

Bromwasserstoffsäures Salz des α-[Piperidino-methyl]-γ-valerolactons (XVIII).

Die Darstellung der Verbindung erfolgte in der Weise, daß eine Lösung von 12 g [Piperidino-methyl]-allyl-malonsäure (III) in 30 ccm 63-proz. Bromwasserstoffsäure 2 Tage in einem verschlossenen Kolben stehen blieb und dann bei etwa 50° eingengt wurde. Die dabei stattfindende Kohlensäure-Entwicklung wurde durch längeres Erwärmen der Lösung vervollständigt. Die sich aus der konz. Lösung abscheidende Krystallmasse konnte durch Umkrystallisieren aus absol. Alkohol gereinigt werden. Ausbeute 10 g = 72 % d. Th. Der Körper bildet feine Nadeln, die unter schwacher Gelbfärbung bei 192° schmelzen. Er ist leicht löslich in Wasser und Methylalkohol, schwer löslich in absol. Alkohol, unlöslich in Aceton.

0.1250 g Sbst.: 0.2167 g CO₂, 0.0788 g H₂O. — 0.1194 g Sbst.: 4.3 ccm n/10-AgNO₃. C₁₁H₂₀O₂NBr. Ber. C 47.48, H 7.19, Br 28.77. Gef. C 47.3, H 7.0, Br 28.6.

Kaliumcarbonat scheidet aus der Lösung des Salzes die freie Base als Öl ab.

Jodmethylat: Zur Darstellung wird 1 g Base in 1 ccm absol. Alkohol gelöst und mit 1.5 g Jodmethyl unter Kühlung versetzt. Nach 2-tägigem Stehen im Dunkeln ist die Abscheidung des Jodmethylats beendet. Aus Methylalkohol unter Zugabe von Äther erhält man warzenförmige Krystalle, die durch Licht leicht gelb werden, sich in Wasser mit neutraler Reaktion lösen und bei 146° schmelzen.

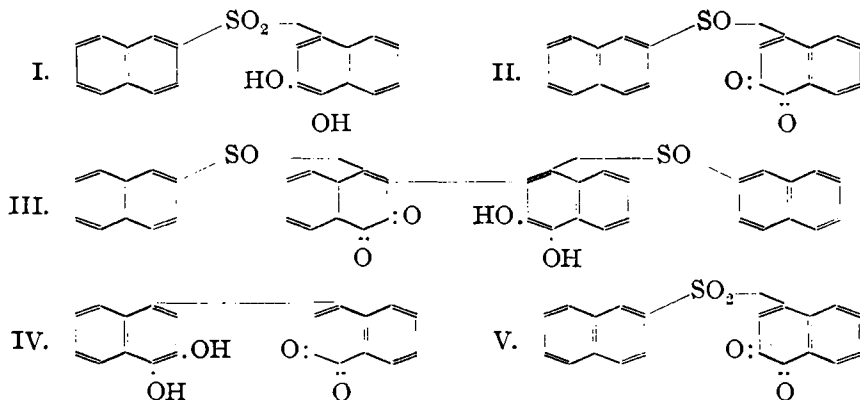
0.1209 g Sbst.: 0.0841 g AgJ. — C₁₂H₂₂O₂NJ. Ber. J 37.46. Gef. J 37.6.

244. O. Hinsberg:

Über Derivate des Iso-β-naphthalin-sulfon-3.4-dioxy-naphthalins.

(Eingegangen am 13. Mai 1925.)

Wie ich vor einigen Jahren gezeigt habe¹⁾, spaltet α-Naphthalin-sulfon-1.4-dioxy-naphthalin beim Erwärmen Wasser ab unter Bildung eines der Iso-Reihe angehörigen Chinons, des Iso-α-naphthalin-sulfoxyd-α-naphthochinons. Ähnlich verhält sich, wie die vorliegende Untersuchung ergibt, das 1-β-Naphthalin-sulfon-3.4-dioxy-naphthalin (I).



¹⁾ B. 52, 28 [1919].

