

Sdp.₁₇ 77—85°, 32 % der Säure entsprechend, erhalten. Eine in derselben Weise ausgeführte, neue Darstellung gab 31 %. Das erhaltene Lacton war noch nicht rein und mußte daher in ähnlicher Weise wie sein oben beschriebenes Homologes gereinigt werden. Dabei wurde es völlig neutral und zeigte dann den Sdp.₁₈ 79—81°.

0.1530 g Sbst.: 0.3539 g CO₂, 0.1232 g H₂O — 0.1818 g Sbst.: 0.4206 g CO₂, 0.1429 g H₂O.

C₈H₁₀O₂ (114.1). Ber. C 63.13, H 8.83.

Gef. » 63.10, 63.11, » 9.01, 8.80.

0.1251 g Sbst. wurden in 18.81 ccm 0.07902 *n*. Natron gelöst. Am nächsten Tage wurde mit 4.03 ccm 0.09653 *n*. Salpetersäure zurücktitriert. Das Lacton verbrauchte zur Verseifung 13.91 ccm Natron, ber. 13.87 ccm.

α-Äthyl-β-butyrolacton ist eine farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit, die in allen Verhältnissen mit Alkohol, Äther und Chloroform mischbar ist. Die bei Zimmertemperatur gesättigte Wasserlösung ist 0.22-*n*. und enthält 2.46 g in 100 ccm, was so ermittelt wurde, daß zu einer gewissen Menge Lacton unter Umschütteln so viel Wasser gesetzt wurde, daß eben eine klare Lösung entstand. Der Gehalt an Lacton wurde ermittelt durch Verseifung einer abgemessenen Menge der Lösung mit überschüssigem Baryt und Rücktitrieren mit Salpetersäure. Das Lacton erstarrte bei —50° noch nicht vollständig, war aber erst bei —25° völlig durchgeschmolzen.

Spez. Gew. 1.2893 ccm Lacton wogen bei 20° 1.2504 g, 1.2507 g und 1.2508 g. D₂₀ = 0.9700.

Das Mol.-Gew. wurde ebullioskopisch in Äther zu 116.3, 111.8 und 116.8 bestimmt; ber. 114.1.

Lund, Chem. Institut der Universität.

82. Walter Fuchs und Walter Stix: Über die Tautomerie der Phenole, V.: Dioxy-1.5- und Dioxy-2.7-naphthalin¹⁾.

(Eingegangen am 20. Januar 1922.)

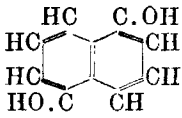
Die Möglichkeit, daß Hydroxylverbindungen der Naphthalin-Reihe Tautomerie zeigen, ist kürzlich von Friedländer²⁾ hervorgehoben worden. Wir haben, in Fortsetzung der Untersuchungen des einen von uns, bei den im Titel genannten Verbindungen die Fähigkeit zu tautomerer Reaktion experimentell nachweisen können.

Was zunächst die 1.5-Verbindung anlangt, so kann diese in den beiden tautomeren Formen II. und III. auftreten. Wie man sieht,

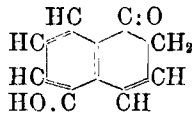
¹⁾ Vorangehende Mitteilung: B. 54, 249 [1921].

²⁾ B. 54, 620 [1921]; daselbst weitere Hinweise.

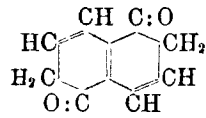
stellt die Formel I. die wahre Enolform dar, die Formel II. ein ungesättigtes, cyclisches Monoketon und die Formel III. ein ungesättigtes, cyclisches Diketon. Vorausgesehen kann werden, daß die Verbindung II. eine wahre Doppelbindung, die Verbindung III. deren zwei besitzt.



I.



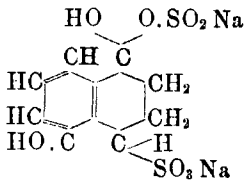
II.



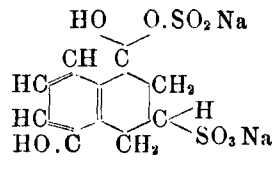
III.

Durch sehr lange fortgesetztes Kochen von Dioxy-1.5-naphthalin mit Natriumbisulfit vermag man, wie wir fanden, die organische Substanz nahezu quantitativ in eine Verbindung zu verwandeln, die auf 1 Mol Oxykörper zwei Mole des Salzes addiert hat. Die Elementaranalysen lassen keinen Zweifel darüber, daß in dieser neuen Verbindung ein solches Additionsprodukt vorliegt; insbesondere wird durch die Analyse die Möglichkeit ausgeschlossen, daß die Reaktion mit einem Austritt von Wasser verbunden sein könnte. Die beiden addierten Mole Bisulfit zeigen aber ein durchaus verschiedenes Verhalten. Das eine Mol ist nämlich gegen die Einwirkung von Säuren recht beständig, wird aber von Alkali in wenigen Minuten quantitativ aus der organischen Bindung abgespalten. Das zweite Mol des Bisulfits verhält sich jedoch nicht nur gegen Säuren, sondern auch gegen Laugen durchaus resistent.

