

gelbe Lösung eingedampft, der Rückstand in Chloroform aufgenommen, die Chloroform-Lösung mit Natriumthiosulfat-Lösung durchgeschüttelt, getrocknet und eingedampft. Der farblose Rückstand wurde aus 40 ccm Äthanol umkrystallisiert. Ausbeute 0.83 g (72 % d. Th.), Schmp. 162—163°. Der Schmelzpunkt der Mischung dieser Substanz mit der durch Abbau der Trisoyl-Jod-Stärke erhaltenen²⁵⁾ ergab keine Depression.

6.315 mg Sbst.: 4.590 mg BaSO₄. — 5.457 mg Sbst.: 1.52 ccm 0.03453-n. Na₂S₂O₃.
— 11.795 mg Sbst.: 4.208 mg AgJ.

C₂₃H₂₇O₁₀S₂J (654.28). Ber. J 19.40, S 9.80, OCH₃ 4.74.
Gef. „ 19.30, „ 9.98, „ 4.97.

$[\alpha]_D^{18} = (+0.19 \times 100) : (1 \times 1.708) = +11.1^{\circ}$ (Chloroform),

$[\alpha]_D^{18} = (+0.05 \times 100) : (1 \times 1.631) = +3.1^{\circ}$ (Aceton),

$[\alpha]_D^{18} = (-0.24 \times 100) : (1 \times 1.341) = -17.9^{\circ}$ (Benzol).

Die Jodierung vollzieht sich auch schon bei kürzerer Reaktions-Dauer. So erhielten wir bei 3-stdg. Umsetzungs-Dauer bei 102—104° 51 % Ausbeute an reiner Substanz; bei 40 Min. langem Erhitzen auf 129—132° ergaben sich 48 % Ausbeute.

Das früher erhaltene isomere Jodid²⁶⁾ läßt sich auch aus Äthanol umkrystallisieren, worin es wesentlich leichter als IV löslich ist. Schmp., wie früher angegeben, 129—130°.

Wir sprechen Fr. M. Meisnitzer für die Ausführung der Analysen unseren herzlichen Dank aus.

376. W. Voss und M. Lax: Über Aryl-schwefligsaure Salze (III. Mitteil.¹⁾ über Ester der schwefligen Säure).

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Breslau.]
(Eingegangen am 20. Oktober 1934.)

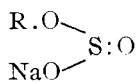
Die sogenannte „Sulfit-Reaktion“ ermöglicht die wechselseitige Überführung von Naphtholen und Naphthylaminen. Die Reaktion wird in wäßriger Lösung bei höherer Temperatur durchgeführt, gelegentlich

²⁵⁾ K. Hess, O. Littmann u. R. Pflieger, A. 507, 60 [1933].

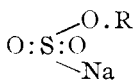
²⁶⁾ B. 67, 466 [1934].

¹⁾ I. u. II. Mitteil.: A. 485, 258 u. A. 485, 285 [1931]. — In der I. Mitteilung befindet sich die Angabe, daß A. Arbusow zur Darstellung von Diäthylsulfit Alkohol in siedendes Thionylchlorid eingetropt hat. Wie uns Hr. Prof. A. Arbusow, Kasan, mitteilt, besteht diese Angabe nicht zu Recht. Der Irrtum ist auf eine falsche Angabe in dem von uns benutzten Referat C. 1909, II 685 zurückzuführen. Die Originalangaben von Arbusow (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 41, 431) beziehen sich in diesem Falle auf den Umsatz von Alkohol mit Schwefelchlorür und nicht, wie im Referat angegeben, auf den Umsatz mit Thionylchlorid. Ein Rückgreifen auf die Originalliteratur, die in russischer Sprache erschienen ist, war uns s. Zt. nicht möglich. Wir hielten die Angaben des Referates für gesichert, weil sie unverändert auch in das Handbuch von Houben-Weyl, Methoden, II. Aufl. [1923], Bd. III, 99 u. III. Aufl. [1930], Bd. III, S. 128, übernommen worden sind. Zur Darstellung von Dimethylsulfit und Diisopropylsulfit hat Arbusow die betreffenden Alkohole in gut gekühltes Thionylchlorid getropft und so sehr gute Ausbeuten erreicht. Nur zur Darstellung von Diäthylsulfit ist von Arbusow die von Warlitz, A. 143, 72 [1867], erwähnte Einwirkung von Alkohol auf Schwefelchlorür benutzt worden. Die Anwendung höherer Temperatur hat dabei die Ausbeute um das Anderthalbfache gesteigert.

