

Gießt man jedoch umgekehrt eine Lösung des Carbinols in die siedende HJ-Lösung ein, so entsteht kein Niederschlag, da das Carbinol unter diesen Umständen sich rasch in 9-Phenyl-fluoren verwandelt.

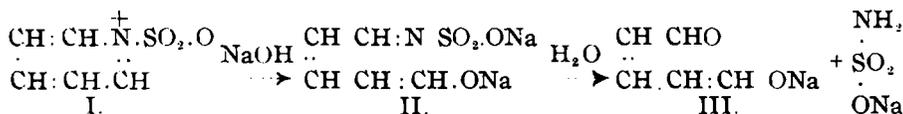
Läßt man andererseits Jodwasserstoffsäure in kleinem Überschuß auf die leicht wasser-abspaltenden 9-Alkyl-fluorene in essigsaurer Lösung in der Kälte oder beim Kochen einwirken, so erhält man meistens die betreffenden Fulvene. Fügt man dagegen zur Carbinol-Lösung einen großen Überschuß an HJ, z. B. zu einer Lösung von 0.5 g Alkyl-fluorenol in 5 ccm Eisessig 1 ccm Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1.96 hinzu, so werden nach 1 Min. langem Kochen der Lösung die 9-Alkyl-fluorene mit guter Ausbeute erhalten. Zur Abscheidung der letzteren versetzt man die entstehende dunkelbraune Flüssigkeit bis zum Verschwinden der Jodfärbung mit einer Lösung von  $\text{SnCl}_2$  in rauchender Salzsäure und dann mit so viel rauchender Salzsäure, daß die Flüssigkeit nur noch hellgelb erscheint. Falls der entstandene Kohlenwasserstoff hoch schmilzt, scheidet er sich dabei direkt in krystallinischem Zustande ab. So erhält man z. B. aus 9-Benzyl-fluorenol mit guter Ausbeute 9-Benzyl-fluoren, das ohne Umkrystallisieren den Schmp.  $134^\circ$  aufweist. Andernfalls wird aus der Lösung ein gelbes Öl abgeschieden, das beim Erkalten entweder erstarrt oder flüssig bleibt. Nach diesem Verfahren erhielten wir z. B. aus 0.5 g 9-Methyl-fluorenol 0.34 g 9-Methyl-fluoren vom Schmp.  $44^\circ$  und aus 0.5 g 9-Äthyl-fluorenol etwa 0.25 g 9-Äthyl-fluoren, das selbst bei  $0^\circ$  nicht erstarrte. Auch die zugehörigen Dibenzofulvene lassen sich auf diese Weise leicht zu den betreffenden 9-Alkylfluorenen reduzieren.

### 134. Paul Baumgarten und Jörn Olshausen: Über eine Aufspaltung und Umwandlung des Isochinolins in 2-Phenyl-naphthalin-dialdehyd-5.2' und dessen Überführung in zwei isomere Benzofluorenone.

Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.

(Eingegangen am 4. Februar 1931.)

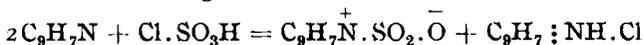
Wie der eine von uns<sup>1)</sup> vor einiger Zeit berichtet hat, bildet Pyridin mit Schwefeltrioxyd oder solchen Stoffen, die Schwefeltrioxyd abspalten können, die *N*-Pyridinium-sulfonsäure (I)<sup>2)</sup>. Diese reagiert, wie damals gefunden wurde, mit Natronlauge unter hydrolytischer Sprengung des Pyridin-Ringes und Bildung eines Glutaconaldehyd-Derivates, des intensiv gelb gefärbten Dinatriumsalzes der  $\epsilon$ -Oxy- $\alpha$ -imino- $\beta$ ,  $\delta$ -pentadien-*N*-sulfonsäure (II). Diese Verbindung kann durch Einwirkung von Natronlauge weiter hydrolytisch aufgespalten werden: Es entstehen Natrium-amino-sulfonat und das gelbbraune Natriumsalz des  $\delta$ -Oxy- $\alpha$ ,  $\gamma$ -butadien- $\alpha$ -aldehydes (III), der Enolform des Glutacondialdehydes:



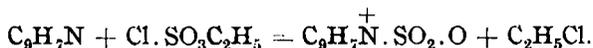
<sup>1)</sup> P. Baumgarten. B. **59**, 1166 (1926), **60**, 1174 (1927).

<sup>2)</sup> P. Baumgarten, B. **62**, 820 (1929.)

Es lag nun nahe, zu untersuchen, ob bei Derivaten des Pyridins ein analoger Reaktionsverlauf eintritt. Als erste dieser Untersuchungen sei über Versuche mit Isochinolin berichtet. Die Bildung der *N*-Isochinolinium-sulfonsäure (IV) vollzieht sich wie bei der *N*-Pyridinium-sulfonsäure. Setzt man Isochinolin mit Chlorsulfonsäure um, so entsteht nach der Gleichung:



*N*-Isochinolinium-sulfonsäure, und zwar, da sie in Chloroform unlöslich, das Isochinoliniumchlorid hingegen darin löslich ist, gleich in reiner Form. Auch durch Einwirkung von Chlorsulfonsäure-äthylester auf Isochinolin entsteht *N*-Isochinolinium-sulfonsäure neben Äthylchlorid:



Außerdem tritt in untergeordnetem Maße eine weitere Reaktion ein; Chlorsulfonsäure-äthylester wirkt auf Isochinolin äthylierend ein und vereinigt sich damit zum Chlorsulfonat des *N*-Äthyl-isochinoliniums:



Dieses scheint mit Isochinolin weiter zu reagieren, denn die Gesamtreaktion zeigt einen Mehrverbrauch an Isochinolin, welcher über das äquimolekulare Verhältnis zum Chlorsulfonsäure-äthylester hinausgeht.

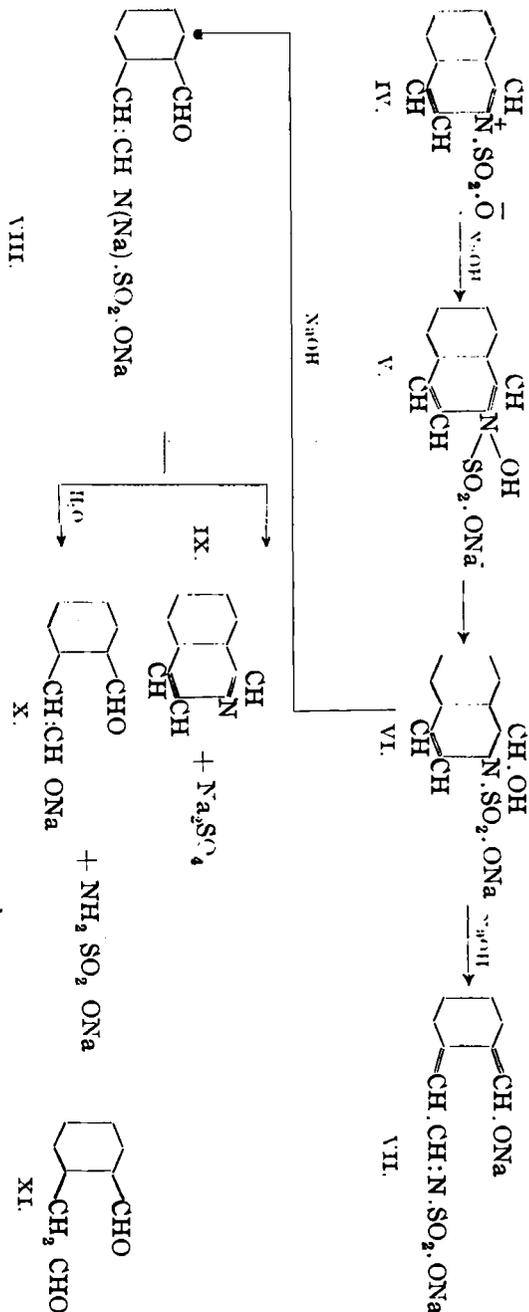
Die *N*-Isochinolinium-sulfonsäure gleicht in ihren Eigenschaften der *N*-Pyridinium-sulfonsäure; nur ist sie gegen den hydrolysierenden Einfluß des Wassers, wobei sie in Isochinoliniumsulfat übergeht, beständiger. Auch bei der Behandlung mit kalter Natronlauge zeigt sie zunächst das gleiche äußere Bild: Die weiße *N*-Isochinolinium-sulfonsäure färbt sich intensiv gelb. Eine Übertragung der bei der Aufspaltung der *N*-Pyridinium-sulfonsäure gewonnenen Erkenntnisse auf die hier stattfindende Reaktion, dem Schema IV—VII entsprechend — V und VI sind als unbeständige Zwischenstufen<sup>3)</sup> anzunehmen —, hat sich aber nur mit gewissen Änderungen durchführen lassen. Zwar schien das äußere Bild, die gelbe Farbe des erhaltenen Aufspaltungsproduktes, dafür zu sprechen. Bei näherer Untersuchung stellte sich aber heraus, daß die gelbe Farbe gar nicht dem Aufspaltungsprodukt zueigen ist, sondern dem Produkt einer Nebenreaktion zukommen muß. Reinigt man nämlich die gelbe Reaktionsmasse mit absol. Alkohol — andere Reinigungsmethoden versagen —, so färbt sich der Alkohol gelb, und es bleibt als schwer löslich eine weiße Substanz zurück, deren Analysenwerte zwar auf eine Verbindung VII passen. Man darf aber wohl kaum annehmen, daß eine solche Verbindung weiß gefärbt sein würde. Denn abgesehen davon, daß sie ein Derivat des intensiv gelb gefärbten Aufspaltungsproduktes der *N*-Pyridinium-sulfonsäure (II) ist, enthält sie außerdem eine *o*-chinoide Bindung, die noch eine Farbvertiefung hervorrufen sollte. Daher muß man dem Aufspaltungsprodukt der *N*-Isochinolinium-sulfonsäure, dem weißen Dinatriumsalz, eine andere Konstitution als VII zuweisen. Am besten stimmen seine Eigenschaften mit der Formulierung als Dinatriumsalz der [*o*-Formyl-styryl]-amino-sulfonsäure (VIII) überein, dessen Bildung dann im Sinne des Schemas IV → (V → VI →) VIII verlaufen wird.

