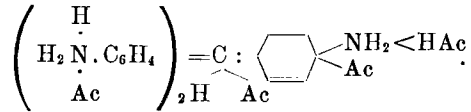


Auch hier ist möglicherweise, ja man kann wohl sagen: sehr wahrscheinlicherweise, die Aminogruppe in der stark schwefelsauren Lösung noch zur Aufnahme von Säure befähigt, was zu einem fünf-säurigen Salz führen könnte<sup>1)</sup>:



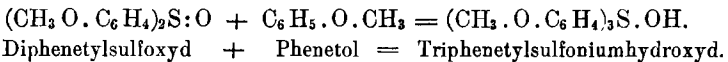
Wie bereits gesagt, sind die Tatsachen, die ich den vorstehenden Entwicklungen zugrunde legen konnte, größtenteils bekannt, zum kleineren Teil werden dieselben zugleich mit den Resultaten der spektroskopischen Beobachtungen den Gegenstand einer folgenden Mitteilung<sup>2)</sup>, welche hoffentlich bald erscheinen kann, bilden.

Lausanne, 24. September 1917, Org. Labor. der Universität.

**51. F. Kehrman, S. Lievermann und P. Frumkine:**  
**Über die Eigenschaften der von S. Smiles durch Kondensation von Dinitro-thiodiphenylamin-sulfoxyd mit aromatischen Phenolen, Phenol-äthern und Aminen erhaltenen Sulfonium-Verbindungen.**

(Eingegangen am 29. November 1917.)

S. Smiles<sup>3)</sup> hat die interessante Beobachtung gemacht, daß sich Sulfoxyde mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, Phenolen und Aminen unter Bildung von Sulfonium-Basen kondensieren, entsprechend beispielsweise der folgenden Gleichung:



Er hat gemeinsam mit mehreren Mitarbeitern diese Reaktion ziemlich eingehend studiert; unter anderm hat er auch die Sulfoxyde der Thiodiphenylamine und ihrer Homologen, insbesondere deren Nitro-Derivate, in das Bereich der Untersuchung gezogen.

<sup>1)</sup> Es erklärt sich hierdurch die Existenz der stark sauren Sulfate des Triphenylmethyls und analoger Körper.

<sup>2)</sup> Gemeinsam mit M. Sandoz. Wie die spektroskopische Untersuchung gezeigt hat, treten die oben skizzierten Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution der Salze besonders überzeugend bei den in den Aminogruppen methylierten Farbstoffen zu Tage.

<sup>3)</sup> Smiles und Le Rossignol, Soc. 89, 696 [1906].

Da die Angaben über die Eigenschaften und insbesondere die Farben der aus den letztgenannten Sulfoxyden erhaltenen Kondensationsprodukte sehr auffallend waren, so erschien eine Nachprüfung um so mehr angezeigt, als sich ja bereits früher herausgestellt hatte, daß die Resultate dieses Forschers betreffend die Einwirkung von Säuren auf die nitrierten Thiodiphenylamin-sulfoxyde größtenteils unrichtig sind<sup>1)</sup>.

Wir haben uns daher vereinigt, um die Untersuchungen zum Teil zu wiederholen und insbesondere die Einwirkung von Anisol, Phenetol, Phenol und Dimethylamin auf 3.6-Dinitro-thiodiphenylamin-sulfoxyd studiert. Dabei hat sich gezeigt, daß, wie wir es vorausgesehen hatten, auch hier die Befunde von Smiles ungenau und zum Teil unrichtig sind.

#### Versuchs-Teil.

##### Einwirkung von Anisol und von Phenetol auf 3.6-Dinitro-thiodiphenylamin-sulfoxyd.

Vorversuche wiesen sehr bald auf die Notwendigkeit hin, von ganz reinem und einheitlichem 3.6-Dinitro-sulfoxyd auszugehen, da der glatte Verlauf der Reaktion durch Verunreinigungen mit anderen nitrierten Sulfoxyden sehr stark beeinträchtigt wird. Ferner ergab sich, daß die Entdecker die Bedingungen der Kondensation ungünstig gewählt haben.

