

Blättchen. Sie löst sich etwas in heißem Wasser, leicht in heißem Alkohol, heißem Essigäther, kaltem Aceton und besonders in Chloroform und Benzol, sehr schwer in kaltem Ligroin. Beim längeren Kochen mit Fehlingscher Lösung tritt Mißfärbung und Bildung eines schmutzigrünen Niederschlages ein.

Schließlich sagen wir Hrn. Dr. Fritz Brauns für seine eifrige Mithilfe besten Dank.

## 102. Walter Fuchs und Benno Elsner: Über die Tautomerie der Phenole, II.: Resorcin<sup>1)</sup>.

(Eingegangen am 24. März 1920.)

Bekanntlich ist es Adolf v. Baeyer nicht gelungen, die von ihm beim Phloroglucin entdeckte Tautomerie-Erscheinung beim Resorcin wiederzufinden<sup>2)</sup>. Wir glauben nun, mit vorliegender Mitteilung die Tautomerie des Resorcins erweisen zu können. Das Mittel hierzu bietet die Einwirkung von Natriumbisulfit auf dieses Phenol.

Die Einwirkung von Natriumbisulfit auf Resorcin ist bereits von Bucherer<sup>3)</sup> studiert worden. Unsere Arbeitsweise stimmte mit der seinigen durchaus überein; sie bestand einfach darin, daß Bisulfitlauge und Resorcin miteinander längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt wurden. Bei dieser Behandlung bilden sich nach Bucherers Ansicht Schwefligsäure-ester der Phenole entsprechend der Gleichung:



Auf die Prüfung dieser Ansicht wird noch einzugehen sein; hier lassen wir zunächst Bucherer mit seinen eigenen Worten über seine Ergebnisse beim Resorcin berichten: »Nach dem sauren Aufarbeiten des Reaktionsproduktes erhält man einen in Wasser sehr leicht löslichen Schwefligsäure-ester, der jedoch nicht mit einem Körper von der Formel  $\text{HO.C}_6\text{H}_4.\text{O.SO}_2\text{H}$  identisch sein dürfte, da er beim Spalten mit Alkalien nicht, wie dies normalerweise zu erwarten wäre, Resorcin zurückliefert, sondern der Hauptsache nach einen in Wasser leicht löslichen Körper, der infolge seiner Unlöslichkeit in Äther die Vermutung, daß man es mit einer Sulfosäure zu tun habe, nahelegt. Die Untersuchung über diesen Punkt wird fortgesetzt werden, und dürfte insbesondere auch von der Einwirkung wäßrigen Ammoniaks auf diesen Schwefligsäure-ester eine Aufklärung seiner Konstitution zu erwarten sein.« Durch Einwirkung von Ammoniak auf seine »Ester«

<sup>1)</sup> Vorangehende Mitteilung: B. 52, 2281 [1919].

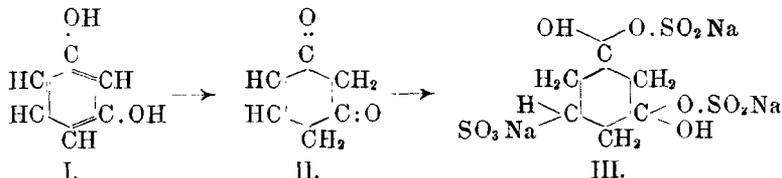
<sup>2)</sup> B. 19, 163 [1886].

<sup>3)</sup> J. pr. [2] 69, 87 [1904].

hat nämlich Bucherer weiterhin den Ersatz der Hydroxylgruppe durch die Aminogruppe vielfach erzielen können. In dem speziellen Falle aber sind nunmehr 16 Jahre verflossen, ohne daß die erwartete Aufklärung der Konstitution der fraglichen Substanz erfolgt wäre.

Wir haben Folgendes gefunden: Erwärmt man Resorcin mit Natriumbisulfid-Lösung auf dem Wasserbade, so werden Phenol und Salz allmählich verbraucht, und nach etwa 90-stündigem Erhitzen kann man dem Reaktionsgemisch durch Ausschütteln mit Äther nur minimale Mengen Resorcin entziehen. Es gelang uns nun, aus dieser Lösung in guter Ausbeute einen Körper zu isolieren, der krystallinisch und allem Anschein nach einheitlich war. Die Analysen der Substanz ergaben die Formel  $C_6H_7S_3O_{11}Na_3$ . Es liegt also ein Isomeres jener Verbindung vor, die wir aus Hydrochinon und Natriumbisulfid erhalten haben. Die neue Verbindung mußte nach dieser Formel durch Addition von drei Molekülen Natriumbisulfid an ein Molekül Resorcin entstanden sein.

