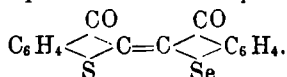


mieren unzerst. Als letzte der acht möglichen Selen- bzw. Selen-Stickstoff und Selen-Schwefel enthaltenden Kombinationen des Indigos wurde der Farbstoff aus 3-Oxy-selenonaphthen und 2-Dibrom-3-ketodihydro-thionaphthenchinon¹⁾ dargestellt.

2-Selenonaphthen-2-thionaphthen-indigo,



Man erhält ihn durch Kochen molekularer Mengen der Komponenten in Eisessig unter Zusatz von geschmolzenem Kaliumacetat. Der Farbstoff ist sehr schwer löslich in Benzol, leichter in Xylol, aus dem er in dunkelroten Nadeln krystallisiert, die von ca. 315° an sublimieren und, auf erhitztes Metall gebracht, gegen 350° schmelzen.

0.1326 g Subst.: 0.2748 g CO₂, 0.0366 g H₂O.

C₁₆H₈O₉SSe (343). Ber. C 55.94, H 2.34.

Gef. » 56.52, » 3.1.0

Chloroform löst den Farbstoff sehr schwer mit violetter Farbe und blauer Fluorescenz. Konzentrierte Schwefelsäure löst unverändert mit bläulich grüner Farbe, Chlorsulfonsäure mit gelbgrüner Farbe. Von rauchender Schwefelsäure wird er mit prachtvoll blauer Farbe unter Bildung einer wasserlöslichen, carminroten Sulfosäure gelöst.

Alle Farbstoffe lassen sich in alkalischer Lösung leicht durch Hydrosulfit verküpen; aus der gelben Lösung werden sie unverändert durch Luft, schneller durch Ferricyankalium wieder ausgeschieden.

Charlottenburg, Techn.-chem. Laboratorium der Techn. Hochschule.

329. H. Simonis und P. Remmert: Über einige fett-aromatische Glykole.

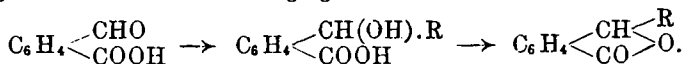
(Eingegangen am 10. Juli 1914.)

Vorliegende Arbeit behandelt einen Körpertypus von zweiwertigen sekundär-tertiären Carbinolen der Formel $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CH(OH).R} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C(OH)R}_2 \end{array}$, der durch kräftige Einwirkung von Grignardschem Reagens auf die Phthalaldehydsäuren erhalten wird. Die Verstärkung bestand einerseits in der Verwendung eines großen Überschusses von Grignardschem Reagens und andererseits in der Anwendung von Anisol

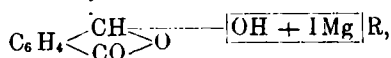
¹⁾ Darstellung nach Friedländer, B. 41, 233 [1908].

als Lösungsmittel¹⁾ und in der hierdurch ermöglichten Erhöhung der Reaktionstemperatur.

Bei der *o*-Phthalaldehydsäure, die als einzige der drei Isomeren schon seitens Simonis und Mermod²⁾ mit Grignardschen Lösungen behandelt worden war, wurden statt obiger Einwirkungsprodukte sekundäre einatomige Carbinolsäuren erhalten, die spontan unter Ringschluß in Lactone übergangen:

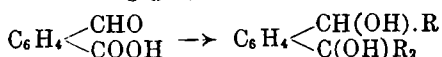


Die von uns gefundene Einwirkung interessierte insofern umso mehr, als sich die Bildung des Lactons ebensogut mittels der Lactonformel der *o*-Phthalaldehydsäure erklären läßt,



wonach also eine Einwirkung auf eine Aldehyd- und Carboxylgruppe überhaupt nicht stattfindet.

Die neue Reaktion dagegen, die sich durch das Schema



ausdrücken läßt, ist nur aus der Aldehydsäure-Formel heraus erklärbar.

Von den beiden Hydroxylgruppen ist nur eine beim Acetylieren und bei der Reaktion mit Bromwasserstoff — wenigstens nach den üblichen Methoden — angreifbar. Da eine derartige Stabilität bei sekundären Carbinolgruppen nicht in Frage kommt, so kann nur die tertiärständige Hydroxylgruppe der Reaktion widerstanden haben³⁾.

