

2. Die aus der österreichischen Radium-Verarbeitung resultierenden Rückstände enthalten noch rund 16.0% des in der Pechblende ursprünglich vorhandenen Ioniums.

3. Erschöpfende Salpetersäure-Extraktionen der Pechblende im Laboratorium liefern unlösliche Rückstände, deren Ionium Gehalt praktisch gleich Null ist.

4. Die hier durchgeführten Gehaltsbestimmungen von Ionium sind, wie schon eingangs erwähnt, für die Gehaltsbestimmungen von Protaktinium in Uran-Mineralien und somit für das Abzweignungsverhältnis der Aktinium-Reihe von Wichtigkeit.

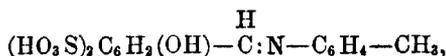
### 36. Hugo Weil und Karl Brimmer: Reduktion substituierter Salicylsäuren.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium Dr. H. Weil, München.]

(Eingegangen am 10. Dezember 1921.)

Monosulfo-salicylsäure wird von Natrium-amalgam in borsaurer Flüssigkeit in guter Ausbeute zu Sulfo-salicylaldehyd reduziert, wenn man wie in ähnlichen Fällen, ein den Aldehyd schützendes Gemenge von Sulfit mit Bisulfit zusetzt. Der Aldehyd wird nach dem Verkochen des Sulfit-Gemisches mit Säuren durch Übersättigen mit essigsauerm Natrium und Hinzufügen von Anilin als Sulfo-oxy-benzyliden-Verbindung  $\text{HO}_2\text{S}\cdot\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}\cdot\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$  abgeschieden. (Man erhält 57% d. Th.) Diese wird in soda-alkalischer Flüssigkeit durch Wasserdampf gespalten, wobei Anilin überdestilliert. Aus der zurückbleibenden Flüssigkeit wird durch starkes Ansäuern mit Salzsäure und Zusatz von festem Kochsalz das Natriumsalz des Sulfo-salicylaldehydes gefällt.

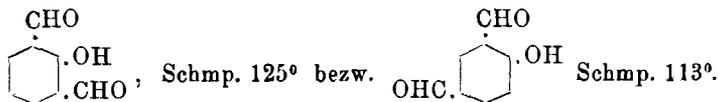
Disulfo-salicylsäure liefert, in gleicher Weise reduziert, den bisher nicht bekannten Disulfo-salicylaldehyd. Die Isolierung erfolgt in ähnlicher Weise, wie vorher, nur hat sich hier besser als Anilin das *p*-Toluidin zum Abscheiden der Sulfo-oxy-aryliden-Verbindung bewährt, und zwar bildet sich bei Zusatz geringer Mengen *p*-Toluidin zu der mit Säure verkochten und essigsauer gemachten Reduktionsflüssigkeit das gelbe Natriumsalz der Verbindung



bei Zusatz größerer Mengen jedoch deren rotes Toluidinsalz, das bei weitem besser kristallisiert. Um daraus den Aldehyd zu isolieren, treibt man aus der mit Kaliumcarbonat alkalisch gemachten Flüssigkeit das Toluidin ab und scheidet durch Zusatz von Kaliumchlorid

das in feinen weißen Nadeln krystallisierende Kaliumsalz des Disulfo-salicylaldehydes ab. Ausbeute 22% d. Th.

*o*- und *p*-Aldehydo-salicylsäure geben bei der wie bisher ausgeführten Reduktion die noch nicht bekannten Oxydialdehyde von der Konstitution:



Ersterer ist mit Wasserdampf flüchtig und krystallisiert in geruchlosen, haarförmigen Nadeln, die sich schwer in kaltem, leicht in heißem Wasser und in Alkohol auflösen. Letzterer verflüchtigt sich fast gar nicht im Wasserdampf und krystallisiert aus viel heißem Wasser, in dem er schwer löslich ist, in gelben Nadeln. Er ist so gut wie unlöslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Alkohol. Die Ausbeuten sind 22% d. Th. in ersterem, 40% in letzterem Falle, doch ist die Herstellung der Ausgangsstoffe, namentlich der *o*-Aldehydo-salicylsäure schwierig, und eine Reihe von Versuchen, sie zu verbessern, hatte kein Ergebnis.

### Beschreibung der Versuche.

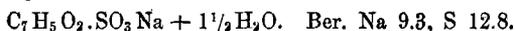
#### Sulfo-salicylaldehyd<sup>1)</sup>.

