

Sieden erhitzt und klar filtriert. Nach 24 Stdn. hat sich das Bariumsalz in ganz schwach gelblichen Nadelchen, die 6 Mol. Wasser enthalten, abgeschieden.

0.1191 g Sbst.: 0.0362 g BaSO₄. — C₂₂H₂₀O₆N₂Ba + 6H₂O. Ber. Ba 17.8. Gef. Ba 17.9.

Mit dem Verlust des Wassers geht auch die Krystallstruktur verloren. Es konnten jedoch, wegen CO₂-Abgabe bei höherer Temperatur, nur 5 Mol. Wasser ausgetrieben werden, wovon drei leichter weggehen als die restlichen zwei.

0.3142 g Sbst. verloren nach 3 Stdn. bei 120—130° 0.0208 g H₂O, entsprechend 3 Molekülen. Nach 2-stdg. weiteren Trocknen bei 150° und 16 mm betrug der Gesamtverlust 0.0359 g = 5 Mol. Wasser. An feuchter Luft oder in alkoholisch-wässriger Suspension wird das entwässerte, amorphe Salz wieder hellgelb und krystallin. Reines Wasser bewirkt sofortige Hydrolyse.

2-Phenyl-3-oxy-chinolin.

Während die Methyläthersäure ihr CO₂ sehr festhält, gelingt die Kohlensäure-Abspaltung aus der entmethylierten Säure durch längeres Kochen in Nitrobenzol-Lösung sehr leicht. Es entsteht in quantitativer Ausbeute 2-Phenyl-3-oxy-chinolin vom Schmp. 218—220° (ber. N 6.3, gef. N 5.9%). Dieselbe Base erhält man auch unter gleichzeitiger Beseitigung des Carboxyls, wenn man die Entmethylierung der Methyläthersäure mit rauchender Salzsäure bei 160° vornimmt. Es entstehen hierbei die gelben Nadeln des salzsauren Salzes, welche bei ca. 160° leicht sintern, jedoch erst bei 261° schmelzen²⁾ (ber. Cl 13.7; gef. Cl 13.6).

Das Phenyl-oxy-chinolin löst sich nicht in kohlensauren, wohl aber in fixen Alkalien mit kräftig grüner Fluorescenz.

Den Elberfelder Farbenfabriken danken wir verbindlichst für überlassenes Isatin, sowie die pharmakologischen Untersuchungen, die sie für uns auszuführen die Güte hatten.

294. R. Fricke und G. Spilker: Über die (nichtkatalytische) Hydrierung des Thionaphthens.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Münster i. W. u. aus d. Urteer-Laborat. d. Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H., Duisburg-Meiderich.]

(Eingegangen am 30. Mai 1925.)

Aufgabe der hier beschriebenen Versuche war es, die bei der Hydrierung des Thionaphthens sich ergebenden Produkte zu untersuchen. Eine Hydrierung unter Anwendung von Katalysatoren konnten wir dabei nicht vornehmen, da diese durch schwefelhaltige Verbindungen erfahrungsgemäß sehr schnell vergiftet werden¹⁾. Es kam aber z. B. Hydrierung mit naszierendem Wasserstoff nach dem Ladenburgschen²⁾ Verfahren in Betracht, nach dem auch Alexander³⁾ die Hydrierung des Cumarons vorgenommen hatte. Alexander hatte hierbei neben Dihydro-cumaron *o*-Äthylphenol erhalten.

²⁾ Barginelli und Berlingozzi, C. 1923, III 148t, geben als Schmp. 220—212° an, für das salzsaure Salz finden sie 243—245°.

¹⁾ Da es immerhin nicht ganz sicher erschien, ob der Schwefelkörper Katalysatoren auch für seine eigene Hydrierung vergiftet, wurden besondere Hydrierungsversuche bei Zimmertemperatur mit kolloidalem Palladium als Katalysator (in 50-proz. Alkohol und in Eisessig) ausgeführt, doch ohne Erfolg.

²⁾ Ladenburg, B. 27, 78 [1894].

³⁾ Alexander, B. 25, 2409 [1892].

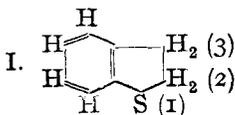
Als weitere Methode kam Hydrierung unter Druck in Frage, bei der aber aus dem soeben genannten Grunde im Gegensatz zu anderen Arbeiten⁴⁾ Katalysatoren wie Nickel, Platin usw. ebenfalls nicht benutzt werden konnten.

In einer vorläufigen Mitteilung⁵⁾ berichteten wir über die ersten Hydrierungsversuche nach Ladenburg (mit metallischem Natrium in Äthylalkohol). Wir können heute die korrigierten Siedepunkte und die durch Pyknometer ermittelten genaueren spez. Gewichte der damals schon erhaltenen, flüssigen, neuen Körper angeben.

o-Äthyl-thiophenol ($C_2H_5(2) \cdot C_6H_4(1)SH$). Sdp. $210.1-210.9^{\circ}$ bei 768 mm Druck. Spez. Gewicht: $d_4^{20} = 1.0349$.

o-Äthyl-thiophenol-methyläther ($C_2H_5(2) \cdot C_6H_4(1)SCH_3$). Sdp. $228.2-228.6^{\circ}$ bei 773 mm Druck. Spez. Gewicht: $d_4^{20} = 1.0253$.

Wie wir ebenda berichteten, erhielten wir nach der Hydrierung von Thionaphthen in äthylalkoholischer Lösung mit metallischem Natrium aus dem Äther-Auszug der Reaktionsmasse ein dunkelbraunes Rohprodukt, dessen Destillation zwei Fraktionen ergab, deren Untersuchung damals noch ausstand. Wir untersuchten diese Fraktionen nun eingehend, und es zeigte sich, daß sie aus einem Gemisch von unverändertem Thionaphthen und dem vermuteten Dihydroprodukt bestanden. Zunächst schien es schwierig, eine Methode zur Trennung dieses Gemisches zu finden. Fraktionierte Destillation und auch Sulfurierung in einer Lösung von Essigsäure-anhydrid führten zu keinem Ergebnis. Schließlich gelang eine Trennung durch Behandlung des in dem Gemisch enthaltenen Thionaphthens mit Pikrinsäure unter Zugabe von etwas Äthylalkohol. Durch mehrfache Behandlung und Absaugen des Pikrates wurde ein Öl erhalten, das auch bei tagelangem Stehen in der Kälte mit Pikrinsäure kein Pikrat mehr bildete. Nach der Destillation war es wasserhell. Durch die Analysen-Ergebnisse und durch die bei erneuter Hydrierung eintretende Aufspaltung zu *o*-Äthyl-thiophenol erwies sich dieser Körper als 2,3-Dihydro-thionaphthen (I), Sdp. $233.3-234.5^{\circ}$, korr., bei 768 mm Druck⁶⁾.