<sup>3)</sup> vergl. B. 59, 1167 [1926].

Gemäß VIII hat also, in Einklang mit dem Verhalten anderer substituierter Sulfamidsäuren, ein Natriumatom den Imin-Wasserstoff ersetzt:

Die freie [*o*-Formylstyryl]-amino-sulfonsäure fällt beim Versetzen der wäßrigen Lösung ihres Dinatriumsalzes mit einer Säure sofort als weißer, krystallinischer Niederschlag aus. Sie ist verhältnismäßig beständig. Erst beim Erhitzen mit Wasser, Alkohol oder Aceton tritt intramolekularer Ringschluß zu Isochinoliniumsulfat ein (VIII → IX). Erheblich weniger beständig sind die Alkalisalze der [*o*-Formylstyryl]-amino-sulfonsäure. Das Dinatriumsalz erleidet schon in trockenem Zustande Zersetzung: Es bilden sich, der Umlagerung der freien Säure entsprechend, Isochinolin und Natriumsulfat (VIII → IX). In wäßriger Lösung erfolgt die gleiche Reaktion. Doch kann sie besonders in Anwesenheit überschüssigen Alkalihydroxydes zugunsten einer anderen Umsetzung stark zurückgedrängt werden. Erhitzt man die wäßrig-alkalische Lösung des Dinatriumsalzes, so färbt sie sich zuerst gelb, trübt sich dann, wobei starker Geruch nach Isochinolin auftritt, und kurz darauf scheidet sich eine Substanz in dichten Mengen weißer Nadelchen aus.

Man darf erwarten, daß die alkalische Hydrolyse des Natriumsalzes der [*o*-Formylstyryl]-amino-sulfonsäure in ähnlicher Weise verläuft wie die des gelben Aufspaltungsproduktes der *N*-Pyridinium-sulfonsäure (II → III), daß also dementsprechend gemäß VIII → X



ein Natriumsalz der Formel X, das Enolat des Homo-phthalaldehydes (XI) und amino-sulfonsaures Natrium entstehen werden. Dieses letztere konnte auch tatsächlich in der Lösung nachgewiesen werden. Das andere Hydrolysenprodukt, die in weißen Nadelchen krystallisierende Substanz, erwies sich aber nicht als identisch mit dem erwarteten Enolat des Homo-phthalaldehydes, denn es ist natrium-frei und hat die empirische Formel  $C_9H_8O$ , unterscheidet sich also vom Homo-phthalaldehyd ( $C_9H_8O_2$ ) durch den Mindergehalt von 1 Mol. Wasser. Die Molekulargewichts-Bestimmung ergab zudem, daß die Formel zu verdoppeln ist.

Zum Zwecke der Konstitutions-Ermittlung der neuen Verbindung  $C_{18}H_{12}O_2$  wurde zunächst die funktionelle Bedeutung der beiden Sauerstoffatome festgestellt. Da die Substanz Aldehyd-Reaktionen zeigt, so war anzunehmen, daß die beiden Sauerstoffatome zwei CHO-Gruppen zukommen. Dies konnte auch dadurch bewiesen werden, daß sich die Verbindung mittels alkalischer Silberlösung oder durch Kaliumpermanganat in acetonsicher Lösung zu einer Dicarbonsäure oxydieren läßt. Außerdem bildet sie ein Mono-phenylhydrazon, welches alkalische Silberlösung noch reduziert, und ein nicht mehr reduzierendes Di-phenylhydrazon; auch ein Dioxim kann aus ihr erhalten werden.

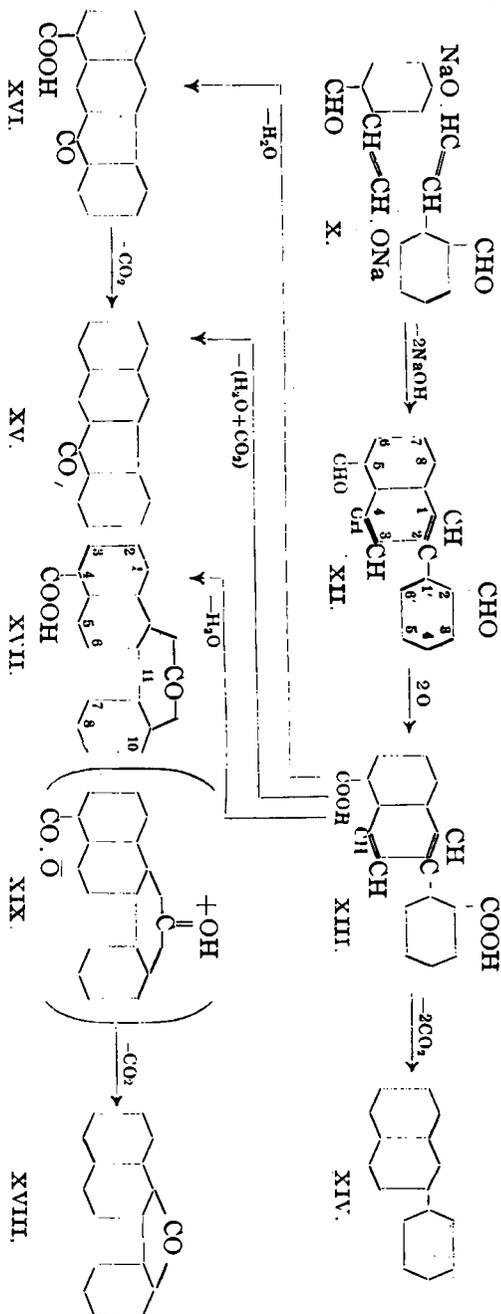
Zur Auffindung der Bildungsreaktion des Dialdehydes und damit auch seiner Konstitution führten folgende Überlegungen: Daß die Hydrolyse des Natriumsalzes der [*o*-Formyl styryl]-amino-sulfonsäure gemäß Schema VIII  $\rightarrow$  X verläuft, darf schon auf Grund der Bildung von amino-sulfonsaurem Natrium kaum bezweifelt werden. Dann muß also zunächst auch das Enolat des Homo-phthalaldehydes (X) entstehen. Wie die Entstehung der Verbindung  $C_{18}H_{12}O_2$ , des Dialdehydes, zeigt, ist es aber unter den Bedingungen des Versuches unbeständig und kondensiert sich unter Abspaltung von 2 Mol. Natriumhydroxyd. Dieser Vorgang kann mit der Kondensation des Phenyl-acetaldehydes verglichen werden, der sich vom Homo-phthalaldehyd nur durch das Fehlen einer *o*-ständigen Aldehydgruppe unterscheidet und von dem Zincke<sup>4)</sup> zeigen konnte, daß er durch Säuren und auch durch Alkalien Kondensation zu einem Aldol erleidet, das sofort unter Wasser-Abspaltung in 2-Phenyl-naphthalin übergeht. Nimmt man einen analogen Reaktionsverlauf  $X \rightarrow XII$  beim intermediär entstehenden Homo-phthalaldehyd-Enolat an, so wäre der 2-Phenyl-naphthalindialdehyd-5.2 zu erwarten (s. Formel-Schema auf S. 929).

Um diese Annahme als richtig zu erweisen, wurde versucht, den Dialdehyd in den Stamm-Kohlenwasserstoff, d. h. in 2-Phenyl-naphthalin, überzuführen. Zu diesem Zweck wurde die aus dem Dialdehyd durch Oxydation dargestellte Dicarbonsäure (XIII) zwecks  $CO_2$ -Abspaltung der trocknen Destillation mit Kalk unterworfen. Hierbei bildete sich in der Tat, entsprechend  $XIII \rightarrow XIV$ , 2-Phenyl-naphthalin, allerdings in so geringen Mengen, daß diese gerade zu einer Bestimmung des Schmelzpunktes ausreichten. Der vollgültigen Beweis erbrachte aber erst die Untersuchung des bei der Destillation mit Kalk erhaltenen Haupt-Reaktionsproduktes, eines rötlichen Öls, das beim Erkalten krystallinisch erstarrte und sich durch Umlösen in eine gelbe, krystallinische Substanz verwandeln ließ, die aus

<sup>4)</sup> Zincke, A. 240, 137 [1887].

der Dicarbonsäure (XIII) durch Verlust von 1 Mol. Kohlendioxyd und 1 Mol. Wasser entstanden war. Nach diesem Ergebnis ist der Verlauf der Kalk-Destillation nach XIV → XV zu formulieren und die erhaltene Verbindung als das bereits bekannte<sup>b)</sup> 2.3-Benzofluorenon (XV) aufzufassen; ein Vergleich der Eigenschaften des in der Literatur beschriebenen Präparates mit dem in Rede stehenden zeigte dann auch volle Übereinstimmung.

