

Entwässerungsvorgang Goethit $\rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ erfolgt diskontinuierlich, indem infolge Zertrümmerung des Goethit-Moleküls bzw. Goethit-Gitters viele Oxydkeime zwangsläufig entstehen, die nach röntgenographischem Befund zunächst amorph zu sein scheinen. Die betr. Oxyde haben ähnlich wie der Goethit selbst eine kleine scheinbare Dichte, sind aber im Gegensatz zum Goethit in kochender 1.4-n. H_2SO_4 gut löslich. Sogar das bei 800° geglühte, rotbraune $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ist infolge großer Keimbildungsgeschwindigkeit und auch infolge schlechter Rekristallisation noch ziemlich feinteilig und auch katalytisch wirksam, zeigt aber sonst das normale Röntgenogramm des $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Zerteilungsgrad und katalytische Aktivität scheinen hier Hand in Hand zu gehen; eine allgemeine Gültigkeit kann jedoch diese Regel nicht beanspruchen.

Die Entwässerung des sehr dichten natürlichen Goethits (Nadeleisenerz) verläuft — abgesehen von Unterschieden quantitativer Natur — ähnlich wie oben, d. h. diskontinuierlich und mit katalytisch aktiven Oxyd-Zwischenmodifikationen. Bei 800° entsteht gut rekristallisiertes $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Die katalytische Wirksamkeit der aktiven Zustände, welche bei der Entwässerung des Goethits durchlaufen werden, wird durch aktive Stellen hervorgerufen, die besonders bei der Zertrümmerung des Goethit-Gitters bzw. -Moleküls in Erscheinung treten und auf Vergrößerung der Abstände zwischen den Fe- und O-Atomen beruhen. Diese Veränderungen sind vielfach so subtil, daß man sie röntgenographisch nicht fassen kann. Nähere Einzelheiten darüber sind im Text zu finden.

481. Eduard Sucharda und Thadeus Mazonski: Über die Nebenprodukte der Skraupschen Chinolin-Synthese.

[Aus d. Institut für organ. Chemie d. Techn. Hochschule Lwow.]

(Eingegangen am 2. November 1936.)

Die Bildung kleiner Mengen des 6- und 8-Oxy-chinolins beim Erwärmen von Nitrobenzol mit Glycerin und Salzsäure läßt sich dadurch erklären¹⁾, daß die Nitro-Verbindung zu Phenylhydroxylamin reduziert wird, das sich zum *p*- und *o*-Amino-phenol umlagert und nun mit Acrolein die genannten Oxy-chinoline liefert. Ein derartiger Reaktionsverlauf ließ uns vermuten, daß die oben erwähnten Verbindungen auch bei der gewöhnlichen Skraupschen Chinolin-Synthese entstehen. Am Ende der Umsetzung, wenn die Schwefelsäure schon ziemlich verdünnt ist, könnte sogar ein Teil des gebildeten *p*-Amino-phenols unverändert bleiben.

Eine genaue Untersuchung der Flüssigkeiten, die nach dem Abdestillieren von Chinolin und Anilin zurückbleiben, hat unsere Vermutungen vollständig bestätigt. Auf 30 g des angewandten Nitrobenzols und 46 g des dargestellten Chinolins berechnet, haben wir in den zurückbleibenden Flüssigkeiten 3.4 g *p*-Amino-phenol, 5 g 6-Oxy-chinolin und etwa 0.5 g 8-Oxy-chinolin gefunden.

Eine Beobachtung über die Bildung von Oxy-Verbindungen als Nebenprodukte der Skraupschen Synthesen finden wir in der Arbeit von W. La Coste²⁾, der feststellte, daß beim Erwärmen von *m*-Nitranilin, Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure neben Phenanthrolin auch kleine Mengen von Oxy-phenanthrolin entstehen. Diese Verbindung wurde später durch Konomu Matsumura³⁾ als wahrscheinlich mit 10-Oxy-*m*-phenanthrolin

1) T. Mazonski u. E. Sucharda, *Roczniki Chemji* **16**, 146 [1936].

