

## 5-Rhodan-salicylsäure-phthaliden-ätherester.

Man löst 1.9 g 5-Rhodan-salicylsäure in wenig *N*-Dimethyl-anilin und versetzt mit 2 g *symm.* *o*-Phthalylchlorid. Nach dem Erkalten fällt auf Zusatz überschüssiger Salzsäure der Ätherester (2.1 g) aus, der aus Eisessig in orangefelben Prismen vom Schmp. 199<sup>0</sup> kristallisiert.

0.2042 g Sbst.: 0.4410 g CO<sub>2</sub>, 0.0475 g H<sub>2</sub>O. — 0.1898 g Sbst.: 0.1418 g BaSO<sub>4</sub>.  
C<sub>18</sub>H<sub>7</sub>O<sub>5</sub>NS. Ber. C 59.06, H 2.16, S 9.86. Gef. C 58.92, H 2.5, S 10.26.

Umsetzung der 5-Mercapto-salicylsäure mit *symm.* *o*-Phthalylchlorid.

3.4 g (2 Mol.) der Mercaptoverbindung versetzte man mit 6 g (3 Mol.) des Säurechlorids, beide in *N*-Dimethyl-anilin gelöst. Gießt man den Kolbeninhalt nach einiger Zeit in verd. Salzsäure, so fällt ein schwach grüner Niederschlag aus. Zur Reinigung wird er öfters in Pyridin gelöst und mit Alkohol wieder ausgefällt. In einer Ausbeute von 2.9 g wird schließlich der Phthaliden-bis-4-[salicylsäure-phthaliden-ätherester]-dithioäther als amorphes farbloses Pulver erhalten, das sich oberhalb 200<sup>0</sup> zersetzt.

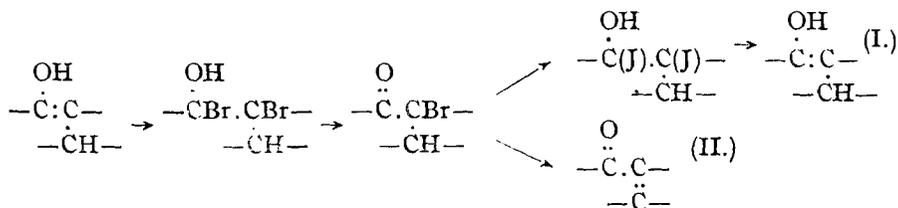
0.1540 g Sbst.: 0.3521 g CO<sub>2</sub>, 0.0401 g H<sub>2</sub>O. — 0.1578 g Sbst.: 0.1066 g BaSO<sub>4</sub>.  
C<sub>38</sub>H<sub>16</sub>O<sub>15</sub>S<sub>2</sub>. Ber. C 62.45, H 2.48, S 8.78. Gef. C 62.38, H 2.17, S 9.2.

288. H. P. Kaufmann und J. Liepe: Die desmotropen  $\gamma$ -Methyl-acetylacetone. (Keto-Enol-Tautomerie, V.<sup>1)</sup>).

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Jena.]

(Eingegangen am 3. Juni 1925.)

Bei der Bestimmung von Enolen nach der Methode von K. H. Meyer zeigen sich mitunter Differenzen zwischen den Werten der direkten und indirekten Titration. Darauf wies besonders K. v. Auwers<sup>2)</sup> hin. Als Ursache der Störung erkannten H. P. Kaufmann und W. Gras<sup>3)</sup> bei der Untersuchung des Diacetylbernsteinsäure-äthylesters den Einfluß des zur Lösung des Kaliumjodids benutzten Wassers:



Der normale Reaktionsverlauf (I) erfährt durch nochmalige Abspaltung von Bromwasserstoff eine Änderung (II), die auf verschiedene Weise — auch durch Isolierung des gebildeten Diacetyl-fumarsäure-esters — sicher gestellt werden konnte. Bei Ausschluß des Wassers unter Verwendung von alkohol. Natriumjodid zeigten direkte und indirekte Titration gute Übereinstimmung. Es sollte nun festgestellt werden, ob bei anderen Keto-Enol-Desmotropen die Störung in gleicher Weise zu beheben ist.

<sup>1)</sup> IV. Mitteilung: B. 58, 216 [1925].