Ein weiterer Beweis für die Richtigkeit der Auffassung der Dicarbonsäure als 2-Phenyl-naphthalin-dicarbonsäure-5,2' (und damit des Dialdehydes als 2-Phenyl-naphthalin-dialdehyd-5,2') konnte auf einem anderen Wege erbracht werden, der gleichzeitig eine weitere, interessante Reaktionsmöglichkeit der Dicarbonsäure aufzeigt. Erhitzt man die Dicarbonsäure über ihren Schmelzpunkt, auf 340–360°, so sublimieren zinnberrote Nadeln. Diese rote Verbindung ist aus der Dicarbonsäure durch Verlust von nur 1 Mol. Wasser entstanden, besitzt also noch eine Carboxylgruppe und muß der Bildungsreaktion nach als Monocarbonsäure eines Benzofluorens betrachtet werden. Nimmt man an, daß die Wasser-Abspaltung hier in gleicher Weise wie bei der Destillation der Dicarbonsäure mit Kalk erfolgt sei, so müßte man nach XIII → XVI eine Monocarbonsäure des 2.3-Benzofluorens erhalten haben. Dies ist aber nicht der Fall. Bei der Kalk-Destillation der fraglichen Monocarbonsäure — am besten in Form ihres Bariumsalzes — erhält man nämlich nicht, wie erwartet, 2.3-Benzofluorenon, sondern ein damit iso-



<sup>b)</sup> Thiele u. Schneider, A. [6], 293 [1909].

meres Benzofluorenon, welches als das ebenfalls bereits bekannte 1.2-Benzofluorenon (Chrysofluorenon)<sup>6)</sup> (XVIII) identifiziert werden konnte. Die Abspaltung von Wasser beim Erhitzen der Phenyl-naphthalin-dicarbonssäure muß daher im Sinne des Schemas XIII → XVII verlaufen sein und die dabei entstandene Ketonssäure die Konstitution einer 1.2-Benzofluorenon-carbonsäure XVII haben. Sie soll unter Benutzung der Benennung Chrysofluoren für den Stamm-Kohlenwasserstoff und unter Zugrundelegung der in Formel XVII gebrauchten Bezifferung als Chrysofluorenon-4-carbonsäure bezeichnet werden.

Erwähnt sei, daß diese Verbindung im festen Zustande, außer in einer roten, auch in einer gelben Modifikation vom gleichen Schmelzpunkt auftreten kann. Aus Essigsäure krystallisiert die rote, aus Alkohol die gelbe Form. Letztere geht beim Umlösen aus Eisessig wieder in die rote Modifikation über. Diese ist im Sinne der Halochromie-Theorie wahrscheinlich das Oxoniumsalz (XIX), die gelbe Form wäre dann die eigentliche Ketonssäure (XVII).

Die bemerkenswerte Tatsache, daß die 2-Phenyl-naphthalin-dicarbonssäure-5.2' bei der Destillation mit Kalk in 2.3-Benzofluorenon, beim trocknen Erhitzen für sich aber in eine Carbonsäure des 1.2-Benzofluorens übergeht, kann vielleicht unter folgenden Gesichtspunkten verstanden werden: Wie die ausschließliche Bildung von Chrysofluorenon-4-carbonsäure beim einfachen Erhitzen der Phenyl-naphthalin-dicarbonssäure zeigt, muß in diesem Falle das Hydroxyl der 2'-ständigen Carboxylgruppe ausschließlich mit dem Wasserstoffatom in 1-Stellung unter Wasser-Abspaltung reagieren. Da aber bei der Kalk-Destillation eine andere Reaktion erfolgt, nämlich mit dem Wasserstoffatom in 3-Stellung, so wird man der freien Säure auch eine andere Konstitution zuschreiben müssen als der Form, in welcher sie bei der Kalk-Destillation reagiert. Man kann annehmen, daß in der freien Phenyl-naphthalin-dicarbonssäure die Carboxylgruppe in 5-Stellung entweder auf ein Wasserstoffatom in 1-Stellung besonders lockernd im Sinne erhöhter Reaktionsfähigkeit (Ringschluß) einwirkt oder daß die 5-ständige Carboxylgruppe den Phenylrest in seiner freien Drehbarkeit behindert. Dieser muß dann so festgehalten werden, daß seine Carboxylgruppe eine von der sonst gleichwertigen 6'-Stellung ausgezeichnete 2'-Stellung einnimmt. Dadurch wird die ausschließliche Reaktion mit dem benachbarten, 1-ständigen Wasserstoffatom verständlich. Bei der Kalk-Destillation der Phenyl-naphthalin-dicarbonssäure wird zunächst ein Calciumsalz gebildet. Diese Salzbildung könnte sich einmal so auswirken, daß jetzt die Lockerung des 1-ständigen Wasserstoffatoms durch die freie Carboxylgruppe in 5-Stellung fortfällt und nun Ringschluß an der sonst bevorzugten 3-Stellung eintreten kann. Durch die Bildung eines Calciumsalzes könnten aber auch die beiden Carboxylgruppen, festgehalten durch das Calcium-Ion, einander zugekehrt werden, so daß nun die Carboxylgruppe am Phenyl aus der 2'-Stellung in die 6'-Stellung gelangt und so zum Ringschluß mit dem jetzt benachbarten 3-ständigen Wasserstoffatom befähigt ist. Auch wäre daran zu denken, daß bei der Kalk-Destillation zuerst die 5-ständige Carboxylgruppe abgespalten wird, wodurch ihr Einfluß auf das Wasserstoffatom in 1-Stellung oder auf die Behinderung der freien Drehbarkeit des Phenyls wegfällt und nun Ringschluß mit dem jetzt als bevorzugt zu geltenden 3-ständigen Wasserstoffatom eintreten kann. Die Frage, ob

<sup>6)</sup> Beilsteins Handb. d. Organ. Chem., 4. Aufl., VII, 521.

bei der 2-Phenyl-naphthalin-dicarbonssäure der Phenylrest in seiner freien Drehbarkeit behindert ist, soll durch besondere Versuche entschieden werden.

Als wichtigstes Resultat dieser Arbeit ergibt sich die Möglichkeit, Isochinolin über sein Anlagerungsprodukt mit Schwefeltrioxyd hydrolytisch unter Sprengung der Stickstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung aufzuspalten. Dabei entsteht als erstes isolierbares Spaltprodukt ein Salz der [*o*-Formyl-styryl]-amino-sulfonsäure. Unterwirft man dieses einer erneuten Hydrolyse, so bildet sich neben Amino-sulfonsäure *enol*-Homo-phthalaldehyd, der aber augenscheinlich nur als unbeständige Zwischenstufe<sup>7)</sup> existiert und sich zum 2-Phenyl-naphthalin-dialdehyd-5.2' kondensiert, den man daher als Endprodukt der Isochinolin-Aufspaltung erhält.

Außer unter Bildung von 2-Phenyl-naphthalin-dialdehyd-5.2' muß das Enolat des Homo-phthalaldehydes aber noch in anderer Weise reagieren. Der Phenyl-naphthalin-dialdehyd entsteht nämlich in geringerer Ausbeute, als dem aus der [*o*-Formyl-styryl]-amino-sulfonsäure tatsächlich gebildeten *enol*-Homo-phthalaldehyd entspricht. Dabei hat als Maßstab für die Ausbeute an Homo-phthalaldehyd-Enolat, da es nicht isoliert werden kann, die in äquimolekularer Menge bei der hydrolytischen Aufspaltung der [Formyl-styryl]-amino-sulfonsäure entstehende Amino-sulfonsäure zu gelten. So entstanden bei einem Versuch aus *N*-Isochinolinium-sulfonsäure rund 60% der theoretisch möglichen Menge an Amino-sulfonat; also muß sich auch Homo-phthalaldehyd-Enolat zu 60% der Theorie gebildet haben. Doch konnte 2-Phenyl-naphthalin-dialdehyd-5.2' bei diesem Versuch nur in einer Ausbeute von 33% gewonnen werden. Da der gebildete Dialdehyd in der Reaktionsflüssigkeit beständig und unlöslich ist, also quantitativ isoliert werden kann, so muß der Homo-phthalaldehyd noch in anderer Weise reagiert haben. Die nähere Untersuchung dieser unbekanntenen Reaktion unterblieb, da sich in keinerlei Weise einheitliche Produkte aus der Reaktionslösung isolieren ließen.

Die Arbeiten über die hydrolytische Aufspaltung der *N*-Isochinolinium-sulfonsäure und die dabei entstehenden Produkte werden fortgesetzt.

### Beschreibung der Versuche.

#### Darstellung der *N*-Isochinolinium-sulfonsäure.

Umsetzung des Isochinolins mit Chlor-sulfonsäure: Zu 8 g (2 Mol.) wasserfreiem Isochinolin, in etwa 50 ccm frisch destilliertem Chloroform gelöst, läßt man unter Umschütteln und Kühlung durch eine Eis-Kochsalz-Mischung, bei Abschluß von Luft-Feuchtigkeit 3.65 g (1 Mol.) frisch destillierte Chlor-sulfonsäure zutropfen. Die weiß und krystallinisch ausgefallene *N*-Isochinolinium-sulfonsäure wird abgesaugt, mit Chloroform nachgewaschen und im Vakuum neben Paraffin vom anhaftenden Chloroform befreit. Ausbeute 4.9 g (76% d. Th.).

<sup>7)</sup> Nach Zincke u. Krollpfeiffer, A. 408, 319, 334 [1915], soll der *enol*-Homo-phthalaldehyd bei der Spaltung von *N*-[1.3-Dinitro-naphthyl-4]-isochinoliniumchlorid mit Dimethylamin entstehen. Es wurde dabei ein *p*-Nitrophenyl-hydraxon isoliert; doch ist die Annahme, daß es sich wirklich um das Derivat des Homo-phthalaldehydes handelt, infolge der unzureichenden Substanzmenge weder durch Analyse, noch durch andere Beweise belegt.

