit wenig Benzol und Umkrystallisiren theils aus siedendem Benzol, theils aus heissem Wasser wurde die Säure rein gewonnen. Aus ersterem Lösungsmittel schied sie sich in Nadeln, aus letzterem in perlmutterglänzenden Blättchen aus, die beide den gleichen constanten Schmp. 191.5—192° besaßen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_5$.

Procente: C 55.10, H 4.08.

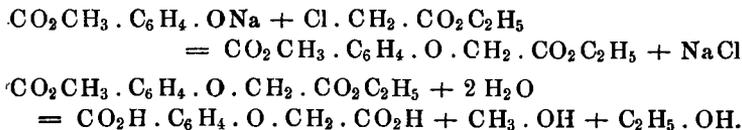
Gef. » » 55.15, » 4.38.

Titirung: 0.1111 g Substanz verbrauchten 11.28 ccm $\frac{1}{10}$ n-NaOH, statt ber. 11.32 ccm.

Die Säure ist wenig löslich in kaltem Wasser, Benzol, Xylol und Ligroin, leicht löslich in heissem Wasser, heissem Benzol, Alkohol, Aether, Aceton und Eisessig.

Die gleiche Säure ist bereits von Rössing¹⁾ durch Oxydation von *o*-Aldehydphenoxyessigsäure mit Kaliumpermanganat erhalten worden. Rössing fand den Schmelzpunkt der Säure bei 186—187°.

Der beschriebene Versuch zeigt, dass nach Esterificirung der Carboxylgruppe die Reaction in normaler Weise verläuft:



¹⁾ Diese Berichte 17, 2995.

Ein ähnlicher Unterschied im Verhalten gegen Chloressigester wie zwischen Oxycarbonsäuren und deren Ester besteht anscheinend zwischen zweiwerthigen Phenolen und deren Monoalkyläthern. Während nämlich

Resorcin und Dichloressigester

unter den bekannten Bedingungen nur sehr unvollkommen auf einander einwirkten, und der grösste Theil des angewandten Resorcins wieder erhalten wurde, setzten sich der Monomethyläther des Brenzcatechins,



in glatter Weise um. Näher untersucht wurde die Einwirkung von Monochloressigester auf Guajacol.

Guajacoxylelessigsäureäthylester. Bei Verarbeitung von 14 g Guajacol mit den äquivalenten Mengen Natrium und Chloressigester reagirte die alkoholische Flüssigkeit bereits nach 3 $\frac{1}{2}$ stündiger Digestion auf dem Wasserbade neutral. Das Reactionsproduct wurde in Form eines farblosen, wasserhellen Oeles gewonnen, das bei 175—185° — Hauptmenge bei 175—179° — unter 27 mm Druck überging. Der Analyse zufolge war dieses Präparat nicht ganz reiner Guajacoxylelessigsäureester.

Analyse: Ber. für C₁₁H₁₄O₄.

Procente: C 62.85, H 6.67.

Gef. » » 63.94, » 7.10.

Guajacoxylelessigsäure. Durch Verseifen mit wässriger Natronlauge, Fällen mit Schwefelsäure und Umkrystallisiren aus heissem Benzol erhält man leicht aus dem Ester die reine Guajacoxylelessigsäure.

Analyse: Ber. für C₉H₁₀O₄.

Procente: C 59.34, H 5.49.

Gef. » » 59.49, » 5.64.

Die Säure bildet glänzende, weisse Nadelchen, die constant bei 121° schmelzen. Sie ist unlöslich in kaltem Wasser und Ligroin, leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol, Aether und Aceton, weniger in Eisessig und Benzol.

Ungefähr gleichzeitig ist diese Verbindung von Cutolo¹⁾ durch Erwärmen von Guajacol, Monochloressigsäure und Natronlauge dargestellt worden. Cutolo giebt den Schmelzpunkt der Säure zu 120° an.

Amid. Das Amid, in üblicher Weise aus dem Ester der Säure und concentrirtem, wässrigem Ammoniak bei Zimmertemperatur dargestellt, scheidet sich aus heissem Benzol in weissen, concentrisch gruppirten, seidglänzenden Krystallen aus. Schmelzpunkt 138°. Es

¹⁾ Gazz. chim. 24, I, 63.

ist leicht löslich in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln, schwer dagegen in kaltem Wasser, kaltem Benzol und Ligroin.

Analyse: Ber. für $C_9H_{11}NO_3$.

Procente: N 7.73.

Gef. » » 8.06.

Versuche, aus

Thiophenol und Dichloressigester

die Dithiodiphenyllessigsäure¹⁾, $(C_6H_5S)_2CH.CO_2H$, darzustellen, gelangen nicht. Es trat zwar regelmässig beim Zusetzen von Dichloressigester zu einer alkoholischen Lösung von Thiophenolnatrium eine heftige Reaction ein, doch entstand hierbei nicht der Ester der gewünschten Säure, sondern als Hauptproduct das bekannte Phenyldisulfid, $C_6H_5.S.C_6H_5.S$, das durch seinen Schmelzpunkt, 61.5° , seine sonstigen Eigenschaften und eine Schwefelbestimmung (gef. Procente: S 28.98, ber. 29.35) identificirt wurde.

