

Genauere Messungen, welche später an anderer Stelle und in anderem Zusammenhang veröffentlicht werden sollen, haben für die Reaktion (2) den Temperatur-Koeffizienten 0.83 ergeben. Es ist dies unseres Wissens der erste mit Sicherheit festgestellte Fall einer Abnahme der Geschwindigkeit mit der Temperatur bei einer einfachen chemischen Reaktion. Aus der eingangs gegebenen Formel geht hervor, daß die Seltenheit echt gebrochener Temperatur-Koeffizienten mit der Häufigkeit des Zutreffens des Berthelotschen Prinzips bei tieferen Temperaturen, also mit der Seltenheit vollständig verlaufender, stark endothermer Reaktionen im Zusammenhang steht.

Sind die Komplexbildungswärmen nicht bekannt, so gestattet unsere Formel, sie aus kinetischen Temperatur-Koeffizienten zu berechnen. Wir haben vor, das Verfahren zur Ermittlung der Dissoziationswärmen schwacher Säuren und Basen und der Bildungswärme komplexer Chloride, Bromide, Jodide, Cyanide u. dgl. heranzuziehen.

19. Siegfried Ruhemann: Über die Naphtho-flavone und Naphtho-thioflavone.

(Eingegangen am 23. Dezember 1913.)

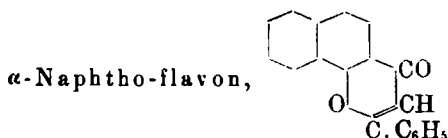
Wie die Phenole und Thiophenole¹⁾, so vereinigen sich auch die Naphthole und Thionaphthole (in der Form ihrer Natrium-Verbindungen) mit Phenyl-propionsäureester unter Bildung der Ester der β -(Naphthoxy)- und β -(Naphthylthio)-zimtsäuren. Allein infolge der Schwierigkeit, die Natrium-naphtholate und thionaphtholate (besonders die ersteren) rein zu erhalten, ist die Gewinnung dieser Ester nicht so einfach, außerdem ist die Ausbeute weniger befriedigend, als dies bei der Darstellung der entsprechenden, aus den Phenolen und Thiophenolen der Benzolreihe entstehenden Additionsprodukte der Fall ist. Ziemlich glatt verläuft jedoch auch hier die Umwandlung der substituierten Zimtsäureester in die entsprechenden Flavone und Thioflavone. Von diesen ist das α -Naphtho-flavon bereits von Kostanecki²⁾ erhalten worden. Das β -Naphtho-flavon ist seinem Isomeren darin ähnlich, daß seine Lösung in konzentrierter Schwefelsäure stark fluoresciert; es unterscheidet sich von ihm durch seinen um 9° höheren Schmelzpunkt. Umgekehrt liegen die Verhältnisse bei den Naphtho-thioflavonen: das α -Naphtho-thioflavon schmilzt bei einer höheren Temperatur als die β -Verbindung, und zwar beträgt der Unter-

¹⁾ B. 46, 2188 u. 3384 [1913].

²⁾ B. 31, 707. [1898].

schied 27°. Während sich bei den schwefelsauren Lösungen der Thioflavone der Benzol-Reihe keine Fluorescenz wahrnehmen läßt, ist eine solche — allerdings recht schwach — bei den Naphtho-thioflavonen erkennbar.

Experimentelles.