Es wurde außerdem eine weitere Trennungsmethode gefunden, die nicht so verlustreich war: Beim Behandeln des Gemisches mit kaltgesättigter, äthylalkoholischer (96-proz.) Quecksilberchlorid-Lösung bildete sich eine feste kristallisierte Quecksilberchloridverbindung des Dihydro-thionaphthens, die eine leichte Gewinnung des letzteren gestattete.

Das gewonnene Dihydro-thionaphthen lieferte bei weiterer Hydrierung *o*-Äthyl-thiophenol. Zur weiteren Identifizierung wurde ersteres in das 2,3-Dihydro-thionaphthensulfon ($C_8H_8O_2S$) überführt (analog der Oxydation des Thionaphthens zu Thionaphthensulfon nach den Angaben von R. Weißgerber und O. Kruber⁷⁾). Flache Prismen vom Schmp. 91.5 bis 92° (unkorr.).

⁴⁾ vergl. über die in mancher Beziehung der des Cumarons analog verlaufende Ni-Hydrierung des Indols bei R. Willstätter, Fr. Seitz und J. v. Braun, B. 58, 385 [1925], und J. v. Braun und O. Bayer, B. 58, 387 [1925].

⁵⁾ R. Fricke und G. Spilker, B. 58, 24 [1925].

⁶⁾ Diesen Körper suchte vor kurzem H. Lecher (B. 58, 411 [1925]) auf anderem Wege zu gewinnen, ohne jedoch zum Ziele zu gelangen; vergl. auch Marschalk, J. pr. [2] 88, 242 [1913].

⁷⁾ R. Weißgerber und O. Kruber, B. 53, 1555 [1920].

Um die Konstitution des bisher unbekanntes *o*-Äthyl-thiophenols weiter zu erhärten, wurde zunächst sein Methyläther durch Permanganat in alkalischer Lösung oxydiert, um evtl. zum Methyläther der Thiosalicylsäure zu kommen. Die Versuche blieben aber ergebnislos.

Dagegen glückte eine weitere Identifizierung dadurch, daß das durch Hydrierung von Thionaphthen erhaltene *o*-Äthyl-thiophenol in *o*-Äthyl-benzol-sulfamid überführt werden konnte. Es gelang, aus dem *o*-Äthyl-thiophenol in Eisessig durch Einleiten von Chlorgas das *o*-Äthyl-benzol-sulfochlorid zu erhalten und dieses durch Behandeln mit konz. Ammoniak in das *o*-Äthyl-benzol-sulfamid zu verwandeln. Hierbei wurden die Angaben von Zincke und Frohneberg⁸⁾ benutzt. Der Schmelzpunkt unseres Amides war 126—126.5° (unkorr.).

Im Gegensatz hierzu ist nun aber der Schmelzpunkt des *o*-Äthyl-benzol-sulfamids bei Sempotowski⁹⁾ mit 99—100° (die Darstellung des Stoffes geht nicht ganz klar aus der Veröffentlichung hervor), und bei Moody¹⁰⁾ mit 97° angegeben. Da unsere Versuche bei mehrmaliger Wiederholung ganz glatt und mit demselben Resultat verliefen, war wahrscheinlich, daß der von uns gefundene Schmp. 126—126.5° des *o*-Äthyl-benzol-sulfamides der richtige war, und daß bei den soeben erwähnten Arbeiten von Sempotowski und Moody vielleicht ein Gemisch von *o*- und *p*-Äthyl-benzol-sulfamid vorgelegen hatte.

Um diese Frage zu klären, wurde aus Äthyl-benzol durch Sulfurierung, nachfolgende Chlorierung und Überführung in das Amid ein Vergleichspräparat hergestellt. Aus dem zunächst erhaltenen Gemisch ließ sich durch fraktionierte Krystallisation, bzw. mechanische Trennung der Krystalle das anderweitig ja bekannte *p*-Äthyl-benzol-sulfamid vom Schmp. 109° und das *o*-Äthyl-benzol-sulfamid vom Schmp. 126° gewinnen. Letzteres stimmte also mit unserem aus dem *o*-Äthyl-thiophenol gewonnenen Amid überein.

Es war also so gezeigt, daß einerseits die angenommene Konstitution des aus Thionaphthen durch Hydrierung gewonnenen Thiophenols ganz sicher richtig und daß andererseits der Schmp. 126—126.5° (unkorr.) wirklich der des *o*-Äthyl-benzol-sulfamids war.

Außerdem aber stellten wir das *o*-Äthyl-thiophenol zur weiteren Identifizierung unseres aus Thionaphthen erhaltenen Produktes noch auf einem anderen Wege her: Ein Teil des oben aus dem Äthyl-benzol hergestellten Äthyl-benzol-sulfochlorids wurde mit Salzsäure und granuliertem Zinn reduziert. Aus dem Reaktionsprodukt konnte durch fraktionierte Destillation eine kleine Menge *o*-Äthyl-thiophenol vom korrigierten Sdp. 209—210.5° gewonnen, durch sein Quecksilbersalz¹¹⁾ weiter identifiziert und so als dem aus Thionaphthen gewonnenen gleich erwiesen werden.

⁸⁾ Th. Zincke und W. Frohneberg, B. 42, 2721 [1909], 43, 837 [1910].

⁹⁾ B. 22, 2672 [1889].

¹⁰⁾ Beilstein, Ergänzungsband zu Band 2, S. 80 (dargestellt durch Reduktion der 4-Brom-1-äthyl-benzol-2-sulfonsäure, nachfolgende Chlorierung und Behandlung mit Ammoniak).

¹¹⁾ R. Fricke und G. Spilker, B. 58, 24 [1925].

Hydrierung nach Ladenburg in Methylalkohol und Amylalkohol.

Bei den Hydrierungsversuchen in Äthylalkohol war stets der größere Teil des Thionaphthens zu *o*-Äthyl-thiophenol aufgespalten worden. Es wurden weiter Hydrierungsversuche in Methyl- und auch (Ärungs-) Amylalkohol als Lösungsmittel vorgenommen. Bei beiden Methoden waren die Ergebnisse bezüglich des Dihydroproduktes jedoch fast die gleichen wie vorher. Jedenfalls wurden keine wesentlich größeren Ausbeuten hieran erhalten. Bei dem Versuch mit Methylalkohol wurden z. B. aus 70 g Thionaphthen 8 g Dihydro-thionaphthen und 10 g *o*-Äthyl-thiophenol, bei dem Versuch mit Amylalkohol aus 70 g Thionaphthen 12 g Dihydro-thionaphthen und 22 g *o*-Äthyl-thiophenol gewonnen. In beiden Fällen war der Rest unverändertes Thionaphthen. Die Resultate änderten sich auch nicht bei Anwendung größerer Mengen metallischen Natriums zur Hydrierung.

Es erscheint aber nicht ausgeschlossen, daß man bessere Ausbeuten an Dihydrothionaphthen erhält, wenn man die Hydrierung nach Ladenburg bei tieferer Temperatur (unter Kühlung oder evtl. in einer Mischung von viel Äther und wenig Alkohol) vornimmt. Diese Versuche wurden noch nicht ausgeführt.