Umsetzung des Isochinolins mit Chlor-sulfonsäure-äthylester: Zu einer Lösung von 20 g (1 Mol.) Isochinolin in der 5–8-fachen Menge Äther, die durch Eis-Kochsalz-Mischung gekühlt wird, werden 18 g (etwa 0.8 Mol.) Chlorsulfonsäure-äthylester langsam unter Rühren zugegeben. Die sofort ausgefallene *N*-Isochinolinium-sulfonsäure wird abgesaugt, mit Äther und Eiswasser, unter Umständen, zwecks schnelleren Entfernens des Waschwassers, noch mit Aceton und wieder mit Äther ausgewaschen, kurze Zeit auf Ton an der Luft, schließlich im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet. Ausbeute 23 g (88.3% d. Th., bezogen auf den Ester).

Trocknet man nur auf Ton an der Luft, so enthält die allein mit Wasser ausgewaschene Verbindung stets Wasser. Dieses wird beim Trocknen der Substanz im Vakuum über Phosphorpentoxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur quantitativ abgegeben. Wasser-Bestimmungen mehrerer, nur auf Ton an der Luft getrockneter Präparate ergaben sehr verschiedene Resultate — von 1 bis über 18% Wasser-Gehalt. Je länger man auf Ton trocknet, desto mehr Wasser entweicht. Am wenigsten Wasser wird gefunden, wenn die Substanz nach dem Auswaschen mit Wasser noch mit Aceton und Äther behandelt wurde. Man darf daher annehmen, daß das Wasser nur sehr locker gebunden ist.

Es kommt hin und wieder vor, daß neben dem reinen, pulvrig-krystallinischen Produkt noch gelblich-weiße, schleimige Brocken entstehen; diese sind durch Umrühren und Zerstoßen in Eiswasser leicht in die pulvrige Säure überzuführen.

Zum Nachweis von *N*-Äthyl-isochinolinium, das sich bei der Umsetzung von Isochinolin mit Chlor-sulfonsäure-äthylester in einer Nebenreaktion bildet, wird das Waschwasser der *N*-Isochinolinium-sulfonsäure zunächst mit 30-proz. Natronlauge versetzt. Dabei entsteht freies Isochinolin, während das *N*-Äthyl-isochinoliniumsalz über das Hydroxyd, die Ammoniumbase, unter Umlagerung in die Carbinolbase übergeht. Nun schüttelt man die alkalische Lösung mit Benzol aus. Die benzolische Lösung, die außer Isochinolin die Carbinolbase enthält, wird weiterhin mit Wasser geschüttelt, worin sich nur die Carbinolbase unter Umlagerung in die Ammoniumbase, nicht aber das Isochinolin löst, und die erhaltene wäßrige Lösung mit Salzsäure versetzt. Aus dieser salzsauren Lösung, die lediglich das *N*-Äthyl-isochinoliniumchlorid enthält, fällt Platinchlorwasserstoffsäure das gesuchte Chloroplatinat in goldgelben, glitzernden Täfelchen, die sich aus Wasser leicht umkrystallisieren lassen. Schmp. 204.5–205° (ev.<sup>9)</sup>, unkorrt.).

0.0875 g Sbst.: 0.0234 g Pt.

$C_{22}H_{24}N_2Cl_6Pt$ . Ber. Pt 26.96. Gef. Pt 26.74.

Da der Schmelzpunkt des *N*-Äthyl-isochinolinium-chloroplatinats in der Literatur nicht angegeben ist, so wurde ein Vergleichspräparat nach Gabriel<sup>9)</sup> dargestellt. Dieses hat, aus Wasser umkrystallisiert, den gleichen Schmp. wie obiges Präparat; auch der Misch-Schmp. beträgt 204.5°.

#### *N*-Isochinolinium-sulfonsäure (IV)

ist eine weiße, in feinen Nadelchen krystallisierende Substanz. Die nach den beschriebenen Verfahren dargestellte Säure ist auch ohne Umfällen (s. unten) analysen-rein.

7.289 mg Sbst.: 0.417 ccm N (24°, 764 mm). — 0.8962 g Sbst.: 0.9850 g BaSO<sub>4</sub>,  
C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>NS (209.13). Ber. N 6.70, S 15.33. Gef. N 6.61, S 15.10.

<sup>9)</sup> ev. bedeutet, daß der Schmelzpunkt im evakuierten Schmelzpunkts-Röhrchen bestimmt wurde.

<sup>9)</sup> S. Gabriel, B. 19, 2362 [1886].

Der Schmelzpunkt, der durch Spuren von Wasser und anderen geringen Verunreinigungen stark deprimiert wird, ist bei reinstem Produkt bei 250–254° (ev., unkor.) gefunden worden. Aber auch ein Präparat vom Schmp. 237 bis 239° (ev., unkor.) ist analysen-rein. Zersetzung findet beim Schmelzpunkt nicht statt.

Die *N*-Isochinolinium-sulfonsäure ist in den gebräuchlichsten organischen Lösungsmitteln in der Kälte schwer löslich. In der Hitze kann mitunter Lösung eintreten, doch nur unter chemischer Veränderung, indem die Verbindung auf das Lösungsmittel sulfonierend<sup>10)</sup> einwirkt. Auch in kaltem Wasser ist sie schwer löslich; doch löst sich ein geringer Teil unzersetzt, der dann beim Aufkochen der Lösung hydrolysiert wird und durch Fällung der gebildeten Schwefelsäure als Bariumsulfat nachgewiesen werden kann. Von heißem Wasser wird sie nach einigen Minuten gelöst und dabei quantitativ zu Isochinoliniumsulfat hydrolysiert. In Soda-Lösung ist sie etwas löslich und kann beim Ansäuern der Lösung als weißer, feinnadeliger Niederschlag ausgefällt werden. In konz. Schwefelsäure ist sie leicht löslich. Aus der violett fluoreszierenden Lösung erhält man sie beim Ausgießen auf Eis in schönen, weißen Nadelchen.

#### Aufspaltung der *N*-Isochinolinium-sulfonsäure: Dinatriumsalz der [*o*-Formyl-styryl]-amino-sulfonsäure (VIII).

2.1 g ( $\frac{1}{100}$  Mol.) fein gepulverte *N*-Isochinolinium-sulfonsäure werden in einer Schale, die mit Eis-Kochsalz-Mischung gekühlt wird, mit einer Lösung von 2.4 g ( $\frac{6}{100}$  Mol.) Natriumhydroxyd in 7 ccm Wasser verrieben. Die Reaktionsmasse färbt sich sofort intensiv gelb. Bei gutem Durchrühren, am besten mit einem Pistill, erhält man nach wenigen Minuten einen sehr steifen, gelben Krystallbrei. Zur besseren Durchmischung der festen Masse mit der Natronlauge verdünnt man das Reaktionsgemisch zweckmäßig unter ständigem Rühren mit 5–8 ccm Eiswasser, wodurch eine homogene, butter-ähnliche Konsistenz erreicht wird. Zur Vollendung der Reaktion läßt man das Gemisch möglichst unter Luft-Abschluß, am besten in einem Exsiccator, 15–20 Min. auf Eis stehen. War die *N*-Isochinolinium-sulfonsäure rein und wurden die Versuchs-Bedingungen richtig eingehalten, so darf ein Geruch nach Isochinolin kaum wahrnehmbar sein. Die gelbe Reaktionsmasse wird in dünner Schicht auf Ton gebracht und im Vakuum über Phosphorpentoxyd 2–3 Stdn. getrocknet.

Das gelbe Aufspaltungsprodukt konnte infolge seiner leichten Zersetzlichkeit weder umkrystallisiert, noch umgefällt werden. Die Analysen-Werte, welche von dem bei Zimmer-Temperatur getrockneten Produkt — Trocknen bei höherer Temperatur führt zur Zersetzung — erhalten wurden, schwankten bei Präparaten mehrerer Darstellungen, und zwar bewegte sich das Verhältnis von S:Na zwischen 1:2.94 und 1:4.46.

Um die offenbar vorhandenen Beimengungen, besonders überschüssiges Natriumhydroxyd, zu entfernen, wird das gelbe Aufspaltungsprodukt mit absol. Alkohol gut verrieben. Der rein weiße, in Alkohol nur wenig lösliche Rückstand, das Dinatriumsalz der [*o*-Formyl-styryl]-amino-sulfonsäure, wird von der gelben alkohol. Lösung durch Abnutschen getrennt und mehrmals mit absol. Alkohol ausgewaschen, bis dieser völlig farblos durchläuft. Das Salz wird kurze Zeit über Phosphorpentoxyd im Vakuum ge-

<sup>10)</sup> vergl. P. Baumgarten, B. 59, 1976 [1926].

trocknet. Ausbeute aus 2.1 g *N*-Isochinolinium-sulfonsäure und 2.4 g Natriumhydroxyd: 2.0 g.

Zur Analyse gelangte ein Präparat, das mehrere Stunden im Vakuum über Phosphor-pentoxyd bei Zimmer-Temperatur getrocknet wurde.

0.1909 g Sbst.: 0.1369 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1110 g Sbst.: 0.0465 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.  
 C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>NSNa<sub>2</sub> + 3 H<sub>2</sub>O (325.13). Ber. S 9.86, Na 14.15. Gef. S 9.84, Na 13.56.

Das Dinatriumsalz der [*o*-Formyl-styryl]-amino-sulfonsäure ist sehr zersetzlich. Schon die trockne Substanz zerfällt innerhalb einiger Stunden merklich in Isochinolin und Natriumsulfat, wobei Luft-Feuchtigkeit beschleunigend wirkt. In gleicher Weise verändert sich auch das gelbe Rohprodukt. Es wird dabei zunächst rein weiß, ohne daß Zersetzung des Dinatriumsalzes eintritt. Erst bei weiterem Stehen der trocknen Substanz erfolgt Umwandlung in Isochinolin und Natriumsulfat; dabei geht noch das überschüssige Natriumhydroxyd in Carbonat über. Die Umwandlung des Dinatriumsalzes gibt sich dadurch zu erkennen, daß die Substanz nicht mehr in Wasser löslich ist, wohl aber in Säuren. Die saure Lösung gibt mit Bariumchlorid Sulfat-Fällung, auf Zusatz von Natronlauge fällt Isochinolin aus.

