

löst, auf dem siedenden Wasserbad bei kräftigem Turbinieren zuerst mit 60 ccm *n*-Kalilauge, dann binnen 15 Min. mit einer heißen Lösung von 28 g Kaliumpermanganat in 560 ccm Wasser versetzt. Das Permanganat wurde völlig verbraucht. Das Mangandioxyd wurde abfiltriert, 4-mal mit insgesamt 600 ccm Wasser ausgekocht, die vereinigten Filtrate im Vak. auf 100 ccm eingengt, die etwas trübe Lösung mit Äther ausgeschüttelt, dann mit Tierkohle behandelt und schließlich im Vak. eingedampft. Der klebrige Rückstand wurde zuerst 3 Stdn., dann — nach dem Trocknen und Pulverisieren — 10 Stdn. mit Alkohol im Apparat extrahiert. Die gewonnene, mit Krystallen durchsetzte Lösung wurde eingedampft, der Rückstand in 150 ccm Wasser aufgenommen, die Lösung mit Tierkohle behandelt und dann auf 60 ccm eingengt. Die orangefelbe Lösung wurde mit konz. Salpetersäure angesäuert (Kongo), wobei Krystallisation einsetzte. Nach 2-stdg. Stehenlassen bei 0° wurde filtriert (Mutterlauge a). Das Produkt (0.8 g) wurde aus Wasser noch 2-mal umgelöst (Tierkohle) und erwies sich als Benzoesäure. Schmp. 121° (Mischprobe).

Die Mutterlauge a wurde nach dem Behandeln mit Tierkohle im Vak. auf 30 ccm eingengt, mit verd. Ammoniak-Lösung schwach alkalisch gemacht, dann im Überschuß mit einer heiß gesättigten wäsr. Bleiacetat-Lösung versetzt, der Niederschlag abgeschleudert, 5-mal in je 20 ccm kaltem Wasser aufgeschlämmt und jedesmal abgeschleudert. Der so gewaschene Niederschlag wurde in 40 ccm heißem Wasser aufgeschlämmt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das Filtrat auf 8 ccm eingengt, mit Tierkohle behandelt, dann auf 5 ccm eingengt. Die nach dem Abkühlen gewonnenen, fast farblosen Krystalle wurden aus Wasser nochmals umgelöst (Tierkohle), dann bei 110° über Calciumchlorid im Vak. getrocknet. Ausb. 50 mg. Stark glänzende, flache Nadeln. Schmp. rasch erhitzt 180° bis 183°, entsprechend den Literaturangaben¹⁾ über Hydrastsäure.

$C_9H_8O_6$ (210.13). Ber. C 51.44, H 2.88. Gef. C 51.73, H 2.96.

Identifizierung als Hydrastsäure-äthylimid: Zur Darstellung des Äthylimids auf die oben angegebene Weise wurde die Lösung der reinen Hydrastsäure in der Mutterlauge ihrer letzten Krystallisation herangezogen. Aus Methanol 2-mal umgelöst (Tierkohle) farblose, schwach fluoreszierende, flache Nadeln. Schmp. 165°⁴⁾.

$C_{11}H_8O_{11}N$ (219.19). Ber. C 60.27, H 4.14. Gef. C 60.07, H 4.36.

127. Ilie Matei und Elena Cocea: Kondensation von *o*- und *p*-Nitro-phenol mit Acenaphthenchinon.

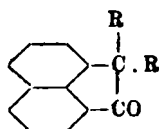
[Aus d. Laborat. f. Organ. Chemie d. Polytechnikums „Gh. Asachi“, Cernauti, Rumänien.]

(Eingegangen am 6. Juni 1944.)

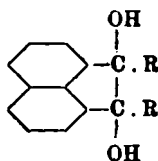
Der eine von uns¹⁾ hat gezeigt, daß sich Phenol selbst, Brenzcatechin, Resorcin und Hydrochinon mit Acenaphthenchinon kondensieren lassen. Die entstehenden Produkte sind substituierte Acenaphthenone der Formel I, in welcher R den Rest des entsprechenden Phenols bedeutet,

¹⁾ I. Matei, B. 62, 2095 [1929].

Ferner wurde von I. Matei und Elena Bogdan²⁾ die Kondensation von Acenaphthenchinon mit Kresolen, Xylenolen und Naphtholen ausgeführt. Die Verfasser erhielten in einigen Fällen neben Produkten der Formel I auch pinakonartig gebaute Produkte der Formel II.



I.



II.

In der vorliegenden Arbeit prüften wir, ob Nitrophenole ein ähnliches Verhalten gegen Acenaphthenchinon aufweisen.

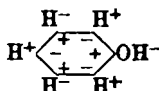
Versuche mit *o*-Nitro-phenol zeigten, daß seine Kondensation mit Acenaphthenchinon in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure bei 100° stattfindet, wobei ein großer Überschuß von Schwefelsäure und *o*-Nitro-phenol nötig ist.