Hydrierung unter Druck (ohne Katalysator).

Die beschriebenen Hydrierungsversuche in alkohol. Lösung mit metallischem Natrium ergaben, wie gesagt, nur relativ geringe Ausbeuten an Dihydrothionaphthen, so daß weiter eine Hydrierung mit Wasserstoff unter Druck (ohne Katalysatoren) versucht wurde. Zur Verwendung gelangte das nach Bergius benannte „Bergin-Verfahren“¹²⁾, welches hauptsächlich zur technischen Hydrierung von Ölen, Teer, Kohle usw., meist unter Zugabe einer bestimmten Menge „Lux-Masse“ (Fe_3O_4), die den etwa vorhandenen Schwefel binden soll, benutzt wird. Der Zusatz von Lux-Masse kam bei unseren Versuchen natürlich nicht in Frage, da der Schwefelkörper erhalten bleiben sollte. Ebenso wenig war, wie oben gesagt, die Anwendung eines Katalysators möglich.

Es wurden mit dem Autoklaven zwei Versuche angestellt, die, unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt, zu fast denselben Ergebnissen führten. Bei Zimmertemperatur betrug der Anfangsdruck im ersten Versuch 50 Atm. und erreichte 111 Atm. bei der höchsten Temperatur von 438° . Der zweite Versuch wurde mit 70 Atm. bei Zimmertemperatur begonnen. Die Höchsttemperatur war 425° , der gleichzeitig festgestellte Höchstdruck 159 Atmosphären.

Das im Autoklaven erhaltene Reaktionsprodukt zeigte, wie zu erwarten, keinen einheitlichen Siedepunkt. Außerdem waren auch Gase, wie Schwefelwasserstoff, Methan und seine Homologen entstanden. Das Thionaphthen war also teilweise abgebaut worden. Die Fraktionen wurden auf die einzelnen Abbauprodukte untersucht und folgende Körper festgestellt: Benzol, Toluol, Äthylbenzol, *o*-Äthylthiophenol, Thionaphthen, 2,3-Dihydrothionaphthen und Anthracen.

Die Ausbeuten an 2,3-Dihydrothionaphthen waren bei diesen Druckversuchen so gering, daß letztere für die Gewinnung dieses Körpers weiter nicht in Betracht kamen. Sehr interessant war aber die Feststellung, daß ein

¹²⁾ vergl. z. B. Bergius, Z. Ang. 34, 341 [1921].

fester Schwefelkörper sich in dieser Weise überhaupt hydrieren und weiter zu größtenteils schwefelfreien Substanzen abbauen läßt.

Beschreibung der Versuche.

2.3-Dihydro-thionaphthen.

Das nach der Hydrierung des Thionaphthens in äthylalkoholischer Lösung durch direkte Äther-Extraktion (oder auch durch Wasserdampf-Destillation) erhaltene Gemisch¹³⁾ erstarrte in einer Eis-Kochsalz-Mischung nicht und ließ darin auch kein Thionaphthen ausfallen, wenn nicht gerade besonders schlecht hydriert war. Auch fraktionierte Destillation, selbst kombiniert mit Abkühlung in Eis-Kochsalz-Mischung, führte nicht zu einer Trennung von Thionaphthen und Dihydro-thionaphthen. Schließlich gelang die erste Trennung durch Überführung in das Pikrat.

a) Trennung des 2.3-Dihydro-thionaphthens vom Thionaphthen durch Überführung des letzteren in sein Pikrat: 50 g des Gemisches wurden in 50 ccm 96-proz. Äthylalkohol gelöst und mit 42.5 g reiner Pikrinsäure versetzt, d. h. der Menge, die zur Überführung des gesamten Thionaphthens in sein Pikrat notwendig war, wenn zur einen Hälfte Dihydroprodukt entstanden, zur anderen Hälfte unverändertes Thionaphthen geblieben gewesen wäre. Der Kolbeninhalt wurde bis zur Auflösung der Pikrinsäure auf dem Wasserbad am Rückflußkühler erhitzt und darauf abgekühlt. Da sich beim Erkalten nur wenig Pikrat ausschied, wurde der Alkohol fast ganz abdestilliert und der Kolben in einen Eisschrank gestellt. Nach 16 Stdn. hatten sich große Mengen Pikrat abgeschieden, die abgesaugt und mit 8 ccm Alkohol ausgewaschen wurden. 45 g Pikrat, Schmp. 80—85°, Schmelzpunkt des reinen Stoffes 149°. (Nach einmaligem Umkrystallisieren ergab das unreine Pikrat schon reine Pikrinsäure vom Schmp. 121°.) Das Filtrat wurde durch Destillation wieder fast völlig vom Alkohol befreit. Es verblieben 50 g Flüssigkeit, die erneut mit 20 g Pikrinsäure versetzt und 6 Stdn. auf Eis abgekühlt wurden. Nach dem Absaugen des Pikrats (20 g), in dem sehr viel Pikrinsäure-Krystalle zu erkennen waren, die auch als solche durch ihren Schmelzpunkt erkannt wurden, wurde der zum Auswaschen benutzte Alkohol, etwa 5 ccm, aus dem Filtrat abdestilliert. Nach eintägigem Stehen in der Kälte hatte sich noch etwas Pikrat abgeschieden, das scharf abgesaugt, aber nicht mehr mit Äthylalkohol gewaschen wurde, um nicht erneut Pikrat wieder in Lösung zu bringen. Das Filtrat wurde in Äther aufgenommen und, um die darin noch gelöste Pikrinsäure zu entfernen, mit 10-proz. Natronlauge gewaschen, wobei sich erhebliche Mengen des sehr explosiblen Natriumpikrats bildeten. Das Waschen mit Natronlauge wurde im Scheidetrichter so lange fortgesetzt, bis die Lauge nicht mehr unter Natriumpikrat-Bildung gelb wurde.

Nun wurde der Äther abdestilliert und der Rückstand unter Zugabe von Natronlauge einer Wasserdampf-Destillation unterzogen, wobei ein gelbes, in Wasser untersinkendes Öl überging. Das Destillat wurde in Äther aufgenommen (mit Wasser gewaschen, um etwaige Spuren übergespritzter Natronlauge zu entfernen) und der Äther über geschmolzenem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abtreiben des Äthers verblieben 29 g Substanz, die destilliert wurden, wobei sich ein farbloses Öl ergab. Sdp. 233.3—234.5°, kor., bei 768 mm Druck. Ausbeute 18 g.

0.2191 g Sbst.: 0.5671 g CO₂, 0.1182 g H₂O. — 0.1923 g Sbst.: 0.4962 g CO₂, 0.1035 g H₂O.

C₈H₈S. Ber. C 70.51, H 5.92, Mol.-Gew. 136.16. Gef. C 70.61, 70.39, H 6.04, 6.02, Mol.-Gew. (durch Gefrierpunkts-Bestimmung in Benzol) 129, 125.

Spez. Gewicht (ermittelt durch Pyknometer) $d_4^{20} = 1.1125$.