#### [*o*-Formyl-styryl]-amino-sulfonsäure (VIII).

Säuert man die farblose Lösung des Dinatriumsalzes mit Salzsäure an, so fällt die freie Säure sofort aus: aus konzentrierteren Lösungen als weißer Niederschlag, aus verdünnten Lösungen in Gestalt feiner, weißer Nadeln. Auch durch Einleiten von Kohlendioxyd in die wäßrige Lösung des Dinatriumsalzes erhält man die freie Säure, und zwar fällt sie hierbei langsam sogleich in schönen Nadeln aus.

Ein durch Fällung mit Salzsäure frisch dargestelltes Präparat, das abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und zur Entfernung des mechanisch anhaftenden Wassers zunächst 2—3 Min. auf Ton an der Luft getrocknet wird, schmilzt scharf bei 205° (unkorr.) zu einer klaren Flüssigkeit. Bleibt es aber 10—15 Min. auf Ton stehen, so schmilzt es nach vorherigem Sintern unter Schwärzung bei 243—248° (ev., uncorr.). Im Gegensatz dazu zeigt das mit Kohlensäure ausgefällte Säure-Präparat, auch wenn es nur 2 Min. auf Ton getrocknet wird, stets den Schmp. von 245—248°. Dieses Verhalten der verschiedenen Säure-Präparate konnte darauf zurückgeführt werden, daß die durch Fällung mit Salzsäure erhaltene [*o*-Formyl-styryl]-amino-sulfonsäure mit 2 Mol. Wasser krystallisiert, während das mittels Kohlensäure gewonnene Säure-Präparat gleich wasser-frei ist. Beim Erhitzen lagert sich nun die krystallwasser-haltige Säure infolge ihres Wasser-Gehaltes noch vor dem Schmelzen in Isochinoliniumsulfat um, so daß man dessen Schmp. 205° beobachtet. Dies wird auch dadurch bewiesen, daß die geschmolzene und wieder erkaltete, krystallwasser-haltige Säure sich im Gegensatz zur geschmolzenen wasser-freien Säure leicht in Wasser löst, wobei eine Lösung von Isochinoliniumsulfat entsteht, aus der Natronlauge Isochinolin frei macht und Bariumchlorid Sulfat ausfällt. Das Krystallwasser ist aber nur sehr locker gebunden. Schon beim Trocknen an der Luft wird es, wie der Versuch zeigt, innerhalb einer Viertelstunde quantitativ abgegeben, und man beobachtet nun, wie bei dem mittels Kohlensäure dargestellten Präparat, den richtigen Schmelzpunkt der [*o*-Formyl-styryl]-amino-sulfonsäure.

Zur Darstellung der Säure braucht man übrigens nicht von ihrem reinen Dinatriumsalz auszugehen. Ebenso gut kann man sie in gleicher Weise aus dem gelben Rohprodukt isolieren. Salzsäure und Kohlensäure fallen aus dessen gelber, wäßrig-alkalischer Lösung die entsprechenden Niederschläge von ganz gleichen Eigenschaften aus. So krystallisiert beispielsweise auch hier der mit Salzsäure ausgefällte Niederschlag mit 2 Mol. locker gebundenem Wasser. Die aus der gelben Lösung des Rohproduktes zunächst rein weiß ausfallende Säure färbt sich aber — falls die Fällung mit Salzsäure vorgenommen wurde — in kürzester Zeit gelblich bis rosarot und löst sich in Natronlauge wieder mit gelber Farbe auf, die aber gegenüber der des gelben Aufspaltungsproduktes merklich abgeschwächt ist. Auch die durch Einleiten von Kohlendioxyd erhaltene Säure löst sich, obschon sie selbst rein weiß bleibt, in Natronlauge ebenfalls mit gelber Farbe auf. Die Beimengungen, welche wohl für die Färbungen verantwortlich sind, müssen außerordentlich gering sein, da sie weder auf den Schmelzpunkt, noch auf die Analysenwerte einen Einfluß ausüben. Auch im Gemisch mit den aus dem gereinigten, weißen Dinatriumsalz gewonnenen Säure-Präparaten schmelzen die aus dem gelben Rohprodukt dargestellten bei 243—248° (ev. unkorrt.).

Für die Wasser-Bestimmung wurde die frisch bereitete, 3 Min. auf Ton getrocknete Substanz im Vakuum-Exsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.2304 g Subst.: 0.0315 g H<sub>2</sub>O. — 0.2782 g Subst.: 0.0370 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>NS + 2 H<sub>2</sub>O (263.18). Ber. H<sub>2</sub>O 13.69. Gef. H<sub>2</sub>O 13.67, 13.30.

3.229 mg Subst.: 0.176 ccm (21.5°, 763 mm). — 0.1599 g Subst.: 0.1647 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>NS (227.15). Ber. N 6.17, S 14.12. Gef. N 6.34, S 14.15.

Die [*o*-Formyl-styryl]-amino-sulfonsäure ist eine verhältnismäßig beständige Verbindung, die sich tagelang unverändert aufbewahren läßt. In Wasser, sowie in Alkohol löst sie sich in der Siedehitze unter quantitativer Umlagerung in Isochinoliniumsulfat. Auch in siedendem Aceton erleidet sie, ohne sich zu lösen, die gleiche Umwandlung. In kalter Natronlauge löst sie sich unzersetzt zum Natriumsalz auf. Dabei ist die Lösung farblos, wenn die Säure aus dem gereinigten Dinatriumsalz hergestellt wird, während die aus dem gelben Rohprodukt gewonnene Säure sich, wie gesagt, mit gelblicher Farbe auflöst. Behandelt man die freie Säure unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Mischung mit überschüssiger, konz. Natronlauge, so erhält man ihr Dinatriumsalz in Form eines festen Krystallbreies, der auch bei Verwendung der aus dem gelben Rohprodukt dargestellten Säure rein weiß ist.

### 2-Phenyl-naphthalin-dialdehyd-5.2' (XII).

Erhitzt man die wäßrige Lösung des Dinatriumsalzes der [*o*-Formyl-styryl]-amino-sulfonsäure, so färbt sie sich zuerst gelb, trübt sich dann, und bald scheidet sich unter Farbaufhellung der 2-Phenyl-naphthalin-dialdehyd-5.2' in dichten Mengen weißer Nadelchen aus. Außerdem macht sich ein intensiver Geruch nach Isochinolin bemerkbar; dieses haftet je nach den Bedingungen entweder nur dem ausgeschiedenen Dialdehyd an oder setzt sich in Form öligler Tröpfchen ab.

Um die Bedingungen zu ermitteln, unter denen eine Maximal-Ausbeute an Dialdehyd erzielt werden kann, wurden verschiedene Versuche ausgeführt. Man nahm dabei stets die *N*-Isochinolinium-sulfonsäure als Ausgangsmaterial, ohne erst das Dinatriumsalz der [*o*-Formyl-styryl]-amino-sulfonsäure zu isolieren. Die besten Resultate lieferte der im folgenden beschriebene Versuch: 4.18 g (<sup>2</sup>/<sub>100</sub> Mol.) *N*-Isochinolinium-sulfonsäure werden mit etwa 4.8 g (<sup>12</sup>/<sub>100</sub> Mol.) Natriumhydroxyd in der bereits beschriebenen Weise zu dem gelben Aufspaltungsprodukt umgesetzt. Hat die Reaktionsmasse

eine homogen erscheinende Konsistenz erlangt, so wird sie unter Eiskühlung in 300–400 ccm Wasser gelöst. Bei der Zugabe des Wassers färbt sich dieses sofort stark gelb, während das Ungelöste, offenbar das Dinatriumsalz der [*o*-Formyl-styryl]-amino-sulfonsäure, rein weiß erscheint. Durch Umrühren und Schütteln bringt man alle Teilchen vollkommen in Lösung. Bei richtiger Ausführung weist die klare, gelbe Lösung kaum einen Geruch nach Isochinolin auf. Die kalte Lösung wird jetzt auf dem Wasserbade, besser noch über freier Flamme, erhitzt. Das durch die Zersetzung des Dinatriumsalzes entstehende Isochinolin bewirkt bald eine Trübung, die bei zunehmender Temperatur stärker wird und der Lösung ein milchiges Aussehen verleiht. Nach einiger Zeit scheiden sich dann aber die weißen Krystall-Büschelchen des 2-Phenyl-naphthalin-dialdehydes-5.2' ab, deren Menge ständig zunimmt, bis die Reaktionsflüssigkeit völlig von ihnen durchsetzt ist. Kocht die Lösung einmal kurz auf, so erscheint die Reaktion beendet, denn eine weitere Bildung von Krystallen ist nicht mehr wahrzunehmen. Nach Abkühlen auf Zimmer-Temperatur wird abgesaugt. Das Filtrat ist klar und gelb. Erst nach ungefähr 8 Tagen wird es farblos, wobei sich die letzten Spuren Dialdehyd abscheiden. Die meist schon weiße, häufig aber mit Isochinolin durchtränkte, bräunlich erscheinende Krystallmasse wird mit Wasser ausgewaschen. Das Waschwasser reißt das anhaftende Isochinolin mit und läuft daher zuerst trübe durch. Die zurückbleibenden, verfilzten Nadeln sind rein weiß und, im Vakuum-Exsiccator getrocknet, fast analysen-rein. Ausbeute 1.1–1.2 g (42–46% d. Th.).

