

aber schnell verseift werden unter Bildung von Formaldehyd, Ameisensäure und Methyl- bzw. Aethyl-Alkohol. Auch die oben erwähnten Essigsäureester werden durch Wasser ziemlich schnell in ihre Componenten zerlegt. Bei längerem Stehen an der Luft liefern alle diese Ester schneeweissen, polymeren Formaldehyd.

Schliesslich sei erwähnt, dass sowohl die Chlormethyläther, als auch die genannten Ameisensäureester ausgezeichnete Desinfectionsmittel sind, die den Formaldehyd anscheinend an Wirkung¹⁾ übertreffen.

358. E. Wedekind und O. Schmidt: Ueber die Einwirkung von Diazoniumsalzen auf einige Santoninabkömmlinge.

(Studien in] der Santoninreihe; 3. Mittheilung²⁾.)

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 20. April 1903.)

Vor längerer Zeit theilte der Eine³⁾ von uns mit, dass die der Santoninsäure isomere Santonsäure in alkalischer Lösung mit Diazoniumsalzen kuppelt unter Bildung von »Disazosantonsäuren«; mit Benzoldiazoniumchlorid erhält man z. B. eine gelb gefärbte Säure von der empirischen Formel $C_{27}H_{28}O_4N_4$, welche also zwei Benzolazogruppen enthält⁴⁾. Bei der Behandlung mit Zinnchlorür und Salzsäure in alkoholischer Lösung kann der gelbe Körper in einen rothen umgewandelt werden, welcher starke Verwandtschaft zur thierischen Faser zeigt und sich später als Zinndoppelsalz einer Aminoazoverbindung zu erkennen gab. Offenbar wird zunächst nur eine Azogruppe aufgespalten unter intermediärer Bildung einer Säure, welche gleichzeitig eine Aminogruppe und einen Azorest enthält, und in der die Erstere als auxochrome Gruppe fungirt.

Der niedrige Schmelzpunkt, die relativ geringe Beständigkeit der Disazosantonsäuren, sowie der Umstand, dass die Santonsäure nach France'sconi keinen aromatischen, sondern nur hydroaromatische Kerne enthält, berechtigen zu der Annahme, dass hier Verbindungen

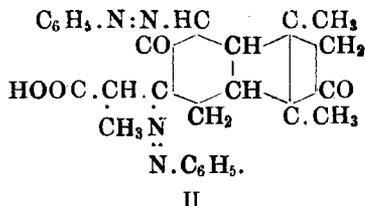
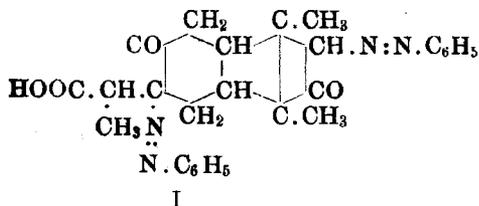
¹⁾ Dieselbe wird wohl dem status nascens des aus den Aethern abgespaltenen Formaldehydes zu verdanken sein.

²⁾ 1. und 2. Mittheilung, vergl. E. Wedekind, diese Berichte 31, 1680 [1898] u. 32, 1411 [1899] eine Monographie über die Chemie der Santoningruppe wird demnächst in der Ahrens'schen Vortragsammlung erscheinen. W.

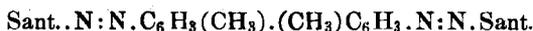
³⁾ E. Wedekind, diese Berichte 31, 1680 [1898].

⁴⁾ Eine Disazoverbindung ähnlicher Art ist das von Perkin (Soc. 73, 1032) dargestellte Hesperindisazobenzol.

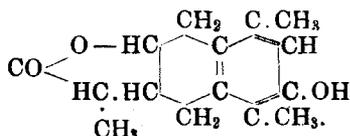
vorliegen, welche den sogenannten fettaromatischen Azoverbindungen an die Seite zu setzen sind. Ueber die Constitution dieser Körper lässt sich um so weniger etwas Zuverlässiges aussagen, als die Constitution der Santonsäure selbst noch immer nicht in einwandfreier Weise ermittelt ist. Unter Zugrundelegung der Francesconi'schen Diketofornel¹⁾ wären für das Santonsäuredisazobenzol hauptsächlich die folgenden beiden Formeln in Betracht zu ziehen:



