

Die noch übrigen, in der ersten Abhandlung und früher beschriebenen Asparagine wurden durchweg durch einige charakteristische Drehungs-Bestimmungen geprüft. Bei allen wurde dasselbe Verhalten gefunden, wie in den soeben ausführlicher behandelten vier Fällen.

Riga, den 3. Juni 1929.

309. Fritz Mayer und Alfred Mombour: Über die Einwirkung von Phenylsenföl auf Phenole.

(Eingegangen am 15. Juni 1929.)

P. Karrer und Ernst Weiß beschreiben in einer jüngst erschienenen Arbeit¹⁾ die Einwirkung von Senfölen auf mehrwertige Phenole. Wir hatten im Jahre 1925 derartige Versuche²⁾ ausgeführt, um festzustellen, ob die erhaltenen Verbindungen OH.R.CS.NH.C₆H₅ etwa als Kuppelungs-Komponenten in dem Gebiet der „Azofarbstoffe auf der Faser“ Bedeutung gewinnen könnten. Die Versuche blieben unabgeschlossen, wir wollen aber heute darüber berichten.

Die Kondensationen wurden in zwei Reihen durchgeführt, und zwar einmal nach der Gattermannschen Methode³⁾ mit Hilfe von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff-Lösung und ferner nach der Hoeschschenschen Methode⁴⁾ mit Chlorzink und Salzsäure in ätherischer Lösung, wie auch Karrer und Weiß gearbeitet haben. Die Kondensation von Phenol, wie auch von Resorcin mit Phenylsenföl ergab je ein Reaktionsprodukt nach beiden Methoden.

Beschreibung der Versuche.

Zu 9.4 g Phenol und 13.5 g Phenylsenföl, in 10 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst, wurden 10 g Aluminiumchlorid gegeben; das Reaktionsgemisch blieb über Nacht stehen und wurde dann mit Eis und Wasser zersetzt. Der Rückstand wurde aus Eisessig umkrystallisiert; man erhält nadel-förmige Krystalle vom Schmp. 164–165⁰; Ausbeute 8 g (35% d. Th.). Die gleiche Verbindung wurde erhalten, wenn man in eine Lösung von 9.4 g Phenol und 13.5 g Phenylsenföl in 25 ccm Äther nach Zugabe von 2 g geschmolzenem Chlorzink 2 Stdn. Chlorwasserstoff einleitete. Nach 12-stdg. Stehen wurde mit wenig Wasser durchgeschüttelt, der Äther verdampft und der Rückstand wie oben aus Eisessig umkrystallisiert. Schmp. 163⁰, Misch-Schmp. mit obiger Verbindung 164⁰.

0.1144 g Sbst.: 0.2851 g CO₂, 0.0495 g H₂O.

C₁₃H₁₁NOS (229.2). Ber. C 68.09, H 4.84, Gef. C 67.99, H 4.84.

4.5 g der Verbindung vom Schmp. 163–164⁰ wurden mit 20 ccm 10-proz. Soda-Lösung 6 Stdn. im zugeschmolzenen Rohr auf 160⁰ erhitzt. Die Reaktionsflüssigkeit wurde mit Salzsäure angesäuert, wobei Schwefelwasserstoff entwich. Die Lösung wurde vom Niederschlag getrennt und

1) Helv. chim. Acta **12**, 554 [1929].

2) Alfred Mombour, Dissertat., Frankfurt a. M. 1926.

3) B. **25**, 3525, 3528 [1892].

4) B. **48**, 1122 [1915].

mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther enthielt Phenol, die wäßrige Lösung chlorwasserstoffsäures Anilin, der Niederschlag bestand aus 0,5 g Anilid der *p*-Oxy-benzoesäure, farblose Nadeln vom Schmp. 199–200° (Literatur: 196–197°⁵⁾). Phenol reagiert unter den gewählten Bedingungen nicht mit Soda-Lösung unter Bildung von *p*-Oxy-benzoesäure. Die Verbindung vom Schmp. 164° ist daher 4-Oxy-benzol-1-thioncarbonsäure-anilid.

