

dampfen des Lösungsmittels kristallisiert man den verbleibenden Rückstand mehrmals aus Methanol um. Schmp. des Benzol-pentacarbonsäure-pentamethylesters 148°¹⁷⁾.

IV.) Vergleich der Methyl-mellophansäure (I) mit der bei der Oxydation von Ergosterin erhaltenen Methyl-pyromellitsäure (II)

Für einen direkten Vergleich unserer Methyl-mellophansäure (I) mit der Methyl-benzol-tetracarbonsäure aus Ergosterin wurde eine Probe Ergosterin nach der Vorschrift von F. Reindel und K. Niederländer¹⁸⁾ mit Salpetersäure oxydiert. Die dabei erhaltene Säure vom Schmp. 268° zeigte, mit der oben beschriebenen Methyl-mellophansäure (I) vom Schmp. 201° gemischt, eine deutliche Erniedrigung des Schmelzpunktes. Desgleichen erwiesen sich die Tetramethylester beider Reihen (aus Ergosterin Schmp. 122°, aus Isopren-dicarbonensäure Schmp. 80°) bei der Mischprobe als verschieden. Auch ein Vergleich der Röntgenaufnahmen beider Tetramethylester ergab ihre Verschiedenheit.

Die beim oxydativen Abbau des Ergosterins erhaltene Methyl-benzol-tetracarbonsäure muß mithin als Methyl-pyromellitsäure (II) angesprochen werden.

165. Tobias Johannes Wilken Jorden und Guido Werner Perold: Bestandteile des Steinkohlenteers: Das Vorkommen von *p*-Methyl-styrol im Steinkohlenteer

[Aus dem Forschungslaboratorium der Iscor-Werke, Pretoria]

(Eingegangen am 23. Juni 1953)

In gereinigtem Leichtöl des Steinkohlenteers wurde durch Reaktion mit Diazoessigester das *p*-Methyl-styrol als 2-*p*-Tolyl-cyclopropan-carbonsäure-(1)-äthylester abgetrennt und durch Überführung dieses Esters in das *trans*-2-*p*-Tolyl-cyclopropan-carbonsäure-(1)-amid das *p*-Methyl-styrol erstmalig im Steinkohlenteer nachgewiesen.

Das Styrol ist von Berthelot schon 1867 als Bestandteil des Steinkohlenteers erkannt worden¹⁾. Obgleich wahrscheinlich auch homologe Styrole unter den Produkten der Verkokung vorkommen, konnten solche bisher noch nicht im Steinkohlenteer aufgefunden werden. Der Grund hierfür dürfte in der komplizierten Zusammensetzung der höhersiedenden Anteile des Leichtöls liegen, in denen außer viel Inden, Cumaron und Trimethylbenzolen, ein Gemisch von olefinisch-ungesättigten Verbindungen vorkommt.

Im hiesigen Institut wurden im Laufe einer eingehenden Untersuchung von Nebenprodukten bei der Verkokung Transvaalscher Steinkohle in Becker-Typ-Öfen auch die höhersiedenden Anteile des Leichtöls untersucht. Hierbei konnte erstmalig das Vorkommen des *p*-Methyl-styrols nachgewiesen werden.

Zur Vorbereitung des Leichtöls wurde, nach dem üblichen Auswaschen der Teersäuren und Teerbasen, der Neutralteil destilliert und die Fraktion 180–200°/655 Torr für die Untersuchung verwendet. Durch alkalische Verseifung wurde das [Benzonitril und

¹⁷⁾ L. Ruzicka, H. Schinz u. J. Meyer, Helv. chim. Acta 6, 1077 [1923].

¹⁸⁾ Liebigs Ann. Chem. 482, 264 [1930].