Die im Vorstehenden beschriebenen Versuche haben gezeigt, dass Phenole in Form ihrer Natriumsalze mit Dichloressigester in analoger Weise reagiren wie mit Monochloressigester, indem die entsprechenden zweifach substituirtten Essigsäuren entstehen. Weiter aber hat sich ergeben, dass die Reaction sowohl bei Anwendung von Mono-, wie von Dichloressigester unter den von uns eingehaltenen Bedingungen in vielen Fällen versagt oder äusserst erschwert wird, sobald sich ausser dem Phenolhydroxyl ein weiterer negativer Substituent im Benzolkern befindet, z. B. eine Nitro-, Carboxyl- oder Hydroxylgruppe. Die Stellung dieses Substituenten zum Phenolhydroxyl scheint nicht von wesentlicher Bedeutung zu sein, da *o*- und *p*-Nitrophenol, ebenso *o*- und *p*-Oxybenzoesäure sich gleichartig verhalten, und auch das *m*-Dioxybenzol, das Resorcin, sich diesen Verbindungen anschliesst. Der Eintritt eines Halogenatoms in den Kern scheint die Reaction nicht zu beeinträchtigen, da *o*-Bromphenol glatt mit Chloressigester reagirt; wie mehrfach halogenirte Phenole sich verhalten, bleibt noch zu untersuchen. Wird der negative Charakter eines Substituenten abgeschwächt oder aufgehoben, so tritt die Reaction in normaler Weise ein, wie das Beispiel des Salicylsäuremethylesters und des Guajacols zeigt.

Dass die hier kurz skizzirten Verhältnisse indessen anscheinend nur unter bestimmten Versuchsbedingungen bestehen, lässt sich aus der erwähnten Notiz von Bischoff und Walden entnehmen, da nach den Angaben dieser Chemiker die Natriumsalze einer Reihe von nitrirten Phenolen, unter anderen das *o*- und *p*-Nitrophenolnatrium, mit verschiedenen halogenirten Fettsäureestern glatt zu reagiren vermögen. Die weitere Fortführung und Prüfung unserer Versuche, die nach

¹⁾ Otto und Tröger, diese Berichte 25, 3426.

verschiedenen Richtungen hin geboten erscheint, verschieben wir bis zum Abschluss der Bischoff-Walden'schen Arbeiten auf diesem Gebiete.

Dagegen soll die Alkylierung substituierter Phenole, die Hr. Prof. Bischoff nicht in den Kreis seiner Untersuchungen zu ziehen beabsichtigt, im hiesigen Laboratorium einem vergleichenden Studium unterworfen werden.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

518. Otto Stein: Ueber das *p*-Diamidodiphenylmethansulfon.

(Eingegangen am 18. October.)

Eine vor Kurzem in diesen Berichten erschienene Abhandlung von Eberhardt und Welter¹⁾, in welcher sich auch eine Andeutung über die Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf *p*-Diamidodiphenylmethan findet, nöthigt mich zu einer kurzen Mittheilung.

Ich habe auf Veranlassung des Hrn. Dr. Täuber neben anderen Versuchen über das *p*-Diamidodiphenylmethan auch die Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf diese Base studirt und unter den von mir eingehaltenen Bedingungen als Hauptreactionsproduct das Diamidodiphenylmethansulfon erhalten. Diese Verbindung interessirt einerseits durch ihre theoretischen Beziehungen zum Benzidinsulfon, und andererseits durch ihr Verhalten gegen salpetrige Säure, wovon weiter unten die Rede sein wird. Zur Darstellung des Sulfons verfuhr ich folgendermaassen:

5 g Base wurden in 50 g 20 procentiger rauchender Schwefelsäure unter mässiger Abkühlung eingetragen, und die Lösung sodann 2 bis 3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt.

Die abgekühlte Lösung wurde auf Eis gegossen und die hierdurch verdünnte Schwefelsäure mit Natronlauge abgesättigt, wobei sich ein reichlicher, brauner Niederschlag bildete. Dieser Niederschlag wurde sofort abfiltrirt, bevor die Ausscheidung von Glaubersalz begann. Durch Lösen in verdünnter und Fällen mit concentrirter Salzsäure wird das salzsaure Salz des Sulfons in weissen Nadelchen erhalten. Die wässrige Lösung dieses Salzes, die noch eine schwach gelbliche Farbe besitzt, lässt sich durch Blutkohle vollkommen entfärben. Durch Eingiessen der farblosen Lösung in heisses, verdünntes Ammoniak wird das Sulfon in weissen, glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 217° abgeschieden. Bei längerer Berührung mit den ammoniakalischen Mutterlaugen nehmen sie eine gelbe Farbe an.

¹⁾ Diese Berichte 27, 1804.