Die für seine Gewinnung erforderliche β -(α -Naphthoxy)-zimtsäure ist bereits vor längerer Zeit¹⁾ beschrieben worden. Sie wurde erhalten durch Hydrolyse ihres Esters, der durch Addition von α -Naphthol (in der Form seiner Natrium-Verbindung) an den Phenyl-propionsäure-ester entsteht. Das Natrium-naphtholat läßt sich durch Einwirkung des Metalls auf die Lösung von Naphthol in Toluol nicht darstellen, da die Reaktion sehr langsam vor sich geht, und infolge der Abscheidung des Naphtholats beim weiteren Erhitzen ein recht lästiges Stoßen erfolgt. Deswegen wurde das Naphtholat in üblicher Weise hergestellt, nämlich durch Zusatz von α -Naphthol zu der Lösung des Metalls in absolutem Alkohol und darauf folgender Entfernung des Lösungsmittels unter vermindertem Druck zunächst bei Wasserbad-Temperatur, alsdann durch Erhitzen im Ölbad bei 180°. Das in Toluol suspendierte Naphtholat wurde mit der äquivalenten Menge von Phenyl-propionsäureester ungefähr 1 Stunde auf dem Sandbade unter Rückfluß gekocht, das dunkelrote Produkt nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure mit Äther extrahiert und schließlich die Äther-Toluol-Schicht, behufs Entfernung des unangegriffenen Naphthols, mit Alkali geschüttelt. Das nach dem Verdampfen des Äthers und Toluols zurückbleibende dunkel gefärbte Öl lieferte bei der Vakuum-Destillation ca. 30% der berechneten Menge β -(α -Naphthoxy)-zimtsäureester. Die durch Hydrolyse mittels alkoholischen Kalis erhaltene Säure wird in benzolischer Suspension zunächst mit Phosphor-pentachlorid und darauf mit Aluminiumchlorid behandelt und das dunkelrote Reaktionsprodukt in üblicher Weise verarbeitet. Man gewinnt so einen festen Körper, der reichlich von heißem Alkohol aufgenommen wird und aus der mit Tierkohle behandelten Lösung in gelblichen, bei 155—156° schmelzenden Prismen krystallisiert; er löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. Durch diese Eigenschaften, die sich mit den Angaben

¹⁾ Ruhemann und Beddow, Soc. 67, 989 [1900].

von Kostanecki decken, wie auch durch die Analyse ist die Verbindung als α -Naphtho-flavon charakterisiert:

0.1660 g Sbst.: 0.5095 g CO₂, 0.0660 g H₂O.

C₁₉H₁₂O₂. Ber. C 83.82, H 4.41.

Gef. » 83.70, » 4.41.

β -(β -Naphthoxy)-zimtsäureester,
C₆H₅.C[O.C₁₀H₇(β)] : CH.CO₂C₂H₅.

Dieser Ester läßt sich in derselben Weise darstellen wie sein Isomeres, nämlich durch 1-stündiges Erhitzen des in Toluol suspendierten Natrium- β -naphtholats (es wurde ebenso wie die Metall-Verbindung des α -Naphthols gewonnen) mit Phenyl-propionsäureester. Das Reaktionsprodukt wird mit verdünnter Schwefelsäure und Äther geschüttelt, die Äther-Toluol-Schicht mit Alkali behandelt und nach dem Trocknen mit Chlorcalcium von Äther und Toluol befreit. Das zurückbleibende dunkelrote Öl ist wesentlich ein Gemenge von Phenyl-propionsäureester und dem Ester der β -(β -Naphthoxy)-zimtsäure, das durch Vakuum-Destillation getrennt wird. Der β -Naphthoxy-zimtsäureester destilliert bei 285—290° unter 23 mm Druck als ein rötliches Öl, das beim Erkalten eine zähe Konsistenz besitzt und beim Verreiben mit Alkohol zu einer festen Masse geseht. Durch Waschen mit wenig kaltem Alkohol wird sie von anhaftenden gelbem Öl befreit und alsdann in kochendem Spiritus gelöst; aus dieser Lösung krystallisiert der Ester in farblosen, glänzenden Blättchen, die bei 161—162° schmelzen. Die Ausbeute beträgt auch in diesem Falle ca. 30% der Theorie.

0.1790 g Sbst.: 0.5208 g CO₂, 0.0905 g H₂O.

C₂₁H₁₈O₂. Ber. C 79.25, H 5.66.

Gef. » 79.35, » 5.62.