Wenn man nämlich, wie vorgeschrieben, konzentrierte Schwefelsäure allein als Kondensationsmittel anwendet, so treten Nebenreaktionen auf, die in intermolekularen Oxydations- und Reduktionsvorgängen bestehen, wobei unter anderem mehr oder weniger Thionin gebildet wird und sich dem Hauptprodukte beimischt. Beide Körper sind alsdann kaum von einander zu trennen.

Nachdem es uns gelungen war, die Körper rein darzustellen, konnten wir aus der Beschreibung von Smiles deutlich ersehen, daß er sehr unreine, stark durch färbende Beimengungen im Aussehen veränderte Produkte in Händen gehabt haben mußte.

Nachstehend wollen wir unsere eigenen Erfahrungen mitteilen. Die Darstellung ganz reiner 3.6-Dinitro-thiodiphenylamin-sulfoxyds ist früher beschrieben worden<sup>2)</sup>. Dessen Kondensation mit Anisol oder Phenetol verläuft recht glatt, wenn man, wie folgt, arbeitet:

5 g trocknen Dinitro-sulfoxyds werden mit soviel eines Gemisches gleicher Raumteile konzentrierter Schwefelsäure und Eisessigs bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt, daß nahezu alles in Lösung geht,

<sup>1)</sup> B. 46, 2809 [1913]

<sup>2)</sup> B. 46, 2818 [1913].

und dann tropfenweise Anisol oder Phenetol zugesetzt. Unter deutlicher Temperatur-Erhöhung hellt sich die Farbe auf und wird schließlich nur wenig intensiv olivenbraun. Sobald auf neuen Zusatz von Anisol resp. Phenetol keine Farbänderung mehr eintritt, läßt man 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen und gießt dann in soviel heißes Wasser, daß beim Erhitzen zum Sieden nahezu alles in Lösung geht. Zurück bleibt nur wenig einer braunen Substanz.

Die heiß filtrierte, hellstrohgelbe, klare Lösung scheidet während des Erkaltens das Sulfat der Sulfonium-Base in strohgelben, prismatischen, glänzenden Krystallen größenteils aus.

Will man die Base darstellen, so ist diese Ausscheidung besser zu vermeiden, indem man die frisch filtrierte, noch heiße Lösung sofort mit Ammoniak übersättigt, wodurch sie in Gestalt feurig karminroter Flocken ausfällt. Besonders leicht beim Anisol-Derivat verwandeln sich diese bei längerem Verweilen in der Flüssigkeit in ein schweres, metallisch grünglänzendes Pulver feiner Krystalle. Der Schmelzpunkt des reinen Anisol-Derivates wurde bei 248°, derjenige des Phenetol-Derivates etwas niedriger bei 230° gefunden. Letzteres krystallisiert aus einem Gemisch von 2 Teilen Alkohol und 1 Teil Benzol dimorph entweder in zu Gruppen vereinigten, heller roten Prismen oder in dunkelroten, metallisch grünglänzenden, kompakten, dicken Körnern.

Zur Analyse wurden beide Substanzen bei 110—120° konstant getrocknet.

$C_{19}H_{13}N_3SO_5$ . Ber. C 57.72, H 3.29, N 10.63.  
Gef. » 57.63, 57.68, » 3.36, 3.13, » 10.44.

$C_{20}H_{15}N_3SO_5$ . Ber. N 10.27. Gef. N 10.08.

