

Anonyme. Journal für praktische Chemie...1834 (I)-. 1921-1922 . Nov. 1921-Mdrz 1922.

1/ Les contenus accessibles sur le site Gallica sont pour la plupart des reproductions numériques d'oeuvres tombées dans le domaine public provenant des collections de la BnF. Leur réutilisation s'inscrit dans le cadre de la loi n°78-753 du 17 juillet 1978 :

\*La réutilisation non commerciale de ces contenus est libre et gratuite dans le respect de la législation en vigueur et notamment du maintien de la mention de source.

\*La réutilisation commerciale de ces contenus est payante et fait l'objet d'une licence. Est entendue par réutilisation commerciale la revente de contenus sous forme de produits élaborés ou de fourniture de service.

Cliquer [ici](#) pour accéder aux tarifs et à la licence

2/ Les contenus de Gallica sont la propriété de la BnF au sens de l'article L.2112-1 du code général de la propriété des personnes publiques.

3/ Quelques contenus sont soumis à un régime de réutilisation particulier. Il s'agit :

\*des reproductions de documents protégés par un droit d'auteur appartenant à un tiers. Ces documents ne peuvent être réutilisés sauf dans le cadre de la copie privée sans l'autorisation préalable du titulaire des droits.

\*des reproductions de documents conservés dans les bibliothèques ou autres institutions partenaires. Ceux-ci sont signalés par la mention Source Gallica.BnF.fr / Bibliothèque municipale de ... (ou autre partenaire). L'utilisateur est invité à s'informer auprès de ces bibliothèques de leurs conditions de réutilisation.

4/ Gallica constitue une base de données, dont la BnF est producteur, protégée au sens des articles L341-1 et suivants du code de la propriété intellectuelle.

5/ Les présentes conditions d'utilisation des contenus de Gallica sont régies par la loi française. En cas de réutilisation prévue par un autre pays, il appartient à chaque utilisateur de vérifier la conformité de son projet avec le droit de ce pays.

6/ L'utilisateur s'engage à respecter les présentes conditions d'utilisation ainsi que la législation en vigueur, notamment en matière de propriété intellectuelle. En cas de non respect de ces dispositions, il est notamment passible d'une amende prévue par la loi du 17 juillet 1978.

7/ Pour obtenir un document de Gallica en haute définition, contacter [reutilisation@bnf.fr](mailto:reutilisation@bnf.fr).

***Journal für praktische  
Chemie***

**Tome 103**

**Volume 67**

***Berlin* 1921-22**

~~2713~~

**JOURNAL**  
FÜR  
**PRAKTISCHE**  
**CHEMIE**

**GEGRÜNDET**

VON

**OTTO LINNÉ ERDMANN.**



**BAND 211.**

---

**LEIPZIG, 1921—1922.**

**VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH.**



*CPm 127*

**JOURNAL**  
FÜR  
**PRAKTISCHE**  
**CHEMIE**

**NEUE FOLGE**

**HERAUSGEGEBEN**  
VON

**J. BREDT, TH. CURTIUS,  
A. DARAPSKY, K. ELBS, O. FISCHER,  
F. FOERSTER, B. RASSOW**



**BAND 103.**

---

**LEIPZIG, 1921—1922.**  
**VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.**

**Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten  
Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.**

**Aufsätze, die zur Veröffentlichung im „Journal für praktische Chemie“  
bestimmt sind, wolle man an die Verlagsbuchhandlung Johann Ambrosius  
Barth, Leipzig, Dörrienstr. 16, senden.**

**Druck von Metzger & Wittig in Leipzig**

# Inhalt

zu Band 103.

(Neue Folge.)



## Erstes bis viertes Heft.

(November 1921.)

	Seite
Fritz Straus und Amadäus Dützmann: Zur Kenntnis ionogen gebundener Halogenatome. 10. Mitteilung über Dibenzalacetone und Triphenylmethan . . . . .	1
Emil Heuser: Beiträge zur Kenntnis der Pentosane . . . . .	69
Erw. Schwenk: Über eine Kondensationsreaktion der Ameisensäure . . . . .	108
Erw. Schwenk: Darstellung von Oxanthrachinonen aus Nitroanthrachinonen . . . . .	106
J. V. Dubsky: Die Affinitätsabsättigung der Haupt- und Nebenvalenzen in den Verbindungen höherer Ordnung. III. Mitteilung. Experimentell ausgeführt von P. Aptekmann . . . . .	100

## Fünftes bis achttes Heft.

(Januar 1922.)

Hans Th. Bucherer und Rudolf Wahl†: Über die 2,5,1-Aminonaphtolsulfonsäure (A-Säure) und ihre Derivate . . . . .	129
--	-----

	Seite
<b>Mitteilungen aus dem pharm.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Braunschweig.</b>	
J. Tröger und Fr. Bolte: Synthese von Benzo- $\alpha$ -pyronderivaten und Aufspaltung des Pyronkerns in diesen Verbindungen . . . . .	168
J. Tröger und W. Menzel: Aufbau von $\beta$ -arylsulfo-nierten Chinolinen mit einer Seitenkette in $\alpha$ -Stellung	188
B. M. Margosches und Richard Baru: Über Kohlenwasserstoff- und Kohlenstoffchloride. II. Zur Kenntnis des Sättigungscharakters des Di-, Tri- und Perchloräthylens	216
Arthur Kötze: Gleichzeitige Reduktion und Oxydation. (Dritte Abhandlung.) Überführungen von Halogenaldehyden über Ketone in Aldehyde und Säuren von A. Kötze und H. Rathert . . . . .	227
Walter Hüchel: Die Bedeutung der Atomkonstanten der Verbrennungswärme und der Molekularrefraktion . . .	241
H. Finger und Lina Eirich: Neue Synthese von hydroxylierten Benzoylameisensäuren. (Vorläufige Mitteilung.)	249

### Neuntes bis zwölftes Heft.

(März 1922.)

Hans Th. Bucherer und Rudolf Wahl†: Über die Einwirkung schwefligsaurer Salze auf aromatische Amino- und Hydroxylverbindungen. 9. Mitteilung: Über das Verhalten der 2,5,1-Aminonaphtolsulfonsäure (A-Säure) bei den Sulfitreaktionen . . . . .	253
Hans Th. Bucherer und Walther Zimmermann: Über die Einwirkung schwefligsaurer Salze auf aromatische Amino- und Hydroxylverbindungen. 10. Mitteilung: Über das Verhalten des Phenylhydrazinsulfitgemisches, insbesondere gegenüber Aminonaphtolsulfonsäuren und Azofarbstoffen . . . . .	277
<b>Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.</b>	
161. Ernst Mohr: Zwei spannungsfreie Cycloheptanmodelle . . . . .	316

	Seite
K. Brand und H. Collischonn: Über Pyrogallol-dimethyl- äther-1,8. (1. Mitteilung) . . . . .	829
<b>Mitteilung aus dem chemischen Institut der Technischen Hoch- schule zu Karlsruhe.</b>	
Hartwig Franzen und Gustav Stäuble: Über Um- setzungsbeeinflussungen durch Substituenten. 7. Mit- teilung: Über die bevorzugten Substitutionspunkte an den Naphtolen und am 1-Aminonaphtalin . . .	352
<b>Mitteilung aus dem II. chemischen Institut der Universität Budapest.</b>	
F. Mauthner: Die Synthese aromatischer Ketone mit Hilfe der gemischten zinkorganischen Verbindungen	391

---



## Zur Kenntnis ionogen gebundener Halogenatome.

Von

Fritz Straus und Amadäus Dützmann.

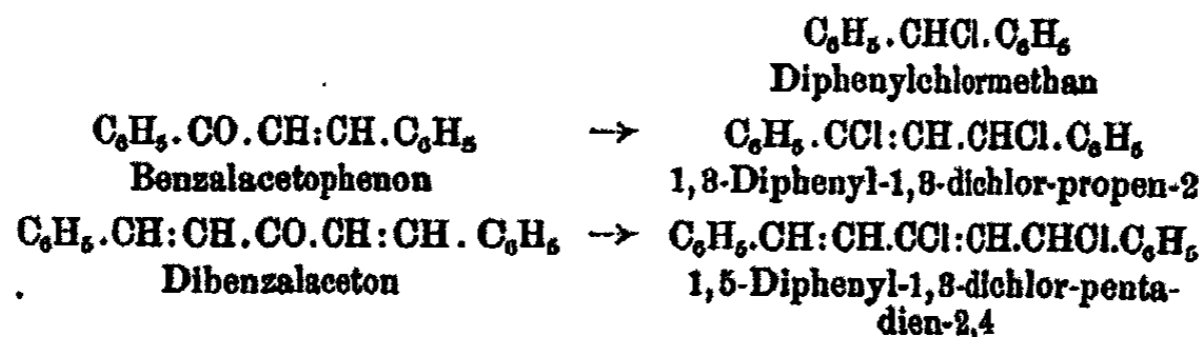
### 10. Mitteilung über Dibenzalacetone und Triphenylmethane.

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der ehemaligen deutschen Universität Straßburg i/E.<sup>1)</sup> und dem chemischen Institut der Handelshochschule Berlin.]

(Eingegangen am 18. August 1921.)

#### 1. Einleitung.

In den letzten Mitteilungen, die vor längerer Zeit über die Einwirkungsprodukte von Phosphorpentachlorid auf Dibenzalacetone und ähnlich gebaute Ketone veröffentlicht worden sind<sup>2)</sup>, ist nachgewiesen, daß die Reaktion auf eine 1,4- bzw. 1,6-Addition des Phosphorchlorids an das ungesättigte System  $-\text{CO}.\text{CH}:\text{CH}-$  bzw.  $-\text{CO}.\text{CH}:\text{CH}.\text{CH}:\text{CH}-$  zurückgeht; die entstehenden ungesättigten Chloride enthalten sämtlich die Gruppe  $-\text{CHCl}-$ , sind daher auf das Diphenylchlormethan als Muttersubstanz zu beziehen und leiten sich von ihm dadurch ab, daß der eine Benzolkern von dem Methankohlenstoff durch eine mehr oder weniger lange, ihm konjugierte Kette von Äthylbindungen getrennt ist:



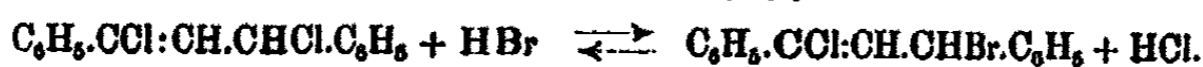
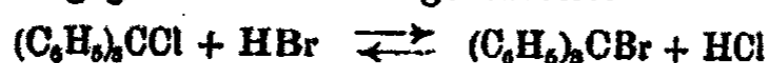
<sup>1)</sup> Vgl. A. Dützmann, Diss. Straßburg i/E. 1913.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. 393, 236 (1912).

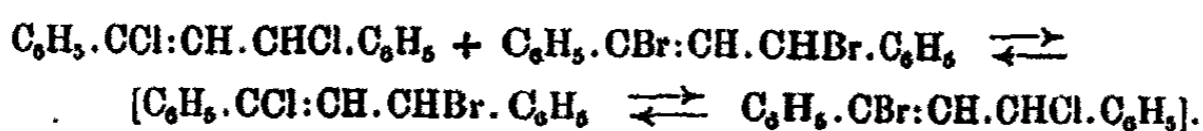


Ihre äußere Formulierung fällt aus dem üblichen Rahmen nicht heraus, wohl aber die Leichtigkeit und Geschwindigkeit, mit der sie verlaufen. Wo die neu eintretenden Substituenten, z. B. das Hydroxyl, von der Norm abweichende Eigenschaften zeigen, sind diese wieder beiden Reihen gemeinsam.

Neuartig auch in qualitativer Hinsicht ist für beide Klassen von Halogenverbindungen die leichte Ersetzbarkeit des Chlors durch andere Halogene, für die sich Andeutungen auch bei den Tertiärbutylhalogeniden haben finden lassen.<sup>1)</sup> Sie erfolgt außerordentlich rasch bei der Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren in hydroxylfreien Lösungsmitteln. Die Halogenatome beider Moleküle werden dabei bis zu einem Gleichgewicht gegeneinander ausgetauscht:



Ähnlich, wenn auch etwas langsamer, reagieren sie mit den wasserfreien Haloiden des Calciums und den Silberhaloiden. Diese Anklänge an das Verhalten ausgesprochener Haloidsalze führen bei den ungesättigten Halogeniden schließlich zu einer der merkwürdigsten Reaktionen für an Kohlenstoff gebundenes Halogen, für die eine Parallele bei den Triarylmethylhalogeniden nicht möglich ist, weil sie auf der Kombination mit einer Desmotropieerscheinung der ungesättigten Kette beruht.<sup>2)</sup> Die folgende Gleichung gibt die Umsetzung in einer etwas vereinfachten Form:



Der intermolekulare Halogenaustausch vollzieht sich schon bei gewöhnlicher Temperatur und muß, da Farberscheinungen dabei nicht auftreten, ohne die Mitwirkung farbiger Nebenformen erfolgen.<sup>3)</sup> Von den körperlichen Eigenschaften sei

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 370, 323 (1909).

<sup>2)</sup> Ebenda 374, 125 (1910) und 393, 268 (1912).

<sup>3)</sup> Der von Gomberg beobachtete Austausch auch des paraständigen Kernhalogens bei substituierten Triphenylmethylhalogeniden scheint dagegen an solche Lösungen gebunden, welche die farbigen Komplexe der Chloride, bzw., nach der Auffassung von Gomberg, die farbigen chinoiden Nebenformen enthalten.