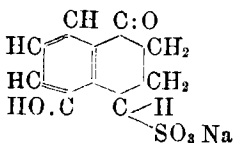
Von vornherein war die nächstliegende Annahme die, daß das locker sitzende Mol Bisulfit am Carbonyl-Sauerstoff gebunden sei, das festhaltende Mol aber an der benachbarten Doppelbindung addiert worden sei. Für eine solche Verbindung kämen die Formeln IV. oder V. in Betracht. Spaltet man aus einer solchen Verbindung das locker



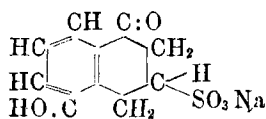
IV.



V.



VI.

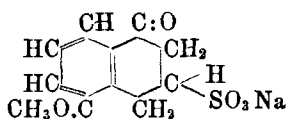


VII.

sitzende Salzmolekül ab, so muß man zu einer Keton-Sulfonsäure der Tetralin-Reihe gelangen. Zu einer solchen Säure, der dann entweder Formel VI. oder VII. zugeschrieben werden müßte, kann man nun in der Tat gelangen, und diese Reaktion ist demzufolge auch als ein bemerkenswerter Übergang aus der Naphthalin- in die Tetralin-Reihe von Interesse.

Durch Zersetzung des Di-additionsproduktes oder auch durch direkte Aufarbeitung des ursprünglichen Reaktionsgemisches läßt sich das Natriumsalz einer Sulfonsäure isolieren. Dieses Salz reagiert neutral, ist krystallisiert und enthält die schweflige Säure in festgebundener Form; denn auch durch schärfere Eingriffe ließen sich nur geringe Mengen der in der Verbindung enthaltenen schwefligen Säure abspalten. Die Elementaranalyse des Salzes führt zu einer Formel $C_{10}H_8O_5SNa$; es besteht also aus je 1 Mol Dioxy-naphthalin und Natriumbisulfid.

Der Beweis, daß in dieser Substanz ein Körper von der Struktur VI. oder VII. vorliegt, wurde in folgender Weise erbracht: Zunächst ist hervorzuheben, daß die Verbindung beim Schütteln mit einer absolut trocknen Lösung von Brom in Chloroform ganz unverändert bleibt, sie kann also keine wahre Doppelbindung im Molekül enthalten. Beim Behandeln mit Diazo-methan erhält man eine Monomethyläthersäure; die Verbindung enthält also eine Hydroxylgruppe. Weiter gelingt es, in typischer Weise nach der Methode von Emil Fischer ein Hydrazon zu fassen. Die Verbindung enthält also eine Ketongruppe. Den dargestellten Derivaten kommen die Formeln VIII. und IX. zu. Als letzter Punkt bleibt noch



VIII.

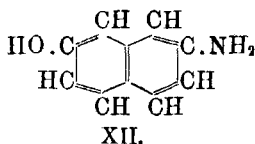
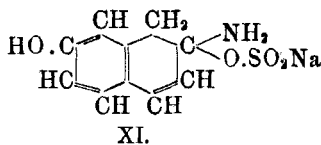
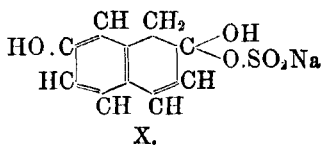


IX.

die Stellung der Sulfonsäure zu besprechen. Für diese steht völlig fest nur, daß sie sich im selben Kern befinden muß, wie die Ketongruppe. Ob sie aber die Stelle einnimmt wie in Formel VI. oder wie in Formel VII., konnte nicht einwandfrei sichergestellt werden. Immerhin müßte eine Sulfonsäure der Formel VII. sehr leicht zur Anhydrid-(Sulton-)Bildung neigen, eine Neigung, für deren Existenz bei unserem Körper kein Anhaltspunkt zu gewinnen war. Auch sonst spricht manches dafür, daß die Sulfogruppe in *meta*-Stellung zur Ketongruppe sitzt, und unter dieser Voraussetzung sind die Formeln VIII. und IX. aufgestellt worden. Dem Additionsprodukt mit zwei Molen Bisulfid käme dann die Formel V. zu.

Es sei hier noch einer interessanten Beobachtung Erwähnung getan, die an dem Di-additionsprodukt gemacht wurde. Während nämlich die freie Keton-sulfonsäure mit trockenem Ammoniak-Gas nicht reagiert, scheint dies das Diprodukt in der Weise zu tun, daß hierbei eine Hydroxylgruppe durch eine Aminogruppe unter Austritt von einem Mol Wasser ersetzt wird. Diese Reaktion ist von Interesse besonders auch im Hinblick auf die Feststellungen, die wir beim Dioxy-2.7-naphthalin machen konnten.