¹⁾ Berthelot, Ann. Chem. Pharm. Suppl. 5, 367 [1867]; G. Krämer u. A. Spilker, Ber. dtsh. chem. Ges. 23, 3282 [1890].

durch Kondensation mit Benzaldehyd³⁾ das Inden entfernt. Die Hauptmenge des Naphthalins wurde durch fraktionierte Destillation abgetrennt und so ein benzonitril- und indenfreies, naphthalinarmes, entsprechend einer Aufnahme von 0.94 mMol/g Wasserstoff, ungesättigtes Produkt erhalten. Durch milde Oxydation des so gereinigten Leichtöls mit einem Unterschluß an Kaliumpermanganat bei Zimmertemperatur erhielten wir Ameisensäure in einer Ausbeute von 76%, bezogen auf die Menge der oxydierten ungesättigten Bestandteile des Ausgangsmaterials. Die Hauptmenge der untersuchten ungesättigten Verbindungen enthält also eine endständige Doppelbindung.

Die weniger flüchtigen Säuren stellten ein durch Kristallisation nicht trennbares Gemisch von Toluylsäuren dar. Durch nochmalige Oxydation dieses Säuregemisches mit siedender alkalischer Kaliumpermanganat-Lösung erhielten wir ein Gemisch, aus dem Terephthalsäure sowie Isophthalsäure als Dimethylester abgetrennt und charakterisiert werden konnten.

Nachdem es somit wahrscheinlich war, daß in dem vorgereinigtem Leichtöl *p*- sowie *m*-Methylstyrole enthalten sind, wurde versucht, diese in Form von Derivaten direkt aus dem Leichtöl abzuschneiden.

Die Abtrennung und Identifizierung von Arylolefinen vom Styrol-Typus haben wir mit verschiedenen Reagenzien versucht, z. B. mit 2,4-Dinitro-benzol-sulphensäurechlorid³⁾ und -bromid⁴⁾, mit Antrachinonyl-(1)-sulphensäurebromid⁵⁾ und mit Benzonitriloxyd⁶⁾. Obgleich die Umsetzung von synthetisch gewonnenen Styrol-Homologen mit diesen Verbindungen fast ausnahmslos in guter Ausbeute zu kristallinen Derivaten führte, konnten wir mit den genannten Reagenzien aus indenfreiem Leichtöl keine kristallinen Derivate erhalten. Dagegen lassen sich durch Umsetzung der Styrole im Leichtöl mit Diazoessigester nach Buchner⁷⁾ die entsprechenden Reaktionsprodukte isolieren. Mit dieser Reaktion konnte das *p*-Methylstyrol im Leichtöl sicher nachgewiesen werden.

Bei der Addition von Diazoessigester an die Doppelbindung eines Styrols (I) entstehen unter Abspaltung von Stickstoff die beiden theoretisch zu erwartenden *cis*- und *trans*-Stereoisomere II und III des entsprechenden Cyclopropan-Abkömmlings^{8, 9, 10)}. Werden die so erhaltenen Ester aber verseift und die entsprechenden Säuren IV und V durch Einwirkung von Thionylchlorid in Säurechloride und diese anschließend in Säureamide übergeführt, so erhält man nur die *trans*-Formen (VI, VII) der Cyclopropan-Derivate^{8, 9)}. Das mittels Diazoessigesters aus dem vorgereinigten Leichtöl erhaltene Estergemisch, wurde alkalisch verseift und die aus den Säuren mit Thionylchlorid gewonnenen Säurechloride wurden in die *trans*-Methylester (VIII) übergeführt.

Bei der Ausführung dieser Umsetzungen entstanden verhältnismäßig viel polymere Nebenprodukte, ein Hinweis darauf, daß in dem Leichtöl außer dem Styrol-Homologen noch andere sehr reaktionsfähige Bestandteile vorkommen.

³⁾ J. Thiele, Ber. dtsh. chem. Ges. **33**, 3395 [1900].

⁴⁾ N. Kharasch u. C. M. Buess, Journ. Amer. chem. Soc. **71**, 2724 [1949].

⁵⁾ H. L. F. Snyman, G. W. Perold u. T. J. W. Jordan, Tydskrif vir Wetenskap en Kuns **11** [2], 249 [1951].

⁶⁾ Unveröffentlichte Arbeiten aus dem hiesigen Institut.

⁷⁾ G. Stagno d'Alcontres u. P. Grünanger, Gazz. chim. ital. **80**, 831 [1950].