auch unter Anwendung eines Autoklaven²⁾. A. Th. Bucherer hat in breitem Umfange diese technisch wichtige Reaktion untersucht und bestimmte Anschauungen über die Beteiligung des zum Umsatz notwendigen Ammonium- bzw. Natriumsulfits entwickelt³⁾. Es sollen sich intermediär naphthol-schwefligsaure Salze — Natrium- oder Ammoniumsalze nach Formel I ($R = C_{10}H_7$) — bilden oder nach Bucherers Bezeichnung: Schwefligsäure-ester.



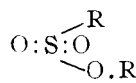
I.



II.



III.



IV.

Diese Bucherersche Ester-Hypothese ist nicht ohne Widerspruch geblieben. Gründe, die gegen diese Auffassung sprechen, sind zuerst von Woroshtzow⁴⁾ angeführt worden, später von P. Friedländer⁵⁾, W. König⁶⁾ und dann von W. Fuchs⁷⁾. Die genannten Forscher sind, von den verschiedensten Ausgangspunkten ausgehend, zu der Ansicht gekommen, daß Bisulfit-Verbindungen der desmotropen Keto- bzw. Ketimin-Formen der Naphthole bzw. Naphthylamine als Zwischenprodukte anzunehmen sind. Bucherer hat die Argumente von Woroshtzow und auch von Fuchs nicht anerkannt und seine Auffassung aufrecht erhalten; denn noch im Jahre 1927 findet sich im Text eines Zusatz-Patentes die Wendung⁸⁾, daß „Schwefligsäure-ester nachweislich bei diesen Vorgängen die Überführung der Phenole in Amine vermitteln“. Vor einigen Jahren haben W. Voss und E. Blanke⁹⁾ die Verseifung von Estern der schwefligen Säure eingehend untersucht und dabei festgestellt, daß methyl-schwefligsaures Natrium (I, $R = CH_3$) sich mit Wasser momentan umsetzt. Wir haben uns daher um die Darstellung des reinen phenyl-schwefligsauren und β -naphthyl-schwefligsauren Natriums (I, $R = C_6H_5$ bzw. $C_{10}H_7$), also zweier typischer Vertreter der von Bucherer diskutierten Zwischenprodukte, bemüht und haben diese leicht zersetzlichen Salze in befriedigender Reinheit auch erhalten. Bei der Darstellung sind einige Umstände sorgfältig zu beachten, die aus den Eigenschaften der Salze aber leicht verständlich sind. Diese Salze sind gegen Wasser noch empfindlicher als das methyl-schwefligsaure Salz; in neutraler, saurer und alkalischer Lösung erfolgt momentan eine völlige Zersetzung. Daraus ist der Schluß zu ziehen, daß aryl-schwefligsaure Salze zur Erklärung der doch in Wasser bei höherer Temperatur erfolgenden Sulfit-Reaktion nicht mehr in Betracht gezogen werden können.

Zur Konstitution dieser Salze muß noch im Hinblick auf die von C. Schall¹⁰⁾ entwickelten Ansichten folgendes bemerkt werden: Schall hatte durch Einwirkung

²⁾ s. z. B. Dtsch. Reichs-Pat. 115335, 117471, 126136, 122570 [1900], 451980 [1927], 485435 [1929].

³⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **69**, 49 [1904], **70**, 345 [1904], **71**, 433 [1905], **75**, 249 [1907], **77**, 403 [1908], **79**, 369 [1909], **80**, 201 [1909], **81**, 1 [1910].

⁴⁾ C. **1916**, II 256; Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **47**, 1669 [1915]; Ann. Chim. [9] **6**, 381 [1916]; vergl. Bull. Soc. chim. France [4] **35**, 995 [1924]; B. **62**, 57 [1929].

⁵⁾ B. **54**, 620 [1920].

⁶⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **101**, 38 [1920].