Erwärmt man dieses Sulfon auf 170—180°, so entweicht Wasserdampf, und es hinterbleibt eine Verbindung, die 1 Mol. Wasser weniger enthält als das Ausgangsmaterial. Es kommt ihr aber nicht die einfache Formel II zu, sondern die Formel III mit dem doppelten Molekulargewicht. Bewiesen oder wenigstens sehr wahrscheinlich gemacht wird dies wie folgt: Beim Behandeln der Verbindung mit *o*-Phenylendiamin entsteht ein rot gefärbtes Azin, welches in Alkali löslich ist, und dessen Stickstoffgehalt auf das hier angenommene hohe Molekulargewicht hindeutet. Um den Vorgang der Bildung dieser Verbindung zu verstehen, muß man sich daran erinnern, daß β -Naphthochinon große Neigung zeigt, sich bei Gegenwart von Säuren zu polymerisieren; so verwandelt es sich beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure in eine dimere Verbindung, die nach IV formuliert ist²⁾. Auch durch Kochen mit Eisessig wird β -Naphthochinon rasch — wahrscheinlich unter Polymerisation — verändert. Ähnlich geht nun die Verbindung II, welche ohne Zweifel zunächst beim Schmelzen des Dioxy-sulfons entsteht, zum Teil durch die Reaktionswärme, weiter bei der Aufarbeitung — Auflösen in heißem Eisessig und fraktionierter Fällung mit Wasser — unter dem Einfluß der Säure in die dimere Verbindung über.

Daß die Verbindung der Iso-Reihe angehört, geht aus ihrem niedrigen und unscharfen Schmelzpunkt, ihrer Leichtlöslichkeit in organischen Lösungsmitteln wie Chloroform und Eisessig und aus ihrer Fähigkeit hervor, mit Krystall-Chloroform zu krystallisieren. Die Bindung der beiden Naphthalin-Kerne muß hier in 2.2'-Stellung erfolgen, nicht in 1.1'-Stellung, wie bei dem polymerisierten β -Naphthochinon.

Das Dioxy-sulfon I liefert bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Essigsäure das normale hochschmelzende Chinon V.

Auch dieses Derivat des β -Naphthochinons zeigt die Neigung, sich bei Gegenwart von Säuren zu polymerisieren. Kocht man eine Eisessig-Lösung der Substanz während einiger Minuten, so fällt nach dem Erkalten nichts mehr aus; man muß Wasser zufügen, um das Reaktionsprodukt auszufällen. Es ist nur zum Teil in verd. Natronlauge löslich, ist also offenbar nicht einheitlich. Beim Behandeln mit *o*-Phenylendiamin erhält man neben anderen noch nicht näher untersuchten Produkten ein in Alkali lösliches Azin, das große Ähnlichkeit mit dem Azin der Verbindung III hat.

Ich folgere daraus, daß das normale Chinon V sich zum Teil unter dem Einfluß der Säure polymerisiert und gleichzeitig isomerisiert zu einer Verbindung, welche als Iso-Bis- β -naphthalin-sulfon- β -naphthochinon bezeichnet werden muß. Die beiden Vorgänge hängen vielleicht in der Weise zusammen, daß die Polymerisierung aus räumlichen Gründen begünstigt wird durch die Isomerisierung.

Beschreibung der Versuche.

1- β -Naphthalin-sulfon-3.4-dioxy-naphthalin (I).

Man bringt äquivalente Mengen von β -Naphthochinon und β -Naphthalin-sulfinsäure in einer Reibschale zusammen und fügt nebst einigen Kubikzentimetern Eisessig soviel Wasser hinzu, daß ein dicker Brei entsteht. Man verreibt nun kräftig und läßt bei Zimmertemperatur stehen. Das nach 24 Stdn. als graues Pulver abgeschiedene Reaktionsprodukt wird

²⁾ Beilstein III, 396 (3. Aufl.).

mit Wasser gewaschen und aus Essigsäure umkrystallisiert. Es bildet farblose Krystalle, die bei 172° unter Gasentwicklung schmelzen. Die Alkalisalze sind mit gelber Farbe in Wasser löslich.