55 g Sulfo-salicylsäure<sup>2)</sup> werden in wäßriger Flüssigkeit mit 10.6 g Soda neutralisiert, dann mit 160 g einer mit Natronlauge lackmus neutral gestellten 40-proz. Bisulfitlösung und 60 g Borsäure versetzt, das Ganze auf 2 l verdünnt und unter lebhaftem Rühren 450 g 3 1/2-proz. Natrium-amalgam in kleinen Anteilen zugegeben, wobei durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure die Reaktion immer schwach sauer gehalten wurde. Während der Reduktion war eine Wasserstoff-Entwicklung nicht zu bemerken. Man zerstört dann die entstandene Bisulfitverbindung durch 1/2-stündiges Kochen mit verd. Säure, gibt essigsaures Natrium bis zum Verschwinden der kongosauren Reaktion zu und dann soviel Anilin, daß die Flüssigkeit deutlich danach riecht. Sie färbt sich sofort intensiv gelb und scheidet dann rasch dichte, gelbe Flocken aus, die sich beim Erwärmen zu schönen, gelben Krystallblättchen zusammenballen. Aus deren Mutterlaugen konnte durch Kochsalz noch eine geringe Menge der gleichen Substanz gefällt werden. Man zerlegt sie, wie eingangs angegeben, in soda-alkalischer Lösung durch Wasserdampf und salzt mit Kochsalz aus, wobei weiße Krystalle erscheinen, die sich als das Natriumsalz des Sulfo-salicylaldehyds erweisen. Dieses Natriumsalz ist in

<sup>1)</sup> M. 18, 132 [1885].

<sup>2)</sup> A. 179, 107.

Wasser leicht löslich, kann aber aus wenig heißem Wasser leicht analysenrein gewonnen werden. Es enthält  $1\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser.



Gef. » 9.8, » 12.8.

Wendet man zum Schutze des entstehenden Aldehyds bei der Reduktion statt des Sulfitgemisches *p*-Toluidin an, so erhält man nur 35% Ausbeute anstatt 57% bei dem beschriebenen Verfahren.

Kondensation des Sulfo-salicylaldehyds mit *N*-Dimethyl-anilin. 12.5 g Aldehyd, 5 g Schwefelsäure und 14 g Dimethyl-anilin wurden unter Umrühren 24 Stdn. im Ölbad auf  $110^\circ$  erhitzt, dann mit Natronlauge alkalisch gemacht und das überschüssige Dimethyl-anilin im Wasserdampf abgetrieben. Stumpft man in der hinterbliebenen Flüssigkeit das Alkali ab, so daß zuletzt eine schwach saure Reaktion eintritt, so kann man durch Kochsalz das Natriumsalz einer Leukosäure in silberglänzenden Blättchen fällen.



Gef. • 5.2, » 5.4, » 8.0.

Die Substanz ist auch durch Umkrystallisieren aus Wasser nicht leicht frei von unorganischen Salzen zu erhalten. Ausbeute 13 g. Bei der Oxydation entsteht ein blaugrüner Farbstoff.

### Disulfo-salicylaldehyd.

Das Natriumsalz der Disulfo-salicylsäure<sup>1)</sup> wird in ganz ähnlicher Weise wie das der Monosulfo-säure gewonnen, indem man die Sulfierungsmasse in wenig Wasser löst und mit festem Kochsalz versetzt. Durch Umkrystallisieren aus Wasser erhält man es analysenrein. Ausbeute 75% d. Th.

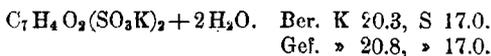


Gef. » 11.8, » 16.5.

Bei der Reduktion der Säure wurde in gleicher Weise verfahren, wie bei der Monosulfonsäure. Angewendet wurden: 17.1 g disulfo-salicylsaures Natrium, 40 g neutralisierte 40-proz. Bisulfitlösung und 20 g Borsäure, dann 100 g  $3\frac{1}{2}$ -proz. Amalgam. Nach dem Verkochen der Bisulfitverbindung wurde mit Kaliumcarbonat nahezu neutral gestellt und *p*-Toluidin in großem Überschuß zugegeben. Es schied sich das Toluidinsalz des in der Einleitung formulierten Kondensationsproduktes in rötlichen Kryställchen aus, die leicht abfiltriert werden können. Nach Zerlegung des Produktes durch Kaliumcarbonat und Abtreiben des Toluidins mit Wasserdampf konnte durch Zusatz von festem Chlorkalium (nicht durch Kochsalz) eine Abscheidung

<sup>1)</sup> G. 18, 347.

weißer, nadelförmiger Kryställchen erhalten werden, die man aus wenig heißem Wasser umkrystallisieren kann und die aus salicylaldehyd-disulfonsaurem Kalium bestehen. Die Ausbeute war 22% d. Th.

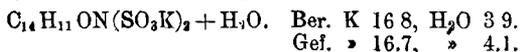


Nimmt man zur Abscheidung des Aldehyds Anilin an Stelle des Toluidins, so ist die Abscheidung viel schwerer filtrierbar, und man erhält nur 19% Ausbeute.

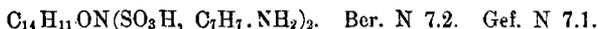
Salicylaldehyd-disulfonsaures Barium scheidet sich in körnigen Kryställchen aus, wenn eine Lösung des Dikaliums Salzes mit konz. Chlorbariumlösung versetzt wird.



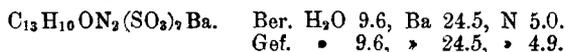
Disulfo-salicylaldehyd und *p*-Toluidin: Das Kaliumsalz dieser Arylidenverbindung scheidet sich als gelber krystallinischer Niederschlag ab, wenn man 1.9 g Disulfo-salicylaldehyd-kalium mit 0.8 g salzsaurem *p*-Toluidin in wenig Wasser gelöst kurze Zeit stehen läßt. Umkrystallisiert aus wenig Wasser.