⁷⁾ B. **52**, 2281 [1919], **53**, 886 [1920], **54**, 245 [1920], **54**, 249 [1920], **55**, 658 [1922], **57**, 1225 [1924], **59**, 2454 [1926], **59**, 2459 [1926], **60**, 209 [1927], **59**, 1411 [1926].

⁸⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 451980 (Zeile 18) [1927].

⁹⁾ s. I. Mittel.

¹⁰⁾ B. **25**, 1490, 1875 [1892]; Journ. prakt. Chem. [2] **48**, 241 [1893].

von Schwefeldioxyd auf Natriumphenolat und -naphtholat Körper erhalten, denen er nicht die Formel I, sondern die Formel II geben zu müssen glaubte. Veranlaßt wurde er dazu durch die Umsetzungsprodukte dieser Salze mit Jodalkylen im Einschmelzrohr bei 170—190°. Erhalten wurden Alkyl-sulfonester der Formel IV. Den Ableitungen von Schall kann aber keine entscheidende Beweiskraft zugesprochen werden. Einmal sind gerade bei den symmetrischen Estern der schwefligen Säure (Formel III) Übergänge in unsymmetrische Sulfonester besonders bei Behandlung mit Jodalkyl und Jodnatrium von A. Rosenheim¹¹⁾ und A. Arbusow¹²⁾ einwandfrei beobachtet worden, so daß Rückschlüsse auf die Struktur der Ausgangs-Salze hier evident unsicher sind. Dazu kommt, daß die von Schall durch Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Natriumphenolate erhaltenen Primärprodukte von nicht völlig einwandfreier Beschaffenheit waren. Es fehlt für die Ester-Salze jeder analytische Beleg; nach Schall waren die Produkte auch in Alkohol unlöslich. Bei den von ihm angewandten Reaktions-Bedingungen erscheint dies nach unserer Beobachtung auch völlig verständlich.

Beschreibung der Versuche.

Phenyl-schwefligsaures Natrium.

In einem 500-ccm-Langhalskolben wurden 2,3 g Natrium unter 200 ccm Xylol gepulvert und nach Aufbringen eines geeigneten Aufsatzes mit Tropftrichter, Kühler und gasdicht eingesetztem Rührer eine Lösung von 11,0 g reinem Phenol (0,11 Mol.) in 50 ccm Xylol eingetropft. Die Bildung von rein weißem Phenol-natrium setzte sofort ein und war nach 3-stdg. Erwärmen unter Rühren abgeschlossen. Sorgfältig getrocknetes Schwefeldioxyd wurde unter Eis-Kühlung solange eingeleitet, bis die durch Wägung kontrollierte berechnete Menge von 6,4 g (0,1 Mol.) aufgenommen war. Nach 4-stdg. Stehen im Eis-Schrank wurde das überstehende Xylol abgegossen und die Aufschlammung des Reaktionsproduktes in Xylol in ein gläsernes Zentrifugen-Einsatzgefäß überführt. Der Bodensatz wurde nach dem Zentrifugieren und Abgießen des Xylols im Zentrifugen-Glas mit Äther aufgeschlämmt unter Zuhilfenahme eines geeignet geformten Rührers, der luftdicht in das Zentrifugen-Glas eingepaßt werden konnte. Zentrifugieren und anschließendes Aufschlämmen in Äther wurden so oft wiederholt, bis eine Probe des Äthers beim Verdunsten keinen Rückstand an Phenol oder Xylol hinterließ. Die am Rührer usw. jeweils verbleibenden Reste des festen Reaktionsproduktes wurden verworfen.

Über Schwefelsäure und Alkali im Vakuum getrocknet: Rein weißes, aber sehr hygroskopisches Pulver von beschränkter Haltbarkeit. Unmittelbar nach der Darstellung in absol. Alkohol klar löslich, nach mehrtägigem Aufbewahren im Exsiccator und schneller nach schwachem Erwärmen nicht mehr vollständig in Alkohol löslich.

0,4830 g Sbst.: 0,1887 g Na_2SO_4 . — 0,1888 g Sbst.: 0,2479 g BaSO_4 ¹³⁾.
 $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{SO}_2\text{Na}$. Ber. Na 12,77, S 17,80. Gef. Na 12,64, S 18,03.

a) Verseifung durch Wasser: 0,9463 g im Meßkolben in 100 ccm Wasser von 25° gelöst. Entnahme von Pipettproben zu 20 ccm aus der im Thermostaten bei 25° gehaltenen Lösung und Titration mit $n/_{10}$ -NaOH gegen Phenol-phthalein unter Zusatz von Bariumnitrat nach J. M. Kolthoff¹⁴⁾.