Es würde sich also um Verbindungen vom Typus des sogenannten Benzolazoacetessigesters handeln. Die Hoffnung, durch Kuppelung der Santonsäure mit einem Tetrazoniumchlorid einen besseren Einblick in die Constitution der neuen Körper thun zu können, hat sich nicht erfüllt: tetrazotirtes *o*-Tolidin liefert zwar auch ein Condensationsproduct (Schmp. ca. 165°), der Stickstoffgehalt (6.9 pCt.) desselben weist aber darauf hin, dass hier nur eine Azogruppe in je eine Santonsäuremolekel eingetreten ist, entsprechend dem Formelbild:



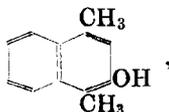
Wir haben uns nunmehr einem anderen Isomeren des Santonins zugewandt, dem sogenannten Desmotroposantonin, welches nach den Untersuchungen von Andreocci einen echten Benzol- bzw. Phenol-Ring enthalten soll und demgemäss folgendem Formelbild entspricht:



Dieser Körper — die Enolform des Santonins — sollte, wenn er überhaupt mit Diazoniumsalzen kuppelte, echte Azokörper liefern.

¹⁾ Vergl. Gazz. chim. Ital. 29, II 181 ff. und O. Schmidt, Studien in der Santoningruppe. Inauguraldissertation. Stuttgart 1902. S. 14.

Nun hat der Eine¹⁾ von uns vor einiger Zeit gezeigt, dass das Dimethyl- β -naphthol,



welches diesem Ringsystem zu Grunde liegt und auch durch Abbau des Desmotroposantonins gewonnen werden kann, nicht kuppelt und somit der Regel folgt, dass die Azogruppe bei β -Naphtholen nur in die Ortho-Stellung zum Hydroxyl, und zwar in die α -Stelle tritt. Ist diese wie in dem genannten Dimethyl- β -Naphthol besetzt, so tritt überhaupt keine Farbstoffbildung ein.

Obwohl nun das Desmotroposantonin (Dimethyloxytetrahydronaphtholpropionsäurelacton) und die santonigen Säuren (Dimethyltetrahydronaphtholpropionsäuren) dem Dimethylnaphthol nahe verwandt sind, so kuppeln doch diese Naphtholderivate, wie uns eine Reihe von Versuchen gezeigt hat, [mit grösster Leichtigkeit unter Bildung von beständigen (hochschmelzenden), schön krystallisirenden Monoazofarbstoffen²⁾]. Das ist leicht verständlich, wenn man bedenkt, dass das Desmotroposantonin und seine Abkömmlinge (die santonigen Säuren) Tetrahydro- β -naphthole sind, und sich daher nicht wie Naphthole, sondern wie substituirte Phenole verhalten, welche stets kuppeln, wenn mindestens ein substituirtbares Wasserstoffatom vorhanden ist. Es zeigt sich hier wieder einmal der principielle Unterschied zwischen Naphtholen und ihren aromatischen Tetrahydroderivaten, welche Phenolcharakter besitzen.

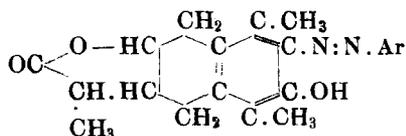
Da auch die Eigenschaften der neuen Santoninazofarbstoffe, sowie die Thatsache³⁾, dass sie zu farblosen Aminonaphtholpropionsäuren reducirt werden können, keinen Zweifel darüber lässt, dass die Verkettung nicht in der Seitenkette oder in dem hydroaromatischen Kern stattgefunden hat, sondern an der einzig verfügbaren Stelle des Benzolringes, so legen wir den Azoverbindungen, die wir durch Combination des Desmotroposantonins und der santonigen Säuren (desmotroposantonige und *d* santonige Säure) mit den Diazosalzen des Anilins, *p*-Toluidins, *o*-Nitrilanilins, der *p*-Aminobenzoësäure und der Sulfanilsäure in alkalischer Lösung erhalten haben, die folgenden Structurformeln⁴⁾ bei:

¹⁾ E. Wedekind, diese Berichte 31, 1675 [1898].