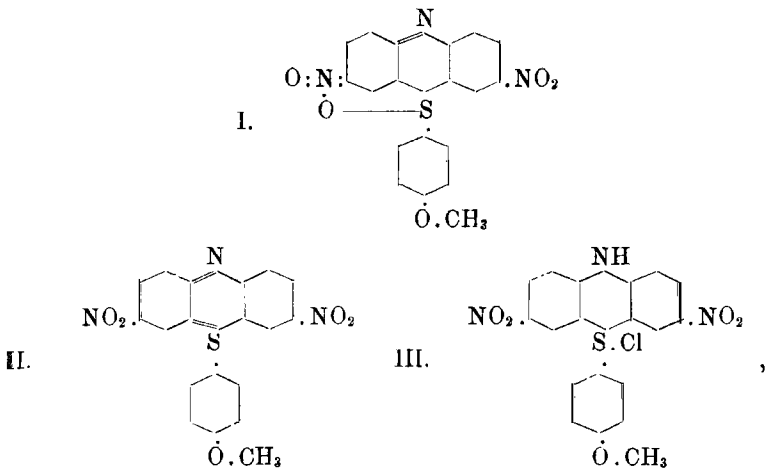
Aus den Resultaten geht hervor, daß diese Basen keine Sulfoniumhydroxyde, sondern durch Abspaltung von 1 Molekül Wasser daraus entstandene Anhydro-Formen sind. Beide sind sehr intensiv und feurigrot gefärbt, etwa wie Rosindon, und zeigen in Lösung starke orange gelbe Fluorescenz, während die gelben, schwach farbigen Salze vollkommen fluorescenzlos sind. Über die Konstitution von Basen und Salzen wird man auf Grund der folgenden Überlegung kaum in Zweifel bleiben können:

Es ist früher<sup>1)</sup> darauf hingewiesen, daß diejenigen Nitro-Derivate des Thiodiphenylamins und seines Sulfoxyds, die mindestens eine Nitro-Gruppe in *para*-Stellung zum Stickstoff enthalten, zur Salzbildung mit Alkalien befähigt sind. Stehen aber die Nitro-Gruppen anderswo, so bleibt Salzbildung in diesem Falle aus.

<sup>1)</sup> B. 46, 2820 [1913].

Die einfachste Erklärung ist, daß sich eine Nitro-Gruppe unter dem Einfluß der Base in die Nitronsäure-Gruppe umwandelt, wobei *para*-chinoide Konstitution auftreten muß.

Auf den vorstehend beschriebenen Fall angewandt, ergibt sich, daß, wenn man die nitrierte Sulfonium-Base aus ihren Salzen in Freiheit setzt, die gleichen Bedingungen gegeben sind, d. h., es bildet sich ein Nitonsäure-Rest, der mit der stark basischen Sulfonium-Gruppe ein inneres Salz bilden wird. Mit der sich ergebenden Formulierung I



stimmen die Eigenschaften gut überein, während die von Smiles vorgezogene *ortho*-chinoide Formulierung II nicht begründet werden kann und auch ohne Analogie wäre.

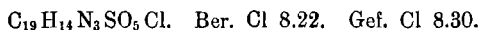
Die Salze hingegen (Formel III) sind nur sehr schwach farbig, etwa wie ein Nitro-Kohlenwasserstoff. Ihr Chromogen ist ausschließlich die Nitro-Gruppe, ihr sehr schwaches Auxochrom die Sulfoniumsalz-Gruppe. Diese Salze sind ganz gewiß keine Chinoide, sondern gewöhnliche Sulfonium-Salze. Es sollen hier diejenigen Angaben von Smiles angeführt werden, aus welchen hervorgeht, daß er völlig unreine Substanzen in Händen gehabt hat. Er beschreibt das Sulfat des Phenetol-Derivates als blaugrünen Niederschlag, welcher nach dem Trocknen im Vakuum auf porösem Ton ein dunkelgrünes Pulver liefert. Beim Erhitzen auf 100° soll dasselbe Wasser verlieren und in eine dunkelblaue, metallglänzende Substanz übergehen. Die durch Zersetzen seines Sulfats mit Alkalien erhaltene Base beschreibt er als ein braunes, metallisch grün-glänzendes Pulver vom Schmp. 221—222°.

