

50-cm-Vigreux-Kolonnen gingen 32 g *Methylal* (42 % d. Th.) beim Sdp.₇₆₀ 41–45° über, n_D^{20} 1.3545 (Lit.¹⁵⁾; Sdp.₇₅₀ 41.3–41.8°, $n_D^{19.2}$ 1.3540).

o-Phthal-dialdehyd-tetramethylacetal (II): 5 g *o-Phthal-dialdehyd*, 10 g *Dimethylsulfid*, 10 ccm Methanol und 0.2 ccm 12-proz. methanolische Salzsäure wurden 20 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten schüttelte man mit 10 ccm konz. Natronlauge, verdünnte mit Wasser, nahm das ausgeschiedene Öl in Äther auf und trocknete mit Kaliumcarbonat. Bei der Destillation gingen 7.93 g rohes *II* (94 % d. Th.) beim Sdp.₁₂ 129–132° über, das nach dem n_D^{20} von 1.4931 noch 7 % *1.3-Dimethoxy-phthalan (I)* enthält. Das durch Fraktionierung erhaltene reine *o-Phthal-dialdehyd-tetramethylacetal (II)* siedete bei 128 bis 129°/10 Torr, n_D^{20} 1.4918.

$C_{12}H_{18}O_4$ (226.3) Ber. C 63.69 H 8.02 Gef. C 63.62 H 7.71

¹⁵⁾ J. W. BRÜHL, Ber. dtsch. chem. Ges. **30**, 159 [1897].

KARL SCHRIEVER, EUGEN BAMANN und CHRISTINE KRAUS

Zur Kenntnis des Einflusses der Sulfonsäuregruppe
auf chemische Reaktionen, V*)

Desulfonierbarkeit und Fluoreszenzfarben der Amino-naphthalin-sulfonsäuren in Abhängigkeit von der Stellung der Sulfonsäuregruppe

Aus dem Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität München
(Eingegangen am 25. November 1957)

Desulfonierbarkeit und Fluoreszenzfarben der Amino-naphthalin-sulfonsäuren stehen in Abhängigkeit von der Stellung der Sulfonsäuregruppe. Die Abhängigkeit ist verursacht durch den vorhandenen induktiven und mesomeren Effekt der Sulfonsäuregruppe. — Die von FRIEDLÄNDER und LUCHT gemachte Annahme, es könne auf Grund der unterschiedlichen Desulfonierbarkeit der α - und β -ständigen Sulfonsäuregruppe die Stellung derselben im Molekül angegeben werden, besitzt keine allgemeine Gültigkeit.

Behandelt man α - und β -Naphthalin-sulfonsäure mit Natriumamalgam, so wird die α -ständige Sulfonsäuregruppe relativ leicht als Sulfit abgespalten, während eine Abspaltung der β -Sulfonsäuregruppe schärfere Bedingungen erfordert. Diese Erscheinung wurde von P. FRIEDLÄNDER und PH. LUCHT¹⁾ dahingehend verallgemeinert, daß die α -ständige Sulfonsäuregruppe, z. B. in Naphthol-sulfonsäuren und Amino-

*) IV. Mitteil.: K. SCHRIEVER, E. BAMANN und CH. KRAUS, Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges., im Druck.

¹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **26**, 3028 [1893].

naphthalin-sulfonsäuren, leichter absprengbar sei als die β -ständige. Die genannten Autoren glaubten, auf Grund der unterschiedlichen Desulfonierbarkeit der α - und β -ständigen Sulfonsäuregruppe deren Stellung im Molekül angeben zu können, eine Annahme, die keineswegs allgemein gültig ist.

Vergleicht man z. B. die 1-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(2) mit dem 1.8-Isomeren, so zeigt sich bei beiden Verbindungen gleich starke Desulfonierbarkeit, obwohl im einen Fall eine β -ständige Sulfonsäuregruppe vorliegt. Ähnliches gilt für die Desulfonierbarkeit der 2.6- und 2.8-Verbindung: die 6-ständige Sulfonsäuregruppe wird sogar — trotz ihrer β -Stellung — etwas besser desulfoniert als die 8- (also α -) ständige. Die 1-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(4) überragt hinsichtlich der Leichtigkeit der Eliminierung ihrer Sulfonsäuregruppe alle übrigen α -Amino-naphthalin- α -sulfonsäuren.