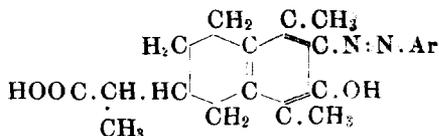
²⁾ Eine vorläufige Mittheilung über diese Beobachtungen haben wir bereits in den Comptes Rendus de l'Academie des sciences 135, 43 [1902] publicirt.

³⁾ Hierüber wird später in einer besonderen Mittheilung berichtet werden.

⁴⁾ in denen Ar einen aromatischen Rest bedeutet.



Benzolazodesmotroposantonine.



Benzolazosantonige Säuren.

Die Bildung dieser Azokörper ist zugleich der endgültige Beweis für die Constitution des Desmotroposantonins und der santonigen Säuren, welche im Gegensatz zum Santonin und zur Santonsäure einen echt aromatischen Kern enthalten. Zwar hat schon Andreocci¹⁾ das durch Umlagerung mit concentrirter Salzsäure aus Santonin entstehende Desmotroposantonin als die Enolform der Ersteren aufgefasst, weil es im Unterschied zum Santonin (mit der Gruppe $\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}$) kein Oxim giebt; bei der Unsicherheit dieses Beweismittels in ähnlichen Fällen²⁾ kann indessen die Bestätigung dieser Annahme durch neue Thatsachen nur wünschenswerth sein.

In Uebereinstimmung hiermit verbindet sich das Santonin sehr leicht mit Hydroxylamin, kuppelt aber nicht zu echten Azokörpern³⁾.

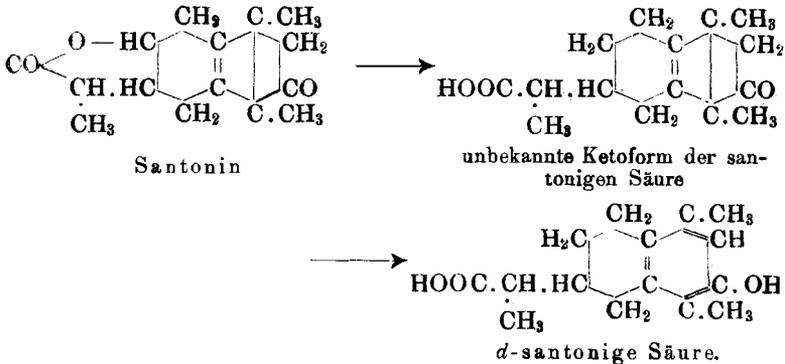
Von besonderem Interesse ist die obige Feststellung für die stereoisomeren santonigen Säuren; für die aus Desmotroposantonin durch Reduction entstehende desmotroposantonige Säure folgt die Enolform ohne Weiteres aus der Constitution des Ersteren. Weniger selbstverständlich ist diese Auffassung für die gewöhnliche *d*-santonige Säure, welche durch directe Reduction des Santonins mit Jodwasserstoff und Phosphor oder mit Zinnchlorür und Salzsäure entsteht, und für die daher a priori die Ketoform naheliegender wäre. In manchen Referaten findet man auch thatsächlich die *d*-, *l*- und *i*-santonige Säure so formulirt, ein eingehendes Studium der Originalliteratur lehrt aber, dass die italienischen Forscher auch für diese Säuren, die sich, wie das Desmotroposantonin nicht mit Hydroxylamin verbinden, die Enolconstitution annehmen. Nachdem wir nunmehr festgestellt haben, dass die *d*-santonige Säure mit Diazoniumsalzen in derselben Weise reagirt wie die desmotroposantonige Säure — die erhaltenen wohlcharakterisirten Farbstoffe sind stereoisomer, aber nicht optische Antipoden — dürfte über die Enolnatur sämtlicher santoniger Säuren kein Zweifel

¹⁾ Gazz. chim. Ital. 23, II, 469 ff.

²⁾ Die Santonsäure sollte z. B. nach den ersten Untersuchungen kein Oxim geben; später wurde nicht nur ein Monoxim, sondern auch ein Diroxim aufgefunden.

³⁾ Vergl. hierüber die nachstehende Notiz von E. Wedekind

mehr sein; den Reduktionsprocess des Santonins hätte man dann in zwei Phasen aufzulösen, entsprechend dem Schema



Dass der Vorgang nicht in umgekehrter Reihenfolge — zunächst Enolisierung, darauf Reduction — verläuft, scheint daraus hervorzugehen, dass die fertige Enolform (Desmotroposantonin) bei der Reduction eine andere (isomere) Säure liefert:

Santonin \longrightarrow Desmotroposantonin \longrightarrow desmotroposantonige Säure.

