

Diese neue Methode ließ sich auch zur Bestimmung der Tannine in der Rinde verschiedener Pflanzen verwerten.

Der Einfluß der Säure-Konzentration und der Temperatur auf das Titanantat usw. wurde ebenfalls untersucht.

Zum Schluß möchten die Verfasser Hrn. Bashir Ahmed für die Hilfe danken, die er ihnen bei der Ausführung einiger der in der voranstehenden Mitteilung beschriebenen Versuche geleistet hat.

118. Erich Gebauer Fülneegg und Alexander Schlesinger: Über Derivate der Phenol-monosulfochloride.

[Aus d. Laborat. für chem. Technologie d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 29. Februar 1928.)

Es ist bereits gezeigt worden, daß es bisher nicht möglich war, bei der Einwirkung von Chlor-sulfonsäure auf aromatische Phenole zu Phenol-monosulfochloriden zu gelangen¹⁾. Die bisher bekannten Derivate dieser Körperklasse wurden vielmehr durch Behandeln der carbäthoxylierten Phenol-sulfonsäuren mit Phosphorpentachlorid erhalten. In Ausnahmefällen gelang es Richard Anschütz und Theodor Cürten²⁾ durch direkte Chlorierung der freien Phenol-sulfonsäuren mit Phosphorpentachlorid die entsprechenden Phenol-sulfochloride darzustellen, wobei der eingeklemmten Hydroxylgruppe dieses auffällige Verhalten zugeschrieben wurde.

Es konnte nun in vorliegender Arbeit festgestellt werden, daß man allgemein zu Derivaten von Phenol-monosulfochloriden gelangt, wenn die carbäthoxylierten Phenole direkt der Einwirkung von Chlor-sulfonsäure unterworfen werden, wodurch deren Darstellungsweise nicht nur verallgemeinert, sondern außerdem um eine Reaktionsstufe vereinfacht wird. Gegenüber den bisherigen Sulfurations-Methoden wurde hierbei auch eine Verschiebung der Isomerie-Verhältnisse beobachtet.

Die Tatsache, daß bei der Einwirkung von Chlor-sulfonsäure auf freie Phenole bisher nur Polysulfochloride gefaßt werden konnten, mag darin ihre Erklärung finden, daß bei dieser Reaktion sich primär ein Phenol-schwefelsäure-ester bildet, der in zweiter Reaktionsstufe sich zur entsprechenden Phenol-sulfonsäure umlagert, diese dann durch das überschüssige Reaktionsmittel verestert und die so erhaltene Ester-sulfonsäure neuerlich zur freien Phenol-disulfonsäure umgelagert wird. Erst jetzt kommt die chlorierende Wirkung der Chlor-sulfonsäure zum Ausdruck unter Bildung eines Phenol-disulfochlorides. In einigen Fällen konnten tatsächlich die Bildung derartiger Ester-schwefelsäuren beobachtet werden. Unter Zugrundelegung dieses Reaktionsschemas hätte also erwartet werden sollen, daß allgemein Schutzgruppen des phenolischen Hydroxyls bei der Einwirkung von Chlor-sulfonsäure die Bildung von Monosulfochloriden ermöglichen würden; dies ist aber, wie an anderer Stelle gezeigt werden soll, nicht der Fall. Die Aus-

¹⁾ J. Pollak und Erich Gebauer Fülneegg, Monatsh. Chem. **46**, 383, 499 [1925], **47**, 109, 537 [1926]; Wilhelm Steinkopf und Mitarbeiter, Journ. prakt. Chem. [2] **117**, 1.

²⁾ A. **457**, 256.

nahmestellung, welche also der Carbäthoxygruppe zukommt, könnte auf ihren „negativen“ Charakter³⁾ zurückgeführt werden. Inwiefern sie auch allgemein die Verschiebung der Isomerie-Verhältnisse beeinflußt, soll noch an anderen Substitutionen untersucht werden.