¹³⁾ vergl. B. 58, 24 [1925].

b) Trennung des 2,3-Dihydro-thionaphthens vom Thionaphthen durch die Quecksilberchlorid-Verbindung des ersteren.

Zu dem Gemisch von Thionaphthen und Dihydro-thionaphthen wurde kalt gesättigte äthylalkoholische Quecksilberchlorid-Lösung in bedeutendem Überschuß kalt zugegeben. Nach längerem Stehen zeigte sich ein krystallinischer Niederschlag, der aus etwa $\frac{1}{4}$ cm langen, gelben, in Büscheln stehenden Prismen bestand. Der Schmelzpunkt lag nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol zwischen 128 und 129° . Die Beilsteinsche Probe ließ auf einen starken Chlorgehalt schließen. Der Niederschlag konnte durch Wasserdampf-Destillation in schwefelsaurer Lösung leicht wieder zerlegt werden. Eine Probe des so gewonnenen Dihydro-thionaphthens zeigte, mit alkohol. Pikrinsäure-Lösung zusammengebracht, auch nach 8-tägigem Stehen in der Kälte keinerlei Pikrat-Ausscheidung. Auch hatte es den korrigierten Siedepunkt von $233.3-234.5^{\circ}$ bei 770 mm Druck (vergl. oben).

Ein Parallelversuch mit reinem Thionaphthen zeigte nach mehrtägigem Stehen keinen Niederschlag. Wurde dagegen die Lösung von Thionaphthen in alkohol. Quecksilberchlorid-Lösung zuerst auf dem Wasserbad längere Zeit erhitzt und etwa 20% des Alkohols abdestilliert, so entstand nach kurzem Stehen auch hier ein Niederschlag, der aber sehr feinkrystallinisch und fast weiß war. Wurde dieser Niederschlag einer Wasserdampf-Destillation in schwefelsaurer Lösung unterworfen, so erhielt man reines Thionaphthen zurück¹⁴⁾.

Auch aus dem oben erhaltenen Filtrat von der Quecksilberchlorid-Verbindung des Dihydro-thionaphthens konnte man durch Wasserdampf-Destillation in schwefelsaurer Lösung Thionaphthen zurückgewinnen.

2,3-Dihydro-thionaphthen-S-dioxyd (2,3-Dihydro-thionaphthensulfon) $C_8H_8O_2S$.

In einem kleinen, mit Luftkühler versehenen Rundkolben wurde 1 g Dihydro-thionaphthen in 20 ccm Eisessig gelöst und mit 5 g Perhydrol in 5 ccm Wasser versetzt. Das Gemisch wurde $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem kochenden Wasserbade erhitzt und sodann 100 ccm Wasser zugegeben. Da im Gegensatz zu der Oxydation des Thionaphthens zu Thionaphthensulfon nach 24-stdg. Stehen in der Kälte keine Krystallbildung bemerkbar war, wurde das Reaktionsprodukt vorsichtig in einer Schale auf dem Wasserbade auf etwa die Hälfte des ursprünglichen Volumens eingeengt. Da hierbei, wie besondere Versuche gelehrt hatten, offenbar keine zu starke Essigsäure-Konzentration entstehen darf, wurde während des Einengens nach und nach etwa 150 ccm Wasser zugegeben, bis ein großer Teil der Essigsäure verjagt war. Das Produkt wurde 24 Stdn. auf Eis gestellt. Hierbei schied sich ein großer Teil des Sulfons in flachen Prismen aus. Die Krystalle ergaben nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol den gleichbleibenden Schmp. $91.5-92^{\circ}$ (unkorr.).

0.1971 g Sbst.: 0.2721 g $BaSO_4$. — $C_8H_8O_2S$ (168.16). Ber. S 19.06. Gef. S 18.96.

Da evtl. nicht ganz ausgeschlossen war, daß bei der Oxydation der durch die Hydrierung angelagerte Wasserstoff wieder entfernt worden wäre, wurde nach den Angaben von R. Weißgerber und O. Kruber¹⁵⁾ mit guter Ausbeute Thionaphthen-

¹⁴⁾ Eine Verbindung von Thionaphthen mit Quecksilberacetat ($C_8H_8SHgC_2H_3O_2$) wurde zuerst hergestellt von Bezdrík, Friedländer und Koeniger, B. 41, 232 [1908].

¹⁵⁾ B. 53, 1555 [1920].

sulfon vom Schmp. 142° hergestellt. Der Misch-Schmelzpunkt der beiden Sulfone zeigte aber eine starke Depression, nämlich bei einem Mischungsverhältnis von 1:1 Schmp. 74—76°.

o-Äthyl-benzol-sulfamid aus *o*-Äthyl-thiophenol.

In einem kleinen Rundkolben wurde in eine Lösung von 2 g *o*-Äthyl-thiophenol in 10 g Eisessig bis zur Sättigung trockenes Chlorgas eingeleitet¹⁶⁾, wobei eine Erwärmung des Reaktionsgemisches eintrat, die nach einiger Zeit (30 Min.) nachließ. Der ursprünglich helle Kolbeninhalt hatte dabei eine gelbgrüne Färbung angenommen. Nach etwa 1-stdg. lebhaften Einleiten des Chlorgases war die Sättigung beendet, worauf die Reaktionsmischung noch etwa 2 Stdn. sich selbst überlassen wurde. Das Lösungsmittel wurde nun auf dem Wasserbad, zuletzt im schwachen Vakuum, abdestilliert. Das zurückbleibende, klare, rotbraune Sulfochlorid wurde auf dem Wasserbad 15 Min. mit konz. Ammoniak im Überschuß erhitzt. Dann wurde mit verd. Schwefelsäure angesäuert. Das sofort ausfallende Amid wurde nach dem Erkalten abgesaugt und aus Wasser bis zum gleichbleibenden Schmelzpunkt umkrystallisiert. Schmp. 126—126.5° (unkorr.). Nach der Literatur sollte der Schmelzpunkt 99—100⁰¹⁷⁾, resp. 97⁰¹⁸⁾ sein (vergl. oben).

p- und *o*-Äthyl-benzol-sulfamid aus Äthyl-benzol.

Unter Eis-Kochsalz-Kühlung und dauerndem Umrühren wurde zu 45 g 30-proz. rauchender Schwefelsäure im Verlaufe von 2 Stdn. 30 g Äthyl-benzol zugegeben und weitere 6 Stdn. unter Kühlung gerührt. Das Reaktionsprodukt wurde dann in Eiswasser gegossen. 4 g danach noch nicht sulfuriertes Äthyl-benzol wurden im Scheidetrichter von der im Wasser gelösten Sulfonsäure getrennt. Die wäßrige Lösung wurde bis zur alkalischen Reaktion mit frisch hergestellter Kalkmilch versetzt, der entstandene Gips abgesaugt und mit viel heißem Wasser ausgewaschen. Das Calciumsulfat des Filtrates wurde mit Natriumcarbonat ausgefällt, abfiltriert und das Filtrat zur Trockene eingedampft. Ausbeute ca. 40 g äthyl-benzol-sulfonsaures Natrium.