Was nun das Verhalten der dargestellten Santoninazokörper selbst betrifft, so sind diejenigen Abkömmlinge des Desmotroposantonins, welche ausser dem Lactonring keine Säurereste enthalten, in Alkalicarbonaten unlöslich und auch in fixen Alkalien nur schwierig zu lösen, da der Lactonring des Ausgangsmaterials in den Azoderivaten offenbar eine Steigerung seiner Festigkeit erfahren hat; dieser ist schon beim Desmotroposantonin viel beständiger als beim Santonin: vergleichende Versuche haben uns gezeigt, dass Santonin — ebenso Santonsäure — sich in der berechneten Menge Natronlauge, wenn auch langsam, auflösen, während Desmotroposantonin unter denselben Bedingungen — selbst bei stundenlangem Kochen — kaum zur Hälfte in desmotroposantoninsaures Salz verwandelt wird. Die Säurederivate des Benzolazodesmotroposantonins (aus Diazobenzolsulfosäure und *p*-Diazobenzoësäure) lösen sich hingegen in Soda auf; die gelbe Farbe dieser Lösungen schlägt aber auf Zugabe von fixen Alkalien in roth oder violett um, [eine Erscheinung, die jedenfalls auf die erst jetzt erfolgende Sprengung des Lactonringes, d. h. auf die Bildung eines neuen, gefärbten Ions, zurückzuführen ist.

Die Azoverbindungen der santonigen Säuren, besonders die Abkömmlinge der desmotroposantonigen Säure, schmelzen niedriger als die vorher genannten und lösen sich in Alkalien leichter auf, da ihnen der Lactonring fehlt, doch ist die Löslichkeit in Soda noch immer eine auffallend geringe.

Sämmtliche dargestellten Santoninazofarbstoffe sind durch gute Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet, und müssen in Folge der gleichen Eigenschaft des Ausgangsmaterials und ihrer später zu beschreibenden farblosen Reductionsproducte optisch activ sein, eine Eigenschaft, die sich natürlich experimentell nicht feststellen liess.

Experimentelles.

Anilinazo-desmotroposantonin

(Benzolazo-dimethyl-oxy-tetrahydronaphtol-propion-säurelacton).

37 g Desmotroposantonin¹⁾ werden in der erforderlichen Menge warmer Natronlauge gelöst und nach dem Abkühlen auf 0° successive mit einer Diazolösung versetzt, welche aus 14 g Anilin, 11 g Natriumnitrit und ca. 40 g concentrirter Salzsäure bereitet ist. Die hierbei entstehende tiefrothe Lösung wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, der dadurch gebildete Niederschlag mit Wasser gewaschen, getrocknet und darauf mit Alkohol ausgekocht, um leicht lösliche Verunreinigungen zu entfernen. Die Reinigung des Rohproductes erfolgt am besten durch wiederholte Krystallisation aus siedendem Benzol.

Man erhält den Azokörper auf diese Weise in langen, verfilzten, gelben Nadeln vom Schmp. 260°; dieselben sind sehr schwer löslich in Alkohol, Aether und Aceton, leichter in Benzol und Eisessig, und am leichtesten in Chloroform.

0.1644 g Sbst.: 0.429 g CO₂, 0.0895 g H₂O. — 0.1221 g Sbst.: 0.3210 g CO₂, 0.0704 g H₂O. — 0.1504 g Sbst.: 11.4 ccm N (21°, 728 mm).

C₂₁H₂₂O₃N₂. Ber. C 71.95, H 6.33, N 8.02.
Gef. » 71.83, 71.7, » 6.05, 6.41, » 8.25.

p-Toluidinazo-desmotroposantonin.