Als Beispiele der Anwendbarkeit der genannten Reaktion wurde *m*-Kresol carbäthoxyliert und mit Chlor-sulfonsäure behandelt. Das so dargestellte Monosulfochlorid wurde direkt in das entsprechende Anilid in nahezu quantitativer Ausbeute übergeführt. Wie im Falle des Carbäthoxy-1-naphthols gezeigt werden soll, entsteht in guter Ausbeute das entsprechende 4(*para*)-Monosulfochlorid; auch im vorliegenden Falle des 1-Carbäthoxy-3-methyl-benzols dürfte daher das 1-Carbäthoxy-3-methyl-benzol-4(*p*)-sulfochlorid entstanden sein.

Aus carbäthoxyliertem α -Naphthol wurde bei der Einwirkung von Chlor-sulfonsäure ein Monosulfochlorid isoliert, welches mit dem von Zincke⁴⁾ aus der Carbäthoxy-1-naphthol-4-sulfonsäure hergestellten Produkte identisch war. Die gute Ausbeute, sowie das Fehlen von Isomeren geben dieser Reaktion eine gewisse Bedeutung, da die Derivate des α -Naphthols mit besetzter 4-Stellung als Zwischenprodukte für Farbstoff-Darstellung bekanntlich Verwendung finden können. Mittels Anilins wurde das entsprechende Anilid dargestellt; es wurde nach der Verseifung mit dem nach der Methode von Zincke hergestellten Produkt als identisch befunden. Mit Diphenylamin entstand nach dem Verseifen das 1-Naphthol-4-[sulfonsäure-diphenylamid]. Ebenso wurde mit β -Naphthylamin, sowie mit anderen aromatischen Basen kondensiert. Die genannten Derivate wurden mit diazotierten Basen gekuppelt.

Wurde carbäthoxyliertes β -Naphthol in analoger Weise zur Reaktion gebracht, so konnte ein Monosulfochlorid gefaßt werden, welches mit einem aus 2-Naphthol-8-sulfonsäure durch Carbäthoxylieren und Behandeln mit Phosphorpentachlorid hergestellten identisch war. Diese Chlorierung kann auch mittels Chlor-sulfonsäure durchgeführt werden, wobei allerdings bei längerer Einwirkung der Chlor-sulfonsäure die Carbäthoxygruppe verseift wird und ein Disulfochlorid entsteht. Auch in diesem Falle wurde das 2-Naphthol-8-[sulfonsäure-anilid] dargestellt. Durch Reduktion entstand das 2-Naphthol-8-mercaptan, welches in Form seines schwer löslichen, gelben Bleisalzes isoliert wurde.

Beschreibung der Versuche.

10 g auf gewöhnliche Weise carbäthoxyliertes *m*-Kresol wurden in die 5-fache Gewichtsmenge Chlor-sulfonsäure partienweise unter Wasser-Kühlung eingetragen. Nach etwa 3 Stdn. wurde auf Eis ausgegossen und ausgeäthert. Nach dem Trocknen des Äthers und Abdestillieren desselben hinterblieb das ölige Sulfochlorid, welches infolge der Schwierigkeit der Reinigung über das Anilid identifiziert wurde. Dieses wird erhalten, wenn zu dem Rohchlorid die 2-fach molekulare Menge Anilin in ätherischer Lösung zugesetzt wird. Nach Entfernen des Anilin-Chlorhydrats wurde aus Alkohol umkrystallisiert, wobei der konstante Schmp. 149⁰ erhalten wurde.

0.1063 g Sbst.: 0.2222 g CO₂, 0.0475 g H₂O. — 0.1287 g Sbst.: 0.0944 g BaSO₄.
C₁₆H₁₇O₅NS. Ber. C 57.28, H 5.11, S 9.57. Gef. C 57.02, H 5.01, S 10.07.

³⁾ Journ. chem. Soc. London 1927, 1186; C. 1927, II 1272.

⁴⁾ B. 48, 120 [1915].