Der Ester wird leicht von Benzol, mäßig von kochendem Alkohol aufgenommen; seine alkoholische Lösung nimmt auf Zusatz alkoholischen Kalis zunächst eine rote Färbung an, die beim Erhitzen auf dem Wasserbade in Gelb umschlägt. Nach 1-stündigem Kochen ist der Ester verseift und liefert die

β -(β -Naphthoxy)-zimtsäure.

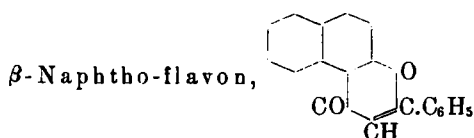
Wird nach erfolgter Hydrolyse der Alkohol möglichst vollständig verdampft und der Rückstand mit Wasser versetzt, so scheidet sich das Kaliumsalz der Säure krystallinisch aus. Es ist wenig löslich in kaltem, leicht jedoch in warmem Wasser; beim Ansäuern der wäßrigen Lösung mit verdünnter Salzsäure wird die β -Naphthoxy-zimtsäure als weißes Pulver gefällt, das unlöslich ist in Wasser, in der Siede-

hitze reichlich von Benzol und Alkohol aufgenommen wird und aus der konzentrierten alkoholischen Lösung auf Zusatz von Wasser bis zur beginnenden Trübung in farblosen Nadeln abgeschieden wird. Die Säure schmilzt bei 164° unter Verlust von Kohlensäure.

0.1905 g Subst.: 0.5485 g CO₂, 0.0830 g H₂O.

C₁₉H₁₄O₃. Ber. C 78.62, H 4.83.

Gef. » 78.52, » 4.84.



Wird die obige Säure (3 g), suspendiert in Benzol, mit Phosphor-pentachlorid (2.2 g) auf dem Wasserbade erwärmt, so entsteht zunächst eine gelbe Lösung, die bald darauf weiße Krystalle abscheidet; sie sind unzweifelhaft das entsprechende Säurechlorid. Auf Zusatz von Aluminiumchlorid (7 g) färbt sich das Produkt unter Wärme- und Salzsäure-Entwicklung dunkelrot und beim Vermischen mit Eis fällt das β -Naphtho-flavon zum größten Teil als ein gelber, fester Körper aus, während eine kleine Menge in der Benzolschicht gelöst ist. Es krystallisiert aus Alkohol in farblosen, bei 164—165° schmelzenden Nadeln; die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

0.1663 g Subst.: 0.5105 g CO₂, 0.0660 g H₂O.

C₁₉H₁₂O₂. Ber. C 83.82, H 4.41.

Gef. » 83.72, » 4.41.

β -Naphtho-flavon wird leicht von heißem Benzol aufgenommen, es ist mäßig in Äther, wenig in kaltem und schwer löslich in kochendem Alkohol; seine Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist farblos und besitzt eine intensive, blaue Fluoreszenz.

β -(α -Naphthylthio)-zimtsäure, C₆H₅.C[S.C₁₀H₇(α)]:CH.CO₂H.

Das zu ihrer Gewinnung erforderliche α -Thionaphthol wurde nach der Gattermannschen Methode¹⁾ aus α -Naphthylamin dargestellt. Behufs Überführung in seine Natrium-Verbindung wurde es in eine alkoholische Lösung von Natrium gegeben und alsdann der Alkohol durch Destillation unter vermindertem Druck aus dem Wasserbade entfernt. Das so erhaltene Natrium- α -thionaphtholat wurde alsdann in Toluol suspendiert und mit der berechneten Menge Phenyl-propion-säureester 1 Stde. auf dem Sandbade gekocht. Wird das gelbbraune Reaktionsprodukt in üblicher Weise verarbeitet, so erhält man ein

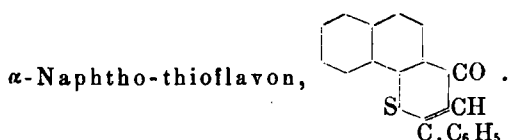
¹⁾ B. 32, 1136 [1899].

