

Alkohol umkrystallisiert. In alkohol. Natronlauge mit schmutzig-grüner Farbe löslich.

$C_{21}H_{20}O_6$ (368.37). Ber. C 68.5, H 5.5. Gef. C 68.1, H 5.8.

6.7-Dimethoxy-2-methyl-3.4-diacetoxy-1-[3.4-dimethoxy-phenyl]-naphthalin: In eine Lösung des Phenyl-o-naphthochinon-Derivats IX in der 10-fachen Menge Essigsäureanhydrid-Pyridin 1:1 wird auf dem Wasserbad bis zur Entfärbung Zinkpulver in kleinen Anteilen eingetragen. Aus der filtrierten und mit Wasser verd. Lösung scheiden sich farblose, zu Büscheln vereinigte lange Nadeln ab. Aus Alkohol Schmp. 190°. Brom in Eisessig wird nicht entfärbt.

$C_{21}H_{20}O_8$ (454.46). Ber. C 66.1, H 5.8. Gef. C 66.0, 66.2, H 5.8, 5.9.

4.5'-Dimethoxy-benzo-(1.2':1.2)-4-methyl-3-[3.4-dimethoxy-phenyl]-phenazin: 0.25 g Phenyl-o-naphthochinon-Derivat IX werden mit 0.25 g o-Phenylen-diamin in 10 ccm Alkohol einige Min. gekocht. In Alkohol schwer lösliche, aus Eisessig umkrystallisierbare, goldgelbe Nadelchen vom Schmp. 231°. Ausb. 0.41 g.

$C_{27}H_{24}O_4N_2$ (440.48). Ber. N 6.3. Gef. N 6.2.

Oxydation zu 5-Pyruvyl-4-veratroyl-veratrol*): 1 g Phenyl-o-naphthochinon-Derivat IX wird in 20 ccm Eisessig auf dem Wasserbad mit 0.7 g Chromtrioxid in 1 ccm Wasser und 10 ccm Eisessig tropfenweise versetzt. Nach 30 Min. wird das Gemisch mit Wasser verdünnt und mit Benzol ausgezogen. Beim Verdampfen des Benzols wird ein aus Alkohol krystallisierender Rückstand erhalten: 0.3 g unverändertes Ausgangsmaterial. Aus der Mutterlauge scheiden sich beim Stehen 0.2 g strohgelbe Rosetten aus. Schmp. und Mischschmp. 134°.

$C_{20}H_{20}O_7$ (372.36). Ber. C 64.5, H 5.4. Gef. C 64.6, H 5.7.

Bei der Ausführung der Versuche wurden wir von Hrn. stud. chem. Gy. Gál aufs Beste unterstützt. Die Analysen verdanken wir Hrn. stud. chem. Z. v. Rácz. Für materielle Hilfe sprechen wir dem Országos Természettudományi tanács (Ungarischer Landes-Ausschuß zur Förderung der Naturwissenschaftlichen Forschung) unseren ergebenen Dank aus.

60. E. Eigenberger und H. Schubert: Die Einführung von Methylensulfonsäuregruppen.

[Aus d. Institut f. organ. Chemie a. d. Deutschen Techn. Hochschule Prag.]
(Eingegangen am 20. März 1944.)

Aldehyde und Ketone lagern in alkalischem Medium leicht Formaldehyd an, wobei α -ständige H-Atome gegen Methylolgruppen ausgetauscht werden. Aus Aceton und Formaldehyd erhielt B. Tollens den Anhydroenneaheptit¹⁾ als Endprodukt dieser Reaktion bei gleichzeitiger Reduktion der Carbonylgruppe und innermolekularer Verätherung. 3-Keto-butanol kann durch vorsichtige alkalische Kondensation von Formaldehyd und Aceton entweder mit Kaliumcarbonat²⁾, wäßriger³⁾ oder alkoholischer Lauge⁴⁾ gewonnen werden. Daneben entsteht das unsymmetrische Dimethylolaceton und hieraus das 2-Methylol-buten-(1)-on-(3)⁵⁾ sowie beträchtliche Mengen von Reaktions-

¹⁾ B. Tollens, A. 276, 82 [1893]. B. Tollens u. M. Apel, A. 289, 46 [1896].

²⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 223207; Frdl. Fortschr. Teerfarb. Fabrikat. 10, 1007.