10 g Carbäthoxy- α -naphthol wurden in die 5-fache Gewichtsmenge Chlor-sulfonsäure eingetragen. Nach 3 Stdn. wurde auf Eis ausgegossen, ausgeäthert und nach dem Trocknen und Abdestillieren der ätherischen Lösung aus Benzin zur Konstanz umkrystallisiert. Ausbeute 80% d. Th. Schmp. 83°. Zur Konstitutions-Ermittlung wurde das Produkt mit einem Carbäthoxy-1-naphthol-4-sulfochlorid, welches nach der Methode von Zincke dargestellt war, verglichen. Beide Produkte erwiesen sich als identisch. (Misch-Schmp. keine Depression.)

0.1204 g Sbst.: 0.0555 g AgCl. — 0.0908 g BaSO₄.

C₁₃H₁₁O₅ClS. Ber. Cl 11.27, S 10.19. Gef. Cl 11.41, S 10.35.

Das aus dem Carbäthoxy-1-naphthol-4-sulfochlorid mittels Anilins in ätherischer Lösung dargestellte Anilid wurde mit alkoholischer Kalilauge verseift (5 Stdn.) und stellte nach dem Umkrystallisieren aus verd. Methylalkohol feine Nadeln vom konstanten Schmp. 198° dar. Ein Misch-Schmelzpunkt mit einem aus dem Zinckeschen Sulfochlorid dargestellten Anilid ergab ebenfalls keine Depression.

0.1003 g Sbst.: 0.0783 g BaSO₄. — C₁₈H₁₃O₃NS. Ber. S 10.72. Gef. S 10.72.

Das 1-Naphthol-4-sulfonsäure-diphenylamid wurde auf folgendem Wege erhalten: 1 Tl. Carbäthoxy-1-naphthol-4-sulfochlorid wurde in ätherischer Lösung mit der 2-mol. Menge Diphenylamin versetzt, der Äther abdestilliert und der Rückstand längere Zeit am Wasserbade erhitzt. Hierauf wurde mit Kalilauge gekocht (Verseifung der Carbäthoxygruppe) und das Reaktionsprodukt einer Wasserdampf-Destillation zur Entfernung des Diphenylamins unterworfen. Der Rückstand wurde aus einem Gemenge von Essigester und Benzin umkrystallisiert und zeigte den konstanten Schmp. 176°.

4.754 mg Sbst.: 12.306 mg CO₂, 2.062 mg H₂O. — 4.831 mg Sbst.: 0.176 ccm N (19°, 750 mm).

C₂₂H₁₇O₃NS. Ber. C 70.36, H 4.57, N 3.73. Gef. C 70.60, H 4.85, N 4.20.

Aus Carbäthoxy-1-naphthol-4-sulfochlorid und β -Naphthylamin wurde auf gewöhnliche Weise das Carbäthoxy-1-naphthol-4-sulfonsäure- β -naphthylamid dargestellt; dasselbe wurde nicht isoliert, sondern mittels alkoholischer Kalilauge die Carbäthoxygruppe verseift. Nach dem Ansäuern wurde das 1-Naphthol-4-sulfo- β -naphthylamid abfiltriert, während das Naphthylamin-Chlorhydrat in der sauren Lösung zurückblieb. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig (Aceton und Alkohol sind ebenfalls geeignet) wurde der konstante Schmp. 204° erhalten.

0.1021 g Sbst.: 0.0704 g BaSO₄. — C₂₀H₁₅O₃NS. Ber. S 9.18. Gef. S 9.47.

Wie im theoretischen Teil erwähnt, wurde Carbäthoxy-1-naphthol-4-sulfochlorid noch mit anderen aromatischen Aminen kondensiert, aus welchen Farbstoffe mit diazotierten Basen sowohl in Substanz als auch auf der Faser (Entwicklungsfarben) hergestellt wurden. Die 1-Naphthol-4-sulfamidoarylide erwiesen sich als Farbstoff-Komponenten wohl geeignet.

10 g Carbäthoxy-2-naphthol wurden wie in den vorhergehenden Beispielen beschrieben mittels der 3—10-fachen Gewichtsmenge Chlor-sulfonsäure in ein Monosulfochlorid umgewandelt, das, aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert, den konstanten Schmp. von 118° zeigte. Seine Konstitution scheint erwiesen, da es mit einem aus 2-Naphthol-8-sulfonsäure durch Carbäthoxylieren und Chlorieren mit Phosphorpentachlorid er-

haltenen Carbäthoxy-2-naphthol-8-sulfochlorid⁵⁾ identisch war und auch bei der Behandlung mit Anilin ein mit dem daselbst beschriebenen identisches Anilid vom Schmp. 195° gab.