Die Darstellung dieses und der im Folgenden beschriebenen Azoverbindungen des Desmotroposantonins erfolgte in der beim Anilinazodesmotroposantonin beschriebenen Weise. Das Rohproduct aus p-Toluoldiazoniumchlorid wurde durch wiederholte Krystallisation aus

¹⁾ Das für die Kuppelungsversuche erforderliche Desmotroposantonin wurde nach der Vorschrift von Andreocci dargestellt; wir konnten jedoch die Isomerisation dadurch wesentlich beschleunigen, dass wir Chlorwasserstoffgas in die salzsaure Santoninlösung langsam einleiteten. Das erhaltene Product ist schon nach einmaliger Krystallisation aus siedendem Alkohol genügend rein.

siedendem Alkohol in hellrothen Krystallen vom Schmp. 275⁰¹⁾ erhalten, die für die Analyse bei 100⁰ getrocknet werden.

0.261 g Sbst.: 0.694 g CO₂, 0.1547 g H₂O. — 0.1637 g Sbst.: 11.4 ccm N (16°, 737 mm).

C₂₂H₂₄O₃N₂. Ber. C 72.47, H 6.64, N 7.71.

Gef. » 72.35, » 6.57, » 7.98.

Das *p*-Toluidinazodesmotroposantonin ist in kaltem Alkohol und Benzol schwer löslich, löst sich hingegen in Chloroform ziemlich leicht auf.

o-Nitranylazo-desmotroposantonin.

Darstellung wie oben aus *o*-Nitrobenzoldiazoniumchlorid. Dieser Nitroazokörper kann aus siedendem Benzol in schönen, dunkelrothen Nadeln erhalten werden, welche bei 275⁰ unter theilweiser Zersetzung schmelzen.

0.1899 g Sbst.: 17.4 ccm N (19°, 744 mm).

C₂₁H₂₁O₅N₃. Ber. N 10.49. Gef. N 10.66.

Der Körper ist in der Kälte in allen Lösungsmitteln unlöslich, auch Soda und selbst Alkalilaugen sind ohne Wirkung.

p-Aminobenzoësäureazo-desmotroposantonin

entsteht durch Kuppelung von Desmotroposantonin mit diazotirter *p*-Aminobenzoësäure in alkalischer Lösung und kann aus siedendem Alkohol in hellrothen Krystallen gewonnen werden, die in kaltem Benzol, Chloroform und Alkohol schwer löslich sind. Der Zersetzungspunkt liegt bei 260⁰.

0.1876 g Sbst.: 11.2 ccm N (24°, 745 mm).

C₂₂H₂₂O₅N₂. Ber. N 7.22. Gef. N 6.88.

Dieses Benzoësäureazoderivat hat schwach saure Eigenschaften: es löst sich in Soda nur langsam mit gelber Farbe auf, die auf Zusatz von fixen Alkalien in roth umschlägt.

Sulfanilsäureazo-desmotroposantonin.

10 g trockne Sulfanilsäure und 3.5 g entwässerte Soda werden zusammen in Wasser gelöst und mit einer Auflösung von 4.2 g Natriumnitrit versetzt; hierzu fügt man unter guter Kühlung soviel verdünnte Salzsäure, als 2.5 g reinem Chlorwasserstoff entspricht. Mit dieser Diazolösung versetzt man langsam und unter kräftigem Rühren

¹⁾ Die Schmelzpunkte dieser stickstoffhaltigen Desmotroposantonine hängen sehr von der Schnelligkeit des Erhitzens ab, wie das nach Andreocci auch beim Desmotroposantonin selbst der Fall ist; beim langsamen Erhitzen findet man einen niedrigeren Schmelzpunkt.

eine eiskalte Lösung von 14.8 g Desmotroposantonin in überschüssiger Natronlauge. Die erhaltene dunkelrothe Lösung wird mit einer verdünnten Mineralsäure angesäuert und der abgeschiedene Farbstoff nach dem Filtriren, Waschen und Trocknen aus siedendem absolutem Alkohol umkrystallisirt, wobei man ein flockiges, rothes Product erhält. Durch Stehenlassen einer kaltgesättigten, alkoholischen Lösung scheidet sich dagegen der Körper krystallisirt, in glänzenden, rothen Blättchen ab, die für die Analyse bei 100° getrocknet werden.

0.2404 g Sbst.: 12.4 ccm N (17°, 734 mm).

$C_{21}H_{24}O_7N_2S$. Ber. N 6.26. Gef. N 5.94.

Die Benzolazosantoninsulfosäure ist in Aether, Benzol und Chloroform schwer löslich, in Eisessig dagegen leicht löslich; die Farbe der roth-gelben Sodalösung schlägt auf Zusatz von fixen Alkalien in dunkel-violet um. Der Schmelzpunkt liegt bei 269°.