Merkwürdigerweise stimmen seine Analysen auf die richtige Formel und seine Theorie des Kondensationsverlaufes ist, obwohl er

die reinen Substanzen nicht gesehen hatte, richtig. Seine Mitteilungen über die Farben deuten auf einen starken Gehalt an Lauthschem Violett hin. Nachstehend sind die Salze und einige andere Derivate der Anisol-Base näher beschrieben:

Chlorid (Formel III). Wenn man die reine, krystallisierte Base mit kalter verdünnter Salzsäure übergießt, bemerkt man gar keine Änderung; erhitzt man dann vorsichtig, so wird das rote Pulver ziemlich plötzlich, ohne sich zu lösen, hellgelb unter Salzbildung. Durch Zusatz von genügend Wasser und Erhitzen zum Sieden kann leicht völlige Auflösung erzielt werden. Läßt man nun die hellgelbe Lösung erkalten, oder versetzt man sie mit etwas konzentrierter Salzsäure, so krystallisiert das Chlorid in strohgelben, glänzenden Körnern.

Eine Chlor-Bestimmung in dem bei 100° getrockneten Salz ergab:



Durch reines siedendes Wasser wird das Salz teilweise unter Ausscheidung der roten Anhydro-Base zersetzt, was durch eine Spur freier Säure verhindert werden kann.

Das Chlorplatinat fällt aus verdünnter, schwach saurer, wäßriger Lösung des Chlorids als ein in Wasser unlöslicher, hellgelber, schwerer krystallinischer Niederschlag. Es wurde zur Analyse bei 100° getrocknet.

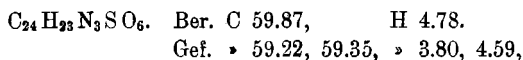


Das Bichromat, durch Fällen mit Kaliumbichromat-Lösung erhalten, ist eigelb, in Wasser unlöslich und krystallinisch.

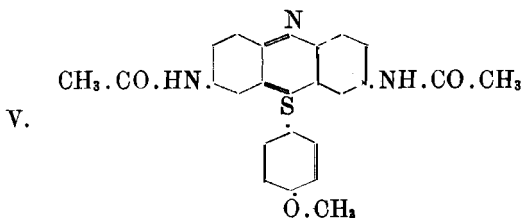
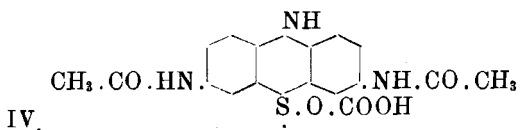
### Reduktion der Nitro-Gruppen.

5 g der roten Base wurden in alkoholischer Suspension durch Zusatz von konzentrierter Salzsäure in das Chlorid verwandelt, mit einer zur Reduktion beider Nitro-Gruppen genügenden Menge Zinnchlorür und etwas metallischem Zinn versetzt und vorsichtig erwärmt. Zuerst tritt Lösung unter Entfärbung und bald darauf Ausscheidung farbloser Krystalle des Zinndoppelsalzes des Reduktionsproduktes ein. Sie wurden nach dem Erkalten abgesaugt, mit verdünnter Salzsäure etwas gewaschen, getrocknet und zur Verwandlung in das Acetyl-Derivat mit der 5-fachen Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid und der nötigen Quantität entwässerten Natriumacetats eben bis zum Sieden erhitzt. Der nach dem Abkühlen entstandene Krystallbrei des acetylierten Salzes wurde unter Zusatz von Wasser in Lösung gebracht, etwa 15 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt, von Zinnsäurehydrat abfiltriert, abgekühlt und überschüssige wäßrige Natronlauge die acetylierte Diamino-Base in Gestalt eines kanariengelben, etwas schleimigen Niederschlages so gut wie völlig abgeschieden. Nach dem Absaugen

und Auswaschen mit Eiswasser wurde dieser dann durch Schütteln in reinem Wasser suspendiert, und nun längere Zeit hindurch ein langsamer Strom Kohlensäure eingeleitet. Hierbei geht zunächst fast alles mit ganz schwach gelblicher Farbe in Lösung, indem Carbonat entsteht; hierauf beginnt bald das Bicarbonat auszukristallisieren. Sobald dessen Menge nicht mehr zunimmt, wird fast zum Sieden erwärmt, von noch etwas Zinnhydrat abfiltriert und unter nochmaligem Durchleiten von Kohlensäure ruhig stehen gelassen. Jetzt krystallisiert ganz reines Bicarbonat in Gestalt atlasglänzender Schüppchen. Es wurde abgesaugt und im Exsiccator bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Die Analyse stimmt zu der Formel eines normalen Bicarbonates:

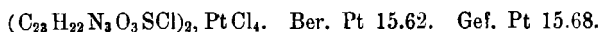


dem Salz kommt also die folgende Konstitutionsformel zu (Formel IV):



womit seine Eigenschaften im Einklang sind.