<sup>2)</sup> A. 426, 161 [1921].

<sup>3)</sup> A. 429, 263 [1922].

Die indirekte Titration des  $\gamma$ -Methyl-acetylacetons<sup>4)</sup> ergibt weit geringere Werte als die direkte. K. H. Meyer führt den Fehler auf eine langsame Reduktion der Bromierungsprodukte durch Jodkalium zurück und empfiehlt längeres Erwärmen der mit wäßrigem Kaliumjodid versetzten Flüssigkeit. Doch fand v. Auwers auch bei mehrstündiger Digestion noch erhebliche Differenzen. Um ein häufiges Abwägen der Substanz zu vermeiden, benutzten wir für unsere Versuche zunächst eine  $n_{10}$ -alkohol. Gleichgewichtslösung.

1.1411 g reinsten Esters (Fraktion Sdp.<sub>13</sub> 60—62°) wurden in 100 ccm wasserfreiem Alkohol gelöst. Nach 3-tägigem Stehen pipettierte man zur Untersuchung je 5 ccm heraus. Die direkte Titration mit Brom-Lösung in Alkohol, Tetrachlorkohlenstoff oder mit der jüngst vorgeschlagenen<sup>5)</sup>, höchst titerbeständigen Lösung des Broms in mit Natriumbromid gesättigtem Methylalkohol zeigte im Mittel mehrerer Versuche 43 % Enol. Titrierte man indirekt mit wäßrigem Kaliumjodid nach der ursprünglichen Vorschrift, so ergaben sich in 2 Versuchen 17 bzw. 23 % Enol, bei Verwendung von Natriumjodid in Alkohol als Mittel mehrerer Versuche 42 %.

Der Fehler verschwindet also auch hier bei Abwesenheit von Wasser. Aber letzteres stört weder die Bromwasserstoff-Abspaltung, noch wird das Bromketon angegriffen, wie folgende Versuche zeigen:

Alkohol. Gleichgewichtslösung ( $n_{10}$ ), Enolgehalt 44 %. 1. Mit Brom-Lösung in Tetrachlorkohlenstoff direkt titriert, die abgespaltene Bromwasserstoffsäure gemessen (Methylorange). Verbrauch an  $n_{10}$ -NaHCO<sub>3</sub>: 2.3 ccm. 2. wie 1, doch blieb die Lösung vor der Messung der Säure 50 Min. bei Zimmertemperatur stehen. Verbrauch: 2.3 ccm  $n_{10}$ -NaHCO<sub>3</sub>. 3. Nach der direkten Titration 20 ccm Wasser zugesetzt: 2.3 ccm  $n_{10}$ -NaHCO<sub>3</sub>. 4. Der Verbrauch an  $n_{10}$ -NaHCO<sub>3</sub> änderte sich bei Zusatz von 100 ccm Wasser und 7-stag. Stehen nicht.

Weitere Versuche zeigten, daß eine Störung durch  $\beta$ -Naphthol, durch die gebildete Bromwasserstoffsäure oder das ausgeschiedene Jod nicht in Frage kommt. Man kann daher vorläufig nur annehmen, daß die Anwesenheit von Wasser die Jod-Ausscheidung verlangsamt, die in rein alkohol. Lösung genügend schnell vor sich geht. Unter Umständen spielt auch die große Empfindlichkeit des Methyl-acetylacetons gegen Wasser (v. Auwers) evtl. auch die des Bromketons eine Rolle. Ein Zerfall des letzteren geht aber nicht unter Bromwasserstoff-Abgabe vor sich. Die zur näheren Aufklärung versuchte Reindarstellung der Bromierungsprodukte, die äußerst leicht zersetzliche und auch im Vakuum nicht destillierbare Öle sind, gelang nicht. Die Titration des zum gleichen Zweck erstmalig isolierten Enols und eines stark an Keton angereicherten Präparates ergab keine neuen Gesichtspunkte. Die präparativen Versuche zur Abtrennung der Isomeren sollen kurz geschildert werden.