3 g dieses Salzes wurden mit 4 g Phosphorpentachlorid verrieben und das erhaltene Öl in bekannter Weise mit konz. Ammoniak im Überschuß behandelt. Nach dem Ansäuern mit verd. Schwefelsäure wurde ein Amid vom Schmp. 94—97° erhalten (vergl. oben Sempotowski und Moody). Nach vielfachem Umkrystallisieren aus Wasser wurde der gleichbleibende Schmp. 109° erreicht. Der Misch-Schmelzpunkt mit *p*-Äthyl-benzol-sulfamid anderer Herkunft zeigte keine Depression. Es war also *p*-Äthyl-benzol-sulfamid nachgewiesen.

Die Mutterlaugen wurden vereinigt und so stark eingeengt, daß schon in der Hitze das darin noch enthaltene Amid ausfiel. Dieses wurde nach dem Absaugen in Benzol gelöst und die erhaltene Lösung vorsichtig mit Leichtbenzin überschichtet. Nach 2-tägigem Stehen hatte sich das Amid in zwei Arten von Krystallen ausgeschieden: das eine waren kleine Büschel von Prismen, das andere einzelne, etwa 3—5 mm lange, rechteckige Täfelchen von etwa 1 mm Breite. Durch vorsichtiges Aussuchen gelang eine Trennung. Nach nochmaligem Umkrystallisieren der ausgesuchten Krystalle aus Benzol-Benzin-Gemisch und nochmaligem Aussuchen konnte je ein

¹⁶⁾ Th. Zincke und W. Frohneberg, B. 42, 2721 [1909], 43, 837 [1910].

¹⁷⁾ L. Sempotowski, B. 22, 2672 [1889]. ¹⁸⁾ Moody, l. c.

kleiner Teil aus Wasser umkristallisiert werden. Das aus den Täfelchen erhaltene Amid (jetzt flache Blättchen) zeigte den Schmp. 109° und war daher als *p*-Äthyl-benzol-sulfamid anzusprechen, was Misch-Schmelzpunkte weiter bestätigten. Das aus Benzol-Benzin-Gemisch in Büscheln erhaltene Amid hatte nach 3-maligem Umkristallisieren aus Wasser (keine Büschel mehr, sondern flache Blättchen) den Schmp. 126° . Der Misch-Schmelzpunkt mit dem aus *o*-Äthyl-thiophenol hergestellten Amid zeigte keine Depression, sondern war wieder $126-126.5^{\circ}$.

Hydrierung unter Druck.

Der zur Hydrierung verwandte Autoklav¹⁹⁾ faßte ca. 4 l und war folgendermaßen eingerichtet (vergl. Fig. 1):

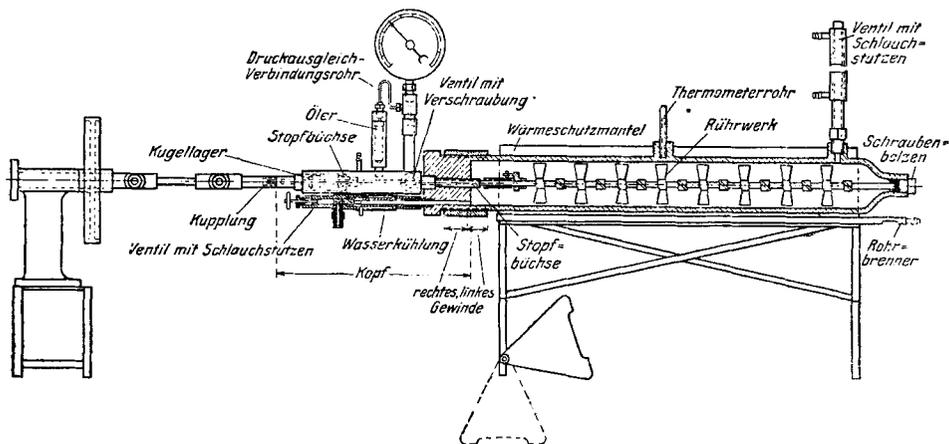


Fig. 1.

Der Druckkörper besteht aus einem starkwandigen, an einem Ende zugeschweißten Stahlrohr von 7.5 cm Innen-Durchmesser und 90 cm Länge. Mitten in das zugeschweißte Ende eingedreht befindet sich (in Verlängerung der Längsachse) ein Schraubenbolzen, der innen als Widerlager für einen herausnehmbaren Rührer dient. Letzterer besteht aus einem mit Flügeln versehenen Rundstahl. Nach Entfernung des Schraubenbolzens ist ein leichteres Reinigen des Rohr-Innern möglich. Das offene Rohr-Ende wird durch einen Kopf verschlossen, der mittels eines mit Rechts- und Links-Gewinde versehenen, etwa 10 cm breiten Stahlringes völlig gasdicht aufgeschraubt werden kann (Konus-Dichtung, Stahl auf Stahl). Durch den Kopf führt die außerhalb desselben an der Abdichtungsstelle wasser-gekühlte Antriebswelle für den Rührer und die ebenfalls wasser-gekühlte, durch ein Nadel-Ventil absperrbare Ablaßvorrichtung, die eine Probe-Entnahme von Gas und Flüssigkeit während des Versuches gestattet. Weiter geht durch den Kopf noch eine Durchbohrung mit nach außen anschließendem Rohrstück, das an seinem Ende mit Nadel-Ventil und Gewinde versehen ist. Hier wird die Druckleitung zur Bombe angeschraubt, um den Autoklaven bis zu dem gewünschten Druck mit Gas aufzufüllen. An ein Kupfer-Röhrchen, das von diesem Rohrstück abzweigt, ist das Manometer angeschlossen.

Auf der oberen Längsseite des normalerweise horizontal gelagerten Autoklaven ist in der Mitte ein nicht in das Rohr-Innere führender Ansatz angebracht, in dem

¹⁹⁾ hergestellt von A. Hofer, Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr.

ein Thermometer eingesetzt wird, das so allerdings nur die Temperatur des Eisenrohres, nicht des Rohr-Innern angibt. Dieser Temperaturunterschied beträgt erfahrungsgemäß bei nicht zu schneller Erhitzung bzw. Abkühlung zwischen den Heiz-Temperaturen 100° und 500° etwa $7-8^{\circ}$.

Auf derselben Seite, dicht am zugeschweißten Rohr-Ende, ist noch ein Schraubenbolzen in die Wand eingesetzt, der das Aufschrauben eines eisernen, mit Nadel-Ventil versehenen Liebig-Kühlers zum Abdestillieren unter Druck gestattet.

Das Rührwerk wird angetrieben durch einen Elektromotor unter Vermittlung einer Antriebsscheibe. Letztere ist durch eine mit zwei Kugel-Gelenken versehene Welle mit der aus dem Kopf des Autoklaven herausragenden Welle des Rührers verbunden. Die Heizung des wagerecht gelagerten Autoklaven geschieht durch drei Rohrbrenner. Der Autoklav war geprüft auf 250 Atm. bei 300° , auf 200 Atm. bei 450° .