#### 4 Straus u. Dützmann: Ionogen geb. Halogenatome.

die eine sonst nur für ausgesprochene Salze charakteristische Erscheinung herausgegriffen, daß die Bromide in beiden Fällen gelb, die zugehörigen Chloride farblos sind.<sup>1)</sup>

Die dritte Gruppe zusammengehöriger Erscheinungen schließlich beruht auf der Fähigkeit des Halogens, mit Komponenten mannigfacher Art zu tieffarbigem Komplexen zusammenzutreten. Solche Komplexe sind isoliert oder in Lösungen nachgewiesen worden mit: Zinntetrachlorid und Zinntetrabromid<sup>2)</sup>, Quecksilberchlorid und Quecksilberbromid<sup>3)</sup>, Phosphorpentachlorid<sup>4)</sup>, Phosgen<sup>5)</sup>, Thionylchlorid<sup>6)</sup>, Phosphoroxychlorid<sup>7)</sup>, Acetylchlorid<sup>8)</sup>, Halogenwasserstoffsäuren<sup>9)</sup>, Salpetersäure<sup>10)</sup>, Halogenen<sup>11)</sup>, organischen Nitrilen<sup>12)</sup>, Schwefeldioxyd<sup>13)</sup> und Dimethylsulfat.<sup>14)</sup> Die Aufzählung ordnet die Komplexbildner gleichzeitig ungefähr in die Reihenfolge, wie sie selbst zur Beständigkeit der Verbindungen beitragen. Dazu kommen noch farbige Sulfate, die statt des Halogens den Rest der Schwefelsäure enthalten, aus den Chloriden und der Säure unter Salzsäureaustritt entstehen und sich in einem Überschuß der anorganischen Säure charakteristisch gefärbt lösen.<sup>15)</sup> Abgesehen von Perchloraten, die noch nicht untersucht sind, sind bei den ungesättigten Halogeniden also fast alle wichtigen Typen nachgewiesen worden, die aus Triphenylmethylhalogeniden haben dargestellt werden können.<sup>16)</sup> Die

<sup>1)</sup> A. a. O.

<sup>2)</sup> Ber. 39, 2993 u. 3000 (1906); Ann. Chem. 374, 85 u. 170 (1910).

<sup>3)</sup> Ber. 39, 2993 (1906); Ann. Chem. 370, 351 (1909); 374, 65, 83, 143, 170, 188 (1910).

<sup>4)</sup> Ann. Chem. 374, 64, 84, 143 (1910).

<sup>5)</sup> Ebenda S. 66.

<sup>6)</sup> Ebenda S. 65, 85, 146, 176.

<sup>7)</sup> Ebenda S. 66, 85, 146.

<sup>8)</sup> Ebenda S. 66, 85, 146.

<sup>9)</sup> Ebenda S. 67, 86, 146, 173, 174, 189.

<sup>10)</sup> Ebenda S. 68, 85, 146, 174.

<sup>11)</sup> Ebenda S. 145, 147, 171, 189.

<sup>12)</sup> Ebenda S. 69, 146, 176.

<sup>13)</sup> Ebenda S. 68, 175, 190.

<sup>14)</sup> Ebenda S. 176.

<sup>15)</sup> Ber. 39, 2991 (1906); Ann. Chem. 374, 67, 85, 173 u. a.

<sup>16)</sup> Eine Zusammenstellung vgl. bei Schmidlin: Das Triphenylmethyl S. 107 ff. (Stuttgart 1914).

Beständigkeit der einzelnen Verbindungen schwankt in sehr weiten Grenzen<sup>1)</sup>, so daß leicht zerfallende Komplexe nur bei solchen Chloriden zu isolieren waren, deren Fähigkeit zur Komplexbildung besonders ausgesprochen war, andere sich auch dann nur in Lösung bildeten, wenn die eine Komponente in großem Überschuß als Lösungsmittel anwesend war.

Unter diesen farbigen Komplexverbindungen nehmen die Additionsprodukte mit Schwefeldioxyd eine besondere Stellung ein, weil ihre gefärbten Lösungen in einem Überschuß des verflüssigten Gases den elektrischen Strom leiten; die Komplexe selbst konnten in einigen wenigen Fällen isoliert und analysiert werden.<sup>2)</sup> Die Leitfähigkeit der Lösungen war bisher nur in einem Falle<sup>3)</sup> ohne allzu große Genauigkeit festgestellt worden, um mehr qualitativ die Parallele zu den Triarylmethylchloriden<sup>4)</sup> ziehen zu können. In der vorliegenden Arbeit sind derartige Messungen an einem sehr umfangreichen Material genauer durchgeführt, und vor allem auf ihre Abhängigkeit von konstitutiven Änderungen im Bau des Moleküls dieser ungesättigten Halogenverbindungen verfolgt worden. Die Untersuchung knüpft damit an ein Versuchsprogramm an, das in einer Arbeit von Straus und Hüsey<sup>5)</sup> vor längerer Zeit aufgestellt wurde, und bringt eine bereits dort geforderte Ergänzung. Zwischen Konstitution und Leitfähigkeit haben sich leicht übersehbare Zusammenhänge herausgestellt, welche gleichartige Veränderungen im molekularen Bau der einzelnen ungesättigten Chloride sogar mit bestimmten Zahlenfaktoren für die  $\mu$ -Werte zu verbinden scheinen. Darüber hinaus lassen sich Beziehungen zu den Halochromieerscheinungen der ungesättigten Ketone und zu den charakteristischen Reaktionen der Triarylmethylhalogenide erkennen, welche die auf diesem Gebiet noch schwankenden Ansichten weiter klären. Ehe wir

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu Ann. Chem. 374, 44 u. 50 (1910). Die dort noch benutzten Formeln für die Chloride sind inzwischen geändert worden [vgl. Ann. Chem. 393, 236 (1912)] und durch die im Eingang dieser Arbeit verwendeten zu ersetzen.

<sup>2)</sup> A. a. O.

<sup>3)</sup> Ber. 39, 2992 (1906).

<sup>4)</sup> Literatur vgl. bei Schmidlin, a. a. O. S. 116.

<sup>5)</sup> Ber. 42, 2179 (1909); vgl. Abschnitt 4 der vorliegenden Arbeit.

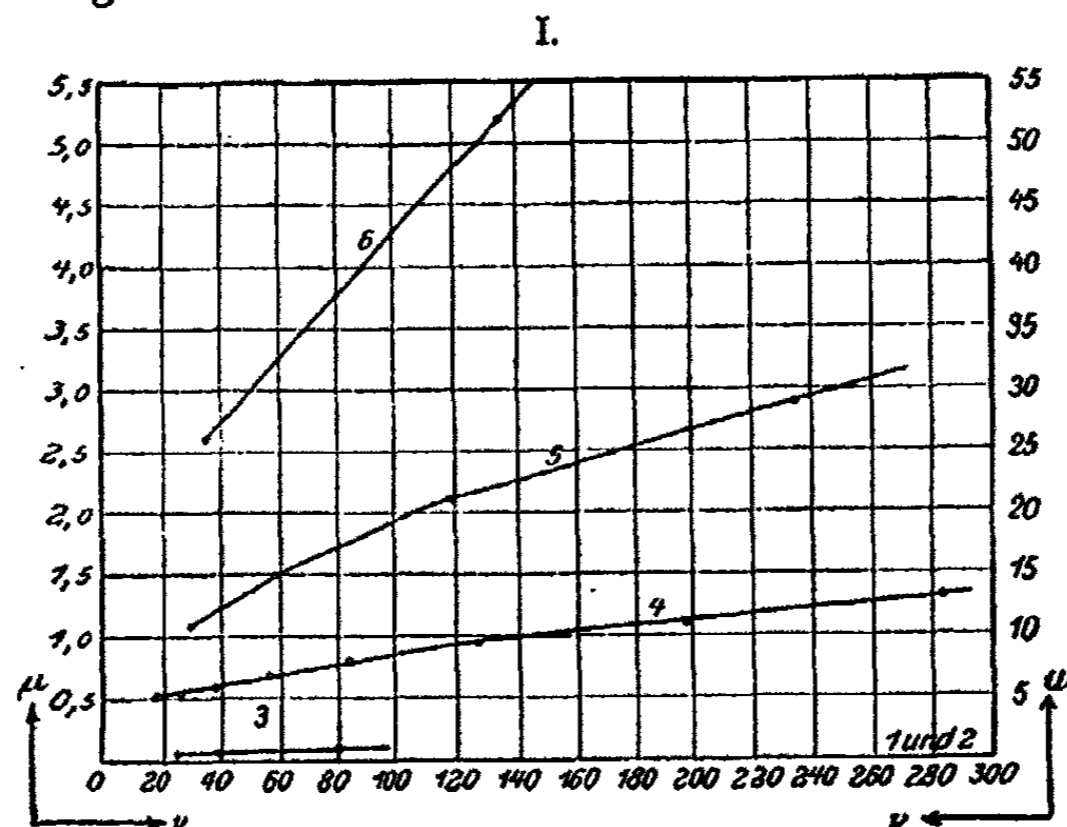
## 6 Straus u. Dützmänn: Ionogen geb. Halogenatome.

auf diese Zusammenhänge näher eingehen, sollen zunächst die Ergebnisse der Messungen besprochen werden.

### 2. Einfluß von Änderungen im Bau des Moleküls auf die Leitfähigkeit der Chloride.

Die beiden wichtigsten Faktoren, die wir in ihrem Einfluß auf die Leitfähigkeit untersucht haben, sind: die Zahl der konjugierten Doppelbindungen in der ungesättigten Kette, und die Einführung von paraständigen Substituenten in die Benzolkerne.

Die erste dieser beiden Beziehungen ergibt sich aus dem folgenden Kurvenbild; die gemessenen Einzelwerte finden sich im Versuchsteil; wenn dort für ein Chlorid zwei verschiedene Messungsreihen mitgeteilt sind, ist die für die Kurve verwertete mit einem \* kenntlich gemacht. Die Kurven 1—5 beziehen sich auf die links angegebenen  $\mu$ -Werte, Kurve 6 auf die rechts verzeichneten. In dem steileren Anstieg der Kurven mit wachsenden Anfangswerten (vgl. auch Tab. VI) kommt eine entsprechend raschere Zunahme der Leitfähigkeit mit der Verdünnung zum Ausdruck.



1.  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot Cl$ .
2.  $C_6H_5 \cdot CHCl : C_6H_5$ .
3.  $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH : CCl \cdot C_6H_5$ .
4.  $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH : CCl \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ .
5.  $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH : CH \cdot CH : CCl \cdot C_6H_5$ .
6.  $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH : CH \cdot CH : CCl \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ .

Die als Muttersubstanzen der ganzen Reihe anzusprechenden Chloride, Benzylchlorid und Diphenylchlormethan, zeigen danach auch in konzentrierter Lösung keine meßbare Leitfähigkeit<sup>1)</sup>; diese stellt sich erst ein, wenn eine Äthylenbindung zwischen Methylkohlenstoff und den einen Kern eingefügt wird, und steigert sich proportional der Zahl der eingefügten ungesättigten Bindungen bis zu recht erheblichen Werten für die molekulare Leitfähigkeit. Wir sehen darin die Anhäufung von Restaffinität an den Enden längerer konjugierter Systeme, wie sie von Thiele<sup>2)</sup> angenommen wird, und die demgemäß gesteigerte Inanspruchnahme des Methylkohlenstoffs.

Der Zahlenwert, um den eine neue hinzutretende Lückenbindung den  $\mu$ -Wert steigert, ist nicht konstant; die Differenzen gehen weit über das Maß hinaus, das durch mögliche Unsicherheiten der Messungen seine Erklärung finden könnte. Allerdings ist auch das zur Verfügung stehende Vergleichsmaterial nicht ganz homogen. Bei dem Übergang vom Propen zum Pentadienderivat (4 und 5) verhalten sich die Leitfähigkeiten ziemlich genau wie 1:10, ein Verhältnis, das auch bei den korrespondierenden, im Kern chlorierten Verbindungen (Tab. IV und V) angenähert wiederkehrt. Dagegen stehen vergleichbare  $\mu$ -Werte der Chloride 5 (1,099) und 6 (26,52), die einem Unterschied von zwei Lückenbindungen entsprechen, im Verhältnis 1:26,2, verhalten sich also, gleiche Wirksamkeit der einzelnen Lückenbindung vorausgesetzt, wie 1:5,12:5,12<sup>3)</sup>. Immerhin scheint mit Sicherheit das eine hervorzugehen, daß der Vorgang unmöglich rein additiv sein kann, sondern daß die Einflüsse in einer Potenzreihe steigen, ähnlich wie es v. Baeyer<sup>3)</sup> für den Einfluß von Substituenten auf die Basizität ungesättigter Ketone und Triphenylcarbinole nachweisen konnte.

Chlorid 6 mit vier konjugierten ungesättigten Bindungen, das aus Dicinnamylidenaceton erhalten worden ist, zeigt bei der Messung Besonderheiten; die farbigen Lösungen in flüssigem Schwefeldioxyd halten sich nicht, sondern verblassen

<sup>1)</sup> Für das Benzylbromid hat Walden [Z. physik. Chem. 43, 460 (1903)] festgestellt, daß es praktisch ein Nichtleiter ist.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. 306, 102 Anm. (1899); vgl. ferner auch Straus, Ann. Chem. 374, 50 (1910) und Staudinger, ebenda 384, 52 (1911).

<sup>3)</sup> Ber. 35, 3013 (1903).

## 8 Straus u. Dützmänn: Ionogen geb. Halogenatome.

unter dauernder Zunahme des Widerstands, die sich messend verfolgen läßt. Es ist daher nicht möglich, eine Messungsreihe durch systematische Verdünnung einer und derselben Lösung zu erhalten, sondern wir mußten uns begnügen, Lösungen bestimmter Konzentration einzeln anzusetzen und möglichst rasch zu messen, um wenigstens die Lage der Kurve ungefähr ermitteln zu können. Die Erscheinung kann nicht mit der absoluten Höhe des  $\mu$ -Wertes zusammenhängen, da die Lösungen um das Vielfache stärker leitender Chloride sich vollkommen unverändert hielten.<sup>1)</sup> Wir beobachteten sie außer bei dem zugehörigen Alkohol und seinem Methyläther, die also das gleiche Kohlenstoffskelett und das gleiche System der Lückenbindungen enthalten, nur noch in einem einzigen Falle, der in anderem Zusammenhang im folgenden noch zu besprechen sein wird. Die chemischen Vorgänge bei dieser Veränderung der Lösungen sind noch nicht aufgeklärt, da die nichtleitenden Zersetzungsprodukte bei unseren vorläufigen Versuchen bis jetzt nicht kristallisierten; es lohnt sich aber vielleicht der Mühe, hier weiter zu suchen, da das Chlorid bei Ausschluß von direktem Sonnenlicht in den übrigen Lösungsmitteln haltbar ist, die Umwandlung also ausgesprochen durch die Komplexbildung und die mit ihr verbundene Veränderung in der Affinitätsverteilung verursacht sein muß.