Außer diesem Versuch, der bisher die Maximal-Ausbeute lieferte, seien noch die folgenden erwähnt: Verarbeitet man unter den gleichen Bedingungen, wie sie in dem eben beschriebenen Versuch angegeben wurden, größere Mengen von *N*-Isochinolinium-sulfonsäure auf einmal, so wird die Ausbeute an Dialdehyd schlechter. Sie sinkt bei Verwendung von Mengen über 10 g der Säure auf 10–20% der berechneten Ausbeute. Weiterhin wurde die Abhängigkeit der Ausbeute von der Menge des verwendeten Natriumhydroxydes geprüft. Dabei ergibt sich, daß bei Verwendung von 4–8 Mol. Natriumhydroxyd auf 1 Mol. *N*-Isochinolinium-sulfonsäure die Ausbeuten an Dialdehyd ungefähr gleichbleiben. Am günstigsten erweist sich eine Menge von 6 Mol. Natriumhydroxyd. Weniger als 4 Mol. Natriumhydroxyd verschlechtern die Ausbeute an Dialdehyd zugunsten der Bildung von Isochinolin. Einmal wurden auch die Versuchs-Bedingungen insofern geändert, als der bei der Aufspaltung zuerst erhaltene gelbe Krystallbrei nicht wie sonst in kaltem Wasser gelöst, sondern in kochendes Wasser eingetragen wurde. Hierbei betrug die Ausbeute bei Verwendung von 2.09 g *N*-Isochinolinium-sulfonsäure und 2.4 g Natriumhydroxyd 0.4 g Dialdehyd (30% d. Th.). Mit gleich gutem Erfolge wie mit Natronlauge kann die Aufspaltung auch mit Kalilauge vorgenommen werden. So ergab die Umsetzung von 2.1 g (1 Mol.) *N*-Isochinolinium-sulfonsäure mit 3.36 g (6 Mol.) Kaliumhydroxyd eine Ausbeute von 0.6 g Dialdehyd (46.2% d. Th.).

Die Bestimmung der Amino-sulfonsäure, die bei der hydrolytischen Spaltung des Dinatriumsalzes der [*o*-Formyl-styryl]-amino-sulfonsäure zum intermediär entstehenden Enolat des Homo-phthalaldehydes sich gleichzeitig bildet, wurde im folgenden Versuch quantitativ durchgeführt: 4.18 g ( $\frac{2}{100}$  Mol.) *N*-Isochinolinium-sulfonsäure wurden mit 4.8 g ( $\frac{12}{100}$  Mol.) Natriumhydroxyd umgesetzt, wobei der Phenyl-naphthalin-dialdehyd in einer Ausbeute von 0.87 g (33.5% d. Th.) entstand. Nach dem Abnutzen des Dialdehydes wurde das Filtrat auf 500 ccm verdünnt und je 25 ccm davon für 2 Bestimmungen der Amino-sulfonsäure entnommen. Die alkalische Lösung wurde zunächst zur Entfernung der Sulfat-Ionen mit überschüssigem Bariumchlorid versetzt und das ausgefallene Gemisch von Bariumsulfat und Bariumcarbonat abfiltriert. Dann wurde die noch alkalische Lösung salzsauer gemacht und nach Zugabe von Barium-

chlorid und einem Überschuß von Ammoniumnitrit (zur Zerstörung der Aminosulfonsäure) erhitzt. Das jetzt ausfallende Bariumsulfat entspricht der Menge der vorhandenen Amino-sulfonsäure. Es wurden gefunden: 1. 0.1415 g BaSO<sub>4</sub>, entspr. 60.6% NH<sub>2</sub>.SO<sub>3</sub>H. — 2. 0.1441 g BaSO<sub>4</sub>, entspr. 61.7% NH<sub>2</sub>.SO<sub>3</sub>H.

Der 2-Phenyl-naphthalin-dialdehyd-5.2' ist in organischen Lösungsmitteln, wie Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Aceton, löslich und läßt sich aus Ligroin, 50-proz. Essigsäure, besser noch aus 70–80-proz. Alkohol, umkrystallisieren. Schmp. 126.5° (unkorr.).

4.844 mg Sbst.: 14.65 mg CO<sub>2</sub>, 2.06 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> (260.10). Ber. C 83.05, H 4.65. Gef. C 82.48, H 4.76.

Molekulargewichts-Bestimmung (Gefrierpunkts-Erniedrigung in Benzol): 0.2476 g Sbst. in 34.73 g Benzol: Δ = 0.159° — 0.2890 g Sbst. in 18.87 g Benzol: Δ = 0.335°. Ber. M 260. Gef. M 229, 233.

Der 2-Phenyl-naphthalin-dialdehyd-5.2' ist eine sehr beständige Verbindung. Selbst gegenüber starker Natronlauge ist er, wie die Darstellung beweist, auffallend widerstandsfähig. Kocht man den Dialdehyd (0.2 g) mehrere Stunden mit starker Natronlauge, so findet man ihn danach in fast unveränderter Menge (0.18 g) wieder vor. Der Schmelzpunkt wird durch diese Behandlung in keiner Weise verändert.

Fuchsin-schweiflige Säure wird vom Dialdehyd gefärbt, ammoniakalische Silberlösung zu metallische Silber reduziert. In kalter konz. Schwefelsäure löst sich der Dialdehyd mit rotbrauner Farbe auf und kommt beim Verdünnen mit Wasser wieder unverändert heraus. Brom wirkt unter Substitution ein: In Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel tritt nach 1 Tage unter Entwicklung von Bromwasserstoff Entfärbung ein. Mehr als 1 Mol. Brom scheint bei gewöhnlicher Temperatur nicht zu reagieren, da ein Überschuß unverbraucht bleibt.

2-Phenyl-naphthalin-dialdehyd-5.2'-mono-phenylhydrazon, C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>(CHO)(CH:N.NH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sup>11)</sup>: Eine heiße Lösung von 0.52 g (1/500 Mol.) Phenyl-naphthalin-dialdehyd in 50-proz. Essigsäure wird mit 0.21 g (rund 1/500 Mol.) Phenyl-hydrazin, ebenfalls in 50-proz. Essigsäure gelöst, versetzt. Das Mono-phenylhydrazon des Dialdehyds fällt dabei augenblicklich mit gelber Farbe aus. Da der Dialdehyd nur in der Hitze in Essigsäure löslich ist, das Mono-phenylhydrazon sich aber bei höherer Temperatur leicht zersetzt, empfiehlt es sich, nach Zugabe des Phenyl-hydrazins das Reaktionsgemisch rasch abzukühlen. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit essigsäurehaltigem Wasser nachgewaschen und im Vakuum über Phosphor-pentoxyd getrocknet. Ausbeute 0.63 g (90% d. Th.). Die so dargestellte Verbindung ist bereits analysen-rein. Ihr Zers.-Pkt. liegt zwischen 70° und 80° (ev., uncorr.).

0.0914 g Sbst.: 6.57 ccm N (19°, 758 mm, uncorr.).

C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>ON<sub>2</sub> (350.16). Ber. N 8.00. Gef. N 8.24.

Das Mono-phenylhydrazon reduziert ammoniakalische Silberlösung zu metallischem Silber. Es läßt sich aus Ligroin oder Petroläther umkrystallisieren, doch zersetzt es sich dabei merklich. Die nach dem Umkrystallisieren rote Verbindung, die zwischen 55° und 90° unt. Zers. schmilzt, liefert unbrauch-

<sup>11)</sup> Welche Aldehydgruppe, ob die am Naphthalin- oder die am Phenylrest ständige, sich mit Phenyl-hydrazin kondensiert, wurde nicht entschieden.

bare Analysen-Werte. In Alkohol ist das Mono-phenylhydrazon leicht löslich. Dieser Umstand läßt sich bei der Reindarstellung des in kaltem Alkohol wenig löslichen Di-phenylhydrazons in geeigneter Weise verwerten.

2-Phenyl-naphthalin-dialdehyd-5.2'-di-phenylhydrazon,  $C_{16}H_{10}(CH:N.NH.C_6H_5)_2$ : Zu einer Lösung von 0.45 g (etwas über  $\frac{2}{500}$  Mol.) Phenyl-hydrazin in 50-proz. Essigsäure wird eine alkohol. Lösung von 0.52 g ( $\frac{1}{500}$  Mol.) Phenyl-naphthalin-dialdehyd hinzugegeben. Ein zuerst ausfallender Niederschlag von Mono-phenylhydrazon löst sich augenblicklich wieder auf. Aus der klaren Lösung krystallisiert dann das Di-phenylhydrazon des Dialdehydes in hellgelben Krystallen langsam heraus. Man erhält es auf diese Weise gleich analysen-rein. Man saugt ab, wäscht mit essigsäure-haltigem Wasser nach und trocknet im Vakuum über Phosphor-pentoxyd. Ausbeute 0.7 g (78% d. Th.). Zers.-Pkt. 198—200° (ev., unkor.). Einmal wurde klares Schmelzen bei 200.5° beobachtet. Aus Amylalkohol läßt sich das Di-phenylhydrazon, anscheinend unter geringer Zersetzung, umkrystallisieren.

Das Di-phenylhydrazon krystallisiert mit  $\frac{1}{2}$  Mol. Wasser, das erst bei 150—160° im Vakuum über Phosphor-pentoxyd entweicht.

0.1555 g Sbst.: 0.0033 g  $H_2O$ . — 0.0887 g Sbst.: 9.70 ccm N (21°, 761.6 mm, unkor.).  $C_{30}H_{24}N_4 + \frac{1}{2} H_2O$  (449.23). Ber.  $H_2O$  2.01, N 12.47. Gef.  $H_2O$  2.12, N 12.49.