Da bei höheren Drucken die Möglichkeit eines Zerspringens des Autoklaven besteht, wird dieser stets hinter einer besonderen Schutzwand aufgestellt, die durch Sehschlitze die Beobachtung des Thermometers und Manometers gestattet.

Versuch 1: Es wurden 200 g Thionaphthen in zerkleinertem Zustande in den senkrecht gestellten Autoklaven gebracht, dieser verschlossen und, in wagerechter Lage aufgebaut, mit der Antriebsscheibe für den Rührer verbunden. Alsdann wurde direkt aus einer Wasserstoff-Bombe soviel reiner Wasserstoff in den Autoklaven gefüllt, daß das Manometer 50 Atm. anzeigte. Es wurden nun alle Verschlüsse mit Seifenlauge auf ihre Dichtigkeit geprüft, was dadurch geschieht, daß man etwas Lauge auf Verschuß, Verschraubungen usw. streicht und beobachtet, ob etwa eine Blasenbildung eintritt. Ist dieses der Fall, so wird der betreffende Verschuß erneut angezogen. In diesem Zustande verblieb der Autoklav bis zum folgenden Morgen. Eine Abnahme des Druckes wurde am Manometer nicht festgestellt. Nun wurde das Rührwerk in Gang gesetzt und angeheizt. Während des Versuches wurden dauernd Thermometer und Manometer beobachtet und hiernach die nebenstehende Kurve aufgezeichnet.

Es galt, den Punkt zu finden, wo bei steigender Temperatur der Druck langsamer zunähme, gleichbliebe, bzw. abnähme, d. h. die erwartete Reaktion des Bomben-Inhaltes stattfände. Dieser Punkt wurde nach etwa 2 Stdn. bei 420° und 111 Atm. festgestellt. Trotz sofortiger Drosselung der Heizung stieg die Temperatur noch etwas weiter auf 438° . Die Temperatur von 438° wurde 2 Stdn. beibehalten, während der Druck allmählich auf 97 Atm. zurückging. Sodann wurden die Heizflammen gelöscht. Bei 200° wurde mit Seifenlauge auf Dichtigkeit geprüft und eine kleine Undichtigkeit, die durch Anziehen einer Schraube beseitigt werden konnte, festgestellt. Bei Zimmertemperatur war der Druck noch 34 Atm.; das Rührwerk wurde abgestellt

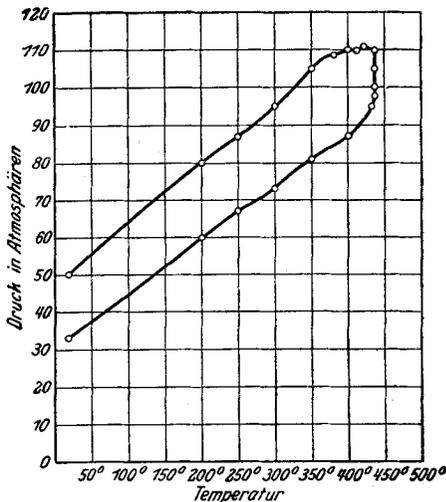


Fig. 2.

und das im Autoklaven enthaltene Gas in einen Gasometer abgelassen. Es waren 91 Liter.

Die Analyse des Gases ergab: $\text{H}_2\text{S} = 1\%$, $\text{H}_2 = 41.5\%$, $\text{C}_n\text{H}_{2n+2} = 4.2\%$.

Diese Gasanalyse hat aber nur beschränkten qualitativen Wert, da einerseits durch die Undichtigkeit während des Abkühlens, also nach beendeter Reaktion, ein Gasverlust eingetreten, andererseits wohl der weitaus größte Teil des Schwefelwasserstoffes vom Wasser des Gasometers, über dem es aus äußeren Gründen über 2 Tage stehen mußte, absorbiert worden war. Weiterhin wurde auch nicht der im flüssigen Reaktionsprodukt noch enthaltene Gasanteil bestimmt.

Nach dem Ablassen des Gases wurde der Autoklav geöffnet und der Inhalt in einen Kolben entleert. Es waren 162.5 g einer trüben, dunkelgrünen, dünnflüssigen Masse, die keine festen Bestandteile enthielt. Das Reaktionsgemisch wurde aus einem Rundkolben mit 25 cm hoher, mit Perlen gefüllter Kolonne einer Destillation unterworfen.

Es ergaben sich folgende Fraktionen:

I. von 73—105° = 2 g, II. von 105—139° = 30 g, III. von 139—200° = 5 g, IV. von 200—223° = 59 g, V. von 223—230° = 50 g.

Da der Rückstand nach Erlangung der Fraktionen I—V verhältnismäßig gering war, wurde er in einen kleinen Fraktionierkolben umgefüllt und ohne Aufsatz weiterdestilliert.

VI. von 230—290° = 4 g, VII. von 290—350° = 4 g.

Der noch verbleibende schwarze Rückstand war als „Harz“ anzusprechen.

Weiterverarbeitung der Fraktionen.

I. Fraktion, 73—105°, Menge 2 g: Nachweis von Benzol.

Um den Schwefelwasserstoff, der nach der Destillation noch vorhanden war, zu entfernen, wurde die Fraktion mit Natronlauge und darauffolgend mit Wasser gewaschen. Dann wurde in Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen über Chlorcalcium wurde der Äther durch eine Kolonne abdestilliert. Zum Nachweis etwa vorhandenen Benzols, worauf der Geruch der so gereinigten Fraktion hindeutete, wurde mit Schwefelsäure-Salpetersäure-Gemisch nitriert und Nitro-benzol erhalten. Die weitere Nitrierung ergab *m*-Dinitro-benzol, welches nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus 96-proz. Alkohol bei 90° schmolz. Der Misch-Schmelzpunkt mit *m*-Dinitro-benzol anderer Herkunft zeigte keine Depression. Ergebnis 0.5 g *m*-Dinitro-benzol.

II. Fraktion, 105—139°, Menge 30 g: Nachweis von a) Toluol und b) Äthyl-benzol.

Die Fraktion wurde auch zunächst mit Natronlauge und Wasser gewaschen, in Äther aufgenommen und nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers mit Hilfe einer 12 cm hohen, mit Perlen gefüllten Kolonne 25 g der Fraktion fraktioniert destilliert:

1. Fraktion 115—132° = 5 g, 2. Fraktion 132—140° = 19 g, Rückstand = 1 g.

a) Die erste Fraktion wurde auf Toluol untersucht. Von ihr wurden 2 g allmählich in ein Gemisch von 6 g konz. Schwefelsäure und 4 g rauchender Salpetersäure unter häufigem Umschütteln gegeben und einige Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Als eine Probe in kaltem Wasser erstarrte, wurde das gesamte Reaktionsprodukt in kaltes Wasser gegossen, abgesaugt und auf Ton abgepreßt. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Schwefelkohlenstoff konnte 0.2 g α -Trinitro-toluol erhalten werden welches durch seinen Schmp. 82° und Misch-Schmelzpunkt mit reinem α -Trinitro-toluol identifiziert wurde.

b) In der Fraktion von 132—140° wurde Äthyl-benzol nachgewiesen. Von dieser Fraktion wurden 4 g in einem kleinen Kölbchen zum Sieden erhitzt und unter ständigem Umschütteln nach und nach mit 5 ccm konz. Schwefelsäure versetzt. Nach dem Abkühlen wurden 0.5 ccm Wasser zugegeben, worauf die Sulfonsäure sofort ausfiel. Sie wurde abfiltriert, in Wasser gelöst, mit verd. Schwefelsäure wieder ausgefällt und

abfiltriert. Aus dem Natriumsalz wurde in bekannter Weise über das Sulfochlorid das Amid der 1-Äthyl-benzol-4-sulfonsäure vom Schmp. 109° erhalten.