In den Beispielen der Tabelle ist die ungesättigte aliphatische Kette durch ein zweites Halogenatom substituiert. Daß die Leitfähigkeit von ihm überhaupt beeinflußt wird, ergeben die Kurven 4 und 5; die beiden Chloride sind isomer und unterscheiden sich nur durch die Stellung des Chlors an verschiedenen Kohlenstoffatomen. Der Unterschied ist gleichzeitig bezeichnend für die Empfindlichkeit, mit der der Methylkohlenstoff auf Veränderungen im Molekül reagiert; er läßt aber noch nicht erkennen, wie die Leitfähigkeit überhaupt qualitativ durch die Anwesenheit dieses zweiten Chloratoms geändert wird. Das in der ungesättigten Kette nicht substituierte Chlorid stand uns bisher nur in einem einzigen Falle

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu auch den allgemeinen Teil des Versuchsteils. Auch die Berührung mit dem Metall der Elektroden ist nicht die Ursache, da sie in ganz gleicher Weise in gewöhnlichen Glasgefäßen eintritt.

zum Vergleich zur Verfügung, da die Darstellung dieser Verbindungen recht umständlich ist, und die Messung hat ergeben, daß die molekulare Leitfähigkeit durch die Entfernung des Chlors an der ungesättigten Kette auf rund das Zehnfache ihres Wertes gesteigert ist, der Einfluß der ungesättigten Kette durch die Chlorsubstitution also stark gemindert wird. In der folgenden Tabelle sind die  $\mu$ -Werte für annähernd gleiche Verdünnungen zusammengestellt:

II. Derivate des 1,5-Di-p-chlorphenyl-pentadien-2,4.

Formel des Chlorids	$\nu$	$\mu$
a) Cl.C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> .CHCl.CH:CCl.CH:CH.C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> .Cl	40,86 185,0	0,381 0,640
b) Cl.C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> .CHCl.CH:CH.CH:CH.C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> .Cl	37,03 224,1	2,918 8,272

Die Schwefeldioxydlösungen dieses Chlorids zeigen nun wieder die im vorangehenden besprochene Eigentümlichkeit, sich unter Bildung nicht leitender Zersetzungsprodukte zu verändern; die Abnahme der Leitfähigkeit ist bis auf den Wert für das reine Lösungsmittel verfolgt worden. Die Zahlen der Tabelle entsprechen daher wieder tunlichst schnell gemessenen Anfangswerten verschieden konzentrierter Lösungen. Die Erscheinung fällt hier um so mehr auf, weil das Chlorid a völlig beständig ist, und die notwendige Stabilität des Moleküls einzig und allein durch die weitere Einführung von Halogen bedingt erscheint.<sup>1)</sup> Man muß wohl daraus und aus der Beeinflussung der Leitfähigkeit schließen, daß das Chloratom den Sättigungszustand der konjugierten Kette weit stärker ändert, als man diesem indifferenten Substituenten im allgemeinen zuzutrauen pflegt, und wir möchten hier eine Störung der Konjugation annehmen, wie sie v. Auwers ähnlich aus spektrochemischen Daten geschlossen hat.<sup>2)</sup> So könnte vielleicht verständlich

<sup>1)</sup> Die gleiche, hier ganz vereinzelt dastehende Unbeständigkeit zeigen die gefärbten Lösungen des Sulfats in überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure [Ann. Chem. 393, 266 (1912)].

<sup>2)</sup> Ber. 45, 2794 (1912); vgl. dazu auch Ann. Chem. 393, 249 Anm. (1912).

## 10 Straus u. Dützmann: Ionogen geb. Halogenatome.

werden, wenn die Wegnahme des Chlors und die Verlängerung der konjugierten Kette den Methylkohlenstoff und damit Leitfähigkeit und Zersetzlichkeit in gleicher Richtung beeinflussen, da beides die am Ende der Kette sich anhäufende Restaffinität vermehren muß.

Um den Einfluß von Kernsubstituenten auf die Leitfähigkeit der ungesättigten Halogenide festzustellen, sind bis jetzt nur solche Chloride herangezogen worden, deren beide Kerne in Parastellung gleichartig durch Chlor oder Methoxyl substituiert waren. Dieses beschränkte Versuchsmaterial hat aber schon erkennen lassen, daß die Leitfähigkeit durch Kernsubstituenten innerhalb viel weiterer Grenzen geändert werden kann, und zwar wird sie durch Chlor herabgesetzt, durch Methoxyl bis zur Größenordnung der bestleitenden echten Salze gesteigert. Bei der Einschätzung dieser Unterschiede darf aber nicht übersehen werden, daß sie durch eine zweimalige Veränderung verursacht sind, und daß diese ihren Einfluß auf die Leitfähigkeit der Muttersubstanz aller Wahrscheinlichkeit nach nicht einfach additiv, sondern wieder nach einem Potenzgesetz äußern wird.

Da die  $\mu$ -Werte zu weit differieren, um in Kurvenform in einer Tabelle graphisch dargestellt werden zu können, ist in den folgenden drei Tabellen zunächst der Einfluß der Substituenten zahlenmäßig an Einzelwerten, die ungefähr gleichen Verdünnungen entsprechen, und die aus den im Versuchsteil mitgeteilten Messungsreihen entnommen sind, für die Abkömmlinge von drei Kohlenwasserstoffen erläutert.

### III. Derivate des Diphenylmethans.

Formel des Chlorids	$\nu$	$\mu$
$C_6H_5 \cdot CHCl \cdot C_6H_5$	34,31	—
$CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CHCl \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$	27,14	5,114
$C_6H_5 \cdot CCl_2 \cdot C_6H_5$	6	0,025 <sup>1)</sup>
$CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CCl_2 \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$	31,29	77,0

<sup>1)</sup> Nach einer Angabe von Gomberg, Ber. 35, 2405 (1902) bei  $t = -16^\circ$ .

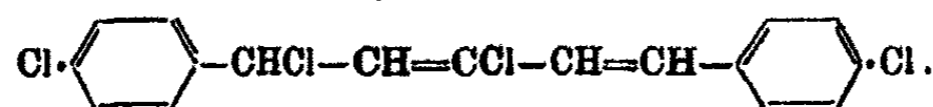
## IV. Derivate des 1,3-Diphenylpropens.

Formel des Chlorids	$\nu$	$\mu$
$C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH : CCl \cdot C_6H_5$	25,92	0,06
$Cl \cdot C_6H_4 \cdot CHCl \cdot CH : CCl \cdot C_6H_4 \cdot Cl$	32,81	0,03
$CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CHCl \cdot CH : CCl \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$	22,57	76,71

## V. Derivate des 1,5-Diphenylpentadien-2,4.

Formel des Chlorids	$\nu$	$\mu$
$C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH : CCl \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$	25,98	0,55
$Cl \cdot C_6H_4 \cdot CHCl \cdot CH : CCl \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot Cl$	27,84	0,32
$CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CHCl \cdot CH : CCl \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$	26,58	79,05

Substituierendes Chlor wirkt demnach im Kern qualitativ genau so, wie in der aliphatischen Kette, und man muß wohl die Erklärung darin suchen, daß man die Doppelbindungen des Kerns als Fortsetzung der konjugierten aliphatischen Kette auffassen kann, die Chloratome in beiden Fällen also im Grunde strukturell gleichartig gebunden sind:



Der Einfluß des Chlors bewegt sich darum auch in ganz entgegengesetzter Richtung, wenn es den Wasserstoff in der Gruppe  $-\text{CHCl}-$  ersetzt (vgl. Tab. III und Kurve 3 und 7 in Tab. VI). Man kann den starken Einfluß des zweiten Chlors auf die Leitfähigkeit zahlenmäßig am besten bei den methoxylsubstituierten Verbindungen

$CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CHCl \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$  und  $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CCl_2 \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$  erkennen, da das nicht substituierte Diphenylchlormethan nicht meßbar leitet, und die Leitfähigkeit des Benzophenonchlorids nur sehr gering ist. Gerade das Verhalten der nicht substituierten Verbindungen scheint uns bedeutungsvoll, weil daraus geschlossen werden kann, daß die Unterschiede nicht auf eine Beteiligung auch des zweiten Chlors an der Dissoziation zurückgehen, sondern daß dieses nur die Bindung seines Nachbaratoms beeinflußt. Leider sind diese echten Keto-chloride mit der Atomgruppierung  $-\text{CCl}_2-$  nur aus Benzo-

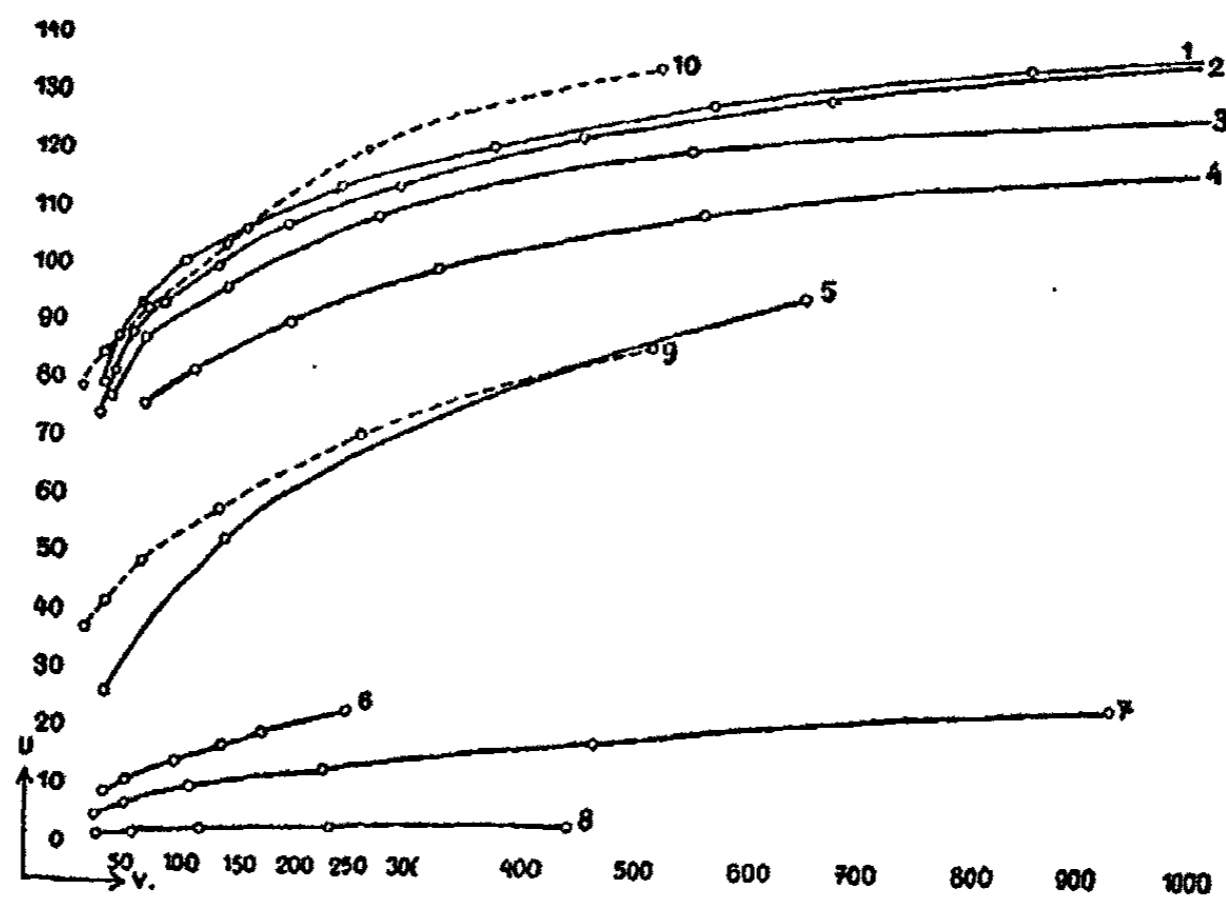


12 Straus u. Dützmann: Ionogen geb. Halogenatome.

phenon und seinen Substitutionsprodukten, nicht aber aus den ungesättigten Ketonen zu erhalten. Eine gewisse Erweiterungsmöglichkeit bietet noch das Fluorenon; das 9,9-Dichlorfluorenon löst sich in flüssigem Schwefeldioxyd jedoch farblos und leitet überhaupt nicht, so daß damit nur der auch sonst beobachtete tiefgehende Einfluß des Fluorenonringschlusses auf die Eigenschaften di- und triarylierter Methane in einer neuen Richtung festgestellt werden kann.

Die Ergebnisse der Messungen an den verschiedenen methoxylierten Chloriden sind in der folgenden Tabelle nochmals graphisch zusammengestellt:

VI.



1.  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH} : \text{CCl} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$  ( $k = 0,030$ ).
2.  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH} : \text{CCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$  ( $k = 0,027$ ).
3.  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$  ( $k = 0,021$ ).
4.  $[\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_2 \cdot \text{CCl}$ .<sup>1)</sup>
5.  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CCl} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ .
6.  $[\text{C}_6\text{H}_5]_2 \cdot \text{CCl}$ .<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Über die Genauigkeit, welche die Kurve beanspruchen kann, vgl. den Versuchsteil.

<sup>2)</sup> Nach Walden, Z. physik. Chem. 43, 454 (1903).