Ein Schwefligsäure-ester des Resorcins konnte in der Substanz nicht vorliegen. Denn abgesehen davon, daß die Annahme einer Esterbildung nur von dem Eintritt zweier Moleküle Natriumbisulfid in das Molekül der entstehenden Verbindung Rechenschaft zu geben vermag, müßte ja hierbei Wasser ausgetreten sein; dieses aber erschien nach den Analysen als unmöglich. Weiters erwies sich die Substanz als recht beständig gegen Säuren; ebenso konnten in der wäßrigen Lösung des Körpers nur geringe Mengen Schwefeldioxyd durch Titration mit Jod nachgewiesen werden. Wohl aber gelang es, durch Behandeln mit Alkalien rund zwei Drittel des angelagerten Bisulfits wieder abzuspalten, während das letzte Drittel auch gegen wäßrige Alkalien recht resistent war. Diese Befunde legen die Annahme nahe, daß in der Substanz die Bisulfidverbindung einer Diketo-hexamethylen-sulfonsäure vorliege, d. h. eine Verbindung, welche ihre Entstehung der tautomeren Form des Resorcins verdankt, und der demnach die Struktur III. zukommt:



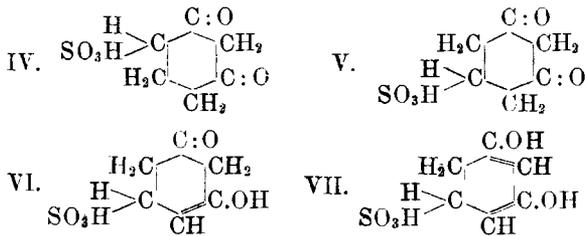
Eine konstitutionelle Verschiedenheit zwischen der neuen Verbindung und ihrem Hydrochinon-Isomeren wird auch dadurch angedeutet, daß sie keine Eisenchlorid-Reaktion gibt. Doch stimmt die Verbindung in ihrem Verhalten auch nicht vollständig, in allem und

jedem, mit dem überein, was man gegenwärtig über die Bisulfit-derivate der Carbonylverbindungen weiß oder doch annimmt; sie zeigt vielmehr als charakteristische Eigentümlichkeit nicht nur eine überaus langsame Bildung — was ja ganz begreiflich ist —, sondern auch eine recht langsame Zersetzung. Zwar wird eins von den drei angelagerten Salz-molekülen durch Alkali glatt und momentan abgespalten; um ein weiteres Molekül des Bisulfits abzuspalten, muß man aber das Alkali mehrere Stunden auf den Körper einwirken lassen, und selbst dann stimmen die gewonnenen Resultate nicht immer sehr gut mit der Theorie überein. Es zeigt sich vielmehr Folgendes: Bestimmt man die abgespaltene Bisulfitmenge nach 4—6 Stunden, dann erhält man manchmal stimmende, meist aber etwas zu niedrige Resultate; läßt man aber über Nacht — oder auch mehrere Tage — stehen, dann fallen die Resultate etwas zu hoch aus. Die letztere Beobachtung fanden wir darin begründet, daß das bei der Abspaltung entstehende Natriumsalz der Dihydro-resorcin-sulfonsäure gegen eine sehr lange dauernde Einwirkung von kalten, wäßrigem Alkali nicht absolut widerstandsfähig ist; vielmehr wird es hierbei schon zu einem Bruchteil zersetzt. Dies erkannten wir außer an dem Schwefeldioxyd-Werte daran, daß nach einem Stehenlassen von einer Woche der angesäuerten Lösung durch Äther eine krystallisierte organische Substanz entzogen werden konnte; diese war allem Anschein nach nicht mit Resorcin identisch, konnte aber wegen ihrer geringen Menge bisher nicht eingehend untersucht werden. Die Beobachtung zu niedriger Werte — die Abweichungen betragen im ungünstigsten Fall  $1\frac{1}{2}$ —2%  $\text{SO}_2$  — könnte im Erreichen eines Gleichgewichtszustandes, oder auch in Isomerien von der schwefligen Säure aus, ihren Grund haben<sup>1)</sup>. Doch wollen wir uns in dieser Hinsicht um so weniger auf Erklärungen festlegen, als wir auf präparativem Wege einwandfrei feststellten, daß das Hauptprodukt der Umsetzung zwischen Lauge und Bisulfitverbindung das Natriumsalz einer Monosulfonsäure sei.

Läßt man nämlich überschüssige Lauge auf die wäßrige Lösung der Bisulfitverbindung längere Zeit einwirken, sättigt sodann mit Kohlensäure und dampft zur Trockne ein, so kann man aus dem Salzurückstand durch Extraktion mit absolutem Alkohol eine krystallisierte Verbindung isolieren, deren Analysen auf die Formel  $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_3\text{SNa}$  stimmen, in der also das Natriumsalz einer Dihydro-resorcin-sulfonsäure vorliegt. Einer aus der Bisulfitverbindung III. entstehenden

<sup>1)</sup> Die Oxydation der schwefligen Säure zu Schwefelsäure wurde berücksichtigt.

Sulfonsäure kommt die Struktur V. zu. Doch ist hierbei zu bemerken, daß die Addition des dritten Moleküls Bisulfit auch in dem Sinne hätte stattfinden können, daß eine Sulfonsäure der Struktur IV. entstehen müßte. Experimentell beweisen können wir die symmetrische Stellung der Sulfogruppe allerdings nicht, da eine genügend durchsichtige Konstitutionsbestimmung für Sulfonsäuren bisher nicht bekannt ist; erwägt man aber, daß bei der Addition von Bisulfit an doppelte Kohlenstoffbindungen <sup>1)</sup> der schwefelhaltige Rest dasjenige Kohlenstoffatom aufsucht, welches von dem nächsten Sauerstoff-tragenden Kohlenstoffatom entfernter ist, so kommt dem Formelbild V. wohl die größte Wahrscheinlichkeit zu.