Die oben zum Waschen benutzte Natronlauge wurde mit verd. Schwefelsäure angesäuert, mit Äther extrahiert und dieser getrocknet. Es konnten nach dem Verreiben des Äthers lediglich Spuren von Thiophenol, bemerkbar durch den Mercaptan-Geruch, festgestellt werden.

III. Fraktion, 139—200°, Menge 5 g. Diese Zwischenfraktion wurde nicht weiter untersucht.

IV. Fraktion, 200—223°, und V. Fraktion, 223—230°, Menge zusammen 109 g: Nachweis von a) *o*-Äthyl-thiophenol; b) Thionaphthen; c) 2,3-Dihydro-thionaphthen.

Die beiden Fraktionen wurden miteinander vereinigt und mit Natronlauge durchgeschüttelt. Sodann wurde der nicht in der Natronlauge gelöste Teil in Äther aufgenommen. Letzterer wurde nach dem Trocknen über Chlorcalcium auf dem Wasserbad abgetrieben. Der Rückstand wurde mit Hilfe einer 20 cm hohen, mit Perlen gefüllten Kolonne fraktioniert destilliert.

1. Fraktion, 220—224° = 56 g, 2. Fraktion, 224—233° = 28 g.

a) Nachweis von Thionaphthen: Die 1. Fraktion von 220—224° (vergl. oben) wurde nochmals destilliert und hierbei ohne nennenswerten Vorlauf 42 g Thionaphthen vom Sdp. 221.4—222.2° (korr., bei 764 mm Druck) erhalten. Der Rückstand wurde mit der 2. Fraktion vereinigt.

Es war also bei dem Versuch ein wesentlicher Teil des Ausgangsmaterials (über 20%) unverändert geblieben.

b) Nachweis von 2,3-Dihydro-thionaphthen: Die II. Fraktion (von 224—233°) wurde durch Behandlung mit Pikrinsäure von dem darin enthaltenen Thionaphthen befreit (vergl. oben) und 10 g 2,3-Dihydro-thionaphthen vom Sdp. 232.5—233.5° (korr., bei 764 mm Druck) erhalten.

c) Nachweis von *o*-Äthyl-thiophenol: Der erhaltene Natronlauge-Auszug der beiden Fraktionen wurde mit verd. Schwefelsäure angesäuert. Auf der sauren Lösung, die ein milchiges Aussehen angenommen hatte, war eine dünne Ölschicht wahrzunehmen. Das Gemisch wurde mit Äther extrahiert. Gleichzeitig mit dem Ansäuern war der höchst unangenehme Mercaptan-Geruch, der übrigens bei häufigerem „Genuß“ Übelkeit und Verdauungsstörungen nach sich zieht, aufgetreten. Nach dem Trocknen und Verreiben des Äthers verblieben 15 g Öl, die destilliert wurden. Mit geringem Vor- und Nachlauf ging das Öl bei 209.5—210.5° bei 764 mm Druck über. Ausbeute 12 g. Durch das Quecksilbersalz²⁰⁾ wurde das Öl als *o*-Äthyl-thiophenol identifiziert.

VI. Fraktion, 230—290°, Menge 4 g: Diese Fraktion wurde nicht weiter untersucht. Es war ein dunkelbraunes Destillat von üblem Geruch.

VII. Fraktion, 290—350°, Menge 4 g: Nachweis von Anthracen.

Da die Fraktion teilweise schon im Ansatzrohr des Kölbchens zu einer gelben, wachsartigen Masse erstarrte, in der Anzeichen einer Krystallbildung zu bemerken waren, wurde sie in heißem Alkohol gelöst und filtriert. Nach dem Erkalten schieden sich Krystalle aus, die, aus Alkohol umkrystallisiert, zunächst gelb waren und unscharf bei 210° schmolzen. Nach weiterem mehrfachen Umkrystallisieren erschienen sie als ziemlich farblose Blättchen mit bläulicher Fluoreszenz vom scharfen Schmp. 213°. Schmelzpunkt und Aussehen deuteten auf Anthracen. Es wurden deshalb 0.5 g in 2 g Eisessig gelöst und in bekannter Weise mit CrO₃ oxydiert. Durch Zusatz von etwas kaltem Wasser nach in der Hitze beendeter Reaktion schieden sich schwach gelbe Nadeln aus, die nach dem Waschen und Umkrystallisieren aus Eisessig den Schmp. 285° zeigten. Ein Misch-Schmelzpunkt mit reinem Anthrachinon anderer Herkunft zeigte keine Depression.

²⁰⁾ R. Fricke und G. Spilker, B. 58, 24 [1925].

Versuch 2: Wie beim ersten Versuch wurde der Autoklav mit 200 g Thionaphthen beschickt und mit Wasserstoff gefüllt. Als Anfangsdruck wurden diesmal 70 Atm., also 20 Atm. mehr als beim Versuch 1 genommen, weil durch höheren Druck der Eintritt der Reaktion nach (vielleicht merklich) tieferen Temperaturen verschoben werden mußte und so vielleicht der beim ersten Versuch beobachtete starke Abbau des Thionaphthens zu vermeiden war. Nach $2\frac{3}{4}$ Stdn. wurde bei 425° ein Druck von 159 Atm. erreicht. Schon die letzten 35 Min. war von der Temperatur 410° an der Druck nur noch um $\frac{1}{2}$ Atm. gestiegen. Deshalb wurde die Heizung so gedrosselt, daß während des weiteren Versuchsverlaufes die Temperatur von 425° nicht mehr überschritten wurde. Etwa 4 Stdn. nach Erreichung des Höchstdruckes von 159 Atm., $6\frac{1}{2}$ Stdn. nach Beginn des Versuches, wurden die Heizflammen gelöscht. Der Druck war um 27 Atm. auf 132 Atm. gesunken. 22 Stdn. nach dem Versuchsbeginn betrug der Druck 34 Atm. bei 20° . Irgendeine Undichtigkeit wurde während der ganzen Zeit, in der der Autoklav unter Druck stand, nicht festgestellt. Der Verlauf des Versuches ist in Fig. 3 graphisch dargestellt.