0.1347 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.3372 g CO_2 , 0.0482 g H_2O .
 $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}$. Ber. C 68.57, H 4.00. Gef. C 68.27, H 4.00.

β -Naphthalin-sulfon- β -naphthochinon (V).

2 g des eben genannten Dioxy-sulfons werden zusammen mit 1 g Kaliumbichromat und 4 ccm Eisessig im Mörser verrieben. Nach Zufügung von 1 ccm Wasser beginnt die Chinon-Bildung. Man läßt unter öfterem Umrühren mit dem Mörser einige Stunden stehen, fügt dann stark verdünnte Schwefelsäure hinzu und filtriert. Man erhält das Sulfon-chinon so in vorzüglicher Ausbeute und Reinheit. Es krystallisiert aus Chloroform in gelben Nadelchen vom Schmp. 187° . Es ist mäßig löslich in diesem Lösungsmittel, schwer löslich in Benzol und Eisessig.

β -Naphthalin-sulfon-*ang.*-naphthophenazin.

Daß die eben beschriebene Verbindung ein Derivat des β -Naphthochinons ist, geht aus ihrem Verhalten gegen *o*-Phenylendiamin hervor. Bringt man 1 g mit 0.33 g *o*-Phenylendiamin in Eisessig-Lösung zusammen, so beginnt nach einigem Stehen die Abscheidung des Azins; man erwärmt schwach, fällt mit Wasser aus und krystallisiert aus Essigsäure um. Das nur ganz schwach gelb gefärbte Azin ist schwerlöslich in Eisessig und Alkohol; es schmilzt bei 230° und gibt mit konz. Schwefelsäure eine rein rote Färbung.

11.61 mg Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.685 ccm N (17° , 724 mm).
 $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$. Ber. N 6.66. Gef. N 6.5.

Iso-Bis- β -naphthalin-sulfoxyd- β -naphthochinon (III).

Einige Gramm des Sulfons I werden auf dem Deckel eines Nickel-Tiegels von etwa 5 ccm Durchmesser über kleiner Flamme bis zum Schmelzen erwärmt, wobei stürmische Entwicklung von Wasserdampf stattfindet. Etwa 10 Schmelzen dieser Art werden in Eisessig warm gelöst; man gießt nach dem Erkalten von den abgeschiedenen Verunreinigungen ab und fällt die gelbe Lösung durch verd. Kochsalz-Lösung. Der Niederschlag wird dieser Reinigung durch Auflösen in Eisessig und Wiederausfällen mit Wasser noch 1- oder 2-mal unterzogen.

Die so hergestellte reine Verbindung bildet ein hellgelbes Pulver vom Schmp. 75 – 100° . Sie ist sehr leicht löslich in Eisessig und Chloroform. Aus letzterem Lösungsmittel erhält man sie durch Zusatz von Petroläther in gelbbraunen Krystallen, die 1 Mol. CHCl_3 enthalten. Von verd. Natronlauge wird die Verbindung mit gelber Farbe aufgenommen; mit konz. Schwefelsäure gibt sie eine braunviolette Farbenreaktion.

0.1684 g Sbst. (aus CHCl_3 mit Petroläther gefällt) verloren bei 120° 0.0163 g. —
 0.1213 g Sbst. (im Vakuum getrocknet): 0.3198 g CO_2 , 0.0404 g H_2O .
 $(\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{S})_2 + \text{CHCl}_3$. Ber. CHCl_3 15.21. Gef. CHCl_3 15.04.
 $(\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{S})_2$. Ber. C 72.28, H 3.63. Gef. C 71.89, H 3.69.

Azin $\text{C}_{48}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}_2$.