Die freie Sulfonsäure ist aus dem Natriumsalz darstellbar, wenn wir sie auch nicht vollständig aschenfrei gewinnen konnten. Ehe wir die Darstellung des krystallisierten, reinen Natriumsalzes aufanden, arbeiteten wir auf die Abscheidung des Bariumsalzes der Säure hin, indem wir nach der Zersetzung der Bisulfitverbindung mit Schwefelsäure ansäuerten, eindampften, mit Alkohol auszogen, die vereinigten Auszüge mit Wasser verdünnten, mit Bariumcarbonat neutralisierten und filtrierten. Aus der wäßrigen Lösung konnten wir aber das Bariumsalz nur durch Eindampfen bis zur Trockne gewinnen; auch fanden wir kein Lösungsmittel, aus dem es sich hätte umkrystallisieren lassen. Ferner zeigte sich leider, daß das Bariumsalz anscheinend schon beim Stehen sich leicht zersetzte. Wenn wir trotzdem über dieses Salz Einiges mitteilen, so deshalb, weil es sich zwar in den meisten Fällen dem Natriumsalz ganz gleich verhielt, andererseits aber sich qualitativ von diesem darin unterschied, daß es die Reaktionen der Carbonyl- und der Methylengruppe deutlicher gab als dieses.

Die freie Sulfonsäure und ihre Salze geben mit Eisenchlorid eine intensive rotviolette Farbenreaktion. Senhofer <sup>2)</sup> hat eine solche Farbenreaktion für eine von ihm hergestellte Resorcin sulfon-

<sup>1)</sup> Vergl. Weyl. Die Methoden der org. Chemie, II 648 (Leipzig 1909).  
<sup>2)</sup> Sitzungsber. Wiener Akad. 78, II 677 ff. [1873]. Die Verbindung fehlt im Beilstein.

säure angegeben, welcher die symmetrische Struktur zukommen muß. Von dieser Säure unterscheiden sich aber unsere Substanzen nicht nur durch die analytischen Daten, sondern auch durch ihre Eigenschaften. Letztere sprechen eben dafür, daß in den gewonnenen Substanzen Derivate eines partiell hydrierten, nicht aber eines echten Benzolkörpers vorliegen. Konnten wir doch durch Einwirkung verdünnten Bromwassers keineswegs jene glatte, für das Resorcin charakteristische Substitution erzielen, sondern wir mußten vielmehr eine weitgehende Oxydation konstatieren. Auch durch Einwirkung von Salzsäure in der Bombe gelangt man nicht mehr zum Resorcin zurück; vielmehr führt auch diese Einwirkung nur zu einer weitgehenden, in verschiedenen Richtungen verlaufenden Zersetzung der organischen Substanz.

Es ist zu bedenken, daß unsere Monosulfonsäure im festen Zustande nach der gegenwärtigen Theorie in Form dreier Desmotropen V., VI. und VII. als *symm.* Diketo-hexamethylen-sulfonsäure, als *symm.* Dihydro-resorcin-sulfonsäure, sowie endlich als Monoketo-monohydroxylverbindung existieren muß. In Lösungen muß ein Gleichgewicht zwischen den drei Formen bestehen, von dem angesichts des äußerst acidifizierenden Einflusses der Sulfonsäuregruppe vorausgesehen werden kann, daß es sehr weit zugunsten der Dihydroxylverbindung verschoben sein wird<sup>1)</sup>. In der Tat ergaben auch quantitative Bestimmungen der Carbonylzahl recht niedrige Werte; Carbonylzahlen von mehreren Prozent fanden wir aber andererseits doch wieder in allen Fällen, und beim Bariumsalz der Säure stimmte der Carbonylwert sogar sehr gut mit der Annahme einer Carbonylgruppe im berechneten Molekül überein. Gerade dieser Befund steht auch mit dem Verhalten der Bisulfitverbindung insofern im Einklang, als sich dort die beiden angelagerten Bisulfitmoleküle in ihrer Abspaltungsgeschwindigkeit so grundverschieden verhalten. Was für die Carbonylgruppe gilt, gilt natürlich ebenso für die mit ihr verknüpfte saure Methylengruppe, für deren Vorhandensein in den Lösungen unserer Säure gleichfalls Einiges spricht.

Für die Beurteilung der Konstitution der monosulfonsauren Salze ist endlich von Bedeutung das Ergebnis der Kalischmelze. Hierbei entsteht nämlich Resorcin als Hauptprodukt, während schweflige Säure abgespalten wird. Daß aus einer dihydroxylierten cyclischen Sulfonsäure durch Abspaltung schwefliger Säure Resorcin entsteht, ist offenbar nur möglich, wenn die Sulfongruppe in der Nachbarschaft einer Methylengruppe sich befindet.

---

<sup>1)</sup> Bei Störung des Gleichgewichtes stellt sich dieses anscheinend nur langsam wieder her.