Anilino-desmotroposantonige Säure

(Benzolazo-dimethyl-tetrahydronaphthol-propionsäure).

2.5 g desmotroposantonige Säure¹⁾ werden in verdünnter Soda gelöst und unter guter Kühlung langsam mit einer aus 1 g Anilin, 0.3 g Natriumnitrit und ca. 4 g Salzsäure bereiteten Benzoldiazoniumlösung versetzt. Die erhaltene rothe Lösung giebt durch Ansäuern einen Niederschlag, der aus siedendem Alkohol umkrystallisirt wird.

Die anilino-desmotroposantonige Säure bildet prachtvolle, glänzend-rothe Blättchen, welche bei 218° ohne Zersetzung schmelzen.

0.1429 g Sbst.: 0.3741 g CO₂, 0.0894 g H₂O. — 0.2035 g Sbst.: 14.8 ccm N (17°, 740 mm).

$C_{21}H_{24}O_3N_2$. Ber. C 71.54, H 6.86, N 7.97.

Gef. » 71.40, » 7.00, » 8.36.

Die neue Säure unterscheidet sich von den oben geschilderten Azolactonen durch ihre Löslichkeit in Aether, Benzol und Eisessig, etwas schwerer löslich ist sie in Alkohol und Ligroin; in Soda ist sie schwerer löslich, als man erwarten sollte. Das gebildete Natriumsalz kann durch Aussalzen niedergeschlagen werden.

p-Toluidinazo-desmotroposantonige Säure.

Die Darstellung erfolgte analog derjenigen des vorherbeschriebenen Körpers. Die rohe Säure wird nach dem Trocknen durch Krystallisation aus siedendem Alkohol in schönen, glänzend-rothen Blättchen vom

¹⁾ Dargestellt durch mehrtägiges Kochen einer Lösung von 10 g Desmotroposantonin in 450 g 72-procentiger Essigsäure mit einem Ueberschuss von Zinkstaub, Lösen des gewonnenen Productes in Soda (behufs Trennung von unverändertem Desmotroposantonin) und Fällen mit Mineralsäuren.

Schmp. 214° gewonnen; dieselben lösen sich in diesem Zustande nur schwierig in Soda auf.

0.188 g Sbst.: 12.3 ccm N (17°, 730 mm).

Anilinazo-*d*-santonige Säure.

Die für diesen Kuppelungsversuch erforderliche *d*-santonige Säure wurde durch Einwirkung von Salzsäure und Zinnchlorür auf Santonin in der Kälte dargestellt¹⁾.

Die Kuppelung mit Benzoldiazoniumchlorid erfolgte in der üblichen Weise in alkalischer Lösung. Die durch Ansäuern niedergeschlagene anilinazosantonige Säure wurde aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, wobei dicke, rothe Prismen vom Schmp. 250° erhalten wurden.

0.1526 g Sbst.: 11.0 ccm N (16°, 739 mm).

$C_{21}H_{24}O_3N$. Ber. N 7.97. Gef. N 8.29.

Die Säure, welche mit der oben beschriebenen anilinazodesmotroposantonigen Säure isomer ist, unterscheidet sich von Letzterer nicht nur durch den Krystallhabitus — einerseits Blättchen, andererseits Prismen — und den Schmp. (218° und 250°), sondern auch durch ihre Löslichkeitsverhältnisse, denn sie ist in Alkohol, Aether und Eisessig ziemlich schwer löslich. In Soda ist sie aber, wie die beiden vorher beschriebenen Säuren, wenn sie erst einmal abgeschieden ist, nicht leicht löslich.

Erwähnt seien endlich noch die folgenden beiden Combinationen:

Die

p-Nitranilinazo-*d*-santonige Säure

bildet aus siedendem Alkohol hellrothe Blättchen, welche bei 175° schmelzen und in alkalischen Flüssigkeiten ziemlich schwer löslich sind.

Das

o-Tolidindisazo-desmotroposantonin

beginnt bei 285° zu sintern und schmilzt bei 290°; es ist in den meisten Lösungsmitteln ausserordentlich schwer löslich, auch in kaustischen Alkalien.

¹⁾ Vergl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma 4, I, 431 ff.