7.  $\text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_4.\text{CHCl.C}_6\text{H}_4.\text{OCH}_3$  ( $k = 0,84 \cdot 10^{-4}$ ).
8.  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CHCl.CH:CH.CH:CCl.C}_6\text{H}_5$ .
9. KJ.<sup>1)</sup>
10.  $(\text{CH}_3)_4.\text{N.Cl.}^2)$

Die Tabelle läßt zunächst die ganz überraschende absolute Höhe der Werte erkennen, bis zu welchen die molekulare Leitfähigkeit hier ansteigt; nach den Messungen von Walden<sup>3)</sup> werden Werte gleicher Größenordnung in flüssigem Schwefeldioxyd nur bei den bestleitenden organischen Salzen, wie Tetramethylammoniumchlorid, erreicht, während z. B. die Alkalijodide erheblich dahinter zurückbleiben. Das Methoxyl drängt alle anderen konstitutiven Einflüsse derart zurück, daß z. B. die verschiedene Länge der ungesättigten Kette nur noch ganz untergeordnet in Erscheinung tritt, und die großen Unterschiede, die sie bei den nicht substituierten Muttersubstanzen bewirkt, sich stark verwischen (Kurve 1 und 2). Zum Vergleich sind zwei nicht substituierte Chloride (5 und 6) aus Tabelle I nochmals mit aufgenommen. Die Beziehungen zu den Werten für Triphenyl- und Tribiphenylmethylchlorid sollen erst später besprochen werden. Für einige der angeführten Chloride ist versucht worden, Dissoziationskonstanten zu errechnen. Die gefundenen Mittelwerte sind in Klammern beigefügt.<sup>4)</sup>

Die bisher besprochenen Zusammenhänge haben sich auf Änderungen in der Struktur des Kations beschränkt. Für einen Wechsel des Anions stand uns ein beschränktes Material in Abkömmlingen des Diphenylpropens zur Verfügung, bei denen Chlor durch Brom ersetzt war. Die Wirkung auf die Leitfähigkeit ist recht erheblich:

## VII.

Formel der Halogenverbindung	$\nu$	$\mu$
$\text{Cl.C}_6\text{H}_4.\text{CHCl.CH:CCl.C}_6\text{H}_4.\text{Cl}$	32,31	0,03
$\text{Cl.C}_6\text{H}_4.\text{CHBr.CH:CCl.C}_6\text{H}_4.\text{Cl}$	32,23	0,18

<sup>1)</sup> Z. physik. Chem. 39, 524 (1902).

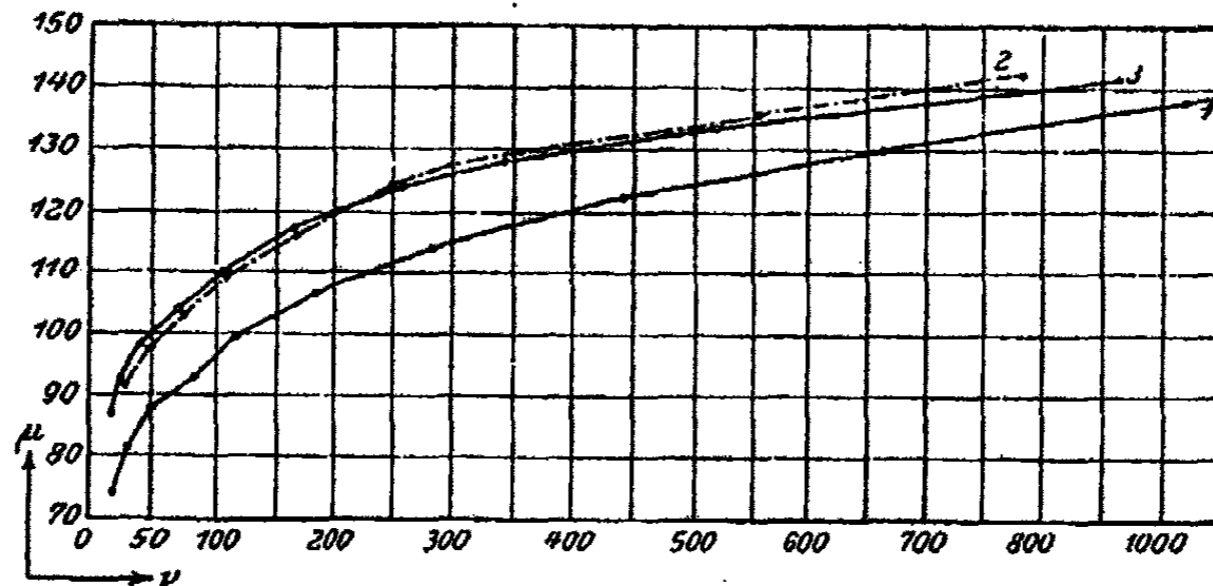
<sup>2)</sup> Ebenda S. 528.      <sup>3)</sup> A. a. O.

<sup>4)</sup> Über Einzelheiten und kritische Wertung vgl. den allgemeinen Teil des Versuchsteils.

14 Straus u. Dützmann: Ionogen geb. Halogenatome.

Die molekulare Leitfähigkeit ist bei dem Bromid demnach auf den sechsfachen Wert gestiegen. Ähnliche vergleichende Messungen haben Gomberg<sup>1)</sup> und Walden<sup>2)</sup> für Triphenylmethylchlorid und -bromid ausgeführt und dabei Unterschiede in fast der gleichen Größe festgestellt. Für die im Kern methoxylierten Diphenylpropenhalogenide sind die folgenden graphisch dargestellten Werte gemessen worden:

VIII.



1.  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH} : \text{CCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$ .
2.  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH} : \text{CBr} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$ .
3.  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH} : \text{CCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$ .

Der Unterschied zwischen Chloriden und Bromiden ist hier ebenfalls vorhanden, zahlenmäßig aber nicht so groß wie im ersten Fall. Es ist aber zu berücksichtigen, daß es sich um Fälle handelt, wo das Kation allein schon eine sehr hohe Leitfähigkeit bedingt, wo demgemäß andere Einflüsse viel weniger deutlich in Erscheinung treten. Aus dem gleichen Grund kann aus dem fast restlosen Zusammenfallen der Kurven 1 und 2 auch nur mit Vorbehalt geschlossen werden, daß der Ersatz des anderen nur substituierenden Chloratoms durch Brom ganz wirkungslos bleiben sollte. Für an und für sich schwächer leitende Kationen haben solche Dibromide bis jetzt nicht dargestellt werden können.

Die Carbinole, welche aus Chloriden und Bromiden bei der Umsetzung mit Wasser entstehen, lösen sich in flüssigem

<sup>1)</sup> Ber. 35, 2405 (1902).

<sup>2)</sup> Z. physik. Chem. 43, 454 (1908).

Schwefeldioxyd ebenfalls zu farbigen Komplexen, leiten aber weniger gut wie die zugehörigen Halogenide; die  $\mu$ -Werte betragen in allen untersuchten Fällen stets rund  $\frac{1}{10}$  von dem der Chloride. Für die nächste Tabelle sind tunlichst vergleichbare Einzelwerte für solche Carbinole herausgegriffen, deren chemische Beständigkeit sie für die Messung geeignet machte; es sind leider nur Abkömmlinge sehr schwach leitender Chloride. Der Wert für Triphenylcarbinol ist den Angaben von Walden<sup>1)</sup> entnommen.

## IX.

	Formel	$\nu$	$\mu$
1	$C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH : CCl \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$	18,66	0,0564
	$C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH : CCl \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$	17,70	0,536
2	$Cl \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH : CCl \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot Cl$	29,65	0,0397
	$Cl \cdot C_6H_4 \cdot CHCl \cdot CH : CCl \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot Cl$	28,77	0,342
	$Cl \cdot C_6H_4 \cdot CH(OCH_3) \cdot CH : CCl \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot Cl$	39,49	—
3	$C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH : CH \cdot CH : CCl \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$	87,75	ca. 2,303 <sup>2)</sup>
	$C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH : CH \cdot CH : CCl \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$	35,58	26,25
	$C_6H_5 \cdot CH(OCH_3) \cdot CH : CH \cdot CH : CCl \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$	39,4	1,239 <sup>2)</sup>
4	$CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OCH_3) \cdot CH : CCl \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$	42,84	ca. 1,434
	$CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CHCl \cdot CH : CCl \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$	39,67	87,29
5	$(C_6H_5)_3 \cdot COH$	22,28	0,367
	$(C_6H_5)_3 \cdot CCl$	19,58	7,95

Bezeichnend ist, daß eine Beobachtung, auf die Walden schon beim Triphenylcarbinol aufmerksam gemacht hat<sup>3)</sup>, auch bei den ungesättigten Carbinolen wieder gefunden wurde und sich hier besonders gut bei den im Kern chlorierten Carbinolen messend verfolgen ließ. Die Lösung des Carbinols ist zunächst kaum gefärbt und zeigt sehr großen Widerstand; Intensität der Färbung und Leitfähigkeit nehmen innerhalb 5—10 Minuten dauernd bis zu einem dann für diese Verdünnung konstanten

<sup>1)</sup> Z. physik. Chem. 43, 442 (1903).

<sup>2)</sup> Die Werte für das Carbinol und seinen Methyläther enthalten große Unsicherheiten, da, wie im Versuchsbericht ausführlich erörtert wird, sich ein Zersetzungs Vorgang, der mit einer Abnahme der Leitfähigkeit verknüpft ist, über Veränderung der Lösung lagert, die für sich allein eine allmähliche Zunahme mit der Zeit verursachen.

<sup>3)</sup> Z. physik. Chem. 43, 442 (1903).

## 16 Straus u. Dützmann: Ionogen geb. Halogenatome.

Wert zu. Bei dem im Kern nicht substituierten Carbinol 1 läßt sich die Erscheinung wohl qualitativ beobachten, die Einstellung des Endwertes erfolgt aber zu rasch, um Zwischenmessungen der Leitfähigkeit zu gestatten.

Methyläther der Carbinole geben nur dann gefärbte und leitende Lösungen, wenn sie stark leitenden Chloriden entsprechen (3 und 4 der Tabelle), und erreichen nur die halben  $\mu$ -Werte der zugehörigen Carbinole. Die Verhältnisse liegen hier wenig übersichtlich, weil der Widerstand der Lösungen dauernd abnimmt, ohne daß, wie bei den Carbinolen, für eine bestimmte Verdünnung Konstanz erreicht wird. Welche chemische Veränderung sich in diesem Verhalten verrät, ist noch nicht aufgeklärt.

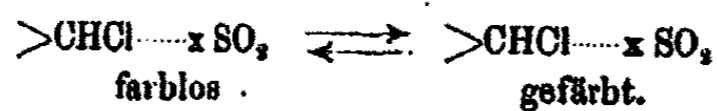
### 3. Der Zustand der gefärbten Lösungen.

Die entwickelten Zusammenhänge zeigen, daß die ungesättigten Chloride Elektrolyte von sehr verschiedener Stärke sind, und daß ihre Leitfähigkeit zu Veränderungen im Bau ihres Moleküls in gesetzmäßige Abhängigkeit gebracht werden kann; es bleibt zu untersuchen, inwieweit sie die Bildung gefärbter und leitender Lösungen ganz allgemein mit der chemischen Struktur der Chloride in Einklang zu bringen gestatten.

Wenn man sich über den Zustand der untersuchten leitenden Lösungen klar werden will, muß man davon ausgehen, daß die Größe ihrer Leitfähigkeit parallel geht mit der Intensität ihrer Färbung, und daß diese für ungefähr gleiche Konzentrationen bei den verschiedenen Verbindungen in ebenso weiten Grenzen schwankt, wie der Wert für die molekulare Leitfähigkeit. Dieser Zusammenhang wird weiter bestätigt durch alle im vorangehenden erwähnten Fälle, wo eine allmähliche Abnahme der Leitfähigkeit auch von einem Verschwinden der Färbung begleitet wird, und ganz besonders eindringlich durch das Verhalten der Carbinole und des Triphenylcarbinols, die zunächst farblos in Lösung gehen, und bei denen sich der allmähliche Übergang in eine gefärbte Lösung nicht nur deutlich dem Auge verrät, sondern auch an der anfänglichen Zunahme der gemessenen Leitfähigkeitswerte messend verfolgen läßt. Wir müssen daher, auch für die

Straus u. Dützmann: Ionogen geb. Halogenatome. 17

Chloride, in der Lösung in flüssigem Schwefeldioxyd ein Gleichgewicht annehmen zwischen einer farblosen, nicht leitenden Form, die man sich durch heterogene Assoziation<sup>1)</sup> zwischen Molekülen des Chlorids und des Lösungsmittels gebildet denken muß, und die den einfachen Lösungsvorgang darstellt, wie er sich analog auch mit organischen Lösungsmitteln abspielt, und einer zweiten, gefärbten und leitenden Form, die durch Umwandlung dieser primär gebildeten Solvate entsteht:



Die Einstellung dieses Gleichgewichts erfolgt bei den Chloriden selbst zu rasch, um der direkten Beobachtung zugänglich zu werden.

Für die Bewertung unserer Messungen ergibt sich daraus, daß die angegebenen, durch Einwage bestimmten Anfangsverdünnungen nur scheinbar richtig sind, und daß nur derjenige Anteil in die Berechnung der molekularen Leitfähigkeit eingesetzt werden dürfte, der im Gleichgewicht in der farbigen, Ionen bildenden Form vorliegt. Dieser Anteil ist aber, wie aus der verschiedenen Farbintensität gleichkonzentrierter Lösungen geschlossen werden darf, für die einzelnen Chloride sehr verschieden, und so dürften zweifellos die molekularen Leitfähigkeiten gerade für die schwach leitenden Chloride erheblich höher liegen, wenn man sie auf die Konzentration der farbigen Formen allein beziehen würde. Es ist nicht unmöglich, daß diese farbigen Formen sämtlich ungefähr gleich starke Elektrolyte sind und durch die feineren Veränderungen im Bau des Moleküls nur wenig beeinflußt werden, ähnlich wie es Bredig für die Ammoniumhydroxyde festgestellt hat. Dann ist aber durch die verschiedenen Werte für die molekulare Leitfähigkeit wesentlich die verschiedene Lage des Gleichgewichts zwischen farbloser Solvatform und farbiger, Ionen bildender Form für die einzelnen Chloride zum Ausdruck gekommen. Zieht man die neueren Untersuchungen von Hantzsch über die optische Indifferenz des

<sup>1)</sup> Vgl. Hantzsch, Ber. 50, 1415 (1917).

## 18 Straus u. Dützmann: Ionogen geb. Halogenatome.

Lösungsvorgangs selbst heran<sup>1)</sup>, so könnte vielleicht eine Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten getroffen werden, wenn man annimmt, daß in den tief gefärbten Lösungen der korrespondierenden Sulfate in überschüssiger Schwefelsäure nur die farbige Form vorliegt, und wenn man diese Lösungen der Chloride in konzentrierter Schwefelsäure mit gleichkonzentrierten Lösungen in flüssigem Schwefeldioxyd colorimetrisch vergleicht.<sup>2)</sup> Experimentell dürften solche Untersuchungen große Schwierigkeiten bieten; uns stehen gegenwärtig die dazu nötigen apparativen Hilfsmittel nicht zur Verfügung.