Im Vorstehenden haben wir nur eine Diskussion der wichtigsten Ergebnisse unserer Versuche gegeben. Einige der im Folgenden geschilderten Beobachtungen gestatten aber einstweilen noch keine Diskussion, weisen vielmehr zur weiteren Arbeit in mannigfacher Richtung hin; dessen sind wir uns wohl bewußt. Als gesicherte Resultate der vorliegenden Untersuchung aber stellen wir folgende Punkte fest:

1) Resorcin reagiert mit Natriumbisulfit unter Bildung einer Verbindung, der mit größter Wahrscheinlichkeit die Konstitution der Bisulfitverbindung der Diketo-3.5-hexamethylen-sulfonsäure-1 zukommt. Die Entstehung dieser Verbindung wird verständlich durch die Annahme, daß sie die tautomere Form des Resorcins zum Ausgang hat.

2. Aus dieser Verbindung läßt sich eine Sulfonsäure gewinnen, die besonders rein in Form ihres Natriumsalzes darstellbar ist. In ihr liegt eine Dihydro-resorcin-sulfonsäure, und zwar wahrscheinlich die *symm.* Dihydro-resorcin-sulfonsäure, vor.

### Versuche.

#### Darstellung einer Verbindung aus Natriumbisulfit und Resorcin.

Die notwendige konz. Natriumbisulfit-Lösung wird am besten frisch bereitet, indem man eine Lösung von Natriumbicarbonat mit Schwefeldioxyd sättigt. 200 ccm dieser Lauge wurden mit 20 g Resorcin in einem geräumigen Kolben mit aufgesetztem Trichter 90—100 Stdn. auf dem kochenden Wasserbade erwärmt. Nach Ablauf dieser Zeit konnten wir dem Reaktionsgemisch durch Äther nur mehr sehr wenig Resorcin entziehen. Man versetzt sodann die Lösung mit soviel Bariumacetat-Lösung — Überschuß ist möglichst zu vermeiden —, daß in ihr keine Sulfat-Ionen mehr vorhanden sind (eine herausgenommene und angesäuerte Probe läßt diesen Punkt erkennen; zu seiner Erreichung sind etwa 10 g Bariumacetat notwendig), gießt nach dem Absitzen des Niederschlages durch ein Faltenfilter und dampft das Filtrat auf dem Wasserbade bis zur Trockne ein. Der Trockenrückstand wird sodann durch wiederholtes Auskochen mit Alkohol und jedesmaliges scharfes Absaugen gründlich ausgewaschen. Die Beendigung des Auswaschens läßt folgende Probe erkennen: Eine verdünnte, wäßrige Lösung des Rückstandes darf, mit einigen Tropfen 4-proz. Eisenchlorid-Lösung versetzt, nur eine geringe, beim Erwärmen verschwindende Gelbfärbung geben. 5—6-maliges Waschen genügte stets. Es hinterbleibt schließlich eine schneeweiße, pulvrige Masse, welche, über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet, etwa 65 g wog. Manchesmal bildet der Trockenrückstand eine halbweiche,

sirupöse Masse. Diese kann dann in der Schale, in der eingedampft wurde, mit warmem Alkohol mehrmals durchgeknetet und dekantiert werden, worauf man im Vakuum über Schwefelsäure 2—3 Tage unter gelindem Erwärmen vollständig zu trocknen vermag. In beiden Fällen erweist sich das schließlich resultierende, schneeweiße Pulver als krystallinisch, wie die mineralogische Untersuchung ergab<sup>1)</sup>; die Substanz ist allem Anschein nach durchaus homogen, viermal auslöschend, stark lichtbrechend.

#### Analysen und Eigenschaften der Verbindung.

Zur Analyse wurde bei 100° im Vakuum getrocknetes Material verwendet.  
 0.2627 g Sbst.: 0.1602 g CO<sub>2</sub>, 0.0530 g H<sub>2</sub>O. — 0.2447 g Sbst.: 0.1501 g CO<sub>2</sub>, 0.0479 g H<sub>2</sub>O. — 0.5815 g Sbst.: 0.9525 g BaSO<sub>4</sub> (Liebig-Dumenil). — 0.2741 g Sbst.: 0.4595 g BaSO<sub>4</sub> (Carius). — 0.2136 g Sbst.: 0.1103 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — 0.7932 g Sbst.: 0.1505 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



Ber.: C 17.06,            H 2.13,            S 22.74,            Na 16.39.

Gef.: » 16.63, 16.73, » 2.26, 2.19, » 22.49, 22.55, » 16.74, 16.64.

Zur Bestimmung des absplittbaren Schwefeldioxyds haben wir eine sehr große Zahl von Analysen durchgeführt. Dessen allgemeinstes Ergebnis ist folgendes: 1 Mol. Schwefeldioxyd läßt sich sehr leicht, ein zweites weit schwerer und langsamer, das dritte aber nur zum allerkleinsten Teil und nur nach sehr langer Einwirkung absplitteln.