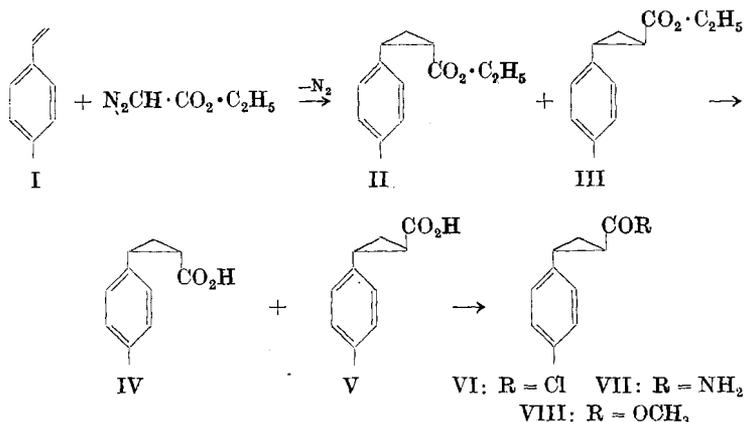
⁸⁾ E. Buchner u. J. Geronimus, Ber. dtsh. chem. Ges. **36**, 3782 [1903].

⁹⁾ A. Burger u. W. L. Yost, Journ. Amer. chem. Soc. **70**, 2198 [1948].

¹⁰⁾ T. J. W. Jordan, G. W. Perold u. J. M. C. van Staden, Tydskrif vir Wetenskap en Kuns **12** [1], 120 [1952].

¹¹⁾ H. L. de Waal u. G. W. Perold, Ber. dtsh. chem. Ges. **85**, 574 [1952].

Wegen der geringen zur Verfügung stehenden Menge an gemischten Methylestern konnte bei der Fraktionierung kein guter Trenneffekt erzielt werden; es gelang aber, die Hauptmenge der Ester innerhalb 88 bis 99^o/0.5 Torr zu konzentrieren. Die verschiedenen in diesem Bereich erhaltenen Esterfraktionen wurden jeweils in das Säureamid übergeführt; der gesuchte *trans*-2-*p*-Tolyl-cyclopropan-carbonsäure-(1)-methylester (VIII) konzentrierte sich dabei an der oberen Grenze des Siedebereichs.



Die Isolierung des *trans*-2-*p*-Tolyl-cyclopropan-carbonsäure-(1)-amids (VII), das durch direkten Vergleich mit einem authentischen Präparat⁹⁾, sowie durch sein charakteristisches UV-Spektrum¹¹⁾ einwandfrei identifiziert wurde, bringt u.W. den ersten sicheren Beweis für das Vorkommen des *p*-Methyl-styrols im Leichtöl.

Die Bearbeitung dieses Gebietes wird weitergeführt.

Beschreibung der Versuche¹²⁾

Vorbereitung des Leichtöles: Neutralgewaschenes Leichtöl wird destilliert und die Fraktion vom Sdp.₆₅₅ 180–200^o (1 kg) 16 Stdn. unter Rückfluß mit 50 g Kaliumhydroxyd, 200 ccm Wasser und 200 ccm Äthanol gerührt. Durch Wasserdampfdestillation werden 924 g Öl gewonnen.

Zu je 462 g Öl, 400 ccm Äthanol und 400 g Benzaldehyd werden vorsichtig unter Kühlung 15 g Natrium, in 300 ccm Äthanol gelöst, hinzugefügt und nach Stehenlassen über Nacht die nicht in Reaktion getretenen Anteile mit Dampf abgeblasen; Ausb. 422 g. Bei der Fraktionierung durch eine kurze Kolonne bleiben 166 g festes Naphthalin zurück, während 239 g vom Sdp.₆₅₅ 140–200^o überdestillieren und als benzonitril- und indenfrees, naphthalinarmes Ausgangsmaterial für die weiteren Umsetzungen verwendet werden.