0.0998 g Sbst.: 11.00 ccm N (20°, 761.5 mm, unkor.).

$C_{30}H_{24}N_4$  (440.22). Ber. N 12.73. Gef. N 12.65.

2-Phenyl-naphthalin-dialdehyd-5.2'-dioxim,  $C_{16}H_{10}(CH:N.OH)_2$ : 0.5 g salzsaures Hydroxylamin werden auf dem Wasserbade in Methylalkohol gelöst und mit der berechneten Menge Natriummethylat (0.17 g Na) versetzt. Nach dem Abkühlen wird das abgeschiedene Natriumchlorid abfiltriert und die Lösung des freien Hydroxylamins zu einer methylalkohol. Lösung von 0.5 g Phenyl-naphthalin-dialdehyd hinzugegeben. Bald scheidet sich das Dioxim in weißen Nadeln ab. Ausbeute 0.5 g (89.7% d. Th.). Das Dioxim läßt sich gut aus 50-proz. Alkohol umkrystallisieren. Schmp. 199° (ev., unkor.).

2.815 mg Sbst.: 0.233 ccm N (23°, 755 mm).

$C_{16}H_{14}O_2N_2$  (290.13). Ber. N 9.66. Gef. N 9.48.

### 2-Phenyl-naphthalin-dicarbon-säure-5.2' (XIII).

Oxydation des Dialdehydes mit ammoniakalischer Silberlösung: Die oxydierende Silberlösung wird aus 1.32 g Silbernitrat hergestellt. Man löst in 110 ccm Wasser, versetzt mit 2.2 g einer 25-proz. Natronlauge und dann mit so viel Ammoniak, bis das zuerst ausgefallene Silberoxyd sich eben gelöst hat. Zu dieser Lösung gibt man nun 0.5 g Phenyl-naphthalin-dialdehyd und erwärmt auf dem Wasserbade oder über freier Flamme. Bald erscheinen, außer einem Silberspiegel, schwarze Flocken ausgeschiedenen Silbers. Man unterbricht die Behandlung, sobald kein nicht umgesetzter Dialdehyd mehr zu beobachten ist, filtriert dann vom Silber ab und fällt aus dem Filtrat mit verd. Salpetersäure die Phenyl-naphthalin-dicarbon-säure als weißen, käsigen Niederschlag. Die Ausbeute ist nur gering (0.03 g). Das ausgeschiedene und abfiltrierte Silber enthält aber noch eine erhebliche Menge nicht oxydierten Dialdehydes, der bei Auflösung des

Silbers in Salpetersäure als Rückstand bleibt und so wiedergewonnen werden kann.

Bessere Ausbeuten als der eben beschriebene Oxydationsversuch, der mit wechselnden Mengenverhältnissen und unter Variierung der Art und Dauer des Erhitzens bei gleichbleibenden, ungünstigen Ergebnissen vorgenommen wurde, liefert die Oxydation des Dialdehydes mit Kaliumpermanganat. Zu einer Lösung von 2 g (3 Mol.) Aldehyd in reinstem, über Kaliumpermanganat destilliertem Aceton werden 1.62 g (4 Mol.) fein gepulvertes  $\text{KMnO}_4$  hinzugegeben. Schon beim Stehen in der Kälte, rascher bei mäßigem Erwärmen, geht die Oxydation unter Abscheidung von Mangandioxyd vor sich. Wird die Lösung am Rückflußkühler unter schwachen Sieden erhitzt und öfters umgeschüttelt, so zeigt sie nach 1 Stde. keinen violetten Farbton mehr. Das Permanganat ist also augenscheinlich verbraucht. Nach der Gleichung:  $3 \text{C}_{16}\text{H}_{10}(\text{CHO})_2 + 4 \text{KMnO}_4 = \text{C}_{16}\text{H}_{10}(\text{COOH})_2 + 2 \text{C}_{16}\text{H}_{10}(\text{COOK})_2 + 4 \text{MnO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$  müssen aus 3 Mol. Dialdehyd 1 Mol. freie Dicarbonsäure und 2 Mol. ihres Kaliumsalzes entstehen. Da beide Oxydationsprodukte in Aceton unlöslich sind, müssen sie in dem bei der Oxydation ausgeschiedenen braunen Niederschlag, neben Mangandioxyd, enthalten sein. Der abfiltrierte Niederschlag wird deshalb zunächst mit kaltem Wasser 3—4-mal ausgelaugt. Aus der wäßrigen Lösung, der meist ein schmutzig-gelblicher Farbton anhaftet, wird mit Salzsäure die freie Phenyl-naphthalin-dicarbonsäure als weißer, käsiger Niederschlag ausgefällt, der nach dem Auswaschen und Trocknen die analysen-reine Substanz darstellt. Wird der mit Wasser behandelte, braune Niederschlag jetzt mit verd. Natronlauge oder Ammoniak ausgelaugt, um die außer ihrem Kaliumsalz noch entstandene freie Phenyl-naphthalin-dicarbonsäure von dem Mangandioxyd zu trennen, so erhält man eine dunkelbraune Lösung, die erst nach sehr langem Behandeln mit Tierkohle entfärbt werden kann, wobei allerdings auch die Dicarbonsäure von der Tierkohle adsorbiert wird. Man fällt daher aus der braunen, alkalischen bzw. ammoniakalischen Lösung sogleich mit Salzsäure. Es entsteht ein bräunlich-gelbes Produkt, das sich nur schlecht und unter Verlusten durch Umkrystallisieren reinigen läßt, seine Farbe auch nach Behandlung mit Tierkohle beibehält und tiefer als die reine Dicarbonsäure schmilzt, also nur verunreinigte Dicarbonsäure darstellt.

Auch die Oxydation des Dialdehydes zur Dicarbonsäure mittels Kaliumpermanganats verläuft nicht quantitativ. Aus dem vom Mangandioxyd abfiltrierten Aceton kann nämlich durch Zugabe von Wasser ein großer Teil nicht oxydierten Dialdehydes wiedergewonnen werden. Trotzdem ist das Kaliumpermanganat verbraucht. Die entstandene freie Phenyl-naphthalin-dicarbonsäure muß also offenbar vom Kaliumpermanganat weiter oxydiert werden. Diese Oxydationsprodukte sind es wahrscheinlich auch, welche die beim alkalischen Auslaugen des Mangandioxyds gewonnene Dicarbonsäure verunreinigen.

Ausbeute: Aus 2.0 g Dialdehyd entstehen 0.71 g reine Dicarbonsäure und 0.60 g unreines Produkt (aus ammoniakal. Lösung). Zurückgewonnen werden 0.81 g Dialdehyd.

Die bei der Oxydation mittels ammoniakalischer Silberlösung erhaltene Dicarbonsäure schmilzt nach Umkrystallisieren aus 50-proz. wäßrigen Alkohol bei 263—264° (ev., unkor.). Der Schmelzpunkt der mittels Kaliumperman-

ganats gewonnenen Dicarbonsäure wurde auch bei dem nicht umkrystallisierten Produkt bei 267—268<sup>0</sup> (ev., unkor.) gefunden; Umkrystallisieren aus 50-proz. Alkohol erhöht den Schmelzpunkt nicht. Die Dicarbonsäure krystallisiert in mannigfach durchwachsenen Prismen und in Nadeln.

4.363 g Sbst. (erhalten durch Oxydation mit Silberlösung): 11.86 mg CO<sub>2</sub>, 1.61 mg H<sub>2</sub>O. — 4.701 mg Sbst. (erhalten durch Oxydation mit Kaliumpermanganat): 12.73 mg CO<sub>2</sub>, 1.71 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> (292.10). Ber. C 73.95, H 4.14. Gef. C 74.13, 73.85, H 4.13, 4.07.

Dikaliumsalz der 2-Phenyl-naphthalin-dicarbonsäure-5.2'. C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>(COOK)<sub>2</sub> + 3H<sub>2</sub>O: Phenyl-naphthalin-dicarbonsäure (1 Mol.) wird in der berechneten Menge Kalilauge (2 Mol.) gelöst und die erhaltene Lösung eingedampft. Der Rückstand wird in Alkohol aufgenommen. Aus der alkohol. Lösung erhält man beim langsamen Verdunsten des Alkohols das Kaliumsalz in weißen Prismen, die auf Ton an der Luft getrocknet werden. Das luft-trockne Salz krystallisiert mit 3 Mol. Wasser, das bei 100<sup>0</sup> im Vakuum über Phosphorpentoxyd abgegeben wird.

0.0163 g Sbst.: 0.0021 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>K<sub>2</sub> + 3H<sub>2</sub>O (422.33). Ber. H<sub>2</sub>O 12.79. Gef. H<sub>2</sub>O 12.88.

0.0141 g Sbst.: 0.0066 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>K<sub>2</sub> (368.28). Ber. K 21.23. Gef. K 21.00.

Das Dikaliumsalz ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, in Äther, Aceton und Essigester unlöslich. Die wäßrige Lösung gibt mit verschiedenen Schwermetallsalzlösungen Niederschläge. So fallen mit Silber- und Bleisalz-Lösungen weiße Niederschläge aus, mit Kupfersulfat erhält man eine apfelgrüne, mit Ferrichlorid eine bräunlich-gelbe Fällung. Kobalt- und Nickelsalz-Lösungen fällen erst nach einiger Zeit Niederschläge aus.