Schon in wäßriger Lösung der reinen Substanz sind durch Jod einige Prozent Schwefeldioxyd nachweisbar; partieller Zerfall der Bisulfitadditionsprodukte von Carbonylverbindungen ist bekanntlich nachgewiesen. Durch Destillation mit Säuren lassen sich die Schwefeldioxyd-Werte nur unwesentlich steigern. Dagegen spaltet Alkali 1 Mol. Schwefeldioxyd praktisch momentan ab. Zur Abspaltung eines zweiten Moleküls ist mehrstündige Einwirkung und höhere Konzentration des Alkalis nötig. Die hierbei eintretende merkliche Oxydation von Sulfid zu Sulfat machte es nötig, daß bei diesen Versuchen in der mit Jod oxydierten Lösung die Gesamt-Schwefelsäure gravimetrisch bestimmt wurde. Nach etwa 6-stündiger Einwirkung waren die Resultate manchmal theoretisch, meist aber etwa 1—2% zu niedrig. Andererseits wurden bei mehrtägiger Einwirkung der Kalilauge 2—3% zu hohe Werte gefunden.

Wir teilen Stichproben unseres Materials mit. Die Theorie verlangt für 1 SO<sub>2</sub> 15.2%, für 2 SO<sub>2</sub> 30.3% und für 3 SO<sub>2</sub> 45.5%.

I Bestimmungen in neutraler Lösung. 2.1881 g Sbst. in 150 ccm Wasser gelöst. 25 ccm verbrauchen 51 ccm  $\frac{1}{10}$ -Jodlösung (Ripper). — 4.42% SO<sub>2</sub>. 95 ccm  $\frac{1}{10}$ -Jodlösung verbrauchen 48.8 ccm Substanzlösung (Volhard). — 4.25% SO<sub>2</sub>. Andere Bestimmungen ergaben Werte von 2.5—5%.

<sup>1)</sup> Freundliche Mitteilung von Hrn. Prof. Rzehak.

II. Zersetzung durch Destillation mit Phosphorsäure im Wasserdampfstrom. 2.6993 g Sbst. in 150 ccm gelöst. 25 ccm Substanzlösung verbrauchen 6.6 ccm  $\frac{1}{10}$ -Jodlösung = 7.57 %  $\text{SO}_2$ ; lieferten in einem zweiten Versuch 0.0630 g  $\text{BaSO}_4$  = 7.88 %  $\text{SO}_2$ .

III. Zersetzung mit Kalilauge bei einer Einwirkungsdauer bis zu 6 Stdn. Bei einer Versuchsreihe wurden 7.0440 g Substanz in 500 ccm Wasser gelöst und in einer mit Bürette versehenen Handflasche mit 500 ccm  $\frac{1}{10}$ -Kalilauge gemischt. Die Lösung war demnach in bezug auf beide Komponenten  $\frac{1}{20}$ -normal. Titrationen nach Volhard ergaben für je 10.09 ccm  $\frac{1}{10}$ -Jodlösung, die mit 4 ccm  $\frac{1}{2}$ -Salzsäure angesäuert wurden, folgenden Verbrauch an Substanzlösung:

Nach Minuten	verbrauchte Lösung ccm	% $\text{SO}_2$	Nach Minuten	verbrauchte Lösung ccm	% $\text{SO}_2$
3	27.1	16.98	25	19.0	24.15
4	23.3	19.69	30	18.6	24.67
6	22.0	20.86	35	18.4	24.94
8	21.5	21.34	50	18.2	25.21
10	20.9	21.95	65	18.0	25.41
12	20.5	22.38	85	17.8	25.77
14	20.2	22.77	145	17.5	26.22
16	20.0	22.94	205	17.4	26.38
18	19.7	23.29	330	17.4	26.38
20	19.5	23.53			

In laugereichen Lösungen wurde in gleicher Zeit mehr schweflige Säure abgespalten. 2.8124 g Sbst. in 250 ccm Wasser. Je 25 ccm mit 25 ccm  $n$ -Kalilauge versetzt und  $\frac{1}{2}$ , 2, 6 Stdn. stehen gelassen.  $\text{SO}_2$ -Werte: 26.21, 27.18, 30.13 %. 0.2073 g Sbst. in 25 ccm Wasser + 25 ccm  $n$  Kalilauge 6 Stdn. stehen gelassen.  $\text{SO}_2$ -Wert: 28.9 % (gravimetrisch).

IV. Ein- bis mehrtägige Einwirkungsdauer von Kalilauge. 0.4499 g Sbst. in 25 ccm Wasser + 25 ccm  $n$ -Kalilauge. — 24 Stdn. stehen.  $\text{SO}_2$ -Wert: 32.18 %. 0.4499 g Sbst. in 25 ccm Wasser + 25 ccm  $n$ -Kalilauge. — 10 Tage stehen.  $\text{SO}_2$ -Wert: 33.14 %.

Nach längerem Stehen konnten der alkalischen Lösung nach dem Ansäuern durch Äther geringe Mengen krystallisierter Substanz entzogen werden. Resorcin lag anscheinend nicht vor, doch kann angesichts der geringen Menge nichts weiter ausgesagt werden.

Die wäßrige Lösung des Bisulfit-Produktes reagiert gegen Lackmus neutral, gegen Phenol-phthalein schwach sauer; sie zersetzt sich mit Schwermetallsalzen unter Abscheidung von Sulfiten.