Ebenso ist für den beobachteten Gang der Leitfähigkeit damit zu rechnen, daß in ihm nicht nur eine normale Zunahme der Dissoziation mit der Verdünnung, sondern auch eine durch die gleiche Ursache bedingte Verschiebung des Gleichgewichts zwischen farbloser und farbiger Form zum Ausdruck kommt, und daß beide Ursachen sich vielleicht überlagern. Optische Untersuchungen könnten auch in diesem Falle Klärung bringen, wenn die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes für die gefärbten Schwefeldioxydlösungen geprüft würde.

Aus den Untersuchungen von Hantzsch<sup>3)</sup> geht nun weiterhin hervor, daß der Ionisierungsvorgang an sich keine Änderung in der Lichtabsorption bedingt, und daß farbigen Ionen eine farbige Form auch in nicht dissoziiertem Zustand entsprechen muß, durch deren Spaltung sie entstehen. In den farbigen und leitenden Lösungen der Chloride können also nicht farbige Ionen der farblosen Solvate vorhanden sein, sondern es muß die Existenz einer zweiten gefärbten und ionisierbaren Form angenommen werden, die aber ebenfalls, wie die Solvate, aus den Chloriden erst durch Aufnahme von Schwefeldioxydmolekülen entsteht, da sich solche Komplexe in einzelnen Fällen auch außerhalb der Lösung haben isolieren lassen.<sup>4)</sup> Die Schwefeldioxydmoleküle sind in ihnen durch Betätigung

<sup>1)</sup> A. a. O.

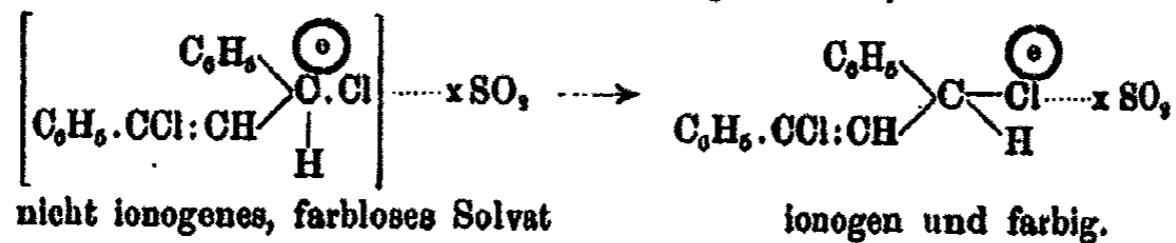
<sup>2)</sup> Vgl. A. Hantzsch, Ann. Chem. 384, 185 (1911).

<sup>3)</sup> Ber. 50, 1446 u. f. (1917).

<sup>4)</sup> A. a. O.

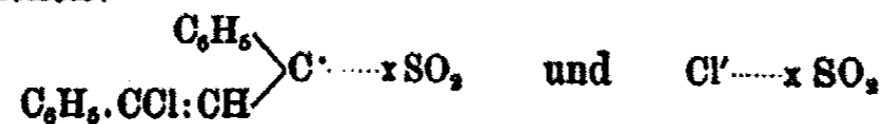
Straus u. Dützmann: Ionogen geb. Halogenatome. 19

anderer Valenzen gebunden, wie in den Solvaten, und verändern dadurch das Molekül tiefgreifend, machen es farbig und fähig zur Ionenbildung. Wir sehen mit Werner in diesem zweiten Vorgang die Bindung der Schwefeldioxydmoleküle durch Nebenvalenz an das Halogen und, dadurch bedingt, Wanderung eines Elektrons vom Kohlenstoff zum Chlor, dessen Bindung dadurch ionogen wird<sup>1)</sup>:



Nach Werner ist diese Verschiebung des Elektrons auch bereits in den festen isolierten Komplexen anzunehmen und nicht an die Lösung gebunden. Auf die Begleiterscheinung der Farbe wird später noch zurückzukommen sein.

Bis jetzt ist es nicht gelungen, die angenommene Spaltung in die Ionen:



durch Elektrolyse eines der Chloride und die Untersuchung der abgeschiedenen Ionen experimentell zu beweisen, wie es Schlenck<sup>2)</sup> für die Lösungen des Triphenylmethylchlorids durchgeführt hat. Wir haben eine derartige Elektrolyse mit dem sehr gut leitenden Chlorid  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH} : \text{CCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$  versucht, sind aber vorerst daran gescheitert, daß sich die Kathode nach kurzer Zeit mit einer dünnen Schicht organischer Substanz zu überziehen begann, die sich nicht löste und den weiteren Stromdurchgang schließlich unterbrach.<sup>3)</sup>

Die Wernerschen Vorstellungen suchen Leitfähigkeit und Farbe unter der Voraussetzung zu erklären, daß das Halogen zunächst in der Bindungszone des Methylkohlenstoffes bleibt, und decken sich in diesem Punkte mit der früher von Baeyer,

<sup>1)</sup> Vgl. Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiet der anorganischen Chemie, 4. Auflage S. 72.

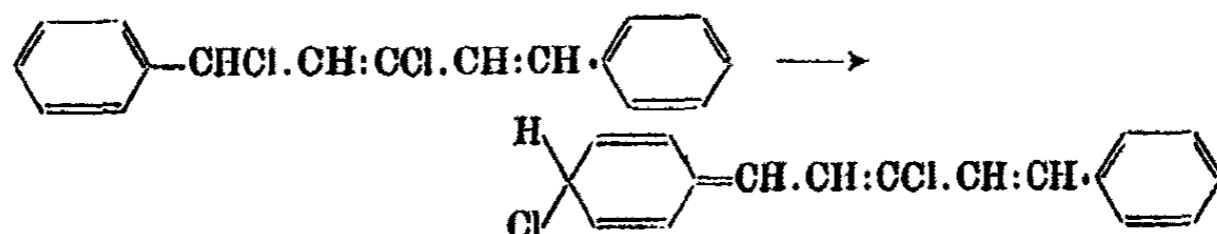
<sup>2)</sup> Ann. Chem. 372, 11 (1910).

<sup>3)</sup> Experimentelle Einzelheiten finden sich in der Dissertation von A. Dützmann. Die Versuche werden fortgesetzt.



20 Straus u. Dützmänn: Ionogen geb. Halogenatome.

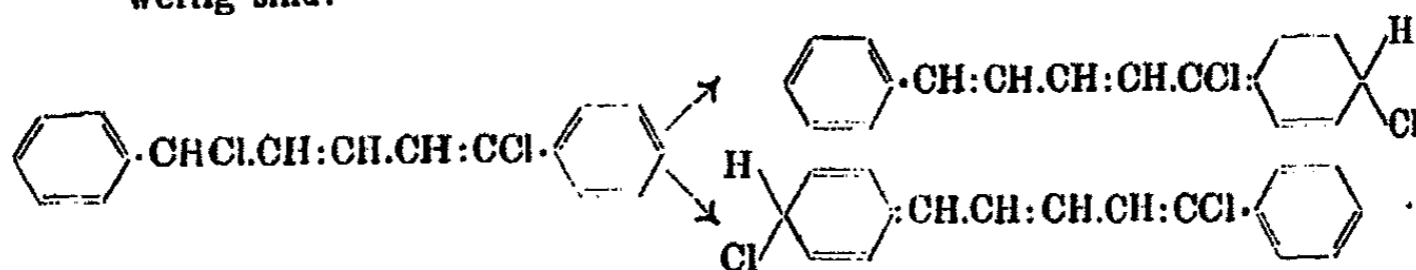
dem einen von uns und neuerdings von Pfeiffer vertretenen Auffassung. Im Gegensatz dazu steht eine an den Triphenylmethylhalogeniden entwickelte und besonders von Gomberg und Kehrman vertretene Theorie<sup>1)</sup>, nach der die Chloride selbst in zwei verschiedenen Formen, einer farblosen und einer farbigen, existieren sollen, von denen die letztere durch chinoide Umlagerung und Wanderung des Halogens an den Parakohlenstoff des Kerns entsteht. Wendet man diese Umlagerungstheorie auf die ungesättigten Chloride an, so kommt man zu dem folgenden Formelbild<sup>2)</sup>:



Eine wirkliche Entscheidung zwischen beiden Anschauungen gestatten auch die hier untersuchten ungesättigten Chloride nicht, wohl aber scheinen sie uns die Bedenken zu verstärken, die sich gegen die chinoide Formulierung als ausreichende Erklärung für Farbe und Leitfähigkeit erheben lassen.<sup>3)</sup> Man hat zweifellos die ganze Erörterung viel zu sehr auf Triphenylmethylchlorid selbst und seine Substitutionsprodukte eingestellt und sich dadurch beeinflussen lassen, daß

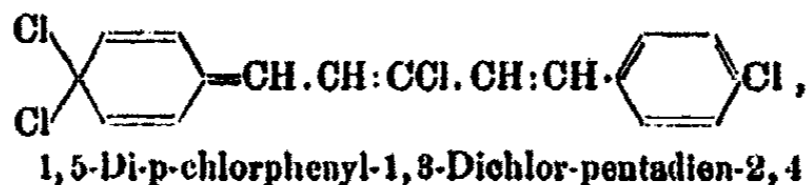
<sup>1)</sup> Eine ausführliche Darstellung der aufgestellten Theorien findet sich bei Schmidlin, Das Triphenylmethyl S. 198 und folgende.

<sup>2)</sup> Bei den Abkömmlingen des 1, 8-Diphenylpropens und des Diphenyl-1,5-Dichlorpentadiens bestehen zwei Möglichkeiten für die Bildung einer chinoiden Form, da die beiden Benzolkerne nicht gleichwertig sind:



<sup>3)</sup> Vgl. hierzu auch Straus, Ann. Chem. 370, 315 (1909). Dort ist auch die von Gomberg zum Beweis für die Notwendigkeit einer chinoiden Formulierung herangezogene Austauschbarkeit des Kernhalogens in halogensubstituierten Triphenylmethylen zu anderen Reaktionen der Benzolchemie in Beziehung gebracht, die zweifellos ohne Beteiligung chinoider Zwischenformen verlaufen.

die gelbe bzw. gelbrote Farbe der gefärbten Lösungen für einfachere Chinonabkömmlinge nichts Ungewöhnliches bieten würde. Nach allem, was über den Zusammenhang von Farbe und Konstitution bekannt ist, fällt es aber vollkommen aus dem üblichen Rahmen, wenn ein Molekül wie das folgende:



das nicht einmal einen ausgesprochen auxochrom wirkenden Substituenten enthält, tief indigoblau gefärbt sein soll. Auch die Annahme chinhydrontartiger Beziehungen zwischen den beiden Kernen würde kaum eine genügende Erklärung, d. h. Anschluß an bekannte Erfahrungen, geben. Es kommt noch dazu, daß uns zwischen den beiden Formulierungen für die ungesättigten Chloride kein derart prinzipieller Unterschied zu bestehen scheint, um die tiefgreifenden Unterschiede in den Eigenschaften zu rechtfertigen, da beide im Grunde die Gruppe —CHCl— beiderseits an einen Äthylenrest gebunden enthalten, und daß auch für ein derart chinoid gebautes Chlorid, wie schon früher<sup>1)</sup> betont wurde, salzartige Eigenschaften und Fähigkeit zur Ionenbildung etwas durchaus Analogieloses darstellen würden. Man wäre also auch bei einer chinoiden Formulierung zum Verständnis von Farbe und Leitfähigkeit gezwungen, auf besondere, durch die Formel nicht zum Ausdruck gebrachte weitere Veränderungen in der Affinitätsverteilung des Moleküls zurückzugreifen.

#### 4. Zusammenhänge zwischen Leitfähigkeit und den übrigen Reaktionen des ionogen gebundenen Halogens.

Die Untersuchung über den Zusammenhang zwischen Leitvermögen und Konstitution der ungesättigten Halogenverbindungen geht, wie bereits erwähnt wurde, auf einen Arbeitsplan zurück, der in einer Arbeit von Straus und Hüsey<sup>2)</sup> vor längerer Zeit entwickelt worden ist. Es sollte versucht werden, die verschiedenen Erscheinungen, in denen ionogene

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 370, 338 (1909).

<sup>2)</sup> A. a. O.

## 22. Straus u. Dützmann: Ionogen geb. Halogenatome.

Bindung des Halogenatoms zum Ausdruck kommt, und die in der Einleitung klassifiziert sind, jeweils in eine experimentelle Form zu bringen, die quantitative Unterschiede zahlenmäßig festzulegen gestattet. Damit müßte zunächst für die ungesättigten Halogenide nachzuweisen sein, wie Veränderungen im übrigen Teil des Moleküls durch ihre Rückwirkungen auf das Kohlenstoffatom der Gruppe  $\text{—CHCl—}$  diese ganz verschiedenartigen Reaktionen beeinflussen, und ob die quantitative Verschiebung sich in gleicher oder verschiedener Richtung bewegt.

Straus und Hüsey haben seinerzeit als Grundlage eine rein chemische Reaktion, die Umsetzung der Chloride mit Wasser, untersucht und unter den gewählten Versuchsbedingungen große Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit festgestellt. Die Versuche sind inzwischen an neu zugänglich gewordenem Material vielfach ergänzt, und vor allem auch auf die Bromide<sup>1)</sup> und auf Verbindungen ohne das zweite Chloratom in der Kette<sup>2)</sup> ausgedehnt worden. Vergleicht man die Beziehungen, welche dort zwischen Umsetzungsgeschwindigkeit und chemischem Bau erkannt worden sind, mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit, so zeigt eine bis ins einzelne gehende Übereinstimmung, daß gleiche Veränderungen am Molekül der Halogenverbindungen, oder anders ausgedrückt, gleiche Änderungen in der Affinitätsbeanspruchung des Methylkohlenstoffs, die Reaktionsgeschwindigkeit bei der chemischen Umsetzung und die Leitfähigkeit qualitativ in gleicher Richtung beeinflussen. Für das nicht leitende 9,9-Dichlorfluoren ist ergänzend in dieser Arbeit nachgewiesen<sup>3)</sup>, daß es mit Wasser viel langsamer sich umsetzt, wie Diphenylmono- und Dichlormethan; die Umsetzungsgeschwindigkeit ist nur  $\frac{1}{5}$  von der des Benzophenonchlorids.<sup>4)</sup> Die Unterschiede in der Leitfähigkeit sind aber im allgemeinen viel schroffer, und die

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 370, 320 (1909); 374, 176 u. 191 (1910); vgl. auch den Versuchsteil der vorliegenden Arbeit.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. 303, 266 (1912).

<sup>3)</sup> Vgl. Versuchsteil.