Für Verbindungen, die sich bei der Reaktion zwischen Dioxy-2.7-naphthalin und Natriumbisulfit bilden können, lassen sich Strukturmöglichkeiten analog dem beim 1.5-Körper Gesagten ins Auge fassen. Doch lagen, wie sich zeigte, die Verhältnisse für die experi-



mentelle Bearbeitung dieses Dioxykörpers ungünstiger als bei dem besprochenen Isomeren. Bei den in gleicher Weise wie beim 1.5-Körper durchgeführten Versuchen wurde in einer Ausbeute von nicht mehr als 20 % ein krystallisiertes Produkt gefaßt, dessen empirische Zusammensetzung durch die Formel $C_{10}H_8O_2SNa$ ausgedrückt wird. Durch diese auf Grund der Analysen ermittelte Formel stellt sich die Verbindung als ein Isomeres jener Substanz dar, welche durch Addition von einem Mol Natriumbisulfit an ein Mol Dioxy-1.5-naphthalin erhalten werden konnte und die wir als Keton-sulfonsäure charakterisiert haben. Aber die Eigenschaften der beiden Isomeren waren grundverschieden. Im Gegensatz zur Verbindung VII., die sich als sehr beständig erwies, ergab sich alsbald, daß in der neuen Verbindung nur ein lockeres Additionsprodukt vorlag. Schon durch geringe Eingriffe wird dieses Produkt in seine Komponenten zerlegt; Lösen in Wasser genügt bereits, um eine merkliche Zersetzung der Substanz hervorzurufen. Auffällig ist die Löslichkeit des Körpers in absol. Alkohol, die ihn im Verein mit der charakteristischen Eisenchlorid-Reaktion und anderen Eigenschaften ausreichend in seiner besonderen chemischen Individualität charakterisiert.

Das Verhalten der Substanz legt die Vermutung nahe, daß in ihr das Bisulfit-Additionsprodukt eines ungesättigten, cyclischen Ketons

vorliegt, entsprechend Formel X. Die Vermutung wird weiter gestützt durch das Verhalten gegen eine trockne Lösung von Brom in Chloroform. Hierbei wird die Brom-Lösung beim Umschütteln in der Kälte glatt entfärbt, und es wird ein Mol Brom auf ein Mol Substanz verbraucht. Eine Substitution stellt die Umsetzung sicherlich nicht dar, denn weder entsteht beim Verbrauch des Broms Bromwasserstoff in nennenswerter Menge, noch konnte bei der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes ein halogenhaltiges Dioxy-naphthalin gefaßt werden. Es ist also offenbar eine Doppelbindung unter Addition von 1 Mol Brom in Reaktion getreten. Das Keton-Bisulfit reagiert übrigens auch mit Phenyl-hydrazin; die Reaktion erfährt aber durch das Eingreifen der freien Doppelbindung eine Komplikation und soll daher in einer besonderen Arbeit behandelt werden.

Eingehend untersucht wurde die Reaktion, welche eintritt, wenn ein Strom von absolut trockenem Ammoniak-Gas auf die Verbindung einwirkt. Analytisch ließ sich feststellen, daß durch diese Bewirkung eine Hydroxylgruppe durch eine Aminogruppe ersetzt wird. Es entsteht so eine Verbindung, welche Stickstoff und Schwefel im Molekül enthält; ihre Individualität wurde außer durch die Analyse auch durch ihre völlige Unlöslichkeit in Äther sichergestellt. Der Verbindung muß die Formel XI. zukommen. Erst bei ihrer Zersetzung entsteht das bekannte Amino-naphthol XII., welches weiterhin durch sein gleichfalls bekanntes Acetylderivat charakterisiert werden konnte.

Die Verbindung XI. ist übrigens leicht zersetzlich, dabei schwer in reiner Form erhältlich; ebenso wie und weil dies ja auch für ihren Stammkörper X. zutrifft. Hierdurch wird die Sicherheit der gewonnenen Resultate zwar kaum beeinträchtigt; auch kann schon jetzt mitgeteilt werden, daß die Untersuchung eines Beispieler in Angriff genommen wurde, bei dem das Stickstoff und Schwefel enthaltende Zwischenprodukt leicht zugänglich und recht beständig ist.

Durch die vorstehend mitgeteilten Befunde wird nun die folgende Auffassung über den Mechanismus der Reaktion von Bucherer gestützt. Diese Reaktion besteht bekanntlich darin, daß durch Vermittelung von Bisulfit-Zwischenkörpern Phenole (besonders der Naphthalin-Reihe) in Amine und umgekehrt verwandelt werden können. Wahrscheinlich spielt sich nun diese Reaktion in der Weise ab, daß die Naphthole zunächst, in ihrer tautomeren Form reagierend, Bisulfit als Carbonyl-Bisulfit binden. In diesen Verbindungen kann dann die freie Hydroxylgruppe der »Acetal«-Form durch die Aminogruppe ersetzt werden, wodurch ein Stickstoff und Schwefel enthaltendes Zwischenprodukt (analog Formel XI.) entsteht, und erst dieses

wird dann weiterhin in einen Aminokörper verwandelt. Nebenbei bemerkt, tritt hier die Notwendigkeit ins Helle, die Tautomerie der Aminoverbindungen ins Auge zu fassen, sowie manche andere, der Prüfung wertere Möglichkeit.

Es konnte demnach bei jeder der beiden im Titel genannten Verbindungen die Fähigkeit nachgewiesen werden, in tautomerer Form als ungesättigtes Monoketon zu reagieren. Ob die beiden Verbindungen als Diketone reagieren können, war vorläufig nicht sicherzustellen, obwohl auf Grund mancher Beobachtungen diese Möglichkeit keineswegs als ausgeschlossen bezeichnet werden kann.