#### Isolierung des Enols.

Der bei 13 mm zwischen 60 und 65° destillierte Ester bleibt in Eis-Kochsalz-Mischung vollkommen flüssig. In Äther-Kohlensäure erstarrt er augenblicklich und völlig. Bringt man eine Lösung des Esters in Schwefelkohlen-

<sup>4)</sup> Mit den Gleichgewichtszuständen des Esters beschäftigten sich besonders: Perkin, Soc. **61**, 823 [1892]; Pascal, A. ch. **19**, 5 [1910]; Brühl, J. pr. [2] **50**, 193 [1912]; K. H. Meyer, B. **45**, 2859 [1912]; Bielecki und Henri, C. r. **158**, 1022 [1914]; K. v. Auwers, A. **426**, 189, 227 [1921]; W. Dieckmann, B. **55**, 2479 [1922].

<sup>5)</sup> H. P. Kaufmann und E. Hansen-Schmidt, Ar. **263**, 1 [1925].

stoff in die letztgenannte Kältemischung, so krystallisieren feine Nadeln aus, die aber ein Gemisch von Enol und Keton darstellen.

0.2773 g verbrauchten bei der Titration 12.9 ccm  $n_{10}$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , entsprechend 32.9% Enol. Einen ganz ähnlichen Wert zeigte die colorimetrische Prüfung, bei der die alkohol.  $n_{10}$ -Gleichgewichtslösung als Testlösung diente.

Besseren Erfolg hatte die Zerlegung des Natriumsalzes, das nach J. Scheibler<sup>6)</sup> durch Erhitzen der ätherischen Lösung des Esters mit Natrium bereitet wurde. Den erhaltenen weißen Niederschlag trugen wir in stark gekühlten Äther ein, der im Schütteltrichter mit verd. Schwefelsäure unterschichtet war, wuschen mit Wasser gut nach, trockneten und saugten den Äther kalt ab. Zurück blieb ein Öl, das in Kältemischung erstarrte und bei + 7° schmolz. Es stellt die Enolform des  $\gamma$ -Methyl-acetylacetons (3-Methyl-4-oxy-3.4-penten-2-ons) vor, wie die titrimetrische und colorimetrische Untersuchung und das Gleichgewicht in Alkohol zeigten.

Wir stellten eine  $n_{10}$ -Lösung des in der beschriebenen Weise erhaltenen Enols in Alkohol dar, die sofort und im Verlauf der Gleichgewichts-Einstellung titriert wurde:

Zeit:	sofort	1 Stde.	3 Stdn.	8 $\frac{1}{2}$ Stdn.	1 Tag	3 Tage
% Enol	99	61	53	43	42	43

Das gleiche Ergebnis erzielten wir bei Verwendung eines Enols, das unter Zuhilfenahme einer Kalium-Natrium-Legierung aus dem Gleichgewichts-Ester bereitet wurde. Je 5 ccm einer  $n_{10}$ -Lösung in Alkohol wurden in der üblichen Weise titrimetrisch und colorimetrisch geprüft:

Zeit	% Enol		
	direkt	indirekt	colorimetrisch
5 Min.	95	94	—
30 „	92	90	90
7 Stdn.	70	68	67
10 „	48	47	48
26 „	43	43	44

#### Versuche zur Isolierung der Ketoform.

Da ein Auskrystallisieren, wie bereits erwähnt, nicht möglich war, wandten wir die Fraktionierung durch die „aseptische Destillation“ nach K. H. Meyer<sup>7)</sup>. Daß bei tieferer Temperatur eine an Enol reichere Fraktion übergeht, beobachtete bereits v. Auwers, der bei der Fraktion Sdp.<sub>13</sub> 60—62° 39% Enol, bei Sdp.<sub>13</sub> 62—65° 27% Enol fand. Wir destillierten zunächst bei gewöhnlichem Druck aus Gefäßen, die mit Salzsäure vorbehandelt waren, und aus Quarzgefäßen bei 13 mm und 4 mm Druck. Auch bei bestmöglicher Ausschaltung von Katalysatoren gelang es uns nicht, ein enol-freies Präparat zu erhalten, doch reicherte sich der Kolbenrückstand auf 93% Keton an.