<sup>4)</sup> Vgl. hierzu auch Kliegel, Ber. 38, 284 (1905) und Klinger, Ann. Chem. 390, 370 (1912).

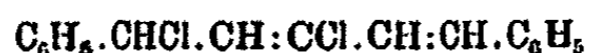
bestleitenden methoxylsubstituierten Chloride nehmen z. B. eine viel ausgesprochenere Sonderstellung ein, wie bei der Umsetzung mit Wasser, wo sich ihnen das nächste Chlorid in der Reihe, das in beiden Fällen natürlich das gleiche ist, viel mehr nähert. Am besten sind diese Verhältnisse an Hand der Kurventafeln zu übersehen, wo die viel gleichmäßigere Verteilung der Kurven für die Reaktionsgeschwindigkeit in der Koordinatenebene sofort in die Augen fällt.<sup>1)</sup> Auch der Übergang vom Benzylchlorid zum Diphenylchlormethan kommt in der Reaktionsgeschwindigkeit schon sehr deutlich zum Ausdruck, während die Leitfähigkeit noch unmeßbar klein bleibt.<sup>2)</sup> Die Methode der Leitfähigkeitsmessungen ist ferner exakter und hat auch da noch Unterschiede erkennen lassen, wo die sehr viel gröbere chemische Methode schon versagt hat.<sup>3)</sup>

Auch für die Beständigkeit der verschiedenartigen farbigen Komplexverbindungen bei den einzelnen Chloriden ist bereits nachgewiesen worden, daß für sie die gleiche Abhängigkeit von der Zahl der Lückenbindungen und der Art der Kernsubstitution besteht. Die Zusammenhänge sind in einer Arbeit von Straus und Lutz<sup>4)</sup> besprochen worden, damals noch unter der Annahme einer unrichtigen Formulierung für die Chloride, die gezogenen Schlüsse sind aber ohne weiteres auf die jetzt bewiesenen Formeln übertragbar. Exakte quantitative Methoden sind für diese Vergleiche nicht ausgearbeitet worden, es genügen aber die Beobachtungen z. B. über die Zerfallstemperatur oder die Dissoziation durch Lösungsmittel, um einmal die anorganischen Komplexbildner, vor allem aber die Chloride nach ihrem Bindevermögen in eine Reihe zu ordnen, die der auf Leitfähigkeit und Hydro-

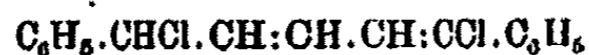
<sup>1)</sup> Vgl. Tabelle I und VI und die Tafeln Ber. 42, 2171 (1909) und Ann. Chem. 370, 320 (1909).

<sup>2)</sup> Vgl. Tabelle III und die Kurven Ber. 42, 2181 (1909).

<sup>3)</sup> Als Beispiel seien die beiden Chloride



und

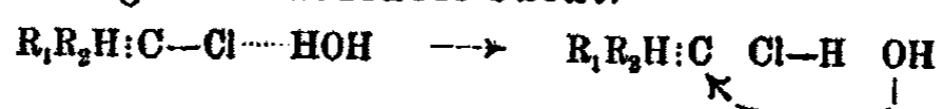


angeführt, deren Umsetzungsgeschwindigkeit mit Wasser fast identisch gefunden wurde [Ann. Chem. 393, 293 (1912)]. Über ihre Leitfähigkeit vgl. Tabelle I.

<sup>4)</sup> Ann. Chem. 374, 50 (1910); vgl. auch Ber. 42, 2174 (1909).

24 Straus u. Dützmann: Ionogen geb. Halogenatome.

lysierbarkeit aufgebauten entspricht. Mit der Leitfähigkeit scheint dieser enge Zusammenhang fast selbstverständlich, wenn man ihn aus den im vorausgehenden entwickelten Beziehungen ableitet, die sich aus den Wernerschen Vorstellungen über das Wesen der Hauptvalenzen zur Komplexbildung ergeben haben. Man wird aber auch bei der chemischen Umsetzung zu der Auffassung geführt, daß die Hydrolyse mit einer zunächst lockeren Bindung des Wassermoleküls an das Chloratom beginnt, die der Komplexbildung entspricht, bei den verschiedenen Chloriden mehr oder weniger weitgehend erfolgt, und sekundär, statt die Verschiebung eines Elektrons zu bewirken, den Affinitätsausgleich in der Bildung des Carbinols sucht:



Die gleichartige Abhängigkeit dieser drei Gruppen von Reaktionen von den gleichen Veränderungen am Molekül läßt nur die Möglichkeit, sie unter einem einheitlichen Gesichtspunkt zu betrachten und sie dem gleichen ursächlichen Zusammenhang unterzuordnen. Da in allen drei Fällen keine sprunghaften Änderungen auftreten, sondern nur allmähliche Übergänge innerhalb recht weit gesteckter Grenzen, möchten wir auch auf Grund des jetzt erweiterten Beobachtungsmaterials an der früher<sup>1)</sup> geäußerten Ansicht festhalten, daß nur die Wernersche Theorie von dem wechselnden Affinitätswert einfacher Bindungen sich diesen Verhältnissen anzupassen vermag, und daß alle drei Erscheinungen demnach auf die verschieden starke Beanspruchung zurückzuführen sind, welche der Kohlenstoff der —CHCl— Gruppe durch die an ihn noch gebundenen Kohlenstoffreste erfährt, und auf den damit korrespondierenden und verminderten Affinitätsbetrag, der für die Bindung des Halogens noch zur Verfügung steht.<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Ber. 42, 2179 (1909) und Ann. Chem. 374, 57 (1910).

<sup>2)</sup> Es ist früher schon [Ber. 42, 2182 (1909) und Ann. Chem. 393, 267 (1912)] auf den Widerspruch aufmerksam gemacht worden, der sich ergibt, wenn man die Kondensationsfähigkeit der Wasserstoffatome im Fluoren und ihr Fehlen beim Diphenylmethan ähnlich auf verschieden feste Bindung zurückzuführen sucht. Das dafür viel gebrauchte Bild

X.

Formel des Chlorids	Lösung in konz. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		Lösung des zugehörigen <sup>2)</sup> Ketons in konz. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	μ <sub>v</sub>	50%ige Umsetzung mit Wasser Stunden
	Farbe im durchfallenden Licht <sup>1)</sup>	Absorption in μμ			
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .CHCl.CH:CCl.C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , Cl.-----, Cl	rosa	—	grünstichig gelb	0,068 <sub>(ss)</sub>	nicht untersucht
CH <sub>3</sub> O.-----, OCH <sub>3</sub>	blaurot	564—539	rein gelb	0,029 <sub>(ss)</sub>	> 50
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .CHCl.CH:CH.C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , Cl.-----, Cl	blauviolett	595—568	rotgelb	81 <sub>(ss)</sub>	1/60 <sup>3)</sup>
CH <sub>3</sub> O.-----, OCH <sub>3</sub>	"	595,5—570	rotorange	0,6 <sub>(ss)</sub>	5
Cl.C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .CHCl.CH:CH.C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .Cl	indigblau	639,5—586	eosinrot	0,4 <sub>(ss)</sub>	13
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .CHCl.CH:CH:CCl.CH:CH.C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .CCl <sub>2</sub> .C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .CHCl.CH:CH:CH.C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .Cl	rein blau	662—622	Keton unbekannt	84 <sub>(ss,7)</sub>	1/60
	rotstichig blau	—	eosinrot	2,9 <sub>(ss)</sub>	2/6
	grünblau	749—685	rotviolett	2,6 <sub>(ss)</sub>	1/2
	gelb	—	farblos	0,02 <sub>(g)</sub>	28
	rotstichig violett <sup>3)</sup>	—	weinrot	0	13% in 48 Stdn.

<sup>1)</sup> Dichroismus und Fluoreszenz sind nicht berücksichtigt.

<sup>2)</sup> Als „zugehörige Ketone“ sind diejenigen bezeichnet, welche statt der Gruppe —CHCl— ein Carbonyl, sonst aber die gleiche Anordnung der Kohlenstoffkette enthalten; sie sind also zum Teil nicht mit den Ketonen identisch, aus denen die Chloride dargestellt wurden. Bei den Ketonen fehlt selbstverständlich die Substitution der ungesättigten Kette durch das zweite Chloratom.

<sup>3)</sup> Vgl. Schmidt u. Wagner, Ber. 43, 1796 (1910). Unser Präparat zeigte die gleiche dort beschriebene Farbreaktion; ihr Eintreten wird durch ganz schwaches Erwärmen sehr beschleunigt. Es sind uns neuerdings aber Zweifel aufgestiegen, ob sie wirklich einem Sulfat aus Fluorenonchlorid zukommt, da die Lösungen nicht, wie man erwarten sollte, beim Stehen die für das Keton charakteristische Farbe annehmen.

Zurück zur Seite 24

## 26 Straus u. Dützmänn: Ionogen geb. Halogenatome.

Ganz andere Gesetze beherrschen die Abhängigkeit der Halochromiefarbe, die für eine Anzahl der Chloride durch Bestimmung des Hauptabsorptionsstreifens ihrer gefärbten Schwefelsäurelösungen früher festgelegt worden ist.<sup>1)</sup> Die kleine Tabelle (S. 25) sei hier nochmals unter Berücksichtigung der jetzt geltenden Formeln für die Chloride aufgenommen und ihr ungefähr vergleichbare Werte für die molekulare Leitfähigkeit und die Zeiten für eine 50%ige Umsetzung mit Wasser eingetügt.

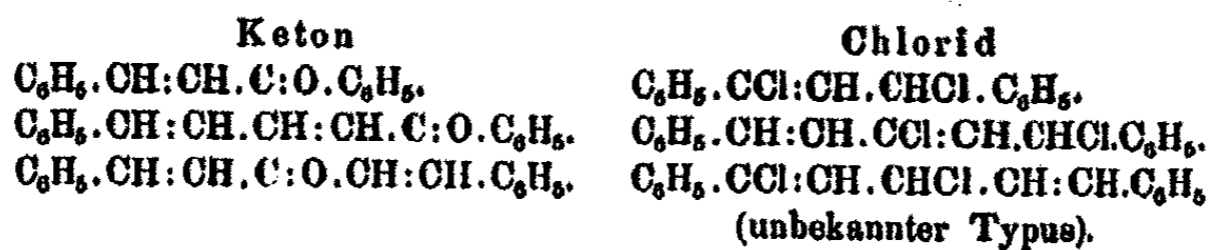
Solange man nur die Zahl der Lückenbindungen berücksichtigt, scheint zunächst der gleiche Zusammenhang mit einer Vertiefung der Farbe zu bestehen; bei dem Einfluß der Substituenten aber klafft ein Widerspruch. Wohl vertieft auch das Methoxyl, aber die geringe Nuancierung der Farbe steht in keinem Verhältnis zu der Abhängigkeit der anderen Reaktionen. Dagegen wirkt das Chlor ausgesprochen farbvertiefend, obwohl es Leitfähigkeit, Reaktionsgeschwindigkeit und Komplexbildung ausgesprochen in negativem Sinne beeinflusst, und zwar gilt das wieder in gleicher Weise, einerlei, ob das Halogen im Kern oder in der ungesättigten Kette gebunden ist. Auch für den Ringschluß zum Fluoren ist diese Abhängigkeit nach entgegengesetzter Richtung sehr deutlich festzustellen. Wir müssen darauf späterhin nochmals zurückkommen.

### 5. Die Beziehungen zu den Halochromieerscheinungen der ungesättigten Ketone.

Führt man, wie es in dieser Arbeit geschehen ist, die gesamten Reaktionen der ungesättigten Chloride derart auf die Bindungsverhältnisse am Methylkohlenstoff zurück, so ergeben sich, wie eine Gegenüberstellung der Formeln zeigt, ohne weiteres Beziehungen und Vergleichsmöglichkeiten mit den Halochromieerscheinungen der ungesättigten Ketone:

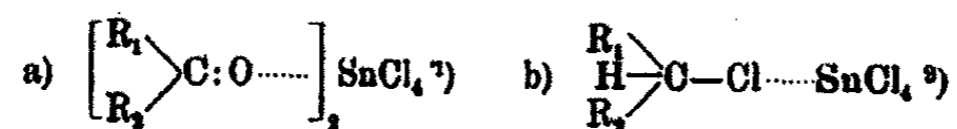
der „leichteren Beweglichkeit“ drückt offenbar eine ganz andere Erscheinung aus und muß auf einen ganz anderen Reaktionsmechanismus für die Kondensation dieser Kohlenwasserstoffe mit Carbonylverbindungen hindeuten, wie es der wechselnde Affinitätswert der einfachen Bindungen verlangt.

<sup>1)</sup> Ber. 42, 2173 (1909) und Ann. Chem. 374, 145 u. 163 (1910).



Symmetrisch gebaute Ketone, wie Dibenzal- und Dicinnamyliden-aceton, müssen leider für die Betrachtung vorerst ausscheiden, da die ihnen entsprechenden symmetrischen ungesättigten Chloride bisher noch nicht zugänglich sind.

Es leiten sich also von dem Methylkohlenstoff bei gleichartiger Substitution durch ungesättigte Radikale zwei verschiedene Reihen gefärbter Komplexverbindungen ab, die wie folgt formuliert werden können:



und von denen, wie die Tab. X zeigt, Reihe b wesentlich tiefer farbig ist.<sup>2)</sup>

Die Halochromieerscheinungen der Ketone sind nach ihrer Abhängigkeit von Veränderungen im Bau des übrigen Moleküls in doppelter Richtung untersucht worden. Stobbe<sup>4)</sup> hat die Hydrolysierbarkeit der farbigen Verbindungen mit Säuren gemessen, damit Änderungen in der Basizität der Ketone bestimmt und sie mit den Änderungen der Farbe konform gehend gefunden. Von Pfeiffer<sup>5)</sup> sind die Komplexverbindungen mit Zinntetrachlorid und die Perchlorate auf ähnliche Abhängigkeiten ihrer Farbe geprüft worden. Die in beiden Fällen benutzten strukturchemischen Änderungen waren die gleichen, wie bei den von uns untersuchten Chloriden: Änderungen der Zahl der konjugierten Lückenbindungen und Einführung von Kernsubstituenten, vor allem Alkoxyl.