Die Kondensation von *p*-Nitro-phenol mit Acenaphthenchinon gelingt bei Gegenwart gleicher Teile konzentrierter Schwefelsäure und Eisessig. Ein großer Überschuß von Säure und *p*-Nitro-phenol begünstigt die Reaktion und verkürzt die Dauer der Erhitzung.

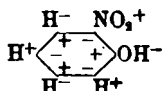
Anders als bei Phenolen verläuft die Kondensation mit Nitrophenolen mit einer gewissen Trägheit, die man nur durch einen großen Überschuß von Kondensationsmitteln und Nitrophenol überwinden kann.

Diese Trägheit könnte auf Grund theoretisch-elektrostatischer Auffassungen folgendermaßen erklärt werden: Im Phenol werden die *o*- und *p*-ständigen Wasserstoffatome durch Induktion der OH-Gruppe positiv geladen (III). Die Anziehung zwischen positiven H-Atomen und negativen C-Atomen ist relativ klein. Infolgedessen treten diese H-Atome leicht in Reaktion mit den O-Atomen des Acenaphthenchinons.

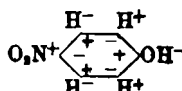
Bei Nitrophenolen aber wirkt neben der OH-Gruppe sicherlich auch die Nitrogruppe stark induzierend auf die C- und H-Atome (IV und V).



III.



IV.



V.

Diese Induktion wirkt bei *o*- und *p*-Nitro-phenol in derselben Richtung wie die der OH-Gruppe auf das ganze Molekül, und beide Induktionskräfte addieren sich. Daher wird das elektrostatische Feld zwischen den C- und H-Atomen in Nitrophenolen größer als in Phenolen.

Die Anziehung der C-Atome auf die H-Atome ist bei den Nitrophenolen größer. Dadurch tritt hier eine geringere Beweglichkeit der H-Atome auf, welche die Trägheit der Reaktion erklärt.

Bei der Reaktion zwischen Acenaphthenchinon und *p*-Nitro-phenol erhielten wir ein krystallinisches, in Alkalien vollkommen unlösliches Produkt. Es hat also keine freie OH-Gruppe. Nach den Analysenergeb-

²⁾ B. 67, 1834 [1934].

nissen stellt es eine Anhydro-Verbindung dar, der wir die Formel VI zu schreiben.

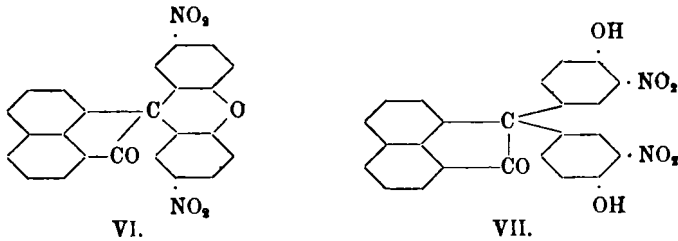
Die Kondensation erfolgt zwischen 1 Mol. Acenaphthenchinon und 2 Mol. *p*-Nitro-phenol, und zwar in *o*-Stellung zur OH-Gruppe. Gleichzeitig schließt sich durch Anhydrierung der beiden OH-Gruppen ein Xanthen-Ring, und es entsteht Anhydro-1.1-bis-[5-nitro-2-oxy-phenyl]-2-oxo-acenaphthen.

Die Kondensation von Acenaphthenchinon mit *o*-Nitro-phenol führt zu einem amorphen, in Alkalien löslichen Produkt.

Nach den Analyseergebnissen sind 2 Mol. *o*-Nitro-phenol in Reaktion getreten. Da das Produkt keine Anhydro-Verbindung gibt, sind die beiden *o*-Nitro-phenol-Moleküle in *p*-Stellung zu den OH-Gruppen kondensiert.

Das Produkt kann als 1.1-Bis-[3-nitro-4-oxy-phenyl]-2-oxo-acenaphthen (VII) angesprochen werden.

Es läßt sich beim Kochen in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und Salzsäure zu einer roten Verbindung reduzieren, die Wolle, Seide und Baumwolle dunkel-ziegelrot färbt. Hierüber wird in einer späteren Mitteilung berichtet werden.



Beschreibung der Versuche.

Anhydro-1.1-bis-[5-nitro-2-oxy-phenyl]-2-oxo-acenaphthen: 1g Acenaphthenchinon und 6g *p*-Nitro-phenol werden in einem Reagensglas mit 4 ccm Eisessig und 4 ccm konz. Schwefelsäure im Wasserbad 3 Stdn. erhitzt. Zuerst tritt Lösung ein. Die Lösung wird beim Erhitzen immer dickflüssiger, dann folgt allmählich die Abscheidung eines krystallinischen Produktes. Nach Erkalten verdünnt man mit 10 ccm Eisessig und saugt durch einen Trichter aus gesintertem Glas. Nach Waschen mit wenig Eisessig erhält man ein farbloses krystallinisches Produkt. Ausb. 0.9 g.