#### 1. Destillation des Gleichgewichts-Esters bei gewöhnlichem Druck:

##### a) Glasgefäß.

Fraktion	Subst.-Menge	ccm $n_{10}$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	% Enol
164—165°	0.0704 g	3.9	31.9
165—166°	0.0697 g	3.7	30.5
166—167°	0.0713 g	3.6	29.0
167—168°	0.0721 g	3.45	27.5
168—169°	0.0669 g	3.1	26.6
169—170°	0.0690 g	3.1	25.8
170—172°	0.0676 g	2.85	24.2

<sup>6)</sup> D. R. P. 346698 (1922).

<sup>7)</sup> B. 53, 1410 [1920], 54, 579 [1921].

## b) Quarzgefäß.

Fraktion	Sbst.-Menge	ccm $n_{10}$ -Brom-Lsg.	% Enol
164—165 <sup>0</sup>	0.0695 g	3.7	30.6
165—166 <sup>0</sup>	0.0868 g	4.55	30.1
167—168 <sup>0</sup>	0.0754 g	3.75	28.6
170—172 <sup>0</sup>	0.0904 g	3.7	23.5

Ein wesentlicher Unterschied war also nicht zu erkennen. Nach 3 Tagen zeigten sämtliche Fraktionen einen Enolgehalt von rund 30 %.

## 2. Destillation bei 13 mm Druck:

Fraktion	Sbst.-Menge	ccm $n_{10}$ -Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% Enol
55—61 <sup>0</sup>	0.1596 g	12.5	44.7
61—64 <sup>0</sup>	0.2110 g	14.1	38.15
65—66 <sup>0</sup>	0.1756 g	9.5	30.85

Die Fraktion von 61—64<sup>0</sup> destillierten wir nach 2 Tagen bei 4 mm:

Fraktion	Sbst.-Menge	ccm $n_{10}$ -Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% Enol
45—46 <sup>0</sup>	0.1442 g	13.1	51.8
46—48 <sup>0</sup>	0.3242 g	20.1	35.3

Der Kolbenrückstand hatte einen Enolgehalt von 17.2 % (0.1224 g Sbst. entsprachen 3.7 ccm  $n_{10}$ -Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

3. Das Präparat für die aseptische Destillation destillierten wir bei 13 mm zwischen 60 und 65<sup>0</sup>. 0.2178 g Sbst. verbrauchten 11.4 ccm  $n_{10}$ -Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, entsprechend 29.9 % Enol. Nach 2 Tagen wurde diese Fraktion bei 5 mm Druck destilliert. Nachdem die Hälfte des Kolbeninhalts übergegangen war, hatte der Rückstand einen Enolgehalt von 18.7 %: 0.1816 g Sbst. verbrauchten 6.1 ccm  $n_{10}$ -Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Bei weiterer Destillation zwischen 54 und 56<sup>0</sup>, bis ein Rückstand von wenigen Kubikzentimetern hinterblieb, zeigte der Kolbeninhalt einen Enolgehalt von 7.2 %: 0.1580 g Sbst. verbrauchten 2 ccm  $n_{10}$ -Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## 289. Hanns John:

## Zur Kenntnis der chemischen Wirkung des Lichtes.

[Aus d. Chem. Abteil. d. Deutsch. Hygien. Instituts, Prag, u. d. Institut für Hochgebirgs-Physiologie u. Tuberkulose-Forschung, Davos.]

(Eingegangen am 8. Juni 1925.)

Von A. Eckert<sup>1)</sup> wurde gezeigt, daß aromatische Kohlenwasserstoffe, welche eine Seitenkette enthalten, durch Sonnenlicht bei Gegenwart von Anthrachinon und ungehindertem Luft- bzw. Sauerstoff-Zutritt in Carbon-säuren verwandelt werden.

Daß an diesen Oxydationsprozessen die ultraviolettten Strahlen nicht erheblich oder einzig und allein beteiligt sind, geht nach diesbezüglich angestellten Versuchen einerseits aus der Tatsache hervor, daß — unbeschadet des normalen Verlaufes derselben — für die meisten dieser Experimente Gefäße aus gewöhnlichem Glas (von einer Wandstärke bis 5 mm) verwendet werden konnten, andererseits ergab der Gebrauch von Uviol- oder Quarzkolben bzw. Belichtung mit Quecksilberdampf-Lampen keinen auffallenden Unterschied hinsichtlich des Beginnens der Reaktion und der Menge der in der Zeiteinheit gebildeten Säure.

<sup>1)</sup> B. 58, 313 [1925].