#### Darstellung des Bariumsalzes einer Monosulfonsäure.

Das Bariumsalz gewannen wir folgendermaßen: Die Bisulfit-Verbindung wurde durch Stehenlassen mit Lauge zersetzt, die Flüssigkeit deutlich sauer gemacht und sodann auf dem Wasserbade möglichst

eingedampft. Der Rückstand wurde mehrmals mit absolutem Alkohol ausgezogen und die vereinigten Auszüge eingeeengt. Hierauf wurde mit etwas Äther versetzt, nach einigem Stehen filtriert, sodann der Äther abdestilliert. Nach dem Verdünnen der hinterbleibenden alkoholischen Lösung mit Wasser neutralisierten wir in einer geräumigen Schale mit Bariumcarbonat, filtrierten und dampften das wäßrige Filtrat erst auf dem Wasserbad, dann im Vakuum bei 100° ein. Das Bariumsalz hinterblieb als gelbliche, zerreibliche Masse. Dieses Salz konnten wir auf keine Weise reinigen. Auch zeigte sich, daß es bei längerem Stehen in Wasser nicht mehr völlig löslich war. Nach dem Filtrieren trübt sich die Lösung bei längerem Kochen wieder.

Die Analysen eines frisch bereiteten, im Vakuum getrockneten Präparates gaben folgende Werte:

0.3736 g Sbst.: 0.3654 g CO<sub>2</sub>, 0.1018 g H<sub>2</sub>O. — 0.3209 g Sbst.: 0.2996 g BaSO<sub>4</sub> (Asboth). — 0.4143 g Sbst.: 0.1867 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.3366 g Sbst.: 24.2 ccm N (0°, 760 mm). Titerstellung des Phenylhydrazins: 39.2 ccm N (0°, 760 mm) [Strache]. — 0.4858 g Sbst.: 181.5 ccm <sup>n</sup>/<sub>10</sub>-Jodlösung. Titerstellung des Phenylhydrazins: 157.5 ccm <sup>n</sup>/<sub>10</sub>-Jodlösung [Meyer].

C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>SO<sub>3</sub>ba. Ber. C 27.75, H 2.65, S 12.43, Ba 26.40, 1 CO 10.8.

Gef. » 26.68, » 2.94, » 12.69, » 26.52, » 11.1, 8.1.

Präparate verschiedener Darstellung gaben nicht völlig übereinstimmende Werte. Die Carbonyl-Bestimmung nach Strache) ergab den mitgeteilten Wert nur bei zweistündigem Erwärmen des vorgeschriebenen Gemisches auf dem Wasserbade. Die Titerstellung der Phenylhydrazin-Lösung erfolgte natürlich unter gleichen Bedingungen. Bei ¼—½ stündigem Erwärmen, wie es der Originalvorschrift entspricht, wurden niedrigere Werte gefunden.

#### Darstellung der freien Monosulfonsäure und ihres Natriumsalzes.

Eine wäßrige Lösung des Bisulfit-Produktes wurde mit überschüssiger Kalilauge mehrere Stunden stehen gelassen, sodann mit Schwefelsäure angesäuert und eingedampft. Die hinterbleibende Salzmasse wurde im Soxhlet-Apparat mit absolutem Alkohol ausgezogen. Nach dem Einengen der alkoholischen Lösung wurde verdunsten gelassen; es hinterblieb eine bräunliche Krystallmasse, deren Reinigung durch Abpressen auf Ton und Umkrystallisieren aus Alkohol-Chloroform sich sehr verlustreich gestaltete, schließlich aber zu einer schneeweißen Substanz führte, die bei 172—175° unter Zersetzung schmolz und eine intensive rotviolette Färbung mit Eisenchlorid lieferte. Titrationen bei Verwendung von Phenol-phthalein gaben etwas zu niedrige Werte,

1) Ausführung der mitgeteilten Analysen nach Hans Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung organ. Verbindungen (Berlin 1916).

deren Ursache wir in einem Aschengehalt der Säure fanden. Als wir nun die mit Natronlauge genau neutralisierte Lösung zur Trockne eindampften, erwies sich das zurückbleibende Natriumsalz als gut löslich in Alkohol. Dieser Umstand war offenbar an dem Aschengehalt der Säure schuld, er wies uns aber auch den Weg, der zur Gewinnung des reinen Natriumsalzes führte.

40 g Bisulfit-Produkt wurden in 200 ccm Wasser gelöst und mit einer konzentrierten Auflösung von 10 g Natron etwa 6 Stdn. stehen gelassen. Sodann wurde mit Kohlensäure gesättigt und anfangs auf dem Wasserbade, schließlich im Vakuum zur Trockne eingedampft. Der Trockenrückstand wurde mit absolutem Alkohol extrahiert; die alkoholische Lösung hinterließ beim Eindampfen eine schneeweiße, lockere Masse feiner Nadelchen, die im trocknen Zustand 14 g wog. Dieses Salz wurde bis zur Konstanz des Natriumwertes — dieser war anfangs etwas zu hoch — aus absolutem Alkohol umkrystallisiert.

Das durch viermaliges Umkrystallisieren gereinigte Salz wurde nach dem Trocknen im Vakuum bei 100° analysiert.

0.1650 g Sbst.: 0.2029 g CO<sub>2</sub>, 0.0456 g H<sub>2</sub>O, 0.1765 g BaSO<sub>4</sub> (Dennstedt). — 0.1134 g Sbst.: 0.1391 g CO<sub>2</sub>, 0.0336 g H<sub>2</sub>O. — 0.1490 g Sbst.: 0.0511 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — 0.1192 g Sbst.: 0.1308 g BaSO<sub>4</sub> (Liebig-Dumentil).  
 C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>SO<sub>3</sub>Na. Ber. C 33.65, H 3.27, S 14.95, Na 10.75.  
 Gef. » 33.54, 33.45, » 3.10, 3.32, » 14.63, 15.06, » 11.10.