0.1203 g Sbst.: 0.2179 g CO₂, 0.0394 g H₂O.

C₁₃H₁₁O₈ClS. Ber. C 49.58, H 3.52. Gef. C 49.40, H 3.66.

Aus dem Carbäthoxy-2-naphthol-8-sulfochlorid entsteht durch Reduktion mittels Zinkstaubs und Schwefelsäure in Gegenwart von Aceton das entsprechende freie 2-Naphthol-8-mercaptan, welches als tiefgelbes Bleisalz isoliert wurde.

0.1306 g Sbst.: 0.0707 g BaSO₄. — (C₁₀H₇OS)₂Pb. Ber. Pb 37.17. Gef. Pb 36.98.

119. O. Schumm: Bemerkung zu dem Vortrag von Hans Fischer: Über Porphyrine und ihre Synthesen¹⁾.

[Aus d. Physiol.-chem. Institut d. Hamburg. Universität, Eppendorfer Krankenhaus.]
(Eingegangen am 16. Februar 1928.)

In obiger Zusammenfassung der für die Lehre von den Porphyrinen und ihren Eisenkomplexverbindungen wichtigen Arbeiten sind die von mir und meinen Mitarbeitern erzielten Ergebnisse durchweg entweder nicht oder aber nur in ganz unzulänglicher Weise erwähnt, so daß der Leser von den im hiesigen Institut tatsächlich erzielten Fortschritten im allgemeinen keine Kenntnis erhält. Da Hans Fischer außerdem sogar einzelne Ergebnisse unserer Arbeiten ohne weiteres für sich in Anspruch nimmt, bin ich gezwungen, seine Darstellung zu berichtigen.

I. Aus dem Wortlaut der Angaben unter „Proto-porphyrin“²⁾ (S. 2625) muß der Leser den Eindruck gewinnen, daß Hoppe-Seyler und Laidlaw Verfahren zur Darstellung von Proto-porphyrin ausgearbeitet haben. In Wahrheit haben sich hervorragende Chemiker bis in die neuere Zeit vergeblich bemüht, ein Verfahren zur Darstellung von Proto-porphyrin (synonym mit Hämaterinsäure³⁾) zu finden bzw. sie zu isolieren. Man vergl. hierzu den Ausspruch von R. Willstätter und M. Fischer⁴⁾: „Es muß eine eigentümliche Ursache haben, daß es nicht gelungen ist und nach den üblichen Methoden nicht gelingt, dem Hämin unter Bildung des ihm zugrunde liegenden Porphyrins mit 4 Sauerstoffatomen das Eisen zu entziehen.“

Proto-porphyrin ist zuerst nach der von mir (1924) beschriebenen (Salzsäure-)Chloroform-Methode, die mein Mitarbeiter A. Papendieck auf meinen Vorschlag hin bereits zur Fraktionierung des Roh-Porphyrins aus Fäces angewandt hatte, aus sauerstoff-freiem Blut dargestellt, auch schon als Äthylester krystallisiert erhalten⁵⁾, damals freilich noch nicht elementaranalytisch

⁵⁾ J. Pollak und E. Blumenstock Halward, für Monatsh. Chem. 1928 eingereicht.

¹⁾ B 61, 2611 [1927].

²⁾ „Proto-porphyrin kann nach Hoppe-Seyler bzw. Laidlaw durch direktes Eingießen von Blut in konz. Salzsäure gewonnen werden.“

³⁾ Hämaterinsäure ist der von uns eingeführte Name, den wir gewählt haben, weil ihn William Küster schon lange vorher für den von ihm vorausgesagten Körper angewandt hatte.

⁴⁾ Ztschr. physiol. Chem. 87, 437 [1913].

⁵⁾ Ztschr. physiol. Chem. 139, 262, 267 und Tafel [1924].