Die Kondensation von Resorcin mit Phenylsenfö1 wurde genau so ausgeführt. Erster Ansatz: 11 g Resorcin, 13,5 g Phenylsenfö1, 10 ccm Schwefelkohlenstoff und 10 g Aluminiumchlorid. Ausbeute 5 g (20%). Zweiter Ansatz: 5,5 g Resorcin, 6,8 g Phenylsenfö1, 25 ccm Äther, 2 g Chlorzink, 2 Stdn. Chlorwasserstoff eingeleitet. Ausbeute 4,5 g (36%). Die Verbindung besteht aus blaßgelben, verfilzten Nadeln (aus Wasser) vom Schmp. 182° (Karrer und Weiß: 176°).

0.1470 g Sbst.: 0.3428 g CO₂, 0.0616 g H₂O.

C₁₃H₁₁O₂SN (245.2). Ber. C 63.64, H 4.52. Gef. C 63.62, H 4.69.

5 g der Verbindung vom Schmp. 182° wurden mit 10-proz. Soda-Lösung wie oben geschildert erhitzt. Beim Ansäuern schieden sich 0,5 g β-Resorcylsäure vom Schmp. 213° (Literatur: 212°) ab. Misch-Schmp. mit dargestelltem Präparat 212°. Stimmende Analysenwerte, siehe Dissertat. Mombour. Resorcin, mit Soda-Lösung unter den gleichen Bedingungen erhitzt, gibt keine β-Resorcylsäure. Nachweisbar waren Schwefelwasserstoff, Anilin und Resorcin. Die Verbindung ist daher 2,4-Dioxy-benzol-1-thioncarbonsäure-anilid⁶⁾.

Die Kondensation von Phenylsenfö1 mit α-Naphthol nach der Aluminiumchlorid-Methode (Ansatz: 13,5 g Phenylsenfö1, 28,8 g α-Naphthol, 20 ccm Schwefelkohlenstoff und 20 g Aluminiumchlorid, 24 Stdn. stehen lassen) ergab ein Produkt vom Schmp. 183–184° (gelbe Stäbchen aus Eisessig) in einer Ausbeute von 17 g (60%). Die Substanz löst sich mit schwefelgelber Farbe in verd. Natronlauge und zieht auf Baumwolle auf.

0.1385 g Sbst.: 0.3701 g CO₂, 0.0601 g H₂O. — 0.1132 g Sbst.: 0.0932 g BaSO₄.

C₁₇H₁₃OSN (279.2). Ber. C 73.08, H 4.69, S 11.48. Gef. C 72.90, H 4.86, S 11.31.

Die Kondensation von 7,2 g α-Naphthol und 6,8 g Phenylsenfö1 in 30 ccm Äther mit 2 g Chlorzink und 2-stdg. Einleiten von Chlorwasserstoff ergab ein Produkt vom Schmp. 207–208° (gelbe Prismen aus Eisessig) (Karrer und Weiß: 206°, unter Sintern bei 198°). Ausbeute 7,1 g (50%), bei späteren Versuchen wurde die Ausbeute nicht mehr erreicht. (Karrer und Weiß: etwa 25%.) Die Lösung in Natronlauge ist farblos (Karrer und Weiß: „gelb“).

0.1694 g Sbst.: 0.4521 g CO₂, 0.0734 g H₂O.

C₁₇H₁₃OSN (279.2). Ber. C 73.08, H 4.69. Gef. C 72.81, H 4.85.

Misch-Schmelzp. mit der Substanz vom Schmp. 183–184°: Erniedrigung auf 168–171°. Nimmt man die Kondensation in Äther und Aluminiumchlorid vor, so erhält man ein Gemisch der oben beschriebenen Produkte.

5 g der Substanz vom Schmp. 183–184° wurden, wie beim Phenol-Versuch beschrieben, mit Soda-Lösung behandelt. Der Rückstand (1.1 g)

⁵⁾ Kupferberg, Journ. prakt. Chem. [2] **16**, 444 [1877]; Analyse unseres Produktes bei Mombour (Dissertat.).