Diese Erscheinungen lassen sich nur dadurch erklären, daß die Sulfonsäuregruppe in der 1.2-, 1.4- und 2.6-Verbindung²⁾ einen mesomeren Effekt entfalten kann, der die Desulfonierung erleichtert. Gleiches gilt auch für das 2.1-Isomere, das sich leichter als die übrigen β -Amino-naphthalin- α -sulfonsäuren desulfonieren läßt; es überragt hinsichtlich der Leichtigkeit seiner Desulfonierbarkeit alle isomeren Amino-naphthalin-sulfonsäuren: hier wirken mehrere Effekte begünstigend ein, so daß ein Höchstmaß von Negativität auf der Sulfonsäuregruppe konzentriert ist: sie zieht sowohl mittels ihres starken induktiven als auch mit ihrem mesomeren Effekt Elektronen von der Aminogruppe zu sich; hinzu kommt noch die an und für sich schon gültige größere Negativität der α -ständigen Sulfonsäuregruppen.

Die leichtere Absprengbarkeit der α -ständigen Sulfonsäuregruppe gegenüber der β -ständigen gilt nur beim Vergleich solcher Isomeren, in denen die Sulfonsäuregruppe nicht mesomer wirksam ist. Die Möglichkeit der Auswertung der unterschiedlichen Desulfonierbarkeiten zum Zwecke der Erforschung von Stellungsisomeren bei Sulfonsäuren ist daher abzulehnen, zumal die Unterschiede in den Desulfonierbarkeiten nur quantitativer, nicht aber qualitativer Art sind: wie wir zeigen können, werden alle Isomeren trotz relativ kurzer Einwirkung von Natriumamalgam und niedriger Reaktionstemperatur desulfoniert; sie unterscheiden sich nur durch die Reaktionsgeschwindigkeiten.

Auch bei den *Fluoreszenzfarben* wäßriger Lösungen der Natriumsalze der Amino-naphthalin-sulfonsäure-Isomeren lassen sich die Auswirkungen der Effekte der Sulfonsäuregruppe deutlich erkennen: die einzelnen Isomeren zeigen bei Einwirkung von sichtbarem oder ultraviolettem Licht sehr deutliche Fluoreszenzen von verschiedener Farbe³⁾.

Es gilt hier die Gesetzmäßigkeit: starker Einfluß der Sulfonsäuregruppe verschiebt die Fluoreszenz in Bereiche kleinerer, schwache Einwirkung in solche größerer Wellenlängen; die Auswirkung der Sulfonsäuregruppe ist so stark, daß die Unterschiede bereits mit bloßem Auge wahrgenommen werden können. Der Einfluß der Sulfon-

²⁾ Die erste Ziffer bezeichnet die Stellung der Aminogruppe, die zweite die der Sulfonsäuregruppe im Naphthalin-Molekül.

³⁾ Wegen der Abhängigkeit der Fluoreszenzwellenlänge vom p_H ist beim Vergleich der Isomeren gleiche Wasserstoffionenkonzentration einzuhalten.

säuregruppe macht sich in der Reihe der α -Amino-naphthalin-sulfonsäuren wiederum stärker bemerkbar als in der Reihe der β -Amino-Isomeren.

Es gelten folgende Reihen:

Isomeres ²⁾	Farbe der Fluoreszenz	Isomeres ²⁾	Farbe der Fluoreszenz
1.2 = 1.8	violett	2.1	violett
1.4	violett-blau	2.6	violett
1.3	violett-blau (mehr blau)	2.8	violett-blau
1.7	grünblau	2.7 = 2.5	blau
1.6 = 1.5	grün		

In erster Linie ist der induktive Effekt für die Größe der Verschiebung der Wellenlänge verantwortlich. Daneben zeigt sich aber z. B. bei dem 1.4-Isomeren deutlich der mesomere Effekt der *p*-ständigen Sulfonsäuregruppe, der — den induktiven Effekt unterstützend — die Fluoreszenz in den Bereich kürzerer Wellenlängen verschiebt. Analog gilt bei dem 2.6-Isomeren die Wirkung des mesomeren Effektes der amphiständigen Sulfonsäuregruppe.

Diese Reihen gelten für Bestrahlung mit sichtbarem oder ultraviolettem Licht nahezu gleichermaßen. Jedoch kommen die Unterschiede bei Einwirkung von sichtbarem Licht teilweise deutlicher heraus. Um die Fluoreszenzen der 1.8- und der 2.1-Verbindung zu erregen, bedarf es unter unseren Versuchsbedingungen (p_H 5.9) der Einwirkung der energiereicheren UV-Strahlung.