Hydrierung: 10.0 g des so gereinigten Ausgangsmaterials nehmen, mit 5 g 2-proz. Palladium/Calciumcarbonat und 50 ccm Äthanol in Wasserstoff geschüttelt, 306 ccm Wasserstoff bei 25^o/653 Torr auf, entsprechend 0.94 mMol Wasserstoff/g Ausgangsmaterial (für die Wasserstoffaufnahme des Katalysators, für Druck und Temperatur korrigiert). Naphthalin wird unter diesen Bedingungen nicht hydriert.

¹¹⁾ Eine Veröffentlichung über die UV-Absorption dieser Arylcyclopropan-carbonsäureamide wird demnächst erscheinen (*J. South African chem. Inst.*)

¹²⁾ Die Schmelzpunkte sind korrigiert.

I.) Oxydation mit Kaliumpermanganat

Zu 50.0 g gereinigtes Leichtöl und 50 ccm Wasser werden bei Zimmertemperatur unter Rühren während 11 Stdn. 1.5 l 2-proz. Kaliumpermanganat-Lösung zugegeben. Dem neutral reagierenden Gemisch fügt man 10 ccm 20-proz. Soda-Lösung zu und destilliert etwa 1.4 l Wasser ab, wobei 42 g farbloses Öl mit übergehen. Das Öl nimmt, wie oben hydriert, 0.32 mMol Wasserstoff/g auf. Es sind somit 0.62 mMol Olefine/g Ausgangsmaterial wegoxydiert worden. Der Destillationsrückstand wird filtriert und das abfiltrierte Mangandioxyd mit heißem Wasser nachgewaschen. Nach dem Eindampfen auf etwa 170 ccm wird mit Schwefelsäure angesäuert, wobei 1.19 g feste Säuren vom Schmp. etwa 70–90° ausfallen. Das Filtrat wird bis auf etwa 30 ccm eingengt, wobei weitere 0.37 g Kristalle erhalten werden (über die Aufarbeitung des Destillats auf flüchtige Säuren s. unten.) Die krist. Säuren liefern beim Umlösen aus Petroläther oder Wasser Mischungen, deren Schmelzpunkt bis auf 90–120° ansteigt. Zur Analyse wird 24 Stdn. bei Zimmertemperatur und 40 Torr über Diphosphorpentoxyd getrocknet.

$C_8H_8O_2$ (136.1) Ber. C 70.62 H 5.93 Äquiv.-Gew. 136.1
Gef. C 70.80, 70.88 H 5.99, 6.00 Äquiv.-Gew. 138.3

Das Produkt stellt somit eine Mischung verschiedener Toluylsäuren dar.

100 mg dieser Mischung werden nun in 0.15 ccm 10*n* NaOH und etwas Wasser gelöst; unter Rückfluß werden während 2 Stdn. 12 ccm 2-proz. Kaliumpermanganat-Lösung hinzugefügt. Beim Durchleiten von Schwefeldioxyd im Überschuß fallen 91mg eines farblosen Pulvers aus, das bei 300° noch nicht schmilzt. Hiervon werden 82 mg mit 237 mg Phosphorpentachlorid zusammenschmolzen, 2 ccm absol. Methanol hinzugegeben und 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Beim Zusatz von Wasser kristallisieren zuerst 34 mg farblose Nadelchen von Terephthalsäure-dimethylester mit dem Schmp. 139° aus, die nach dem Umlösen aus Äthanol+Wasser bei 140° (Lit. 140°) schmelzen. Zur Analyse wird bei 72°/50 Torr über Diphosphorpentoxyd 3 Stdn. getrocknet.

$C_{10}H_{10}O_4$ (194.2) Ber. C 61.84 H 5.19 Gef. C 61.77 H 5.88

Aus dem Filtrat des vorstehenden Veresterungsversuchs fallen bei Verdünnen mit Wasser 30 mg farbloses Nadelchen vom Schmp. 61–64° aus. Aus Äthanol+Wasser Nadelchen vom Schmp. 65–66°, die keine Schmp.-Erniedrigung in Mischung mit authentischem Isophthalsäure-dimethylester vom Schmp. 67.8° geben. Zur Analyse wird 1½ Stdn. i. Hochvak. bei Zimmertemperatur getrocknet.