braunes Öl, das wesentlich aus einer Mischung von Phenyl-propion-säureester und dem Ester der β -(α -Naphthylthio)-zimtsäure besteht. Ihre Trennung läßt sich leicht durch fraktionierte Destillation im Vakuum bewerkstelligen. Der α -Naphthyl-thiozimtsäureester geht unter 12 mm Druck bei 278—280° als ein gelblich braunes, dickflüssiges Öl über, das beim Erkalten zu einer glasigen Masse erstarrt. Es wurde nicht analysiert, sondern alsbald durch 1-stündiges Erhitzen auf dem Wasserbade mit alkoholischem Kali hydrolysiert. Auf Zusatz von verdünnter Salzsäure zu der vom Alkohol befreiten und mit Wasser verdünnten Lösung wird die β -(α -Naphthylthio)-zimtsäure als ein teigartiges Produkt gefällt, das nach kurzer Zeit zu einer spröden Masse erstarrt. Die Säure ist unlöslich in Wasser und Petroläther, wird jedoch reichlich von kochendem Alkohol aufgenommen und kristallisiert aus der konzentrierten und mit Tierkohle entfärbten Lösung in farblosen Nadeln, die bei 183—184° unter Aufschäumen schmelzen.

0,1853 g Sbst.: 0,5065 g CO₂, 0,0760 g H₂O.

C₁₉H₁₄O₂S. Ber. C 74,51, H 4,58.

Gef. > 74,54, > 4,56.



Es wird durch sukzessive Behandlung der benzolischen Suspension der soeben beschriebenen Säure mit Phosphorpentachlorid und Chloraluminium in üblicher Weise gewonnen und scheidet sich größtenteils als ein hellgelber, fester Körper ab, wenn das braungefärbte Reaktionsprodukt auf Eis gegossen wird; eine weitere kleine Menge läßt sich aus der Benzolschicht isolieren. Bebufs Reinigung wird das α -Naphtho-thioflavon mit Soda, alsdann mit Wasser gewaschen und durch Kochen mit Alkohol in Lösung gebracht, aus der es sich in nahezu farblosen, bei 182° schmelzenden Blättchen abscheidet.

0,1658 g Sbst.: 0,4815 g CO₂, 0,0630 g H₂O.

C₁₉H₁₂OS. Ber. C 79,17, H 4,17.

Gef. > 79,20, > 4,22.

Das α -Naphtho-thioflavon ist unlöslich in Petroläther (Sdp. 60—80°), es löst sich leicht in heißem Benzol, jedoch schwer in kochendem Alkohol; seine Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist gelb und zeigt eine schwache, grüne Fluorescenz.

β -(β -Naphthylthio)-zimtsäureester,
 $C_6H_5 \cdot C[S \cdot C_{10}H_7(\beta)]:CH \cdot CO_2C_2H_5$.

Das aus dem Chlorid der β -Naphthalinsulfonsäure durch Einwirkung von Zinkstaub und Schwefelsäure leicht erhaltliche β -Thionaphthol¹⁾ läßt sich durch Erhitzen seiner Lösung in Toluol mit Natrium in das Metall-Derivat überführen, jedoch ist mehr als 5-stündiges Kochen erforderlich, um 1.5 g Natrium in der Lösung eines Überschusses an β -Thionaphthol (16 g) zum Verschwinden zu bringen. Auf allmählichen Zusatz von Phenyl-propionsäureester zu der noch warmen Suspension der weißen Natrium-Verbindung schlägt unter Aufsieden die Farbe zunächst in Gelb und alsdann in Rot um. Das Reaktionsgemisch wird mit Äther und Schwefelsäure geschüttelt, die Äther-Toluol-Schicht mit verdünnter Kalilauge behandelt und mit Chlorcalcium getrocknet; nach dem Abdampfen des Äthers und Toluols verbleibt ein Öl, das nach kurzer Zeit zu einer rot gefärbten, festen Masse erstarrt. Sie wird mit Alkohol, in dem sie in der Kälte wenig löslich ist, gewaschen und durch Kochen mit Alkohol in Lösung gebracht. Der β -(β -Naphthylthio)-zimtsäureester scheidet sich daraus in fast farblosen, bei 102—103° schmelzenden Nadeln ab. Die Ausbeute beträgt 50—60% der berechneten.