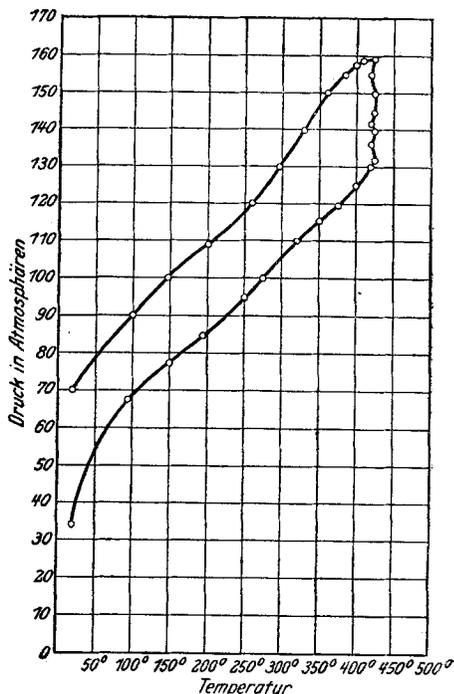


Fig. 3.

Im Gegensatz zum Vorgehen beim Versuch 1 wurde das gesamte Reaktionsprodukt, 165 g einer dunkelgrünen, trüben und dünnflüssigen Masse zuerst mit Natronlauge versetzt und in einem geräumigen Rundkolben der Wasserdampf-Destillation unterworfen. Das Destillat wurde mit Hilfe einer 25 cm hohen, mit Perlen gefüllten Kolonne fraktioniert.

Es ergaben sich folgende Fraktionen:

I. von $72-105^{\circ} = 2$ g, II. von $105-125^{\circ} = 6$ g, III. von $125-140^{\circ} = 28$ g, IV. von $140-220^{\circ} = 4$ g, V. von $220-236^{\circ} = 88$ g, VI. von $236-295^{\circ} = 8$ g, VII. von $295-350^{\circ} = 9$ g, Rückstand etwa 2 g Harz.

Die Aufarbeitung der einzelnen Fraktionen geschah genau wie bei Versuch 1, und es wurden dieselben Körper nachgewiesen: Benzol, Toluol, Äthylbenzol, Thionaphthen, 2.3-Dihydro-thionaphthen und Anthracen. Die Ausbeute an 2.3-Dihydro-thionaphthen betrug 9 g. An unverändertem Thionaphthen wurden 41 g zurückerhalten.

Der Rückstand der Wasserdampf-Destillation wurde mit verd. Schwefelsäure angesäuert und erneut mit Wasserdampf destilliert. Aus dem Destillat wurden durch fraktionierte Destillation 15 g *o*-Äthylthiophenol und noch

2 g Anthracen erhalten. Im Kolbenrückstand befand sich noch mehr Anthracen.

Das Ergebnis des zweiten Druckversuches war demnach bis auf geringfügige Mengenunterschiede bei den einzelnen Fraktionen — größere Ausbeute an Äthyl-benzol und Anthracen — fast das gleiche wie das des ersten.

295. Bror Holmberg und Emil Müller: Stereochemische Studien, VIII.: Optisch aktive α, α' -Dibrom-adipinsäuren.

(Eingegangen am 5. Juni 1925.)

Nachdem K. Auwers und R. Bernhardt¹⁾ durch Bromierung von Adipinsäurechlorid eine α, α' -Dibrom-adipinsäure vom Schmp. 191⁰ erhalten hatten, fand O. Aschan, daß dabei zwei stereoisomere Säuren entstehen, die E. Rosenlew²⁾ näher charakterisierte. Durch Behandlung mit Baryt erhielt Rosenlew aus der bei 191⁰ (oder gemäß späteren Autoren bei 193⁰) schmelzenden und in Wasser schwer löslichen Dibrom-adipinsäure eine Dioxy-säure vom Schmp. 173⁰ und aus der bei 138—139⁰ schmelzenden und in Wasser leichtlöslichen Dibrom-säure eine andere Dioxy-säure vom Schmp. 132—134⁰. Von diesen Dioxy-adipinsäuren nahm Rosenlew ihrer Löslichkeits- und Schmelzpunkts-Verhältnisse wegen an, daß die am höchsten schmelzende Säure die racemische und die andere die der *meso*-Weinsäure entsprechende, konfigurationsinaktive Säure war, während H. R. Le Sueur³⁾ u. a. durch Spaltung der leichtest löslichen, nach ihm bei 146⁰ schmelzenden Dioxy-säure in optisch-aktive Komponenten beweisen konnte, daß diese die Racem-Form und die nach ihm bei 174⁰ schmelzende Dioxy-adipinsäure die *Meso*-Form ist.

Aus der Entstehung der *meso*-Dioxy-adipinsäure aus der 193⁰-Dibrom-adipinsäure und der *racem.* Dioxy-säure aus der 139⁰-Dibrom-säure gemäß Rosenlew, sowie aus Umsetzungen der Dibrom-säuren mit alkohol. Kali usw. schlossen dann H. R. Le Sueur und P. Haas⁴⁾ und C. K. Ingold⁵⁾, daß auch bei diesen Säuren die niedrigst schmelzende die Racem- und die andere die *Meso*-Form darstellt. Andererseits glauben W. H. Perkin und E. Robinson⁶⁾ und A. W. Bernton, H. R. Ing und W. H. Perkin⁷⁾ aus den Ergebnissen ihrer Untersuchungen über die Umsetzungen stereoisomerer α, α' -Dibrom- und α, α' -Dijod-adipinsäuren mit Dinatrium-Malonsäureester und verwandten Verbindungen schließen zu dürfen, daß die Verhältnisse eben umgekehrt liegen, und daß somit die α, α' -Dibrom-adipinsäure vom Schmp. 193⁰ die racemische ist.

Nun enthalten aber alle die von den zitierten Autoren herangezogenen Reaktionen Eingriffe an den asymmetrischen Kohlenstoffatomen und erlauben daher keine zwingenden Schlußfolgerungen, und da außerdem sowohl bei den Dibrom-⁸⁾ wie bei den Dichlor-bernsteinsäuren⁹⁾ die Racem-Formen

¹⁾ B. **24**, 2231 [1891]. ²⁾ B. **37**, 2090 [1904]. ³⁾ Soc. **93**, 716 [1908].

⁴⁾ Soc. **97**, 173 [1910]. ⁵⁾ Soc. **119**, 955 [1921]. ⁶⁾ Soc. **119**, 1392 [1921].

⁷⁾ Soc. **125**, 1492 [1924].

⁸⁾ A. McKenzie, P. Ch. S. **27**, 150 [1911]; Soc. **101**, 1196 [1912]; B. Holmberg, Sv. Kem. Tidskr. **23**, 128 [1911]; C. **1911**, II 1432.

⁹⁾ B. Holmberg, Sv. Kem. Tidskr. **24**, 105 [1912]; C. **1912**, II 1618; Arkiv för kemi usw. **8**, Nr. 2 [1920]; C. **1921**, I 830.