$C_{10}H_{10}O_4$ (194.2) Ber. C 61.84 H 5.19 Gef. C 61.42 H 5.05

Die flüchtige Säure: Das wäbr., saure Destillat des Oxydationsversuchs (s. oben) wird mit Natronlauge gerade alkalisch gemacht, auf etwa 60 ccm eingengt und mit Schwefelsäure angesäuert. Es scheiden sich 0.23 g Kristalle aus, die abfiltriert werden; das Filtrat wird mit 15 ccm Äther extrahiert und wieder Wasserdampf eingeleitet, bis 1.4 l übergegangen sind. Man gibt dann 16 g frischbereitetes Bleicarbonat zum Destillat zu, kocht 5 Stdn. unter Rückfluß, filtriert und dampft zur Trockne ein. Das erhaltene Bleisalz (4.85 g) wird, in einer Glasröhre ausgebreitet, mit trockenem Schwefelwasserstoff behandelt, bis auch beim Erwärmen keine Flüssigkeit mehr abdestilliert. Das gebildete Destillat wird über ein wenig zurückgehaltenes Bleisalz destilliert und geht bei 98.8–99.3°/655 Torr vollständig über. Ausb. 1.09 g wasserhelles, farbloses Destillat mit stechendem Geruch = 0.47 mMol Ameisensäure/g für die Oxydation eingesetztes Ausgangsmaterial. Das Destillat wird nochmals durch eine 21 cm lange Kolonne von 0.5 cm lichter Weite destilliert und eine Mittelfraktion zur Analyse verwendet.

$C_2H_4O_2$ (60.05) Ber. C 39.99 H 6.71 Gef. C 27.78 H 5.53
 CH_2O_2 (46.03) Ber. C 26.09 H 4.38

Mit ammoniakal. Silbernitrat erwärmt, liefert das Destillat einen schwarzen Niederschlag von Silber. Das Produkt ist somit im wesentlichen reine Ameisensäure.

II.) Reaktionen mit Diazoessigester

Bei der Aufarbeitung größerer Ansätze von Leichtöl wird der Hauptanteil des Indens durch Einwirkung von Natrium und Ammoniak¹³⁾ gewonnen und restliches Inden wie

¹³⁾ R. Weissgerber, Ber. dtsch. chem. Ges. 42, 570 [1909].

zuvor durch Kondensation mit Benzaldehyd entfernt. Die weitere Arbeitsweise ist dieselbe wie oben beschrieben.

Zu dem vorbereiteten Leichtöl (500 g), das nach der Hydrierung über Palladium 0.507 mMol/g, also insgesamt 254 mMol, Olefine enthält, werden 38 g (333 mMol) Diazoessigester zugegeben und die Lösung 7 Stdn. unter Rücklauf erhitzt. Die Gasentwicklungsgeschwindigkeit ist dann von 2.8 l/Stde. auf 0.2 l/Stde. bei einer Entwicklung von insgesamt 6.04 l bei normaler Temperatur und normalem Druck (270 mMol) Gas zurückgegangen. Das rote Reaktionsgemisch wird zuerst bei 25 Torr und schließlich bei 2 Torr durch eine 33 cm lange Vigreux-Kolonne von 2.8 cm lichter Weite fraktioniert. Nachdem das unangegriffene Material bis 106°/2 Torr übergegangen ist, destillieren bei 110 bis 140°/2 Torr die Cyclopropan-carbonsäure-äthylester (36 g). Das Produkt ist farblos und riecht blumenartig. Ein zweiter Ansatz von 400 g Ausgangsmaterial liefert gleichfalls 30 g Ester bei 110–140°/2 Torr.