Die Resultate dieser Arbeit lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

1. Dioxy-1.5-naphthalin reagiert mit Natriumbisulfit unter Bildung des Sulfit-Additionsproduktes der Oxo-4-oxy-8-[naphthalin-tetrahydrid-1.2.3.4]-sulfonsäure-2 (Tetralinolon-5.1)-sulfonsäure-3). Die Säure konnte durch Analyse, Reaktionen und Derivate eingehend gekennzeichnet werden; ihre Konstitution kann als sichergestellt betrachtet werden; nur die Annahme für die Stellung der Sulfogruppe ist mit einer gewissen Unsicherheit behaftet.

2. Dioxy-2.7-naphthalin tritt mit einem Mol Natriumbisulfit zu einem Isomeren der [Tetralinolon-5.1]-sulfonsäure-3 zusammen. Dieser Verbindung kommt jedoch die Struktur des lockeren Additionsproduktes eines ungesättigten, cyclischen Monoketons zu, was gleichfalls auf Grund von Analyse und Reaktionen als sichergestellt gelten kann.

3. Alle diese Befunde sind am besten verständlich, wenn man annimmt, daß die durchgeführten Reaktionen von den Monoketo-Formen der Stammkörper ihren Ausgang nehmen.

Beschreibung der Versuche.

I. Dioxy-1.5-naphthalin.

Darstellung einer Verbindung aus Dioxy-1.5-naphthalin und Natriumbisulfit.

Das verwendete Dioxy-1.5-naphthalin¹⁾ war aus dem käuflichen Präparat (Kahlbaum, technisch) durch Umkrystallisieren aus Wasser gewonnen worden. Das Produkt bildet leisten- oder säulenförmige Krystalle, die dem monoklinen System angehören. Schmp. 251°. Eisenchlorid erzeugt in der wäßrigen Lösung einen weißen Niederschlag, Ammoniak färbt die wäßrige Lösung rosarot.

5 g Substanz wurden mit konzentrierter, frisch bereiteter Natriumbisulfit-Lösung, die etwas mehr als 2 Äquivalente des Salzes enthielt, etwa 30 Tage am Rückflußkühler gekocht. Die Flüssigkeit färbt sich

¹⁾ Die Dioxy-naphthaline sind in der Literatur höchst mangelhaft beschrieben; daher die Ergänzungen!

während der Einwirkung allmählich braun, und der in ihr suspendierte Niederschlag ballt sich zu derben Klumpen zusammen. Nach Ablauf der angegebenen Zeit läßt man erkalten, saugt scharf ab und wäscht mit wenig Wasser aus. Hernach bringt man den Niederschlag in eine Reibschale, zerreibt ihn fein unter Zusatz von Alkohol, bringt ihn neuerdings aufs Filter und wäscht mit Alkohol aus. Man erhält so ein krystallinisches, gelbes Pulver, das, im Vakuum bei 100° getrocknet, ohne weiteres analysiert werden kann. Ausbeute fast quantitativ.

Die Substanz ist in Wasser löslich, in organischen Lösungsmitteln unlöslich. Die wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine schwach violette Färbung, welche auf Zusatz eines Tropfens 3-proz. Wasserstoffsuperoxyd-Lösung olivgrün wird; die olivgrüne Lösung wird beim Alkalischemachen braunrot.

0.1459 g Sbst.: 0.1740 g CO₂, 0.0379 g H₂O. — 0.1240 g Sbst.: 0.1580 g BaSO₄ (Carius). — 0.1454 g Sbst.: 0.0554 g NaSO₄.

C₁₀H₁₀O₈S₂Na₂. Ber. C 32.68, H 2.72, S 17.39, Na 12.50.

Gef. > 32.51, > 2.90, > 17.50, > 12.36.

Abspaltbarkeit des Schwefeldioxyds: 0.5438 g Sbst. in 250 ccm Wasser. Je 25 ccm wurden ohne Zusatz, unter Zusatz von 3 ccm *n*-Salzsäure, von 3 ccm *n*-Lauge stehen gelassen, hernach in üblicher Weise mit Jodlösung titriert. Der Verbrauch der neutralen und der der sauren Lösung ist sowohl nach kurzem als auch nach stundenlangem Stehen minimal. Verbrauch der mit Alkali behandelten Lösung: nach 10 Min. 2.85 ccm (entspr. 16.77% SO₂), nach 1 Stde. 2.90 ccm (entspr. 17% SO₂). Theoretisch 17.39% SO₂.

Die Verbindung spaltet das eine, locker gebundene Molekül Bisulfit auch beim längeren Kochen mit Wasser ab; sie liefert hierbei das Natriumsalz einer Tetralinolon-sulfonsäure. Letztere kann mit geringerem Aufwande von Zeit und Arbeit, wenn auch in etwas schlechterer Ausbeute, auch direkt aus dem ursprünglichen Reaktionsgemisch gewonnen werden.

Darstellung des Natriumsalzes einer Tetralinolon-sulfonsäure.