### 2.3-Benzofluorenon (XV).

Ein einseitig geschlossenes Verbrennungsrohr wird etwas mehr als zur Hälfte mit einem Gemisch von 2 g Phenyl-naphthalin-dicarbonsäure und der 10-fachen Menge Calciumhydroxyd gefüllt. Der von der Mischung gefüllte Teil des wagrecht liegenden Rohres wird mit einem Reihen-Brenner langsam erhitzt. Nach kurzer Zeit entwickeln sich rote Dämpfe, die sich an den kälteren Teilen des Rohres kondensieren, anfangs als gelblich-rote Krystalle, bei fortschreitender Reaktion auch als tiefrotes, schnell erstarrendes Öl. Gleichzeitig treten in sehr geringer Menge Kryställchen von auffallender blauer Fluoreszenz auf. Es gelang einmal, diese zu sammeln und von ihnen einen Schmelzpunkt zu nehmen. Er wurde bei 101.5—102<sup>0</sup> (unkorr.) gefunden. Zu einer Analyse reichte die Menge aber nicht aus, doch weisen Fluoreszenz und Schmelzpunkt auf die Identität mit 2-Phenyl-naphthalin<sup>12)</sup> (XIV) hin.

Das rote Kondensat — Ausbeute 1.4 g — ist noch kein reines 2.3-Benzofluorenon. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren des Rohproduktes aus Alkohol erhält man die Verbindung aber in reiner Form, in dunkelgelben Nadelchen vom Schnp. 153.5<sup>0</sup> (unkorr.)<sup>13)</sup>.

4.798 mg Sbst.: 15.530 mg CO<sub>2</sub>, 1.91 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>10</sub>O (230.08). Ber. C 88.66, H 4.38. Gef. C 88.28, H 4.45.

Die Dämpfe von 2.3-Benzofluorenon besitzen einen intensiven, charakteristischen Geruch, der dem von frischen Orangeschalen ähnelt. Es ist, wie auch Thiele und Schneider gefunden haben, löslich in Äther, Alkohol

<sup>12)</sup> Beilsteins Handb. d. Organ. Chem., 4. Aufl., V, 688.

<sup>13)</sup> Thiele u. Schneider, A. 369, 293 [1909], geben als Schmp. 152<sup>0</sup> an.

und Benzol, addiert Brom nicht und gibt mit konz. Schwefelsäure eine dunkelrote Lösung. Das Phenyl-hydrazon zeigte den schon von Thiele und Schneider beobachteten Schmp. 174° (ev., unkorrr.).

Beim Umkrystallisieren des bei der Kalk-Destillation erhaltenen roten Rohproduktes gelang es einmal, 2-Phenyl-naphthalin zu isolieren, aber wiederum nur in einer Menge, die nur zu einer Schmelzpunkts-Bestimmung ausreichte. Nach dem zweiten Umkrystallisieren aus Alkohol konnte aus der Mutterlauge mit wenig Wasser ein gelber Niederschlag erhalten werden, der wohl in der Hauptsache noch aus 2.3-Benzofluorenon bestand. Dieser Niederschlag wurde durch Erwärmen wieder fast ganz in Lösung gebracht; beim Erkalten der Lösung schieden sich jetzt einige gelbe Blättchen von 1 cm Durchmesser aus. Auf Ton gebracht und mehrfach mit absol. Alkohol vorsichtig gewaschen, wurden die fettglänzenden Blättchen aber völlig farblos. Sie schmolzen scharf bei 101° (unkorr.).

### Chrysofluorenon-4-carbonsäure (XVII).

0.5 g Phenyl-naphthalin-dicarbonensäure werden in einem Saugröhrchen im Metallbade auf 330–360° erhitzt, wobei zum Schlusse das Röhrchen vorsichtig evakuiert wird. Der Teil des Röhrchens, der aus dem Heizbade herausragt, wird mit feuchtem Filtrierpapier gekühlt. Die Chrysofluorenon-carbonsäure sublimiert in zentimeterlangen, prachtvoll zinnoberroten Nadeln. Ausbeute an Rohprodukt 0.4 g. Man krystallisiert aus viel Eisessig um und erhält die Säure in roten Krystallen vom Schmp. 320° (ev., unkorrr.). Aus der Mutterlauge kann unveränderte Phenyl-naphthalin-dicarbonensäure, die aus der Schmelze mitgerissen wurde, durch Ausfällen mit Wasser wiedergewonnen werden. Sie ist aber gelb gefärbt und behält auch nach Umkrystallisieren und Behandeln mit Tierkohle die Farbe bei. Trotzdem zeigt sie im Misch-Schmp. mit reiner Phenyl-naphthalin-dicarbonensäure keine Depression und liefert beim Erhitzen über 340° wiederum Chrysofluorenon-carbonsäure. Als Gesamtausbeute an umkrystallisierter, reiner Chrysofluorenon-carbonsäure werden 0.2 g (42.6% d. Th.) erhalten.

4.850 mg Sbst.: 13.925 mg CO<sub>2</sub>, 1.69 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> (274.08). Ber. C 78.81, H 3.67. Gef. C 78.31, H 3.90.

Die Chrysofluorenon-4-carbonsäure läßt sich, außer aus Eisessig, auch aus Alkohol umkrystallisieren. Man erhält sie auf diese Weise in ihrer gelben Modifikation vom gleichen Schmp. 320°. Löst man diese gelbe Form in heißem Eisessig, so krystallisiert die Säure beim Erkalten der Lösung wieder mit roter Farbe aus. Der Schmp. bleibt unverändert. In Natronlauge löst sich die Säure mit gelber Farbe und fällt auf Zugabe von Salzsäure wieder rot aus.

Es sei erwähnt, daß beim Erhitzen der Phenyl-naphthalin-dicarbonensäure anfänglich an die oberen Teile des Saugröhrchens eine Anzahl weißer Krystalle sublimierte, die bei 127–129° schmolzen. Infolge der geringen Menge dieser unbekanntes Substanz konnte weder eine Analyse, noch eine nähere Untersuchung ausgeführt werden.

### 1.2-Benzofluorenon (XVIII).

1 g Chrysofluorenon-4-carbonsäure wird mit einer Lösung von überschüssigem Bariumhydroxyd übergossen und das Ganze zur Trockne eingedampft. Der das Bariumsalz der Ketonsäure enthaltende Rückstand wird in ganz gleicher Weise wie die Phenyl-naphthalin-dicarbonensäure bei der Darstellung des 2.3-Benzofluorenons der trockenen Destillation mit Kalk unterworfen. Die aus dem Gemisch entweichenden rotgelben Dämpfe

von Chrysofluorenon verdichten sich an den kälteren Teilen des Rohres zu einem dunkelroten Öl, das bald erstarrt. Ausbeute 0.8 g. Das Chrysofluorenon wird aus Alkohol in goldgelben, verfilzten Nadeln vom Schmp. 132° (unkorr.)<sup>14)</sup> erhalten.

5.122 mg Sbst.: 16.65 mg CO<sub>2</sub>, 2.05 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>10</sub>O (230.08). Ber. C 88.66, H 4.38. Gef. C 88.65, H 4.47.

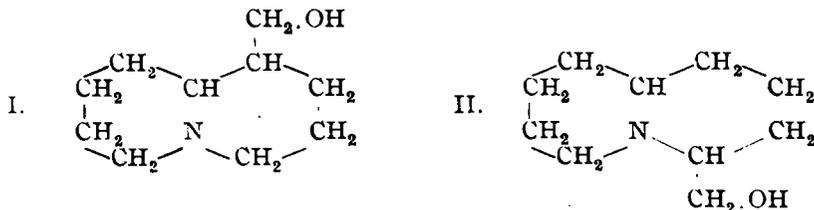
Das Chrysofluorenon besitzt den charakteristischen Geruch des 2.3-Benzofluorenons. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit olivgrüner Farbe auf. Das Oxim wurde nach den Angaben von Graebe<sup>15)</sup> dargestellt und zeigte die von diesem Forscher beschriebenen Eigenschaften: Goldgelbe Täfelchen aus Benzol oder Alkohol, Zers.-Pkt. 203° (ev., unkorr.).

Der Deutschen Forschungs-Gemeinschaft sei für die Unterstützung vorstehender Arbeit verbindlichst gedankt.

### 135. P. Karrer: Zur Konstitution des Lupinins.

(Eingegangen am 14. Februar 1931.)

In einer Abhandlung, betitelt „Über die Konstitution des Lupinins“<sup>1)</sup>, haben K. Winterfeld und F. W. Holschneider durch Abbau des Lupinans zu Pyridin-carbonsäuren die von mir aufgestellte Lupinin-Formel I bestätigt. Gleichzeitig geben die genannten Autoren aber an, daß das Lupinin nicht einheitlich sei, sondern neben der Verbindung I in kleinerer Menge auch das Isomere II enthalte, und sie suchen eine Erklärung, warum bei dem von uns früher durchgeführten Lupinin-Abbau die aus dem Isomeren II zu erwartenden Spaltstücke nicht gefaßt worden sind.



Das von uns verwendete, aus der gelben Lupine stammende Lupinin-Präparat ist eingehend auf Einheitlichkeit geprüft worden. Etwa 15 g des kristallisierten Materials wurden 9-mal aus Äther umkristallisiert, und zwar derart, daß erhebliche Mengen nach jeder Kristallisation in der Mutterlauge blieben und das letzte Kristallinat nur noch 0.2 g betrug. Alle Fraktionen besaßen genau denselben Schmp. 68–69° und dieselben spez. Drehungen (in Äthylalkohol  $[\alpha]_D = -20.6^\circ$  bis  $-21.0^\circ$ ).

Das von uns benützte Lupinin war daher zweifellos eine einheitliche Substanz.

Zürich, Chem. Institut d. Universität.

<sup>14)</sup> Beilsteins Handb. d. organ. Chem., 4. Aufl., VII, 521.

<sup>15)</sup> A. 335, 133 [1904].

<sup>1)</sup> B. 64, 137 [1931].