0.1814 g Sbst.: 0.5030 g CO₂, 0.0860 g H₂O.

C₂₁H₁₈O₂S. Ber. C 75.45, H 5.39.

Gef. » 75.62, » 5.27.

Durch 1-stündiges Kochen des Esters mit der theoretischen Quantität alkoholischen Kalis wird er verseift und liefert die

β -(β -Naphthylthio)-zimtsäure.

Auf Zusatz von Wasser zu der von Alkohol befreiten Lösung entsteht eine geringe Trübung, die durch Extraktion mit Äther entfernt wird; beim Ansäuern der alkalischen Flüssigkeit wird die β -Naphthylthio-zimtsäure als gelbes Pulver gefällt. Sie ist unlöslich in Wasser, mäßig löslich in Äther, leicht jedoch in heißem Benzol; von kochendem Alkohol wird sie reichlich aufgenommen und scheidet sich aus der mit Tierkohle behandelten Lösung in gelblichen Prismen ab, die bei 165—166° unter Aufschäumen schmelzen.

0.1808 g Sbst.: 0.4935 g CO₂, 0.0740 g H₂O.

C₁₉H₁₄O₂S. Ber. C 74.51, H 4.58.

Gef. » 74.44, » 4.55.

Das beim Erhitzen der Säure im Vakuum unter Verlust von Kohlensäure entstehende

¹⁾ Siehe Krafft und Schönherr, B. 22, 824 [1889].

β -Naphthylthio-styrol, $C_6H_5 \cdot C[S \cdot C_{10}H_7(\beta)]:CH_2$,

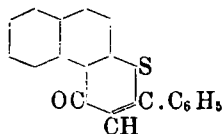
destilliert unter 12 mm Druck bei 238—239° als ein hellgelbes Öl, das beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Es wird reichlich von Petroläther und Alkohol in der Siedehitze aufgenommen und krystallisiert daraus in Aggregaten von gelben, bei 84—85° schmelzenden Nadeln.

0.1875 g Sbst.: 0.5665 g CO_2 , 0.0920 g H_2O .

$C_{18}H_{14}S$. Ber. C 82.44, H 5.34.

Gef. » 82.40, » 5.45.

β -Naphtho-thioflavon,



Die Umwandlung der β -Naphthylthio-zimtsäure in das β -Naphtho-thioflavon vollzieht sich nahezu quantitativ unter dem sukzessiven Einfluß von Phosphorpentachlorid und Chloraluminium. Es scheidet sich größtenteils in fester Form ab, wenn das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen wird. Zur Reinigung wird es mit Natriumcarbonat, alsdann mit Wasser gewaschen und durch kochenden Alkohol in Lösung gebracht, aus der es in fast farblosen, bei 155° schmelzenden Nadeln krystallisiert.

0.1896 g Sbst.: 0.5495 g CO_2 , 0.0700 g H_2O .

$C_{19}H_{12}OS$. Ber. C 79.17, H 4.17.

Gef. » 79.04, » 4.10.

β -Naphtho-thioflavon ist schwer löslich in Äther, leicht jedoch in Benzol, von Alkohol wird es selbst in der Siedehitze schwer aufgenommen; seine Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist gelb gefärbt und zeigt eine schwache, grünliche Fluorescenz.

Cambridge. Chemisches Laboratorium der Universität.

20. O. Stark und L. Klebahn: Zur Frage der Meta-chinoide. IV.

(Eingegangen am 29. Dezember 1913.)

Während die ersten Darstellungen¹⁾ des von uns als Meta-chinoid angesehenen Körpers nach dem veröffentlichten Verfahren stets ein tiefgelbes Produkt lieferten, haben wir bei Wiederholung der Versuche häufig ein Produkt erhalten, das nicht dem früheren ent-

¹⁾ B. 46, 659, 2252, 2542 [1913].