5 g Dioxy-körper werden mit der gleichen Menge Bisulfit-Lösung wie beim vorigen Versuch 10 Tage am Rückflußkühler gekocht. Man unterscheidet dann im Kolben zwei Niederschläge, einen gelb gefärbten, grobkörnigen — dieser ist das gesuchte Produkt — und einen mehr schlammigen. Man gießt die Flüssigkeit vorsichtig in der Weise ab, daß die Niederschläge im Kolben zurückbleiben, entfernt dann den schlammigen Niederschlag durch Abschlämmen mit Alkohol und wäscht das zurückbleibende, grobkörnige Produkt mit Alkohol solange am Filter aus, bis die Flüssigkeit farblos durchgeht.

Nach dem Trocknen im Vakuum bei 100° kann die Substanz so gleich analysiert werden. Sollte es im Laufe des Versuches nicht zur grobkörnigen Ausscheidung des Reaktionsproduktes kommen, so wird am Ende der Reaktion etwas verd. Natriumbisulfid-Lösung hinzugefügt und $\frac{1}{2}$ Stde. kräftig gekocht. Auf diese Weise läßt sich das Produkt in der grobkörnigen Form erhalten. Ausbeute 50 % der Theorie.

Das so erhaltene Salz krystallisiert wahrscheinlich rhombisch. Es ist gut wasserlöslich und kann aus Wasser umkrystallisiert werden, ist aber unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Die Reaktion der wäßrigen Lösung ist neutral. Eisenchlorid erzeugt eine rotviolette Färbung, die durch Zusatz von Natriumbicarbonat-Lösung zerstört wird. Wird die wäßrige Lösung mit etwas ganz verdünntem Wasserstoffsperoxyd gekocht und nach dem Erkalten Eisenchlorid-Lösung hinzugefügt, so entsteht eine olivbraune Färbung; Zusatz von Alkali macht diese Färbung intensiver. Tollenssche Lösung wird unter Bildung eines Silberspiegels augenblicklich reduziert. Wird die Substanz in konz. Schwefelsäure eingetragen, so färbt sich diese grün und später goldgelb. Beim Erhitzen sublimiert Dioxy-naphthalin aus dem Produkt in Form langer, weißer Nadeln, wobei sich aber die Hauptmenge der Substanz völlig zersetzt; beim Verbrennen ist ein Aufblähen nach Art der Pharao-Schlangen zu bemerken. Die schweflige Säure läßt sich aus der Substanz weder durch Einwirkung von Säuren noch durch die von Laugen, sei es bei gewöhnlicher oder bei Kochtemperatur abspalten. Nur Bariumchlorid + Wasserstoffsperoxyd spaltet beim stundenlangen Erwärmen auf dem Wasserbade einen kleinen Bruchteil der schwefligen Säure ab.

0.1290 g Sbst.: 0.2147 g CO_2 , 0.0406 g H_2O . — 0.1461 g Sbst.: 0.2418 g CO_2 , 0.0470 g H_2O . — 0.1130 g Sbst.: 0.1030 g BaSO_4 (Carius). — 0.1622 g Sbst.: 0.1465 g BaSO_4 (Liebig-Dumenil). — 0.1668 g Sbst.: 0.0458 g Na_2SO_4 . — 0.1452 g Sbst.: 0.0394 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_5\text{SNa}$.

Ber. C 45.45, H 3.41, S 12.12, Na 8.71.

Gef. » 45.14, 45.89, » 3.57, 3.52, » 12.52, 12.40, » 8.91, 8.80.

Schüttelt man die Substanz mit einer völlig wasserfreien Lösung von Brom und Chloroform, so tritt keine Veränderung ein. Ja selbst nach dem Stehenlassen über Nacht wurde die Substanz unverändert wiedergewonnen, wie durch die Bildung des Hydrazons der Verbindung nachgewiesen werden konnte.

Hydrazon der Tetralinolon-sulfonsäure. Eine gesättigte Lösung der Substanz wird mit dem gleichen Volumen von Emil Fischers Reagens gemischt und 10 Min. auf ein mäßig warmes

Wasserbad gestellt. Schon nach ganz kurzer Zeit fällt das Hydrazon schön krystallisiert aus und wird nach dem Erkalten abgenutscht. Ausbeute fast quantitativ. Es ist unlöslich in kaltem Wasser, schwer in kochendem; 1 l Wasser löst bei 100° kaum 4 g Hydrazon. In Alkohol ist es leicht löslich. Da die Verbindung gegen Erwärmen in Lösung aber empfindlich ist, geschieht die Reinigung am besten folgendermaßen: Das Produkt wird in Wasser suspendiert, mit Phenolphthalein versetzt und mit verd. Sodalösung neutralisiert. Dabei geht die Hydrazon-sulfonsäure in Lösung. Es wird filtriert und das Filtrat mit verd. Essigsäure angesäuert. Jetzt fällt das Hydrazon in Form eines nahezu farblosen, krystallinen Niederschlages aus; die Krystalle zeigen unter dem Mikroskop die Gestalten von Biscuits oder Sanduhren. Die Hydrazon-sulfonsäure gibt wasserlösliche Alkali-, Barium-, Calcium- und Kupfersalze; das Bleisalz ist in Wasser unlöslich. Die Säure gibt eine schwach grünlichgelbe Reaktion mit Eisenchlorid; Wasserstoffsuperoxyd verwandelt die Farbe in braun, Kali steigert noch die Intensität letzterer Färbung. Schmp. 203° unter Zersetzung.