#### Eigenschaften des Natriumsalzes, des Bariumsalzes und der freien Säure.

Das Natriumsalz ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und gut krystallisiert. Die wäßrige Lösung reagiert neutral und gibt mit Schwermetallsalzen keine Niederschläge. Gegen Fehlingsche Lösung und gegen Silbernitrat ist das Salz recht beständig; ammoniakalische Silberlösung wird beim Erwärmen langsam reduziert. Mit Eisenchlorid entsteht eine intensive rotviolette Färbung. Fügt man zur farbigen Lösung Kaliumferricyanid hinzu, so erhält man einen blauen Niederschlag<sup>1)</sup>. (Die verwendeten Lösungen von Kaliumferricyanid

<sup>1)</sup> Resorcin und manche andere Phenole verhalten sich genau so. Die Ansicht von Raschig (Z. Ang. 20, 2066 [1907]), daß die Eisenreaktion der Phenole allgemein die Folge einer Ferrisalz-Bildung sei, ist in diesem Umfang kaum haltbar. Auch die Auffindung einer komplexen Brenzcatechin-eisenverbindung durch Weinland und Binder, B. 45, 148, 1113 [1912] betrifft wohl nicht nur formell, sondern auch sachlich anscheinend einen singulären Fall. Die Eisenchlorid-Reaktion der Phenole dürfte ein beabsichtigtes, besonderes Studium rechtfertigen und lohnen.

und Eisenchlorid gaben miteinander nur eine Braunfärbung.) Folgende Reaktionen des Resorcins verliefen negativ: Fluoresceinbildung nach Baeyer tritt nicht ein, mit Furfurol-Salzsäure entsteht keine Fällung, Reaktionen nach Guareschi-Lustgarten sowie nach Berthelot-Lex waren nicht zu beobachten<sup>1)</sup>.

Einprozentige Kaliumpermanganat-Lösung baut bis zu Oxalsäure ab. 3-proz. Wasserstoffsperoxyd-Lösung, mit einer verdünnten Lösung des Salzes zur Reaktion gebracht, verändert die Substanz anscheinend weitgehend, ohne sie zu zerstören. Die oxydierte Lösung gibt mit Eisenchlorid eine dunkelgrüne Färbung, die auf Zusatz von Natriumacetat tiefrot wird. Nach dem Eindampfen erhält man eine braune, amorphe Masse, annähernd vom Gewichte des Ausgangsmaterials.

Eine verdünnte Lösung des Na Salzes entfärbt 1-proz. Bromwasser schon in der Kälte momentan; ein Mol. des Salzes vermag beträchtlich mehr als 3 Mol. Brom zu verbrauchen, wobei Bromform-Geruch auftritt und die Substanz weitgehend zerstört wird, ohne daß aber ein Niederschlag aufträte. Ähnliches beobachtet man, wenn man genau 3 Mol. Brom auf 1 Mol. Salz einwirken läßt. Die Aufarbeitung dieses Versuches ergab nach dem Eindampfen einen geringen Rückstand, von dem sich nur eine Spur Harz in Äther löste. Der Rest wurde durch Dialyse von Bromnatrium befreit und erwies sich als bromfrei.

Versuche, die Sulfogruppe mittels Salzsäure durch Erhitzen in der Bombe auf 120° abzuspalten, ergaben Folgendes: Die salzsaure Flüssigkeit war dunkel gefärbt; aus ihr hatten sich schwarzbraune, amorphe Massen abgeschieden, zwischen denen beim Abfiltrieren goldgrüne Krystallflitterchen erkennbar waren. Letztere waren zum Unterschied von den amorphen Massen unlöslich in Ammoniak, wurden aber nur in Spuren gewonnen. Dem sauren Filtrat läßt sich mit Äther eine geringe Menge krystallisierter Substanz entziehen, die sauren Charakter zeigte, aber keine Eisenchlorid-Reaktion gab.

Das Bariumsalz gab die eben erwähnten Reaktionen gleichfalls sämtlich, obendrein aber sehr deutlich die Reaktion von Bitto<sup>2)</sup> auf Carbonyl-Sauerstoff. Hierbei entsteht eine orangerote Färbung, die mit der Zeit schwächer wird und mit Säuren vergilbt. *m*-Phenylendiamin<sup>2)</sup> erzeugt nach einiger Zeit schwach grünliche Fluoreszenz.

<sup>1)</sup> Ausführung der Reaktionen nach Rosenthaler, der Nachweis organischer Verbindungen, Stuttgart [1914].

<sup>2)</sup> Vergl. Hans Meyer, a. a. O., S. 679, 680.

Mit diazotiertem *p*-Nitranilin gibt das Na-Salz in alkalischer Lösung einen Farbstoff, der sich aussalzen läßt und Wolle in saurem Bade rotbraun anfärbt. Beiderseits diazotiertes Benzidin kuppelt gleichfalls nach längerem Stehen unter Bildung eines in Säure unlöslichen Körpers, welcher sich in Alkalien mit roter Färbung löst.