Die Cyclopropan-carbonsäure-äthylester (66 g) werden 6.5 Stdn. mit 200 ccm Äthanol, 100 ccm Wasser und 30 g Kaliumhydroxyd unter Rückfluß gekocht und aus dem alkal. Gemisch das beigemischte Naphthalin restlos mit Dampf abgeblasen. Die wäbr. Lösung wird zweimal mit Äther extrahiert, mit 75 ccm 10*n* HCl versetzt und die ausgeschiedenen Säuren in Äther aufgenommen. Als Äther-Rückstand hinterbleiben 51 g Säuren als ein klarer, dunkelroter Sirup.

Dieser wird in 50 g reinem Thionylchlorid¹⁴⁾ gelöst, eine Stunde unter Rückfluß gekocht und nach Zugabe von weiteren 30 g Thionylchlorid wiederum eine Stunde. Unter Kühlung werden anschließend 150 ccm reines Methanol zugegeben und 4 Stdn. unter Rückfluß erwärmt. Die Lösungsmittel werden bis 125° (Badtemp.) abdestilliert und der dicke, dunkle Rückstand mit Äther und verd. Soda-Lösung ausgeschüttelt. Das braune, unlösliche Pulver (18.5 g) wird abfiltriert, die Äther-Lösung nochmals mit Soda-Lösung und Wasser ausgeschüttelt und nach dem Trocknen über Natriumsulfat eingedampft. Es verbleiben 42 g angenehm riechender, flüssiger Cyclopropan-carbonsäure-methylester von dunkler Farbe.

Aus diesen erhält man durch Destillation im Kragenkolben bei 110–170° (Bad)/2 Torr 28 g eines klaren, grünen Destillates, während ein schwarzes, sprödes Harz zurückbleibt. Nach Lösen des Destillats in Äther, dreimaligem Waschen mit Soda-Lösung und Wasser wird der Äther-Rückstand im Kragenkolben destilliert; Ausb. 25.6 g grünes Destillat vom Sdp. 110–145° (Bad)/2 Torr.

$C_{12}H_{14}O_2$ (190.2) Ber. C 75.77 H 7.42 Gef. C 74.44, 74.02 H 7.30, 7.41

Die gemischten Methylester (24.9 g) werden durch eine offene, ungefüllte Kolonne von 4 mm lichter Weite / 1 m Länge bei 0.5 Torr und 20:1 Rückflußverhältnis fraktioniert und 38 Fraktionen Destillat zu 0.5 ccm aufgefangen. Die Destillationstemperatur steigt am Anfang rasch von 81.5° auf 88° (1.73 g Destillat, Fraktionen 1–4) und dann langsam auf 99° (Fraktionen 5–30, 11.89 g Destillat), um dann schließlich wieder rasch auf 112° anzusteigen (Fraktionen 31–38, 3.75 g Destillat; Destillationsrückstand: 6.75 g Flüssigkeit). In dem Gebiet von 88–99°/0.5 Torr konnten keine Fraktionen mit eindeutig konstanten Siedepunkten oder Brechungsexponenten festgestellt werden.

Fraktion 29: 482 mg; Sdp._{0.5} 99°.

$C_{12}H_{14}O_2$ (190.2) Ber. C 75.77 H 7.42 Gef. C 76.16 H 7.79 Äquiv.-Gew. 187

Fraktion 6: 483 mg; Sdp._{0.5} 90.

$C_{12}H_{14}O_2$ (190.2) Ber. C 75.77 H 7.42 Gef. C 76.18 H 8.22 Äquiv.-Gew. 183

Isolierung von *trans*-2-*p*-Tolyl-cyclopropan-carbonsäure-(1)-amid (VII): a) 304 mg Fraktion 29 werden 5 Stdn. mit 5 ccm 0.870 *n* KOH und 10 ccm Äthanol unter Rückfluß verseift. Nach Abdestillieren des Äthanol wird der Rückstand mit konz. Salzsäure versetzt, in Äther aufgenommen und mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung ausgeschüttelt. Es bleiben 270 mg sirupöse Säuren. Diese werden mit 2 ccm Thionylchlorid $\frac{1}{2}$ Stde. unter Rückfluß erhitzt und darnach zu 15 ccm kalter konz. Ammoniak-Lösung

¹⁴⁾ L. F. Fieser, „Experiments in Organic Chemistry“, D. C. Heath and Co., New York, 2nd Edition, 1941, S. 381.