0.2120 g Sbst.: 16.2 ccm N (17°, 751 mm). — 0.1642 g Sbst.: 12.2 ccm N (17°, 735 mm) (Dumas).

$C_{16}H_{16}O_4N_2S$. Ber. N 8.43. Gef. N 8.71, 8.53.

Formaldehyd, mit dem Produkt gekocht, gibt einen Niederschlag, der in Wasser und Äther unlöslich, in Kalilauge löslich und durch Säure wieder fällbar ist; wohl eine Reaktion der sauren Methylengruppe.

Die Zerlegung des Hydrazons in seine Komponenten gelang am besten bei folgendem Versuche: 0.4 g Substanz wurden in wäßriger Lösung mit etwas Benzaldehyd versetzt und am Rückflußkühler einige Minuten gekocht; hernach wurde erkalten gelassen, mit Wasser verdünnt, mit Äther ausgeschüttelt und filtriert. In dem wäßrigen Filtrate ließ sich die freie Ketonsäure durch ihre Reaktion mit Eisenchlorid sowie durch neuerliche Hydrazonbildung nachweisen.

Das Hydrazon läßt sich auch methylieren. Dies gelingt einfach durch Schütteln der Substanz mit einer ätherischen Lösung von Diazo-methan. Unter lebhafter Stickstoff-Entwicklung geht nahezu alles in Lösung, und nach dem Filtrieren und Verdunstenlassen des Äthers bleibt eine schön krystallisierte Substanz zurück, die später der Oxydation unterworfen wurde. Auf dieselbe Weise läßt sich auch die Tetralinolon-sulfonsäure selbst methylieren.

Methyläther der Tetralinolon-sulfonsäure.

2 g des Natriumsalzes wurden mit der nötigen Menge einer frisch bereiteten Lösung von Diazo-methan übergossen und unter gelegentlichem Umschütteln einige Tage stehen gelassen. Hernach wurde noch etwas Diazo-methan-Lösung zugegeben und noch einen

Tag stehen gelassen. Dann wurde der Äther abgegossen und das Salz aus Wasser umkrystallisiert. Es ergibt sich so eine nahezu farblose, krystallinische Substanz, die in Wasser löslich, in organischen Lösungsmitteln unlöslich ist. Eisenchlorid erzeugt keine Färbung; eine solche ist auch nicht zu beobachten, wenn man der eisen-salz-haltigen Lösung etwas Wasserstoffsperoxyd hinzufügt.

0.1014 g Subst.: 3.60 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃-Lsg. (Kirpal).

C₁₁H₁₁O₅SNa. Ber. OCH₃ 11.15. Gef. OCH₃ 11.00.

Sonstige Versuche: Sowohl der Methyläther des Hydrazons als auch der der freien Säure wurden mit Permanganat in alkalischer Lösung oxydiert. Die Auswertung dieser Versuche scheiterte an den schlechten Ausbeuten; für die Bildung der Methoxy-3-phthalsäure sprach übrigens manches. Daß eine Neigung zur Sul-ton-Bildung bei unseren Präparaten nicht zu beobachten war, wurde bereits erwähnt. Die Ketonsäure läßt sich nach der Methode von Clemmensen reduzieren; die reduzierte Verbindung kuppelt mit diazotiertem Anilin unter Bildung eines dunkelroten Farbstoffes. Letzterer wurde mit Zinnchlorür und Salzsäure gespalten und lieferte neben minimalen Mengen einer in Wasser unlöslichen Säure, die wegen dieser geringen Ausbeute nicht näher untersucht werden konnte, eine in Wasser leichtlösliche Säure, die eine grüne Eisenchlorid-Reaktion gibt, jedoch aus dem Reaktionsgemisch nicht sauber herauszubekommen war.

II. Dioxy-2.7-naphthalin.

Darstellung einer Verbindung aus Dioxy-2.7-naphthalin und Natriumbisulfit.

Das Dioxy-naphthalin (Schuchardt) schmolz bei 186°; es gibt mit Eisenchlorid in konzentrierter Lösung eine himmelblaue, rasch verschwindende Färbung. Fügt man zu der verdünnten, farblos gewordenen Lösung einen Tropfen 3-proz. Wasserstoffsperoxyd, so wird die Flüssigkeit rotorange, später braun. Wird die rotbraune Flüssigkeit alkalisch gemacht, so schlägt die Farbe in olivgrün um, welches gleichfalls mit der Zeit in braun übergeht.