¹¹⁾ B. **31**, 405 [1898], **38**, 1298 [1905].

¹²⁾ C. **1909**, II 685.

¹³⁾ Nach S. Gabriel, B. **22**, 1154 [1889].

¹⁴⁾ Ztschr. anorgan. Chem. **109**, 69 [1920].

Verbraucht: Nach 7': 10.33 ccm; nach 1020': 10.30 ccm. Berechnet: 10.51 ccm bei vollständigem Umsatz.

b) Alkalische Verseifung: 1.0217 g in 100 ccm $n/_{10}$ -NaOH von 25°; Rücktitration der Pipettproben von 20 ccm mit $n/_{10}$ -HCl. Angegeben der Verbrauch an $n/_{10}$ -NaOH:

Nach 14': 10.88 ccm; nach 1050': 10.96 ccm. Ber.: 11.35 ccm.

β -Naphthyl-schwefligsaures Natrium.

Entsprechend aus 0.1 Mol. reinem β -Naphthol. Erhalten ein schwach gelbliches Produkt von gleichen Eigenschaften wie das Phenol-Derivat.

0.2827 g Sbst.: 0.0833 g Na_2SO_4 . — 0.1635 g Sbst.: 0.1669 g BaSO_4 .

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3\text{Na}$. Ber. Na 10.00, S 13.93. Gef. Na 9.52, S 14.02.

a) Verseifung durch Wasser: 1.0110 g in 100 ccm Wasser. Proben von 20 ccm. Verbrauchte $n/_{10}$ -NaOH:

Nach 6': 8.39 ccm; nach 1400': 8.55 ccm. Ber.: 8.64 ccm.

b) Alkalische Verseifung: 1.4203 g in 100 ccm $n/_{10}$ -NaOH. Rücktitration mit $n/_{10}$ -HCl. Verbrauchte $n/_{10}$ -NaOH:

Nach 10': 12.03 ccm, nach 1440': 12.05 ccm. Ber.: 12.13 ccm.

c) Saure Verseifung: 0.1329 g Sbst. in 100 ccm $n/_{100}$ -HCl. Rücktitration mit $n/_{100}$ -NaOH. Der durch β -naphthyl-schwefligsaures Natrium hervorgerufene Verbrauch:

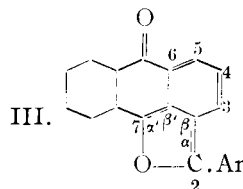
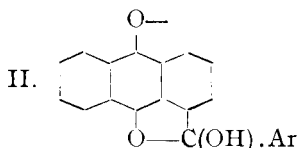
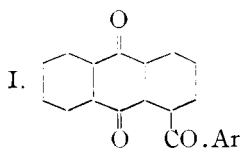
Nach 4': 9.84 ccm, nach 1320': 10.64 ccm. Ber.: 11.35 ccm.

377. Roland Scholl und Joachim Donat: Die vermeintlichen Aryl-oxy-*peri*-hydrofurano-anthroxyle als Abkömmlinge des Benzoylen- β, β' -benzofurans (II. Mitteil.).

[Aus d. Institut für Organ. Chemie d. Techn. Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 22. Oktober 1934.)

Durch die sorgfältige Nachprüfung der experimentellen Unterlagen haben wir in der I. Mitteilung¹⁾ den Beweis erbracht, daß die auf Grund untauglicher Analysen früher als Anthroxyle (II) mit einwertigem Sauerstoff aufgefaßten, tief farbigen Reduktionsprodukte der 1-Aroyl-anthrachinone (I) in Wirklichkeit 2-Aryl-6.7-benzoylen- β, β' -benzofurane (III) sind.



In der I. Mitteilung haben wir uns nur mit 3 einfachen Vertretern, dem 2-Phenyl-, 2-*m*-Xylyl- und 2-*p*-Chlor-phenyl-6.7-benzoylen- β, β' -benzofuran befaßt. Im folgenden sollen die übrigen, früher falsch gedeuteten, jetzt

¹⁾ B. 66, 514 [1933].