³⁾ A. Wohl u. A. Prill, A. 440, 139 [1924].

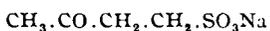
⁴⁾ Th. White u. R. N. Haward, Journ. chem. Soc. London 1948, 25; C. 1948 II, 713.

⁵⁾ L. A. German, Compt. rend. Acad. Sciences 208, 586 [1936]; C. 1937 I, 829. H. Gault u. L. A. German, Compt. rend. Acad. Sciences 197, 620 [1933]; C. 1933 II, 3408.

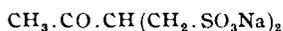
harzen. Daß auch bei allmählicher p_{H} -Erhöhung mehr als eine Methylolgruppe eingeführt wird, könnte dadurch erklärt werden, daß die polymere Form des Formaldehyds erst nach der Depolymerisation durch Alkali reagieren kann. Die Anlagerungsprodukte werden durch die Alkalieinwirkung zum Teil sogleich zu Harzen kondensiert. Werden Depolymerisation und Aktivierung der Reaktionspartner durch bloßes Erhitzen bewirkt, läßt sich die Bildung von Polymethylolverbindungen und von Reaktionsharzen vermindern. Wir erhielten ohne Alkali durch Druckerhitzen aus Formaldehyd und Aceton 3-Ketobutanol in 30-proz. Ausbeute.

Es lag nahe, an Stelle des Formaldehyds dessen Anlagerungsprodukte vom allgemeinen Bau $R \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ einer Kondensation mit geeigneten Ketonen zu unterwerfen. Bodendorf und Koralewski kondensierten Anlagerungsprodukte von Formaldehyd an Amine mit Ketonen zu β -Amino-ketonen⁶⁾. Wir berichten im folgenden über die alkalische Kondensation von Formaldehydbisulfid und Aceton⁷⁾.

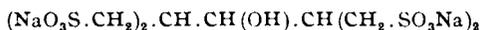
Bei geeigneten Alkalimengen führt die Kondensation in wäßriger Lösung zu analogen Verbindungen wie die Kondensation von Formaldehyd und Aceton. An Stelle der Methylolgruppe wird hier die Methylensulfonatgruppe eingeführt. Die Reaktionsweise ist eine weitere Stütze für die α -Oxysulfonatstruktur des Formaldehydbisulfids⁸⁾. Das Monomethylensulfonat I war bisher nicht zu isolieren, hingegen werden die Reaktionsprodukte II und III der 2. und 4. Stufe über die Bariumsalze gewonnen. Es entstehen die 2-Methylbutanon-(3)-disulfonsäure-(1.2¹) (II) und die 2.4-Dimethylpentanol-(3)-tetrasulfonsäure-(1.5.2¹.4¹) (III). Bei letzterer ist analog zum Enneaheptit die Reduktion der Carbonyl- zur sekundären Alkoholgruppe erfolgt. Daß die Reduktion bereits bei der Tetrasulfonsäure einsetzt, ist auf das stark reduzierende Reaktionsmedium zurückzuführen. Bei Verwendung von Oxymethylensulfonsäure werden wie beim Formaldehyd durch alkalisch geleitete Reaktion mehrere Methylenreste eingeführt. Dieser Effekt wird somit nicht durch polymeren Formaldehyd, sondern durch die Aktivierung des Acetons ausgelöst.



I.



II.



III.

Die Pentanondisulfonsäure (II) spaltet mit Alkali Sulfid ab, unter Kondensation zu einem gelblichen bis hellbraunen wasserlöslichen Harz. Die alkalische Abspaltung der Sulfogruppen aus aliphatischen Sulfonsäuren führt bekanntlich zu ungesättigten Verbindungen⁹⁾. In diesem Falle ist die Bildung der 2-Methylbuten-(1)-on-(3)-sulfonsäure-(2¹) zu erwarten, die durch Alkali wie das Buten-(1)-on-(3) leicht zu einem Harz weiter kondensiert wird. Da überschüssiges Sulfid die alkalische Sulfidabspaltung aus Pentanondisulfonsäure (II) und somit das Einsetzen der Verharzung verhindert, zeigt die Harz-

⁶⁾ K. Bodendorf u. G. Koralewski, Arch. Pharmaz. **271**, 181 [1933].

⁷⁾ Die Untersuchungen liegen bereits mehrere Jahre zurück.