Die neue Arbeitsweise gestaltete sich bei den drei Phthalaldehydsäuren übereinstimmend wie folgt:

Das Grignardsche Reagens wurde wie üblich mit absolutem Äther angesetzt, die Aldehydsäure dagegen in heißem Anisol gelöst und die Lösung allmählich dem Reagens zugeführt. Aus dem erhitzten Reaktionsgemisch schied sich eine feste Masse aus, die in dem Maße, wie man den Äther aus dem Kolben (durch eine Absaugevorrichtung) entfernte, sich immer mehr löste, so daß schließlich, wenn nur noch Anisol vorhanden ist, eine vollkommene Lösung erzielt wird. Nach dem Erkalten wurde unter guter Kühlung die Masse durch

¹⁾ Bei der Verwendung von Anisol als Lösungsmittel sind gewisse Vorichtsmaßregeln zu beobachten, worüber wir schon früher (B. 47, 269 [1914]) berichteten.

²⁾ B. 38, 3982 [1905].

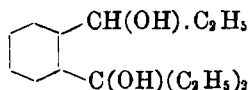
³⁾ Vergl. Henry, C. 1906, I, 997, II, 747. Menschutkin, A. 195, 334 [1879], 197, 193 [1879]; B. 42, 4020 [1909].

Wasser zersetzt, wobei sich eine Emulsion bildete, die auf Salzsäure-zusatz zwei Schichten ergab: die wäßrige wurde ausgeäthert und der Äther mit der Anisolschicht vereinigt.

Letztere wurden dann mit Soda ausgeschüttelt, um Anteile mit unveränderter Carboxylgruppe zu entfernen; doch konnte bei den meisten Ansätzen entweder nichts oder nur eine so geringe Menge Substanz durch Ansäuern isoliert werden, daß sich deren Aufarbeitung nicht lohnte: Das Grignardsche Reagens hatte also unter obigen Bedingungen, und zwar bei allen drei Phthalaldehydsäuren, sowohl die Aldehyd- wie auch die Carboxylgruppe angegriffen.

Die Äther-Anisol-Lösung wurde dann zur Entfernung des entstandenen Phenols mit verdünnter Kalilauge ausgeschüttelt und schließlich der Wasserdampf-Destillation unterworfen. Das Anisol konnte aus dem Destillat wiedergewonnen werden. Das Reaktionsprodukt blieb in öligem Konsistenz im Kolben zurück.

[*o*-1-Oxypropyl-phenyl]-diäthyl-
carbinol,



Das Gemisch von 5 g *o*-Phthalaldehydsäure (in Anisol) und 48 g Äthylmagnesiumbromid (in Äther) wurde einige Stunden im Ölbad auf 140° erhitzt und dann zersetzt. Das nach der Wasserdampf-Destillation (s. o.) hinterbleibende farblose Öl wurde in Äther aufgenommen, getrocknet und schließlich im Vakuum destilliert. Bei 173° und 10 mm ging die Hauptfraktion in einer Ausbeute von 5 g über.

0.2147 g Sbst.: 0.5941 g CO₂, 0.1890 g H₂O.

C₁₄H₂₂O₂. Ber. C 75.67, H 9.91.

Gef. » 75.47, » 9.85.

Nach längerem Stehen in der Winterkälte krystallisierte die Substanz in Form schöner, strahliger Nadeln von niedrigem Schmelzpunkt aus. Die Substanz ist in den meisten organischen Solvenzien leicht löslich und gibt mit konzentrierter Schwefelsäure eine rotbraune Färbung.

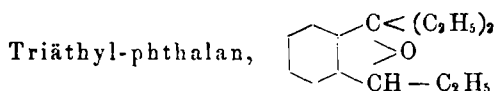
Beim Erhitzen mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid wird nur eine der beiden Hydroxylgruppen acetyliert.

Das Acetylprodukt C₁₆H₂₄O₃ bildet ein farbloses Öl, das bei 12 mm und 171° als leicht bewegliche, wasserklare Flüssigkeit übergeht.

0.1780 g Sbst.: 0.4742 g CO₂, 0.1416 g H₂O.

C₁₆H₂₄O₃. Ber. C 72.72, H 9.09.

Gef. » 72.66, » 8.90.



Die Verbindung stellt das innere Anhydrid des [*o*-Oxypropyl-phenyl]-diäthyl-carbinols dar: sie wurde aus letzterem dadurch erhalten, daß das Carbinol in Eisessig gelöst und auf Zusatz von konzentrierter Salzsäure mehrere Stunden erhitzt wurde. Nach dem Erkalten wurde mit Soda übersättigt und das durch Ausäthern gewonnene Öl im Vakuum fraktioniert. Die Hauptmenge ging bei 10 mm und 115—118° als gelbliches Öl über.