⁶⁾ Die gleiche Konstitution nehmen Karrer und Weiß an.

erwies sich als Anilid der 1-Oxy-naphthalin-2-carbonsäure, Schmp. 156–157° (Literatur: 154°⁷⁾), eigne Darstellung 155°, Misch-Schmp. 156 bis 157°.

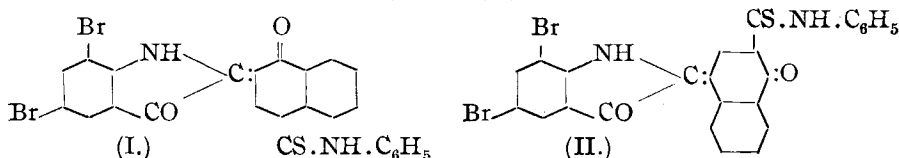
0.1065 g Subst.: 0.3028 g CO₂, 0.0480 g H₂O.

C₁₇H₁₃O₂N (203.1). Ber. C 77.53, H 4.98. Gef. C 77.57, H 5.04.

Sodann wurden erhalten: Schwefelwasserstoff, Anilin, 0.8 g α -Naphthol, 0.2 g 1-Oxy-naphthalin-2-carbonsäure vom Schmp. 194°, dargestelltes Präparat 196°, Misch-Schmelzpt. 195° (Literatur: 186–187°); 1.5 g α -Naphthol gaben, im zugeschmolzenen Rohr mit 20 ccm Soda-Lösung (1:10) 6 Stdn. auf 160° erhitzt, 0.1 g 1-Oxy-naphthalin-2-carbonsäure. Diese Säure bildet dagegen beim Erhitzen in der Bombe mit Anilin kein Anilid. Bei einem zweiten Aufspaltungsversuch wurden erhalten aus 10 g Substanz, neben Anilin, Schwefelwasserstoff und Spuren α -Naphthol, 0.2 g 1-Oxy-naphthalin-2-carbonsäure und 7.5 g Anilid der 1-Oxy-naphthalin-2-carbonsäure. Die Behandlung der Substanz (2.9 g) vom Schmp. 204–205° mit Soda-Lösung auf die geschilderte Art ergab 0.5 g 1-Oxy-naphthalin-2-carbonsäure und 1 g α -Naphthol, aber kein Anilid. Auf Grund dieser Versuche darf man mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen, daß bei der Kondensation mit α -Naphthol zwei verschiedene Verbindungen entstehen und der Verbindung vom Schmp. 183–184° die Konstitution als 1-Oxy-naphthalin-2-thioncarbonsäure-anilid und dem Produkt vom Schmp. 207–208° (Karrer und Weiß: 206°) die Konstitution eines 1-Oxy-naphthalin-4-thioncarbonsäure-anilides⁸⁾ zubilligen.

Die färberische Untersuchung ergab folgendes Bild: Die Substanz vom Schmp. 183–184° zieht in alkalischer Lösung auf Baumwolle gelb, die Substanz vom Schmp. 207–208° auf Baumwolle farblos auf. Die Behandlung so grundierter Baumwolle mit den üblichen diazotierten Basen liefert in beiden Fällen gelbe bis dunkelbraune Färbungen, die sowohl seifen- als auch alkali-unecht sind. Auch die Licht-Echtheit der Färbungen ist ungenügend. Nur sind die mit dem Produkt vom Schmp. 207–208° hergestellten Färbungen noch weniger echt als die mit dem Produkt vom Schmp. 183–184°.

Mit 5-7-Dibrom-isatin- α -chlorid lassen sich aus den beiden Produkten Küpenfarbstoffe gewinnen. Je 9 g 5-7-Dibrom-isatin wurden in 90 ccm trockenem Benzol mit 6.5 g Phosphorpentachlorid $\frac{1}{2}$ Stde. erwärmt und in die Lösung eine Suspension von je 8.3 g des Thioncarbonsäure-anilids gegeben, wobei die Farbstoffe (I) bzw. (II) gebildet wurden:



Ausbeute 50–60%. Nach dem Auskochen mit Eisessig wurden die Farbstoffe aus Nitro-benzol umkristallisiert. Das Produkt aus dem Thioncarbonsäure-anilid, Schmp. 183–184° (Ber. S 5.66. Gef. S 5.47.) ergab blaue Färbungen von wesentlich besserer Echtheit als das aus dem Thioncarbonsäure-anilid vom Schmp. 207–208° (Ber. S 5.66. Gef. S 5.31.).