Das Chlorplatinat fällt auf Zusatz von Platinchlorwasserstoff zur Auflösung des Bicarbonats in verdünnter, kalter Salzsäure als gelblichweißer, krystallinischer Niederschlag aus, der in Wasser ganz unlöslich ist. Es wurde zur Analyse bei 100° getrocknet.



Merkwürdigerweise ist die freie Base, welche durch Natronlauge aus den farblosen Salzen gefällt wird, nicht ebenfalls farblos, sondern intensiv karnariengelb, löst sich jedoch in reinem Wasser fast farblos auf und zieht aus der Luft Kohlensäure an. Eine Analyse liegt noch nicht vor, so daß ihre Konstitution noch fraglich erscheint;

insbesondere, ob die gelbe Farbe mit einer chinoiden Formel zusammenhängt (Formel V).

Bemerkenswert ist ferner noch, daß die Base, welche aus der Salzlösung des farblosen Diaminokörpers mit Lauge ausfällt, sogar intensiv orange-gelb gefärbt ist; sie ist aber so unbeständig, daß eine Isolierung ausgeschlossen erscheint.

Lausanne, 10. November 1917. Org. Universitäts-Laboratorium.

## 52. Hjalmar Johansson u. Hugo Sebelius: Ester-Katalyse bei $\gamma$ -Lactonen.

(Eingegangen am 9. November 1917.)

Es gilt ja als eine ziemlich gemeingültige Regel, daß die Hydratation oder Hydrolyse organischer Verbindungen von Wasserstoffionen stark beschleunigt wird, wenn solche in der Lösung zugegen sind, und daß die Reaktionsgeschwindigkeit wenigstens annähernd der Wasserstoffionen-Konzentration proportional ist. Dies ist bekanntlich der Fall bei der Hydrolyse von Polysacchariden und Glucosiden, Estern, Amiden, Nitrilen usw. Ausnahmen sind aber auch bekannt. So ist durch A. Ch. D. Rivett und N. V. Sidgwick <sup>1)</sup> ermittelt worden, daß Wasserstoffionen die Addition von Wasser an Säureanhydride nicht beeinflussen, und dasselbe ist der Fall betreffend die Umwandlung der kürzlich entdeckten, neutralen, aliphatischen  $\beta$ -Lactone in die entsprechenden Oxy-säuren <sup>2)</sup>. Die Zersetzungen von Propiolacton,  $\beta$ -Butyrolacton und Isobutyrolacton in verdünnter wäßriger Lösung sind monomolekulare Reaktionen, und die Geschwindigkeitskoeffizienten für salpetersaure Lösungen identisch mit denen für reine, wäßrige Lösungen, wenigstens bei Konzentrationen mit einer oberen Grenze von  $[\text{H}^+] = \frac{1}{2}n$ . Da die Lactone ja als innere Ester aufzufassen sind, wird durch diese unerwartete Erfahrung die schöne Einheitlichkeit durchbrochen, die bisher betreffs der sauren Esterverseifung, der Esterkatalyse, geherrscht hat; zugleich gibt sie aber Anregung zu einer Ausdehnung und Vertiefung des Studiums dieses nämlichen Phänomens, wobei das Interesse sich in erster Linie an die cyclischen esterartigen Verbindungen knüpft, die bisher in dieser Hinsicht fast unbearbeitet sind.

<sup>1)</sup> Soc. 97, 782 und 1677 [1910].

<sup>2)</sup> Hj. Johansson, Lunds universitets årsskrift. N. F. Avd. 2, Bd. 12, Nr. 8 [1916].