⁸⁾ Acetaldehydbisulfid vergl. R. H. Striner u. A. H. Land, Journ. org. Chemistry **6**, 888 [1941]; C. **1943** I, 614.

⁹⁾ Berthelot, Bull. Soc. chim. France [2] **13**, 19 [1870]; C. **1870**, 410.

bildung das Absinken der Sulfitkonzentration und den Kondensationsendpunkt an.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung von 3-Keto-butanol: 350 g Aceton u. 60 g Paraformaldehyd werden in einem Autoklaven aus V2A-Stahl im Ölbad 3 Stdn. auf 148—150° erhitzt. Nach Abfiltrieren der Harzkrusten, die sich an der Bleidichtung festgesetzt haben, werden Aceton und Butenon bis 80/40 mm abdestilliert. Die anschließende Vakuumdestillation gibt 33% Rohketobutanol und etwa 11% eines braunen, viscosen Rückstandes (bezogen auf Formaldehyd). Durch wiederholte Vakuumdestillation wird ein Ketobutanol vom Siedepunkt 89°/27 mm erhalten.

Darstellung des Sulfonsäuregemisches: 82 g 36.5-proz. Formalin (1 Mol HCOH) werden mit 266 ccm einer Lösung versetzt, die 52 g = $1\frac{1}{3}$ Mol NaHSO_3 in 100 ccm, neben etwa 1 g freiem SO_2 enthält¹⁰). Zur klaren Lösung werden bei Zimmertemperatur 147 ccm Aceton (2 Mol) zugefügt und unter Rühren langsam 123.2 ccm Natronlauge (20 g NaOH in 100 ccm, 0.61 Mol) zutropfen gelassen. Dann entspricht 1 Mol. NaHSO_3 0.46 Mol. NaOH. Nach Abdestillieren des überschüss. Acetons (70—75 ccm) wird rasch gekühlt und einen bis mehrere Tage bis zu Beginn der Gelbfärbung stehengelassen. Nach Neutralisieren mit Schwefelsäure (Kongo) unter öfterem Wegkochen des SO_2 wird eingeengt, bis sich kein Natriumsulfat mehr abscheidet. Zur Abscheidung des rohen Sulfonatgemisches wird mit Methanol bis zur beginnenden Trübung versetzt und auskrystallisieren gelassen. Durch öfteres Einengen und Methanolzusatz kann weiteres Sulfonatgemisch abgeschieden werden (Rohausb.: 130 bis 135 g). Die letzten Produkte enthalten wieder steigende Mengen Sulfat. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus verd. Methanol (anfangs 2:1, später 3:1) wird ein farbloses, sulfatfreies Produkt erhalten (etwa 13.5—16% Krystallwasser). Die Krystalle verbrennen beim Erhitzen unter SO_2 -Abgabe und Aufblähen zu schlangenartigen Gebilden. Löslichkeit der wasserfreien Substanz in Eisessig: 3.8 g/100 ccm. Liebensch'sche Jodoformreaktion und Legalsche Probe positiv. Gegen Kaliumpermanganat auch bei Siedehitze in neutraler Lösung beständig, bei Zusatz von Bicarbonat Abbau zu Essigsäure. Beim Erwärmen mit Lauge tritt je nach Konzentration Gelb- bis Braunfärbung unter Sulfitabspaltung ein. Verd. Säure bleibt ohne Einwirkung.

Trennung der Sulfonate. Ba-Salz der 2.4-Dimethyl-pentanol-(3)-tetrasulfonsäure-(1.5.2¹.4¹): 5 g des Sulfonatgemisches werden in wenig Wasser gelöst und mit einer heißen Lösung von 4—5 g Bariumbromid versetzt. Nach 3- bis 4-stdg. Stehenlassen wird von etwa noch ausgefallenem BaSO_4 abfiltriert. Dann wird etwas eingeengt, mit Methanol gefällt und aus heißem Wasser umkrystallisiert. Das so erhaltene Bariumsalz krystallisiert mit $7\text{H}_2\text{O}$ und ist in kaltem Wasser schwer löslich.

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_{13}\text{S}_4\text{Ba}_2$ (706.8). Ber. C 11.85, H 1.71, Ba 38.37.
Gef. „ 11.64, 11.61, „ 1.71, 1.71. „ 38.64, 38.12, 38.36.