Aus dem Filtrat gewinnt man durch Neutralisieren und Eindampfen den Überschuß an *p*-Nitro-phenol.

Zur Reinigung löst man das Produkt in kaltem Aceton, verdampft zu einem kleinen Volumen und gibt dann ein gleiches Volumen Eisessig hinzu; man dampft dann weiter bis zum Beginn der Krystallisation ein. Beim Stehenlassen erhält man kleine prismatische Nadeln mit perlmuttartigem Glanz. Schmp. 323—324°.

Schwer löslich beim Erhitzen in Eisessig, Benzol, Toluol, Xylol, Alkohol, Äther, leicht löslich in kaltem Aceton, unlöslich in Alkalien.

$C_{24}H_{12}O_6N_2$ (424). Ber. C 67.93, H 2.83, N 6.60.
Gef. C 68.51, 67.86. H 3.01, 3.04, N 6.64, 6.63, 6.66.

1.1-Bis-[3-nitro-4-oxy-phenyl]-2-oxo-acenaphthen: 4 g Acenaphthenchinon, 20 g *o*-Nitro-phenol und 12 ccm konz. Schwefelsäure werden auf dem Wasserbad 2—2½ Stdn. erhitzt. Die Reaktion ist beendet, wenn eine Probe in verd. Natronlauge vollkommen löslich wird. Die heiße Reaktionsmasse wird dann mit viel Wasser gekocht. Die abgeschiedene ölige Masse erstarrt in der Kälte. Aus ihr gewinnt man den Überschuß von *o*-Nitro-phenol durch Einleiten von Wasserdampf. Man reinigt den Rückstand durch Auflösen in verd. Natronlauge und Ausfällen mit verd. Salzsäure. Der Niederschlag wird dann durch Kochen unter Rühren in ein hellbraunes, sich leicht absetzendes und filtrierbares Pulver umgewandelt. Ausb. 6.7 g.

Für die Analyse wurde das Produkt durch Auflösen in kaltem Alkohol, Ausfällen mit salzsäurehaltigem Wasser und Kochen gereinigt. Beim Verdampfen des Alkohols schied sich das Produkt in Form eines amorphen gelblichen Pulvers ab, das zwischen 120° und 125° schmilzt.

Sehr leicht löslich in Alkalien und in allen üblichen Lösungsmitteln.

$C_{24}H_{14}O_7N_2$ (442). Ber. C 65.16, H 3.16, N 6.33.
Gef. C 64.91, 65.22, H 3.91, 3.27, N 6.36, 6.27, 6.65.

128. K. Kratzl: Über die Synthese von Modellsbstanzten für die Ligninsulfonsäure. IV. Mittell.*): Über eine Sulfonsäure, die sich von einer durch Verätherung von 2 Phenylpropanbausteinen verknüpften Grundverbindung ableitet.

[Aus d. I. Chem. Laborat. d. Universität Wien, Organ. Abteil. u. Abteil. für Chemie d. Holzes.]

(Eingegangen am 13. September 1944.)

In den vorangegangenen Arbeiten wurde die Synthese¹⁾ von Modellsbstanzten für die Ligninsulfonsäure beschrieben, die auf einen Phenylpropanbaustein eine Sulfogruppe besitzen, d. h. auf eine C_{10} -Einheit ein S-Atom enthalten. Ligninsulfonsäuren mit einem solchen Verhältnis von C zu S wurden von W. Lautsch²⁾ durch fraktionierte Fällung von Sulfitaubleue mit Benzacridinhydrochlorid erhalten.

Die Hauptmenge bei dieser Fraktionierung aber waren Sulfonsäuren, bei welchen auf 20 C-Atome ein S-Atom kam. Da für das Lösen des Lignins beim Sulfitaufschluß eine Sulfogruppe auf 20 C-Atome notwendig ist, schien es von Interesse, eine Modellsulfonsäure zu synthetisieren, die 2 Phenylpropanbausteine in ligninähnlicher Bindung besitzt, insbesondere da K. Schwabe und L. Hasner³⁾ durch fraktionierte Dialyse von Ligninsulfonsäuren niedermolekulare Anteile vom Durchschnittsmolekulargewicht 450 erhielten, die Methoxyl und Schwefel enthielten, also auf einen Grundkörper hinweisen, der aus 2 Phenylpropanbausteinen bestehen könnte. Als Verknüpfungsprinzip wurde die Verätherung gewählt, ähnlich

*) III. Mittell.: A. v. Wacek, B. 77, 85 [1944].

1) A. v. Wacek, K. Kratzl u. A. v. Bézard, B. 75, 1348 [1942]; K. Kratzl, B. 76, 895 [1943].

2) Cellulosechem. 22, 48 [1944].

3) Cellulosechem. 20, 61 [1942].