Kondensation der freien Säure mit *p*-Nitroso-*N*-dimethylanilin<sup>1)</sup>.

2 g der freien Säure werden mit 1½ g Nitroso-dimethylanilin in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Pyridin erhitzt. Es entsteht ein Kondensationsprodukt von tiefdunkler Farbe, das sich zum Teil ausscheidet, zum Teil in Alkohol gelöst bleibt. Das Produkt wurde durch Eindampfen von Alkohol und Pyridin möglichst befreit, sodann mit Äther ausgewaschen, mit Salzsäure aufgekocht und filtriert. Das violette Filtrat wurde alkalisch gemacht und mit Benzol ausgezogen. Nach dem Abdestillieren des Benzols hinterblieb eine dunkle Masse, welche die Reaktionen des *p*-Amino-*N*-dimethylanilins gab<sup>2)</sup>. (Methylenblau-Bildung, Reaktion von Mõhlan, Reaktion mit Wasserstoffsperoxyd, Phenol und Natronlauge). Krystallisiert konnte die Base allerdings nicht erhalten werden.

#### Kalischmelze.

5 g Ba-Salz, 15 g Ätzkali und 15 ccm Wasser wurden bei 160—170° ½ Stde. lang im Nickeltiegel geschmolzen. Die Schmelze wurde nach dem Erkalten aufgelöst, angesäuert und bis zum Aufhören der Schwefeldioxyd-Entwicklung gekocht. Sodann wurde filtriert und das Filtrat mehrmals ausgeäthert. Der mit Natriumsulfat getrocknete Ätherauszug hinterließ nach dem Abdestillieren eine braune, sirupöse Masse, die nach längerem Stehen krystallisierte. Das Rohprodukt, etwas über 1 g, bestand fast vollständig aus Resorcin, denn nach mehrmaligem Umkrystallisieren stimmte es mit diesem in Schmelzpunkt und Reaktionen überein und ergab auch beim Mischmelzpunkt keine Depression. Doch scheinen dem Rohprodukt auch Spuren einer anderen Verbindung beigemischt zu sein, da die unmittelbar mit ihm angestellte Eisenchlorid-Reaktion neben der blauen Färbung des Resorcins geringe Mengen eines ätherlöslichen, organischen Niederschlags lieferte<sup>3)</sup>. Das Na-Salz verhält

<sup>1)</sup> Reaktion auf saures Methylen nach Ehrlich und Sachs, vergl. H. Meyer, a. a. O., 708.

<sup>2)</sup> Vergl. Rosenthaler, a. a. O., S. 555.

<sup>3)</sup> Keines der bekannten, in Betracht kommenden Phenole verhält sich so

sich qualitativ und quantitativ genau so. Mehrere Schmelzen ergaben dasselbe Resultat.

Die Untersuchung dauert an.

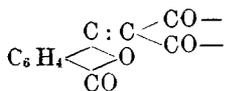
Brünn, Institut für organische, Agrikultur- und Nahrungsmittel-Chemie der Deutschen Technischen Hochschule.

**103. Johannes Scheiber und Georg Hopfer:  
Über die Konstitution des Phthalyl-malonesters und seiner  
Artgenossen.**

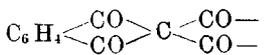
[Mitt. aus dem Labor. f. angew. Chem. u. Pharm. d. Univ. Leipzig.]

(Eingegangen am 26. März 1920.)

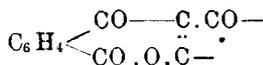
Die Frage nach der Konstitution des Phthalyl-malonesters und seiner Artgenossen ist schon oft Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen<sup>1)</sup>. Hierbei hat sich ergeben, daß die anfangs als allein berechtigt anerkannte Formel I. zu streichen und durch die Symbole II. und III. zu ersetzen ist.



I.



II.



III.

Die Verteilung der im Laufe der Zeit aufgefundenen Vertreter der zur Diskussion stehenden Stoffklasse auf diese beiden Formeln ergibt sich aus der folgenden Übersicht:

II.	III.
Phthalyl-malonester	—
Phthalyl-acetessigester, Schmp. 124°,	Phthalyl-acetessigester, Schmp. 96 —97°,
Phthalyl-benzoyl-aceton, Schmp. 175°,	Phthalyl-benzoyl-aceton, Schmp. 102°,
Phthalyl-cyan-essigester, Schmp. 190—192°,	Phthalyl-cyan-essigester, Schmp. 140—141°,
Phthalyl-dibenzoyl-methan	—
—	Phthalyl-acetyl-aceton.

<sup>1)</sup> Joh. Wislicenus, A. **242**, 23 ff. [1887]; E. Fischer und H. Koch B. **16**, 651 [1883]; C. Bülow, A. **236**, 184 [1886]; B. **38**, 1906 [1905]; Dissert. P. Volkmann, Leipzig 1888; Dissert. O. Hüthig, Leipzig 1900; P. Th. Müller, A. ch. [7], **1**, 477 [1894]; C. Bülow und B. Koch, B. **37**, 577 [1904]; C. Bülow und M. Deseniß, B. **37**, 4379 [1904]; J. Scheiber, A. **389**, 153 [1912].