Natriumsalz: 1 g Bariumsalz wird in etwas Wasser gelöst, mit einer Lösung von 0.4 g Natriumcarbonat versetzt und $\frac{1}{2}$ Stde. gekocht. Nach 1-tägig. Stehenlassen wird abfiltriert, mit Salzsäure angesäuert, mit Methanol

¹⁰ Durch Auflösen von 20 g NaOH in 90 ccm Wasser, Sättigen der Lösung mit SO_2 und Auffüllen auf 100 ccm. Das anfänglich ausgeschiedene neutrale Sulfit geht wieder in Lösung.

versetzt und abgesaugt. Nach wiederholtem Umfällen mit Methanol wird aus verd. Methanol umkrystallisiert. Liebens Jodoformreaktion und Legalsche Probe negativ. Beim Kochen mit 30-proz. Lauge tritt weder Sulfitabspaltung noch Verharzung ein.

$C_7H_{12}O_{13}S_4Na_4$ (524.4). Ber. C 16.01, H 2.31, Na 17.52.
Gef. „ 15.88, 15.99, „ 2.05, 2.33, „ 17.57, 17.30, 17.47.

Ba-Salz der 2-Methyl-butanon-(3)-disulfonsäure-(1.2¹): Die nach der Fällung des Ba-Tetrasulfonats mit Methanol erhaltene Lösung wird bis zur Krystallisation eingeeengt und mehrfach mit schwach wasserhaltigem Methanol zur Entfernung der Bromide digeriert, bis der Rückstand Br-frei ist. Anschließend wird aus wenig Wasser fraktioniert umkrystallisiert. Die 1. Fraktion enthält noch Tetrasulfonat. Zur Reinigung wird das Bariumsalz aus wasserhaltigem Methanol umkrystallisiert.

$C_6H_8O_7S_2Ba$ (381.6). Ber. C 15.72, H 2.11, Ba 36.04.
Gef. „ 15.04, H 2.05, 2.16. „ 35.92, 36.12.

Nach Überführung in das Na-Salz zeigen positive Legalsche Probe und Jodoformreaktion die Gruppierung $-CO.CH_3$ an. Beim Erwärmen mit Lauge erfolgt Gelbfärbung und Sulfitabspaltung.

61. Walter Hückel, Marie-Theres Niesel und Lucia Büchs: Die Anomalitäten des Benzylalkohols und seiner Lösungen, III. Mitteil. *): Löslichkeiten und Oberflächenspannungen.

[Aus dem Chem. Institut d. Universität u. Techn. Hochschule Breslau.]
(Eingegangen am 2. März 1944.)

Das ungewöhnliche Verhalten des Benzylalkohols zwischen 20° und 50°, in welchem Temperaturbereich seine Oberflächenspannung bei 35° ein Maximum zeigt, während sich gleichzeitig die Abhängigkeit der dielektrischen Polarisierung seiner verdünnten benzolischen Lösung von der Konzentration völlig ändert*), gab Anlaß, die Lösungen dieses Alkohols weiter zu untersuchen. In der vorliegenden Arbeit ist die gegenseitige Löslichkeit von Benzylalkohol und Wasser bei verschiedenen Temperaturen bestimmt, sowie die Oberflächenspannung der wäßrigen Schicht und die Oberflächenspannungen der Lösungen von Benzylalkohol in Benzol, Toluol und Cyclohexan gemessen worden. Überall trat das anomale Verhalten dieses Alkohols zwischen 20° und 50° in Erscheinung. Der β -Phenyläthylalkohol, der bei den Löslichkeiten zum Vergleich herangezogen wurde, zeigt die Anomalität nicht.

Löslichkeiten.

Die Löslichkeiten wurden nach dem von A. Hill¹⁾ angegebenen und von P. M. Ginnings²⁾ verbesserten Verfahren bestimmt, das noch etwas abgeändert wurde.

*) I. u. II. Mitteil.: W. Hückel u. U. Wenzke, Ztschr. physik. Chem. (B) **51**, 144 [1942]; Z. physik. Chem. im Druck.

¹⁾ J. Am. chem. Soc. **45**, 1145 [1923]; vergl. I. Kablukov u. V. Malischewa, J. Am. chem. Soc. **47**, 1554 [1925].

²⁾ Ginnings, J. Am. chem. Soc. **59**, 1111 [1937].