5 g der Verbindung wurden mit 2 Äquivalenten Natriumbisulfit 10 Tage am Rückflußkühler gekocht. Zwischendurch wird mehrmals schweflige Säure eingeleitet. Das Reaktionsgemisch, welches braun-grüne Fluoreszenz zeigt, wird schließlich folgendermaßen aufgearbeitet: Man läßt erkalten, saugt das unveränderte Dioxy-naphthalin ab und gießt das Filtrat in die doppelte Menge Alkohol ein. Hierdurch wird der größte Teil der anorganischen Salze ausgefällt. Die wäßrig-alkoholische Lösung wird möglichst vorsichtig bei nicht zu hohen Temperaturen im Vakuum bis zur Trockne eingedampft. Es verbleibt eine hellgelbe Substanz, die unter peinlichem Ausschluß von Feuchtigkeit am Rückflußkühler mit absol. Alkohol ausgekocht und hernach, wieder unter Ausschluß von Feuchtigkeit, heiß abgesaugt

wird. Die Reste der anorganischen Salze und anscheinend auch die Fluorescenz erregende Substanz bleiben zurück. Der gelbgefärbte Alkohol enthält das Produkt, welches beim vorsichtigen Eindampfen im Vakuum als hellgelbe, krystallinische Substanz in analysereiner Form zurückbleibt. In völlig reinem Zustande gibt der Körper eine intensive rotviolette Farbenreaktion mit Eisenchlorid; ist das betr. Präparat jedoch nicht ganz rein, so tritt erst nach einiger Zeit eine schwächere Violettfärbung ein. Ob die Substanz in ganz reinem Zustande erhalten wird, scheint von Zufälligkeiten abzuhängen, da wir bei mehrmaliger Wiederholung des Versuches nicht immer ein reines Produkt erhielten. Insbesondere ist es nach unseren Erfahrungen nicht empfehlenswert, von größeren Mengen als 5 g Oxykörper auszugehen.

Zur Analyse wurde im Vakuum bei 100° getrocknetes Material verwendet. Daß die Wasserstoff-Werte etwas zu hoch gefunden wurden, hat seinen Grund darin, daß die Substanz sehr hygroskopisch ist; es ließ sich nicht vermeiden, daß sie beim Mischen mit Kaliumbichromat im Schiffchen Feuchtigkeit anzog.

0.1150 g Sbst.: 0.1916 g CO₂, 0.0430 g H₂O. — 0.1366 g Sbst.: 0.2292 g CO₂, 0.0523 g H₂O. — 0.1008 g Sbst.: 0.0879 g BaSO₄ (Carius). — 0.0935 g Sbst.: 0.0818 g BaSO₄ (Carius). — 0.1018 g Sbst.: 0.0280 g Na₂SO₄. — 0.1168 g Sbst.: 0.0401 g Na₂SO₄.

C₁₀H₉O₃SNa.

Ber. C 45.45, H 3.41, S 12.12, Na 8.71.

Gef. » 45.44, 45.76, » 4.18, 4.28, » 11.90, 11.96, » 8.91, 8.84.

Abspaltbarkeit des Schwefeldioxyds: 0.5723 g Sbst. in 250 ccm Wasser. Je 25 ccm wurden ohne Zusatz, unter Zusatz von 3 ccm *n*-Salzsäure, 3 ccm *n*-Lauge stehen gelassen, hernach in üblicher Weise mit $\frac{1}{10}$ -Jodlösung titriert.

Verbrauch der neutralen sauren alkalischen Lsg.

nach 10 Min. 2.1 ccm (11.78 ‰), 1.7 ccm (9.74 ‰), 3.75 ccm (21.05 ‰),

» 45 » 2.2 » (12.32 ‰), 1.75 » (9.83 ‰), 4.25 » (23.80 ‰).

50 ccm der Lösung wurden mit etwas Perhydrol und Bariumchlorid-Lösung mehrere Stunden auf dem Wasserbade digeriert: 0.0977 g BaSO₄, entspr. 23.43 ‰ SO₂. Theoretisch 24.22 ‰ SO₂.

Die Substanz reagiert in wäßriger Lösung gegen Lackmus neutral, gegen Methylorange schwach alkalisch. Die violette Färbung mit Eisenchlorid wird durch Natriumbicarbonat zerstört. Fügt man zur Lösung des Additionsproduktes eine Spur Perhydrol und sodann einen Tropfen Eisenchlorid hinzu, so erhält man eine braungrüne Färbung, die durch Zusatz von Bicarbonat rotbraun wird. Beim Erhitzen zerfällt die Substanz teilweise in ihre Komponenten; wird

stärker erhitzt, so bläht sie sich auf und verbrennt in der geschilderten Weise.

Von Interesse ist das Verhalten des Additionsproduktes gegen Brom. Schüttelt man das Salz mit einer wasserfreien Lösung des Halogens in Chloroform, so wird das Brom in kurzer Zeit ausgebraucht; und zwar wird ein Mol Brom von einem Mol der Substanz gebunden. Das Chloroform ist dann nahezu farblos, und der Niederschlag hat eine violette Farbe und flockige Beschaffenheit angenommen. Dieser Niederschlag ist in Wasser fast völlig löslich; wird aber diese Lösung zur Trockne eingedampft, so verbleibt ein schwarzvioletter, amorpher, lackartiger Rückstand, der sich in Wasser nicht mehr löst, wohl aber in Kali löslich und aus der alkalischen Lösung mit Säure wieder fällbar ist. Halogen enthält diese Substanz nicht, vielmehr ist das Brom während des Eindampfens der ursprünglichen wäßrigen Lösung als Bromwasserstoff völlig abgespalten worden. Die amorphe Substanz hat den Charakter eines höheren Oxykörpers; mit Alkali und Dimethylsulfat läßt sie sich methylieren; doch reichte die Ausbeute zu einer genauen Untersuchung nicht aus.