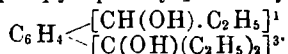
0.1736 g Sbst.: 0.5215 g CO₂, 0.1479 g H₂O.

C₁₄H₂₀O. Ber. C 82.35, H 9.79.

Gef. » 81.90, » 9.56.

Die Verbindung zeigt große Löslichkeit. Die Lösung in Chloroform vermag Bromlösung nicht zu entfärben, welches Verhalten das Vorliegen einer Doppelbindung, d. h. Wasserabspaltung innerhalb einer Seitenkette, ausschließt.

[*m*-1-Oxypropyl-phenyl]-diäthyl-carbinol,



Die Verbindung wird aus Isophthalaldehydsäure und Äthyl-magnesiumbromid in der beschriebenen Weise erhalten und bildet ein farbloses Öl, welches im Vakuum bei 10 mm und 174—177° überdestilliert.

0.1966 g Sbst.: 0.5457 g CO₂, 0.1966 g H₂O.

C₁₄H₂₂O₂. Ber. C 75.67, H 9.91.

Gef. » 75.70, » 9.87.

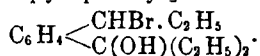
Beim Eintragen in Schwefelsäure gibt die Substanz ein rotbraunes Harz. Das Monoacetyl-Produkt C₁₆H₂₄O₃ bildet ein farbloses Öl vom Sdp. 178—180° bei 10 mm.

0.1865 g Sbst.: 0.5010 g CO₂, 0.1501 g H₂O.

C₁₆H₂₄O₃. Ber. C 72.72, H 9.09.

Gef. » 73.26, » 9.00.

[*m*-1-Brompropyl-phenyl]-diäthyl-carbinol,



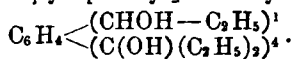
Der Ersatz einer Hydroxylgruppe in obigem [*m*-Oxypropyl-phenyl]-diäthyl-carbinol gelingt durch Eintragen in überschüssige Eisessig-Bromwasserstoff-Lösung (bei 15° gesättigt) und dreitägiges Stehenlassen im Dunkeln. Beim Versetzen der Lösung mit Wasser schied sich ein

Öl ab, welches isoliert, gereinigt und schließlich im Hochvakuum über Natronkalk bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurde. Nach der Analyse ist in dem Glykol nur eine Hydroxylgruppe durch Brom ersetzt worden:

0.2494 g Sbst.: 0.1632 g AgBr.

$C_{14}H_{21}OBr$. Ber. Br 28.04. Gef. Br 27.82.

[*p*-1-Oxypropyl-phenyl]-diäthyl-carbinol,



Bei der Einwirkung von Terephtalaldehydsäure auf Äthyl-magnesiumbromid in der beschriebenen Weise wurde das gewünschte Glykol wiederum als ein Öl erhalten, das bei 15 mm und 186° siedete.

0.1995 g Sbst.: 0.5545 g CO_2 , 0.1742 g H_2O .

$C_{14}H_{22}O_2$. Ber. C 75.67, H 9.91.

Gef. » 75.80, » 9.77.

Die Verbindung färbt Schwefelsäure braunrot und ist in organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

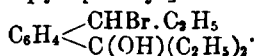
Das Monoacetyl-Produkt $C_{16}H_{24}O_3$ zeigte den Sdp. 191° bei 14 mm.

0.1899 g Sbst.: 0.5068 CO_2 , 0.1535 g H_2O .

$C_{16}H_{24}O_3$. Ber. C 72.72, H 9.09.

Gef. » 72.79, » 9.04.

[*p*-1-Brompropyl-phenyl]-diäthyl-carbinol,



Im Verhalten gegenüber einer Eisessig-Bromwasserstoff-Lösung verhält sich das *p*-Glykol dem *m*-Isomeren analog. Das erhaltene Monobromcarbinol stellte ein helles Öl dar.

0.1816 g Sbst.: 0.3954 g CO_2 , 0.1242 g H_2O . — 0.2402 g Sbst.: 0.1564 g AgBr.

$C_{14}H_{21}BrO$. Ber. C 58.95, H 7.36, Br 28.04.

Gef. » 59.38, » 7.65, » 27.70.

Berlin, Organ. Laborat. der Techn. Hochschule.