Die festgesetzten Abhängigkeiten bewegen sich für die beiden Reihen halochromer Verbindungen durchaus in paralleler Richtung, so daß im Rahmen des vorhandenen Vergleichs-

<sup>1)</sup> Vgl. P. Pfeiffer, Ann. Chem. 376, 285 (1910) u. 383, 92 (1911).

<sup>2)</sup> A. a. O.

<sup>3)</sup> Vgl. hierzu auch K. H. Meyer, Ber. 43, 158 (1910).

<sup>4)</sup> Ann. Chem. 370, 93 (1909).

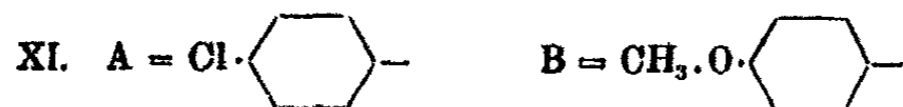
<sup>5)</sup> A. a. O. und Ann. Chem. 412, 275 (1917).



28 Straus u. Dützmann: Ionogen geb. Halogenatome.

materials Komplexbildung, Leitfähigkeit und Umsetzungsgeschwindigkeit der Chloride mit der Basizität der Ketone, und ebenso die Farbänderungen auf beiden Seiten gleichartig beeinflusst werden.<sup>1)</sup> Wir haben dafür eine weitere überraschende Bestätigung gefunden, als wir nach der von Stobbe<sup>2)</sup> ausgearbeiteten Methode Basizität und Halochromiefarbe chlor-substituierter Ketone verglichen, die bisher nicht untersucht worden sind. Die Ergebnisse enthält die folgende Tab. XII. Die für die Hydrolyse jeweils verbrauchte Wassermenge ist der Mittelwert aus drei Bestimmungen, die befriedigend übereinstimmen, so daß die verhältnismäßig kleinen Unterschiede als gesichert gelten können. Die Werte für die nicht substituierten Ketone fanden wir durchweg etwas niedriger, wie sie Stobbe angibt, doch legen wir darauf kein allzu großes Gewicht, da der Endpunkt der Titration stark von individueller Beurteilung abhängt, und die Richtung der gefundenen Unterschiede, wie auch ungefähr das zahlenmäßige Verhältnis, mit den Befunden von Stobbe übereinstimmt. Die Festlegung der Absorptionsstreifen für die Lösungen in Schwefelsäure und für Lösungen der Ketone in indifferenten Lösungsmitteln zum

<sup>1)</sup> Es kehrt z. B. bei den Chloriden selbst die Erscheinung wieder, daß Methoxyl in Parastellung dann die Halochromiefarbe besonders stark beeinflusst, wenn der von ihm substituierte Kern durch Äthylgruppen vom Methylkohlenstoff getrennt und nicht unmittelbar an ihn gebunden ist (vgl. Pfeiffer, Ann. Chem. 412, 282 ff. (1917)). Das ausgedehnte Versuchsmaterial von Pfeiffer, das auch den Einfluß verschiedener Stellung im Kern festzustellen gestattet, steht für die Chloride noch nicht zur Verfügung. Die angeführten Chloride sind bisher nur in der Dissertation von H. Blankenhorn (Straßburg 1913) beschrieben:



Keton	Lösung in konz. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Chlorid	Lösung in konz. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
A · CO · CH : CH · B	chromgelb	A · CHCl · CH : CCl · B	tiefblau
B · CO · CH : CH · A	citronengelb	B · CHCl · CH : CCl · A	rotblau
A · CO · CH : CH · CH : CH · B	rotviolett	A · CHCl · CH : CH · CH : CCl · B	indigoblau
B · CO · CH : CH · CH : CH · A	rotorange	B · CHCl · CH : CH · CH : CCl · A	blauviolett

<sup>2)</sup> A. a. O.

Vergleich ihrer Eigenfarbe war uns nicht möglich, da uns zurzeit die apparative Einrichtung fehlt.

## XII.

0,0002 Mol Keton in 5 bzw. 10 ccm <sup>1)</sup> Methyl- acetat und 1 bzw. 2 ccm konz. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Gewichts- menge g	Verbrauchte Wasser- menge ccm	Lösung in konz. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Benzalacetophenon . . .	0,041	0,88	grünstichig gelb
p,p-Dichlor- —————	0,055	0,88	reingelb
Cinnamylidenacetophenon	0,047	2,08	orange
p,p-Dichlor- —————	0,060	1,65	eosinrot
Dibenzalacetone . . . . .	0,047	1,85	rotstichig gelb
p,p-Dichlor- —————	0,060	1,65	orange

Demnach wiederholt sich bei den Ketonen genau die Beobachtung, die wir bei den ungesättigten Chloriden über den entgegengesetzt gerichteten Einfluß der Chlorsubstitution auf ionogene Bindung und Halochromiefarbe festgestellt haben, wenn wir die Basizität der Ketone der Leitfähigkeit bzw. Umsetzungsgeschwindigkeit der Chloride an die Seite stellen.

Zunächst erleidet dadurch die Feststellung von Stobbe, wonach jeder Ersatz der Phenylwasserstoffe durch andere Reste die Basizität steigert<sup>2)</sup>, und alle Radikale, welche die Basenstärke erhöhen, als Auxochrome wirken<sup>3)</sup>, eine Einschränkung.<sup>4)</sup> Wir finden darin aber auch eine nicht un-

<sup>1)</sup> Die vier letzten Ketone wurden wegen der Schwerlöslichkeit der Chlorsubstitutionsprodukte in 10 ccm Methylacetat gelöst; die gefundenen Wasserwerte werden dadurch nicht beeinflusst.

<sup>2)</sup> A. a. O. S. 124.

<sup>3)</sup> Ebenda S. 129.

<sup>4)</sup> Dieser letztere Zusammenhang ist übrigens schon durch die Untersuchungen Stobbes selbst durchbrochen, der die durchweg tiefer farbigen Ketone, die sich vom Cyclopentanone ableiten, schwächer basisch fand, wie die korrespondierenden Ketone aus Aceton (a. a. O. S. 125). Auch für den Ringschluß zum Fluoren sind nach dem Verhalten des 9,9-Dichlorfluorens ähnliche Beziehungen wahrscheinlich (vgl. S. 22). Es fehlen zur Feststellung hier bis jetzt Basizitätsmessungen an Benzophenonderivaten, die für die Anwendung der Stobbeschen Methode genügend tief gefärbte Molekülverbindungen geben, und ihr Vergleich mit korrespondierenden Fluorenonderivaten; Benzophenone löst sich in konz. Schwefelsäure farblos. Eigenfarbe und Halochromiefarbe sind bekanntlich beim Fluoren viel tiefer wie beim Benzophenone.

### 30 Straus u. Dützmann: Ionogen geb. Halogenatome.

wichtige Ergänzung zu der von Pfeiffer entwickelten Theorie der Halochromieerscheinungen. Die Zusammengehörigkeit der hier besprochenen beiden Typen gefärbter Komplexverbindungen hat schon Pfeiffer<sup>1)</sup> vermutet, und wir sehen den Beweis durch die in dieser Arbeit erwiesene gleichartige Abhängigkeit von konstitutiven Einflüssen in ähnlicher Weise geführt, wie es von Pfeiffer für eine Reihe scheinbar wenig zusammengehöriger farbiger organischer Molekülverbindungen mit so großem Erfolg versucht worden ist. Pfeiffer findet das theoretische Bindeglied, indem er die Farbe der Molekülverbindungen auf den ungesättigten Zustand des Methylkohlenstoffs zurückführt; dieser entsteht, wenn die komplexbildenden Moleküle die Affinität des an den Methylkohlenstoff gebundenen Atoms Sauerstoff bzw. Chlor stark beanspruchen und es damit an der Absättigung der vierten Kohlenstoffvalenz hindern. Das von Pfeiffer für den Ausdruck dieser Beziehungen benutzte Schema sei hier angeführt:



Das Kohlenstoffatom wird um so ungesättigter und die auswählende Lichtabsorption um so mehr nach dem weniger brechbaren Teil des Spektrums verschoben sein, je mehr Affinität der Addend beansprucht hat<sup>2)</sup>; die gleichen, parallel gehenden Verschiebungen können auch durch Änderungen in der Struktur der Radikale  $R_1$  bis  $R_3$ , z. B. Vermehrung der Lückenbindungen oder Einführung von Kernsubstituenten, erreicht werden.<sup>3)</sup> Mit dieser letzten Folgerung von Pfeiffer scheint uns schwer vereinbar, wenn das Chlor als Substituent eine Reihe von Erscheinungen in einer Weise beeinflusst, die nur als Folge einer stärkeren Sättigung des Methylkohlenstoffs gedeutet werden können, und wenn es gleichzeitig die Farbe korrespondierender Molekülverbindungen vertieft. Es ist daraus zu schließen, daß die Beeinflussung der Farbe nicht auf dem gleichen Wege über die wechselnde Beanspruchung des Methylkohlenstoffs erfolgen kann, und daß die mit der Komplexbildung verbundene selektive

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 383, 122 (1911).

<sup>2)</sup> Ebenda S. 114.

<sup>3)</sup> Ebenda S. 98.

Lichtabsorption an andere Atomgruppen als Chromophore gebunden ist, deren Entstehung wohl mit dem Ungesättigtwerden des Methylkohlenstoffs zusammenhängt, die aber auf konstitutive Änderungen in einer anderen und ihnen eigentümlichen Weise reagieren. Auf diese Möglichkeit ist von dem einen von uns schon gelegentlich hingewiesen worden<sup>1)</sup>, und auch Pfeiffer scheint neuerdings einer derartigen Auffassung zuzuneigen.<sup>2)</sup>

Daß die Existenz farbiger Molekülverbindungen der ungesättigten Chloride, die den gleichen „Farbgesetzen“ folgen, wie die halochromen Verbindungen der ungesättigten Ketone, auch für die noch nicht restlos geklärte Frage nach der Struktur der farbigen Säureadditionsprodukte der Ketone von Bedeutung werden könnte, ist vor einer Zeit<sup>3)</sup> ausgeführt worden; wir möchten in diesem Zusammenhang vorerst darauf nicht näher eingehen. Nur soll noch auf einen Unterschied zwischen beiden Reihen von Molekülverbindungen aufmerksam gemacht werden, der mit dem Einfluß des Addenden auf die Farbnuance zusammenhängt. Bei den ungesättigten Ketonen ist diese innerhalb gewisser Grenzen dehnbar, d. h. sie schwankt mit der Natur des Addenden nicht nur nach ihrer Intensität, sondern auch nach der Lage des Absorptionsstreifens selbst<sup>4)</sup>, z. B. vertieft sich die Farbe mit der Stärke der Säure, ist bei neutralen Salzen heller wie bei sauren u. a. m. Pfeiffer<sup>5)</sup> gibt die Erklärung durch die verschiedenen starke Haftintensität des Addenden am Carbonylsauerstoff. Bei den ungesättigten Chloriden sind wir bis jetzt solchen Schwankungen nicht begegnet, trotzdem die Intensität der Färbung, je nach dem verwendeten Addenden, sehr wechseln kann; demnach scheint den verschiedenen Molekülverbindungen eines und desselben Chlorids nur eine charakteristische Farbe eigen zu sein, und nur ein mehr oder weniger weitgehender Zerfall der einzelnen Komplexe, der mit ihrer Beständigkeit zusammenhängt, einzutreten. Eine Erklärung für diesen

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 415, 248 (1917).

<sup>2)</sup> Ann. Chem. 412, 256 (1917).

<sup>3)</sup> Ann. Chem. 415, 238 (1917).

<sup>4)</sup> Vgl. Stobbe, Ann. Chem. 370, 107 u. 118 (1909).

<sup>5)</sup> Ann. Chem. 383, 114 u. f. (1911).

32 Straus u. Dützmann: Ionogen geb. Halogenatome.

Unterschied vermögen wir auf Grund der Pfeifferschen Anschauungen nicht zu geben; sie müßte wohl daran anzuknüpfen suchen, daß das Atom, welches den Addenden aufnimmt, bei den Chloriden durch eine einfache, bei den Ketonen durch eine Lückenbindung an dem Kohlenstoff haftet.

Die besprochenen Beziehungen im Verhalten der ungesättigten Chloride und der ungesättigten Ketone haben schließlich dazu geführt, auch die Lösungen ungesättigter Ketone in flüssigem Schwefeldioxyd auf Leitfähigkeit zu prüfen. Die untersuchten Ketone, die in organischen Solvenzien zum Teil recht schwer löslich sind, lösten sich darin überraschend leicht, zeigen also ausgesprochene Neigung, mit Schwefeldioxyd Solvate zu bilden.

XIII.

Keton	Molekulare Leitfähigkeit	Farbe der Lösung	Leitfähigkeit des zugehör. Chlorids
p,p-Dimethoxybenzophenon	$\mu_{28,6} = 0,0076$	farblos	$\mu_{27,8} = 4,84$
p,p-Dimethoxybenzalacetophenon	$\mu_{31,4} = 0,0696$	intensiv gelb	$\mu_{24,8} = 82,72$
Dibenzalacetone	$\mu_{25,3} = 0,0067$	hellgelb	$\mu_{25,9} = 0,549$
p,p-Dimethoxydibenzalacetone	$\mu_{30,66} = 0,0804$	citronengelb bis orange-gelb (in höh. Konzentration)	$\mu_{27,1} = 79,39$

Die beobachteten  $\mu$ -Werte sind demnach außerordentlich klein und stehen in gar keinem Verhältnis zu den Leitfähigkeitswerten der korrespondierenden Chloride. Bei den Ketonen 1 und 3 möchten wir sie denn auch nicht mit Bestimmtheit als Eigenleitfähigkeit der Ketone interpretieren, da sie in der Größenordnung der Leitfähigkeit des reinen Lösungsmittels liegen. Anders für die Ketone 2 und 4, wo ein Versuchsfehler ausgeschlossen ist, da auch ein Gang der Leitfähigkeit mit der Verdünnung festgestellt werden konnte, und da vor allem diese beiden Lösungen ausgesprochen tiefer gefärbt waren, wie gleich konzentrierte Lösungen in indifferenten organischen Lösungsmitteln. Eine Formulierung dieser leitenden Komplexe begegnet vorerst ähnlichen Schwierigkeiten, wie die

Deutung der Leitfähigkeit von Triphenylmethyl oder von organischen Kohlenwasserstoffen, wie Anthracen und Triphenylmethan, die Walden<sup>1)</sup> festgestellt hat.