Durch Überlassung der Aminonaphthalinsulfonsäuren hat die Direktion der FARBEN-FABRIKEN BAYER, A. G., Leverkusen, diese Untersuchungen gefördert. Wir sprechen unseren wärmsten Dank dafür aus.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

A. Desulfonierung der Amino-naphthalin-sulfonsäuren

Durchführung der Desulfonierung: 0.5 g Amino-naphthalin-sulfonsäure werden in 40 ccm 10-proz. Natriumacetat-Lösung gelöst und mit 2 g etwa 3-proz. Natriumamalgam⁴⁾ versetzt. Nach 30 Min. langem Schütteln bei 20° wird 1 ccm 15-proz. Natronlauge zugegeben, das entstandene Naphthylamin zweimal mit je 20 ccm Äther ausgeschüttelt, der Äther nach Trock-

Mengen der durch Natriumamalgam desulfonierten Amino-naphthalin-sulfonsäuren
(Reaktionstemperatur: 20°; Reaktionszeit: 30 Min.; Anfangs- p_H : 6.0)

Isomeres ²⁾	desulfonierte Amino-naphthalin-sulfonsäure in %	Isomeres ²⁾	desulfonierte Amino-naphthalin-sulfonsäure in %
1.4	3.8	2.1	10.0
1.2	3.4	2.6	3.4
1.8	3.4	2.8	3.1
1.5	3.1	2.5	2.3
1.6	1.0	2.7	1.0
1.3	1.0		
1.7	1.0		

nung mittels Natriumsulfats i. Vak. abgedampft und der im Vakuumexsikkator getrocknete Rückstand gravimetrisch bestimmt.

B. Fluoreszenzfarben von Amino-naphthalin-sulfonsäuren

1. *Lösung der Amino-naphthalin-sulfonsäuren*: 0.25 g Sulfonsäure in 100 ccm einer 2.5 % Natriumpyrosulfit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) und 0.15 % Natriumhydroxyd enthaltenden wäßrigen Lösung. Der Zusatz von Natriumpyrosulfit erfolgt, um alle Lösungen auf gleiches p_{H} (5.9) einzustellen; ferner verhindert Natriumpyrosulfit die Reaktion der Amino-naphthalin-sulfonsäuren mit dem ultravioletten Licht weitgehend, so daß eine Beeinflussung der Fluoreszenzen durch auftretende Reaktionsprodukte ausgeschaltet ist.

2. *Bestrahlungsquelle*: Analysenlampe „Original Hanau PL 324“ mit Quarzbrenner S 500, Schwarzfilter zum Abschirmen des sichtbaren Lichtes.

⁴⁾ G. BRAUER, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, F. Enke, Stuttgart 1954, S. 1391.

REINHOLD METZE und WALTER KORT

Über 1.2.4-Triazine, VI¹⁾

Triazinsynthesen mit Dicarbonsäuren *)

Aus dem II. Chemischen Institut der Humboldt-Universität Berlin

(Eingegangen am 28. November 1957)

Darstellung und Eigenschaften einiger α,ω -Bis-[5.6-dimethyl-1.2.4-triazinyl-(3)]-alkane und je eines Bis-[5.6-dimethyl-1.2.4-triazinyl-(3)]-Derivats des Benzols und des Pyridins werden beschrieben.

Durch die vorliegende Arbeit sollte gezeigt werden, daß die Methode zum Aufbau des 1.2.4-Triazinringes aus Säurehydraziden, 1.2-Diketonen und Ammoniak²⁾ nicht nur auf Hydrazide von Monocarbonsäuren, sondern auch auf Dihydrazide von Dicarbonsäuren anwendbar ist. Aus den experimentellen Ergebnissen geht hervor, daß solche Synthesen von Bis-[1.2.4-triazinyl-(3)]-Derivaten aliphatischer, aromatischer und heterocyclischer Stammverbindungen aus den entsprechenden Dicarbonsäuren prinzipiell möglich sind. Ausnahmen bilden die Oxalsäure, die Malonsäure und substituierte Malonsäuren.

Der allgemeine Syntheseweg war folgender: Aus Diacetyl und den Dihydraziden der Dicarbonsäuren wurden die Dicarbonsäure-bis-[(3-oxo-butyliden-(2))-hydrazide] I–VIII hergestellt und diese in absol. Äthanol mit Ammoniak unter Druck erhitzt.

¹⁾ V. Mitteil.: R. METZE und S. MEYER, Chem. Ber. **90**, 481 [1957].

*) Aus der Diplomarbeit W. KORT, Humboldt-Univ. Berlin 1957.

²⁾ R. METZE, Chem. Ber. **88**, 772 [1955].