Die Auflösung von 3 g der Verbindung in Eisessig wird mit einer Lösung von 1.5 g *o*-Phenylendiamin in Essigsäure versetzt. Man läßt 24 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen, erwärmt dann kurz bis zum Sieden und fällt

das Reaktionsprodukt mit Wasser aus. Es wird hierauf in 2-proz. Natronlauge eingetragen. Nach dem Filtrieren befindet sich das Azin in der roten alkalischen Flüssigkeit, aus der es durch Zusatz von Salzsäure ausgefällt wird. Man reinigt es durch Auflösen in Chloroform und Zusatz von Petroläther. So hergestellt, bildet es ein tiefrotes Krystallpulver, das 1 Mol. Chloroform enthält und zwischen 120° und 130° schmilzt. Die Farbenreaktion mit konz. Schwefelsäure ist violett-braun. Bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Essigsäure entsteht eine in Alkali unlösliche Verbindung, indem wahrscheinlich die beiden im Molekül vorhandenen OH-Gruppen zur Chinon-Gruppe oxydiert werden.

Dies in Alkali lösliche Azin ist aber nicht das einzige Reaktionsprodukt; man erhält neben ihm stets zu etwa $\frac{1}{4}$ seines Gewichts ein in Natronlauge unlösliches Produkt. Es ist ohne Zweifel sekundär aus dem alkali-löslichen Azin entstanden; denn dieses geht, sowohl beim längeren Stehen mit *o*-Phenylendiamin in Eisessig-Lösung, wie in alkalischer Lösung bei Gegenwart von Luft-Sauerstoff in Verbindungen über, welche in verd. Laugen unlöslich sind. Es müßte hiernach ein Gemisch von zwei Verbindungen sein, und hierfür spricht auch eine vorläufige Analyse. Eine eingehende Untersuchung steht noch aus.

0.0757 g Sbst. (aus Chloroform) verloren bei 110° 0.0115 g. — 0.1229 g Sbst. (im Vakuum getrocknet): 4.4 ccm N (20°, 761 mm).

$C_{16}H_{28}O_4N_2S_2 + CHCl_3$. Ber. $CHCl_3$ 14.02. Gef. $CHCl_3$ 15.19.

$C_{46}H_{28}O_4N_2S_2$. Ber. N 3.78. Gef. N 4.08.

Verhalten

des β -Naphthalin-sulfon- β -naphthochinons gegen Eisessig.

Einige Gramm des Chinons der normalen Reihe vom Schmp. 187° werden in Eisessig-Lösung $\frac{1}{4}$ Stde. lang zum Sieden erhitzt. Man gießt in verd. Kochsalz-Lösung und reinigt den ausfallenden, hellgelb gefärbten Niederschlag (Schmp. 120°) durch Auflösen in Chloroform und Zusatz von Ligroin. Man erhält so ein gelbes Krystallpulver, das schwerlöslich in Alkohol, leichtlöslich in Chloroform und Eisessig ist.

0.1134 g Sbst. (aus Eisessig-Lösung mit H_2O gefällt und im Exsiccator getrocknet): 0.2775 g CO_2 , 0.0383 g H_2O . — 0.0939 g Sbst. (wie oben) gaben bei 100° 0.0022 g ab. — 0.0974 g Sbst. (aus Chloroform) gaben bei 110° 0.0148 g ab.

$(C_{10}H_5O_2 \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7)_2 + CHCl_3$. Ber. $CHCl_3$ 14.67. Gef. $CHCl_3$ 15.2.

$(C_{10}H_5O_2 \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7)_2 + H_2O$. Ber. C 67.22, H 3.64, H_2O 2.5. Gef. C 66.74, H 3.78, H_2O 2.35.

Die Substanz hat nach der Analyse noch die Zusammensetzung des Ausgangsmaterials, sie ist aber nicht einheitlich, da sie nur zum kleineren Teil in verd. Natronlauge löslich ist.

Der in Alkali lösliche Teil besteht ohne Zweifel aus dem Bis-Isosulfon der Reihe $C_{40}H_{24}O_8S_2$, welches dem Sulfoxyd III entspricht. Es ergibt sich dies aus folgendem Versuch.

Azin $C_{46}H_{28}O_6N_2S_2$.