⁷⁾ E. Weber u. K. Runkel, A. 346, 363 [1906].

⁸⁾ Karrer und Weiß geben diesem Produkt ohne Anführung von Beweisen die gleiche Konstitution, fügen aber ein Fragezeichen bei.

Es ist bekannt, daß α -Naphthol-Farbstoffe, aus α -Naphthol durch Kupplung in 4-Stellung erhalten, wesentlich schlechtere Echtheits-Eigenschaften zeigen als solche, bei denen die Kupplung in 2-Stellung erfolgt ist. Aus der färberischen Prüfung wäre also gerade der entgegengesetzte Schluß bezüglich der Konstitution zu ziehen wie aus dem Ergebnis der Verseifung.

Der I.-G. Farbenindustrie A.-G., Werk Frankfurt a. M.-Höchst sind wir für Überlassung von Präparaten, wie auch für die Ausführung der Färbungen zu Dank verpflichtet.

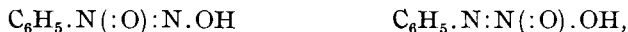
Frankfurt a. M., Juni 1929.

310. Angelo Angeli: Über die Konstitution und die Reaktionen der Diazohydrate.

[Aus d. Laborat. di Chimica Organica d. R. Università in Florenz.]

(Eingegangen am 27. Mai 1929.)

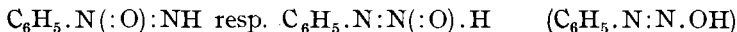
In einem der letzten Hefte der Berichte¹⁾ kritisiert Prof. Hantzsch aufs neue die experimentellen Untersuchungen und Anschauungen, die ich über die Struktur der Diazohydrate veröffentlicht habe, und macht Bemerkungen, die ich, soweit sie mich betreffen, nicht mit Stillschweigen übergehen kann. Nachdem ich den experimentellen Beweis geliefert habe, daß die Salze des Nitroso-phenyl-hydroxylamins und der Diazobenzolsäure sich durch die Stellung eines Sauerstoffatoms voneinander unterscheiden:



und daß analog die asymmetrischen Azoxyverbindungen in den beiden Formen:



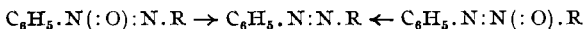
vorliegen, ergibt sich logischer Weise daraus die Auffassung, daß auch die beiden Diazohydrate die Struktur²⁾:



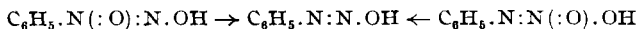
aufweisen könnten, wonach die beiden Verbindungen als Isomere und nicht als Stereoisomere im Sinne von Hantzsch aufzufassen wären. Ich weise ausdrücklich darauf hin, daß ich mich immer auf die Diazohydrate und nicht etwa auf ihre Salze beziehe, was Hantzsch oft verwechselt. Dies ist auch dadurch gerechtfertigt, daß nach den interessanten

¹⁾ B. 62, 1235 [1929].

²⁾ Ebenso wie die beiden Azoxyverbindungen durch gemäßigte Reduktion, wie zu erwarten war, ein und dasselbe Azoderivat:



liefern, so führen auch die Salze des Nitroso-phenyl-hydroxylamins und der Diazobenzolsäure durch Reduktion beide zum Isodiazotat, wie auch Hantzsch im Gegensatz zu dem, was er früher behauptet hatte (Die Diazoverbindungen, S. 43) feststellte, nachdem er meine Versuche wiederholt und bestätigt hatte:



Die beiden Reaktionen verlaufen also in identischer Weise.