gegeben. Das gebildete Amid (Rohausb. 162 mg) liefert nach dem Sublimieren bei 145°/0.5 Torr 144 mg farblores Sublimationsprodukt vom Schmp. etwa 165–180°. Aus verd. Äthanol etwa 50 mg glänzende Schuppen vom Schmp. 196–200°, die weiter aus Äthanol + Wasser und Benzol + Petroläther umgelöst das reine Amid von Schmp. 208° liefern. In der Mischung mit authentischem *trans*-2-*p*-Tolyl-cyclopropan-carbonsäure-(1)-amid vom Schmp. 208°⁹⁾ tritt keine Schmp.-Erniedrigung ein.



Das UV-Spektrum in Äthanol aufgenommen (Zeiß-Opton-Apparat) zeigt die für dieses Amid charakteristische Absorptionsmaxima¹¹⁾ bei

λ_{max} 226 m μ (log ϵ 4.10), λ_{max} 265 m μ (log ϵ 2.63), λ_{max} 270 m μ (log ϵ 2.72), λ_{max} 280 m μ (log ϵ 2.63).

b) 303 mg Fraktion 6 werden in gleicher Weise wie unter a) verarbeitet und liefern bei 127°/0.5 Torr 114 mg Amid als öliges Sublimationsprodukt. Nach mühsamem Umlösen aus Äthanol, Benzol und Petroläther, sowie Mischungen dieser Lösungsmittel werden schließlich etwa 18 mg Kristalle vom Schmp. etwa 160° erhalten, die nach wiederholtem Umlösen schließlich 2 mg farbloser Schuppen vom Schmp. 204–206° liefern, die in der Mischung mit VII keine Schmp.-Erniedrigung verursachen. Auch in dieser Fraktion kommt somit ein kleiner Teil von *trans*-2-*p*-Tolyl-cyclopropan-carbonsäure-(1)-methyl-ester (VIII) vor.

166. Eugen Bamann und Karl Schriever: Hydroxylierung von Naphthionsäure durch direkte Oxydation*)

[Aus dem Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität München]

(Eingegangen am 4. Juli 1953)

Es werden die Hydroxylierung der Naphthionsäure durch direkte Oxydation und die Bedingungen, unter denen die Gewinnung reiner 2-Oxy-1-amino-naphthalin-sulfonsäure-(4) möglich ist, beschrieben.

Alle bisher bekannten Verfahren der Gewinnung von Oxy-amino-naphthalin-sulfonsäuren gehen vom Naphthol aus, in dessen Molekül die Amino- und die Sulfonsäuregruppe eingefügt werden. Anwendung haben von diesen Verfahren nur einzelne gefunden¹⁻⁶⁾.

Die direkte Einführung einer Oxygruppe in das Molekül einer Aminonaphthalin-sulfonsäure war bisher nicht möglich, wie überhaupt eine direkte Hydroxylierung aromatischer Kohlenwasserstoffe und deren Derivate, zumindest in saurem Milieu, recht selten beschrieben wird.

*) V. Mittel. der in Chem. Ber. 81, 438 [1948], Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 284/56, 364 [1951], 285/57, 251 [1952] und Chem. Ber. 85, 852 [1952] veröffentlichten Untersuchungsreihe.

1) O. N. Witt, Ber. dtsh. chem. Ges. 21, 3476 [1888]; M. Böniger, ebenda 27, 23 [1894].

2) H. E. Fierz-David u. L. Blangey, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 8. Aufl., Wien 1952, S. 192.

3) Ch. Marschalk, Bull. Soc. chim. France [4] 45, 660 [1929].

4) M. Wegmann, Dissertat. Techn. Hochsch. Zürich, 1926 (Analyse von Azofarbstoffen aus den Naphthol-, Naphthylamin- und Dioxynaphthalin-sulfonsäuren).

5) O. N. Witt, Ber. dtsh. chem. Ges. 21, 2475 [1888].

6) R. Meldola, J. chem. Soc. [London] 39, 47 [1881].