Die Einwirkung von Ammoniak auf das Bisulfit-Additionsprodukt des Dioxy-2.7-naphthalins wurde in mehreren Versuchen studiert. Das Gas wird am besten der Bombe entnommen und zur Trocknung durch ein 6—8 m langes Trockensystem, das aus großen, mit frisch gebranntem Kalk beschickten U-Röhren besteht, geleitet. Die Substanz befindet sich in einem Schiffchen in einem kurzen Stück Verbrennungsrohr; letzteres wird in einem Luftbad auf 100° erwärmt. Während der Reaktion sinkt die helle, lockere Kristallmasse zusammen und wird dunkelbraun. Für die quantitative Bestimmung des bei der Reaktion abgespaltenen Wassers wurde eine mit kleinen Stückchen festen Kalis beschickte U-Röhre verwendet, aus der nach der Beendigung des Versuches das Ammoniak durch einen trocknen Luftstrom ausgetrieben wurde. Die im Schiffchen verbliebene Substanz wurde kurze Zeit über Schwefelsäure im Vakuum aufbewahrt und sodann unverzüglich analysiert; bei längerem Stehen tritt Zersetzung ein.

0.5050 g Sbst.: 0.0370 g H₂O, entspr. 7.32 % H₂O. Theor. 6.82 % H₂O.
0.5035 g zurückgewogen. — 0.4835 g Sbst.: 20 ccm ⁿ/₁₀-H₂SO₄ (Kjeldahl),
entspr. 7 % NH₃. Theor. 6.44 %.

Bei weiteren Versuchen wurde Folgendes ermittelt: Die Substanz ist in Äther ganz unlöslich. Mit Wasser zusammengebracht, zersetzt sie sich ¹⁾. Diese wäßrige Suspension wurde angesäuert und ausge-

¹⁾ Für präparative Zwecke empfiehlt sich die Zersetzung mit wäßrigem Ammoniak.

äthert; etwas Dioxy-naphthalin ging in den Äther. Die ausgeätherte, klare Lösung wurde nunmehr mit Bicarbonat neutralisiert. Hierbei fiel das Amino-7-naphthol-2 in Blättchen vom Schmp. 208° aus.

Zur Identifizierung wurde das Acetylderivat nach dem Rezept von Kehrman und Wolff¹⁾ hergestellt. Die beiden Autoren geben als Schmp. 220° an. Wir fanden 232°. Der Grund ist vermutlich folgender: Während Kehrman und Wolff das Rohprodukt der Acetylierung sogleich aus Alkohol umkrystallisierten, behandelten wir es zuerst mit ganz verdünntem Alkali in der Kälte. Hierbei blieben minimale Mengen einer in Nadeln krystallisierenden Substanz, wahrscheinlich das Diacetat, ungelöst. Das Filtrat wurde angesäuert und das ausfallende Produkt aus Alkohol umkrystallisiert.

0.2476 g Subst.: 15.0 ccm N (18°, 750 mm).

$C_{12}H_{11}O_2N$. Ber. N 6.90. Gef. N 6.87.

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

83. Richard Anschütz und Siegfried Jaeger: Beiträge zur Kenntnis der Diglykolsäure oder Anhydroglykolsäure.

[Mitteilung aus d. Chem. Institut d. Universität Bern.]

(Eingegangen am 18. Januar 1922.)

Kürzlich ist eine Abhandlung: »Cyclische Imidoäther der Diglykolsäure als Süßstoffe« von Max Sido²⁾ erschienen, in der eine Reihe neuer Diglykolsäure-Abkömmlinge beschrieben werden. Das bemerkenswerte Ergebnis dieser auf Veranlassung von Hrn. Geheimrat Prof. Dr. Thoms ausgeführten Untersuchung ist die Entdeckung, daß die Diglykolsäure-alkylimide »dulcigene Eigenschaften« haben, die im Diglykolsäure-*n*-propylimid ihre größte Intensität erreichen. Außer Alkyl-Abkömmlingen beschreibt Sido auch Aryl-Abkömmlinge des Diglykolsäure-imides, von denen das Diglykolsäure-phenylimid oder Diglykolsäure-anil vor Jahren von R. Anschütz und Fernand Biernaux³⁾, die übrigen im Verlauf einer auf meine Veranlassung von Siegfried Jaeger ausgeführten Untersuchung⁴⁾ der Umwandlungsprodukte des Diglykolsäure-anhydrids⁵⁾ dargestellt worden sind.

¹⁾ B. 33, 1538 [1900].

²⁾ Berichte d. Dtsch. Pharmazeut. Ges. 31, 118—129, Heft 3, März 1891.

³⁾ A. 273, 64—73 [1892].

⁴⁾ »Beiträge zur Kenntnis der Diglykolsäure« als Inaug.-Dissertat. von Siegfried Jaeger der philos. Fakult. d. Univers. Bonn am 23. November 1920 vorgelegt, im Auszug gedruckt Januar 1921.

⁵⁾ A. 259, 187—193 [1890]: R. Anschütz: »Über das mit dem Glykolid isomere Diglykolsäure-anhydrid.«