2) B. **16**, 674 [1883].

3) C. **1930** II, 3411.

identisch beschrieben. Von unserem Standpunkte aus, ist die Ansicht von K. Matsumura zutreffend, weil die Bildung von Oxy-phenanthrolin aus *m*-Nitranilin nur so zu erklären ist, daß das aus *m*-Nitranilin gebildete 5-Nitrochinolin zuerst zu 5-Hydroxylamino-chinolin reduziert wird und nach der Umlagerung zu 5-Amino-8-oxy-chinolin mit Acrolein das 10-Oxy-*m*-phenanthrolin bildet.

Die Entstehung beträchtlicher Mengen *p*-Amino-phenol sowie von 6- und 8-Oxy-chinolin aus Nitrobenzol, das bei der Skraupschen Chinolin-Synthese als Oxydationsmittel benutzt wird, erklärt die bekannte Tatsache, daß seine Anwendung fast keine Erhöhung der Ausbeute verursacht. In Übereinstimmung damit ist festzustellen, daß bei zahlreichen, anderen Skraupschen Synthesen, wo Nitrobenzol als Oxydationsmittel benutzt wird, kein Chinolin als Nebenprodukt gebildet wird. Dies ist also ein Beweis dafür, daß in solchen Fällen aus Nitrobenzol kein Anilin entsteht, sondern ein umwandlungsfähiges Zwischenprodukt nämlich Phenylhydroxylamin.

Welche von den bei der Skraupschen Synthese vorkommenden Verbindungen einen derartigen Reduktionsverlauf des Nitrobenzols bewirken, ist vorläufig schwer zu sagen. Die Anwesenheit eines Oxydationsmittels ist zum guten Gelingen der Chinolin-Synthese unentbehrlich. Auf Grund dieser Tatsache kann man vermuten, daß ein Zwischenprodukt der eigentlichen Chinolin-Synthese, aus dem der Chinolinkern durch die oxydierende Wirkung des Nitrobenzols direkt entsteht, eines der Reduktionsmittel des Nitrobenzols darstellt. Es ist auch möglich, daß die Reduktion des Nitrobenzols durch Glycerin oder Acrolein bewirkt wird.

Beschreibung der Versuche.

Isolierung von *p*-Amino-phenol.

47 g Anilin, 151 g Glycerin, 125 g konz. Schwefelsäure und 30 g Nitrobenzol wurden unter Rückfluß bis zum Beginn der Reaktion erhitzt und darauf 5 Stdn. gekocht. Man verdünnte mit Wasser und neutralisierte, da das Nitrobenzol vollkommen verbraucht worden war, direkt mit einer Lösung von 144 g Kaliumhydroxyd. Die Wasserdampfdestillation lieferte 46 g Chinolin.

Der etwa 400 ccm betragende Destillations-Rückstand wurde möglichst rasch vom Kaliumsulfat und den Verkohlungsprodukten abfiltriert, mit Essigsäure schwach angesäuert und im gut wirkenden Extraktionsapparat⁴⁾ 20 Stdn. mit Benzol extrahiert. Die Benzol-Lösung, aus der sich Krystalle abgeschieden hatten, wurde mit verd. Salzsäure ausgeschüttelt und die saure Lösung im Vak. konzentriert. Das auskrystallisierte *p*-Amino-phenol-Chlorhydrat wurde mit konz. Salzsäure gewaschen; Ausbeute 4.5 g. Die Verbindung wurde durch Darstellung der freien Base (Schmp. 183.5°) und ihres Diacetyl-Derivates (Schmp. 152—153°) identifiziert.

Isolierung von 6-Oxy-chinolin.