3 g des eben beschriebenen Gemisches werden mit 1.5 g *o*-Phenylendiamin in Eisessig zusammengebracht. Man läßt 12 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen, erwärmt kurz zum Sieden und fällt das rot gefärbte Reaktionsprodukt durch Zusatz von Wasser aus. Beim Behandeln mit verd. Natronlauge geht es nur zum kleineren Teil — etwa $\frac{1}{3}$ der Gesamtmenge — in

Lösung. Der ungelöste Teil wurde noch nicht näher untersucht. Aus der roten alkalischen Lösung fällt Salzsäure eine intensiv rot gefärbte Verbindung aus, welche aus Chloroform unter Zusatz von Petroläther in rotbraunen Nadelchen krystallisiert. Die Verbindung enthält Krystall-Chloroform, gehört also der Iso-Reihe an. In ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften — Schmp. 80—125° (aus Eisessig mit Wasser gefällt), leicht löslich in Chloroform und Eisessig — gleicht sie außerordentlich dem Iso-Sulfoxydazin $C_{46}H_{28}O_4N_2S_2$, und es unterliegt keinem Zweifel, daß sie das entsprechende Iso-Sulfon-azin ist. Ihre Entstehung aus dem Bis-Isosulfon unter der Einwirkung von *o*-Phenylendiamin ist leicht verständlich.

10.825 mg Subst. (im Vakuum getrocknet): 0.402 ccm N (18°, 724 mm).
 $C_{46}H_{28}O_4N_2S_2$. Ber. N 3.65. Gef. N 4.06.

Freiburg i. B.

245. M. Padoa und B. Foresti:

Neue Bestimmungen mit der Mikro-Verbrennungsbombe (II).

[Aus d. Allgemein.-chem. Institut d. Kgl. Universität in Parma.]
 (Eingegangen am 8. Mai 1925.)

In einer voraufgegangenen Mitteilung¹⁾ haben wir die ersten mit unserer Mikro-Verbrennungsbombe ausgeführten Bestimmungen veröffentlicht. Wir geben die weiteren mit der Mikro-Verbrennungsbombe ausgeführten Bestimmungen bekannt, damit die neuen kalibrierten Capillarröhren, die uns von den vorhergehenden Korrekturen freimachen, erprobt und die die Eichungskala betreffenden Grenzfehler in Calorien bestimmt werden; dann, um zu prüfen, bis zu welchem Grade man die Menge der verbrauchten Substanz der kalibrierten Capillare gegenüber, die gegenwärtigen Verhältnisse einhaltend, zu verringern vermochte und endlich, um die Bedeutung der Fehler zu entnehmen, welche in unserem Fall durch die mit üblichen chemischen Wägen ausgeführten Wägungen hervorgerufen werden.

Wir erinnern noch daran, daß unser Apparat aus einer gewöhnlichen, nur in ihren Dimensionen verringerten Verbrennungsbombe besteht, und zwar einen äußeren Durchmesser von ca. 23 mm und einen Inhalt von ungefähr 10 ccm hat. Diese Dimensionen gestatten es, die Verbrennungswärmen durch Anwendung eines Bunsenschen Eis-Calorimeters zu bestimmen.

I. Eichmaß.

Wir benutzten, wie vorher, Muranos blau gestreifte Phiole von einer spezifischen Wärme von 0.195445. Versuche mit drei verschiedenen Phiolen ergaben:

Nummer der Phiole	cal. pro Skalen-Teilung
1	0.87176, Mittelwert 0.87162 ± 0.00014.
2	0.87100, maximale Schwankung 1.1 ⁰ / ₁₀₀ .
1	0.87178, mittlere Schwankung 0.00026.
1	0.87196, mittlere Schwankung 0.34 ⁰ / ₁₀₀ .
3	0.87144, wahrscheinlicher Fehler 0.11 ⁰ / ₁₀₀ .
3	0.87178.

Hr. Prof. Roth hatte unsere Aufmerksamkeit und auch die seiner Hörer in einem auf der Jahresversammlung der Deutschen Bunsen-

¹⁾ G. 53, II 493 [1923].