Wenn man die gleiche Menge des Disulfo-aldehydes statt mit 0.8 g salzsaurem Toluidin mit 2 g Toluidinbase in Essigsäure gelöst zusammenbringt, so erhält man den orangefarbenen krystallinischen Niederschlag des Toluidin-Salzes.



Disulfo-salicylaldehyd und Phenyl-hydrazin: 2 g Aldehyd, in Wasser gelöst, mit 0.6 g Phenyl-hydrazin in Essigsäure gelöst, färbt sich gelblich, ohne einen Niederschlag zu geben. Dieser erscheint erst auf Zusatz von Chlorbarium als gelbe, schleimige Masse, die mit der Zeit krystallinisch wird. Absaugen, Waschen mit etwas Wasser, dann Essigsäure und wieder Wasser.



Oxy-benzol-dialdehyd-1.2.6: 5 g *o*-Aldehydo-salicylsäure<sup>1)</sup> wurden mit Soda neutralisiert und mit 53 g neutral gestellter 40-proz. Bisulfittlösung versetzt. Man verdünnt auf 1 l und gibt 20 g Borsäure zu. Hierauf reduziert man durch allmählichen Zusatz von 70 g 3<sup>1</sup>/<sub>2</sub>-proz. Amalgam und setzt wie üblich Salzsäure zu, so daß die Reaktion immer schwach sauer bleibt. Nachdem das Amalgam aufgebraucht ist, zerlegt man die Bisulfidverbindung durch Säuren und destilliert mit Wasserdampf. Die ersten Anteile des Destillates rochen schwach nach Salicylaldehyd, wahrscheinlich von einer Verunreinigung der

<sup>1)</sup> B. 9, 1268 [1876]; 10, 1563 [1877].

Aldehydo salicylsäure herrührend; dann gingen weiße, lange, haarförmige Krystalle über.

$C_8H_6O_3$ . Ber. C 64.0, H 4.0.  
Gef. » 64.2, » 4.0.

Phenyl-hydrazon des *o,o'*-Oxy-benzol-dialdehyds: 0.8 g Aldehyd mit 0.6 g Hydrazin in Alkohol. Gelbe Krystalle.

$C_{20}H_{18}N_4O$ . Ber. N 17.0. Gef. N 16.8.

Oxy-benzol-dialdehyd-1.2.4: 56 g *p*-Aldehydo-salicylsäure<sup>1)</sup>, mit 17.7 g Soda neutralisiert, 540 g neutral gestellte 40-proz. Bisulfittlösung und 30 g Borsäure dazu, dann auf 15 l verdünnt und reduziert mit 670 g 3 $\frac{1}{2}$ -proz. Amalgam, wie gewöhnlich (d. h. unter allmählichem Zusatz von jeweils so viel Salzsäure, daß die Flüssigkeit immer schwach sauer bleibt). Nach dem Verkochen der Bisulfitverbindung mit Säuren wurde mit Wasserdampf destilliert, wobei so gut wie nichts überging. Dagegen schieden sich beim Erkalten der Flüssigkeit gelbliche Krystalle mit bräunlichen amorphen Massen aus, die filtriert und mit einer warmen konz. Lösung von essigsauerm Natrium digeriert wurden. Das ungelöst Bleibende konnte dann aus heißem Wasser in feinen gelblichen Nadeln krystallisiert erhalten werden. Ausbeute 20 g = 40% d. Th.

$C_8H_6O_3$ . Ber. C 64.0, H 4.0.  
Gef. » 63.8, » 3.9.

Phenyl-hydrazon des Oxy-benzol-*o,p*-dialdehyds: 0.8 g Aldehyd mit 1.5 g Phenyl-hydrazin in Alkohol. Gelber, krystallinischer Niederschlag, der sich sofort ausscheidet.

$C_{20}H_{18}N_4O$ . Ber. N 17. Gef. N 16.8.

Oxy-benzol-dialdehyd-1.2.4 und *N*-Dimethyl-anilin: 3 g Aldehyd wurden mit 11 g Dimethyl-anilin und 4 g Schwefelsäure 20 Stdn. auf 110° im Ölbad erhitzt; dann Zusatz überschüssiger Natronlauge und Abtreiben des überschüssigen Dimethyl-anilins im Wasserdampf. Es hinterblieb ein bläulicher Körper, und aus der Flüssigkeit schieden sich beim Erkalten graublaue Kryställchen aus. Der Niederschlag wurde in Salzsäure gelöst und mit 50-proz. Chlorzink-Lösung ein nicht krystallisiertes Zinkdoppelsalz gefällt. Dieses wurde in Wasser gelöst und durch Eingießen in warmes verd. Ammoniak von Zink frei erhalten.

$C_{10}H_{16}N_4O$ . Ber. C 80.2, H 7.7, N 9.4  
Gef. » 79.7, » 7.8, » 9.5.

Bei der Oxydation mit Bleisuperoxyd erhält man einen blauen Farbstoff.

<sup>1)</sup> s. Fußnote zu S. 204.