Das, nach der Abtrennung des Aminophenol-Chlorhydrats zurückgebliebene Filtrat wurde im Vak. auf dem Wasserbade abgedampft und die dicke Flüssigkeit einige Tage über festen Natriumhydroxyd aufbewahrt. Der von überschüss. Salzsäure befreite Rückstand wurde mit sehr wenig Wasser

⁴⁾ E. Sucharda u. T. Mazonski, Przemysl Chemiczny 17, 41 [1933]; 18, 478 [1934].

versetzt. Beim Anreiben krystallisierte das Chlorhydrat des 6-Oxy-chinolin aus, das mit Äther-Alkohol (3:1) gewaschen wurde; Ausbeute 4.3 g. Zur Reinigung wurde in wäßr. Lösung mit 0.2 g Tierkohle gekocht und das heiße Filtrat mit der Lösung von 1 g Natriumhydroxyd und 0.3 g Essigsäure versetzt. Die ausgeschiedene freie Base wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet (2.6 g). Die Verbindung wurde durch ihren Schmelzp. (193°) und durch die Überführung in das 5-Brom-6-oxy-chinolin (Schmp. 185—186°⁵⁾) mit 6-Oxy-chinolin identifiziert.

Isolierung von 8-Oxy-chinolin.

Das Filtrat vom 6-Oxy-chinolin-Chlorhydrat wurde durch Kochen vom Äther und Alkohol befreit, mit 80 ccm Wasser verdünnt und mit einer Lösung von 6 g kryst. Natriumacetat versetzt. Nach dem Absetzen schmieriger Substanzen wurde mit 50 ccm Benzol ausgeschüttelt und das Benzol abdestilliert. Das zurückgebliebene Öl wurde beim Reiben bald krystallinisch. Ausbeute 0.5 g ziemlich reines 8-Oxy-chinolin.

Aus der nach dem Ausschütteln mit Benzol zurückgebliebenen wäßr. Lösung wurden durch Extraktion mit Benzol noch weitere 2 g 6-Oxy-chinolin isoliert.

482. Karl Burschkies und Max Rothermundt: Zur Kenntnis aromatischer Schwefel-Arsen-Verbindungen.

[Aus d. Chemotherapeut. Forschungsinstitut Georg-Speyer-Haus Frankfurt a. M.]
(Eingegangen am 7. November 1936.)

Von den organischen Verbindungen des Arsens mit Schwefel sind vorwiegend am Arsen geschwefelte Derivate aromatischer Arsenverbindungen bekannt, die sich durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff oder Schwefelalkalien auf die entsprechenden Sauerstoffverbindungen bilden. In den letzten Jahren hat H. J. Barber¹⁾) aromatische, an den Kern gebundene Schwefelgruppen enthaltende Arsenverbindungen hergestellt, über die in therapeutischer Hinsicht nichts bekannt geworden ist.

Wir haben nun einige Thio-Arsenverbindungen hergestellt, die den Oxy-amino-phenyl-Arsenverbindungen analog sind, die in die Therapie Eingang gefunden haben, in der Hoffnung, auch hier brauchbare Arsenikalien zu erhalten.

Als Ausgangsmaterial diente die 3-Nitro-4-chlor-phenyl-arsinsäure, die in Essigsäure gelöst, mit Schwefelwasserstoff zum 3-Nitro-4-chlor-phenyl-arsendisulfid (I) umgesetzt wurde. Durch Kochen mit Natriumsulfid in alkoholisch-wäßriger Lösung entstand das 3-Amino-4-thio-phenyl-arsendisulfid (II), das sich, in Soda gelöst, mit Bleicarbonat am Arsen entschwefeln ließ. Die so erhaltene 3-Amino-4-thio-phenyl-arsinsäure (III) wurde nach den bekannten Verfahren zu 3,3'-Diamino-4,4'-dithio-arsenobenzol (IV) reduziert und erwies sich identisch mit der von Barber in nicht ganz reinem Zustand hergestellten Verbindung.

⁵⁾ Claus u. Howitz, Journ. prakt. Chem. [2] **44**, 439 [1891].

¹⁾ Journ. chem. Soc. London **1931** II, 2556.