#### 6. Sekundäre und tertiäre ionogen gebundene Halogenatome.

Wie die ionogene Bindung des Halogens beeinflusst wird, wenn der Wasserstoff der Gruppe  $-\text{CHCl}-$  selbst durch andere Radikale ersetzt ist, das Halogen also tertiär wird, ist bis jetzt nur flüchtig gestreift worden.<sup>2)</sup> Walden<sup>3)</sup> hat diese Frage schon erörtert und ist auf Grund seines Beobachtungsmaterials zu dem Schluß gekommen, daß die Zahl der an den Kohlenstoff gebundenen Radikale überhaupt die Fähigkeit der elektrolytischen Dissoziation bestimmt, und daß nur tertiäre Verbindungen eine erhebliche elektrische Leitfähigkeit zeigen. Die von uns untersuchten Chloride beweisen, daß auch sekundäre Halogenverbindungen mit den Eigenschaften starker Elektrolyte aufgebaut werden können. Gerade deswegen wäre es aber von großem Wert, in die Gruppe  $-\text{CHCl}-$  ein weiteres Phenyl für Wasserstoff einzuführen, und diese Abkömmlinge des Cinnamendiphenylmethans vergleichen zu können. Leider sind diese Verbindungen, nach denen wir suchen, noch nicht bekannt.

Es bleibt daher vorerst nur übrig, die in dieser Arbeit untersuchten Chloride mit den Triphenylmethylhalogeniden selbst zu vergleichen. Damit möchten wir die Frage anschneiden, ob die Existenzfähigkeit freier Methylradikale, die ja ebenfalls auf die besondere Beanspruchung des Methylkohlenstoffs zurückzuführen ist, in gesetzmäßiger Weise an bestimmte Mindestwerte für die meßbaren Reaktionen des ionogen gebundenen Halogens geknüpft ist; kommen dafür nicht noch andere Faktoren, vielleicht räumlicher Art in Frage, so sollten Diarylmethyle vielleicht aus denjenigen unter den ungesättigten Halogeniden zu erhalten sein, welche Triphenylmethylchlorid an Reaktionsfähigkeit des Halogenatoms über-

<sup>1)</sup> Z. physik. Chem. 39, 570 (1902).

<sup>2)</sup> Vgl. S. 11.

<sup>3)</sup> Ber. 35, 2031 (1902).

treffen. Systematisch sind die Triarylmethylchloride in dieser Richtung noch nicht untersucht worden, besonders fehlen Leitfähigkeitsmessungen auf breiterer Basis, und wir sind selbst noch nicht dazu gekommen, diese Lücke auszufüllen; nur die Leitfähigkeit des Triphenylmethylchlorids selbst ist von Walden<sup>1)</sup> bestimmt worden. Die Kurve ist in Tabelle VI mit aufgenommen und läßt die Stellung des Chlorids zu den sekundären Chloriden erkennen, unter denen es keineswegs an der Spitze steht. Etwas mehr ist über ihre chemische Reaktionsfähigkeit bekannt. Nach den Messungen von Straus und Hüsey<sup>2)</sup> ist die Umsetzungsgeschwindigkeit von Triphenylchlormethan recht groß, erreicht aber nicht die einer Reihe der untersuchten sekundären Chloride. Die Einflüsse von Substituenten bewegen sich in beiden Reihen wieder in gleicher Richtung: Methoxyl steigert sie, Chlor setzt sie herunter, und zwar weisen die starken Ausschläge darauf hin, daß hier anscheinend eine dem Potenzgesetz von Baeyers analoge Steigerung zum Ausdruck kommt. Die Basizität der Carbinole, die von v. Baeyer gemessen wurde<sup>3)</sup>, steht von beiden Substituenten in der gleichen, entgegengesetzt gerichteten Abhängigkeit, während beide, also auch wieder das Chlor, auf die Halochromiefarbe auxochrom wirken.

Ähnliches gilt qualitativ für den Ringschluß zum Fluoren, da im Biphenylenphenyl- und biphenylmethylchlorid stark geminderter Reaktionsfähigkeit des Halogens Vertiefung der Halochromiefarbe entspricht. Für den Fluorenring und die Halogensubstitution ergibt das Beobachtungsmaterial auch bereits eine Beziehung zu geminderter Dissoziationsfähigkeit der zugehörigen Hexaaryläthane.<sup>4)</sup>

Wir haben in diesem Zusammenhang, veranlaßt durch die Arbeiten von Schlenck über Tribiphenylmethyl, an unsere Arbeit einige orientierende Messungen angeschlossen, um die Änderung von Umsetzungsgeschwindigkeit und Leitfähigkeit beim Ersatz von Phenyl durch Biphenyl festzustellen, und das

<sup>1)</sup> A. a. O.

<sup>2)</sup> Ber. 42, 2171 (1909).

<sup>3)</sup> Ber. 35, 3013 (1902) und 38, 596 (1905).

<sup>4)</sup> Literatur s. bei Schmidlin, Das Triphenylmethyl S. 175 u. f. (1914); vgl. ferner Gomberg, Journ. Am. chem. Soc. 39, 1652 (1917).



noch unbekannte Chlorid des p,p-Diphenylbenzophenons und das Tribiphenylmethylchlorid untersucht.

## XIV.

Formel des Chlorids	Lösung in konz. $H_2SO_4$	$\mu_r$	50 Prozent. Umsetzung mit Wasser Stunden
$C_6H_5 \cdot CCl_2 \cdot C_6H_5$ $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CCl_2 \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$	gelb dunkelrot	$\mu_{60} = 0,025$ <sup>1)</sup> $\mu_{60,3} = 87$	28 in wenigen Min. vollst. umgesetzt
$C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CCl_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5$	blaugrün	$\mu_{60,3} = 0,0204$	in 24 Stunden unangegriffen
$(C_6H_5)_3 \cdot CCl$	tiefgelb	$\mu_{61,5} = 10,43$ <sup>2)</sup>	$3 \frac{1}{2}$
$(C_6H_5 \cdot C_6H_4)_3 \cdot CCl$ <sup>3)</sup>	blaustichigrot	$\mu_{60,3} = 75,45$	ca. 3
$CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CHCl \cdot CH : CCl \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$	blauviolett	$\mu_{63,7} = 89,53$	$\frac{1}{60}$

Daraus ergibt sich für die Wirkung des Biphenylrestes vorerst kein einheitliches Bild. Beim Dibiphenyldichlormethan ist Reaktionsfähigkeit und Leitfähigkeit herabgesetzt, die Umsetzungsgeschwindigkeit mit Wasser bis zu einem Grade, daß das Chlorid bei der Prüfung nach dem Verfahren von Straus und Hüsey in 24 Stunden überhaupt nicht nachweisbar angegriffen wurde. Erst die Einführung des dritten Biphenylrestes bewirkt eine dann aber auch ganz überraschend große Steigerung und hebt das Chlorid weit über das Triphenylmethylchlorid hinaus, so daß ein Vergleich, der sich auf die trisubstituierten Methylchloride allein stützen würde, zu der entgegengesetzten Folgerung kommen müßte.<sup>4)</sup> Auffallend ist in beiden Fällen die starke farbvertiefende Wirkung des Biphenylrestes auf die Halochromiefarbe. Immerhin reicht das Tri-

<sup>1)</sup> Nach Gomberg.

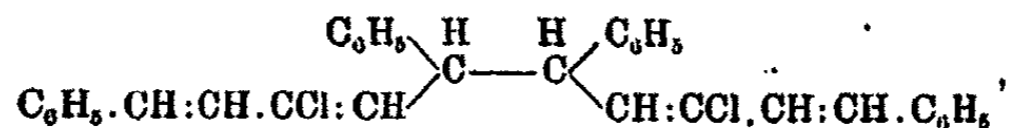
<sup>2)</sup> Nach Walden, Z. physik. Chem. 43, 454 (1903).

<sup>3)</sup> Schlenck und Weickel, Ann. Chem. 368, 303 (1909). Eine Kurve für die Leitfähigkeit dieses Chlorids ist in Tabelle VI mit aufgenommen; über die Genauigkeit, welche die Messungen an diesem Chlorid beanspruchen können, vgl. den Versuchsteil.

<sup>4)</sup> Um weiteres Material zu dieser Frage zu gewinnen, ist das Studium der ungesättigten Halogenverbindungen in Angriff genommen, die mit Phosphorpentachlorid aus p,p<sub>1</sub>-Diphenyldibenzalacetone und p,p<sub>1</sub>-Diphenylbenzalacetophenon erhalten werden können.



biphenylmethylchlorid an die bestleitenden und reaktionsfähigsten der von uns untersuchten Chloride nicht heran. Es erscheint aber verfrüht, daraus bereits positive Schlüsse in der Richtung ziehen zu wollen, daß für die Existenzfähigkeit freier Methylradikale noch andere Einflüsse, vielleicht räumlicher Natur, zu berücksichtigen sind, als die Leitfähigkeit und Reaktionsfähigkeit des Halogens beherrschen. Wir erhoffen eine weitere Klärung dieser Frage auch aus dem Verhalten der komplizierten Äthanderivate, z. B.



die sich durch Verknüpfung zweier Moleküle der ungesättigten Chloride erhalten lassen müssen und deren Untersuchung in Angriff genommen ist.

### Versuchsteil.

#### Allgemeines.

##### a) Reinigung des Lösungsmittels.

Das zu den Messungen verwandte Schwefeldioxyd wurde der Bombe entnommen. Es passierte zunächst eine Sicherheitsflasche, eine Spiralwaschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure, einen Bimssteintrockenturm mit konzentrierter Schwefelsäure, dann ein U-förmig gebogenes Rohr mit Glaswolle, um mitgerissene Schwefelsäure zurückzuhalten, und wurde in gewöhnlichen, gut ausgedämpften Sodawasserflaschen unter Kühlung mit Kältemischung verdichtet. Die ganze Apparatur stand unter dem Druck einer Quecksilbersperre von 15 cm Höhe, die kurz vor der Aufnahme flasche für das Schwefeldioxyd eingeschaltet war und gleichzeitig als Sicherheitsventil diente. Der Strom wird so reguliert, daß in etwa 8 Stunden ca. 300 ccm verdichtet sind.

Das verflüssigte Schwefeldioxyd wurde nach 24 stündigem Stehen über Phosphorperoxyd in eine zweite, sorgfältig ausgedämpfte und peinlichst vorgetrocknete Flasche umdestilliert, die das Vorratsgefäß für die eigentliche Messung bildete (vgl. später); dabei waren beide Flaschen unter Vermeidung von

Gummiligaturen durch einen langen  $\Gamma$ -förmigen Glasbügel verbunden, der in einer Erweiterung in seiner Mitte eine längere, dichte und sorgfältig trocken gehaltene Schicht von Glaswolle enthielt.

Bei Einhaltung dieser Vorsichtsmaßregeln betrug die spezifische Leitfähigkeit des verwendeten Schwefeldioxyds im Mittel aus den zahlreichen Messungen  $K = 0,47 \times 10^{-6}$ , ausgedrückt in reziproken Ohm<sup>1)</sup>; die höchsten Werte lagen bei  $0,8 \times 10^{-6}$ , die niedersten unterhalb  $0,27 \times 10^{-6}$ , und damit außerhalb des Meßbereichs der verwendeten Brücke. Das Mittel kommt also dem von Walden<sup>2)</sup> für reinstes Schwefeldioxyd ermittelten Wert  $0,96 \times 10^{-7}$  ziemlich nahe und ist günstiger als die Durchschnittswerte des dort zu den Einzelmessungen verwendeten Lösungsmittels.<sup>3)</sup>

#### b) Das Meßgefäß.

Das Meßgefäß entsprach im wesentlichen dem Modell, das von Straus und Ecker<sup>4)</sup> kurz beschrieben worden ist, nur war der Auslaßhahn unmittelbar an der Bodenkante angesetzt, so daß er eine vollständige Entleerung des Gefäßes gestattete. Diese kleine Änderung war für das der Messung vorangehende Abspülen der Elektroden sehr vorteilhaft. Das Gefäß faßte ca. 60 ccm und war bis zu 20 ccm von ccm zu ccm graduiert. Die Elektroden (1 × 2 cm) bestanden aus starkem Platinblech und wurden mit der Lummer-Kurlbaumschen Lösung<sup>5)</sup> platinirt. Die Kapazität wurde mit  $\frac{1}{50}$ -n. Chlorkaliumlösung bei 25° bestimmt und wiederholt auf Konstanz geprüft; die geringfügige Korrektur, die sich durch die Durchführung der Messungen bei 0° ergibt, ist nicht berücksichtigt.

<sup>1)</sup> Die in der Dissertation von A. Dützmänn angegebenen wesentlich höheren Werte sind auf eine irrtümliche Interpretation der gemessenen Werte zurückzuführen.

<sup>2)</sup> Z. anorg. Chem. 30, 153 (1902).

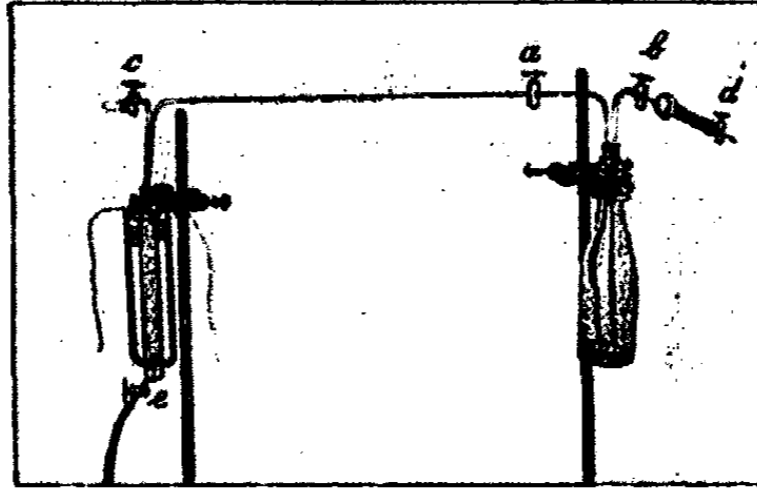
<sup>3)</sup> Ebenda S. 158.

<sup>4)</sup> Ber. 39, 2992 (1906).

<sup>5)</sup> Kohlrausch-Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte, 1898, S. 9.

38 Straus u. Dützmann: Ionogen geb. Halogenatome.

Die folgende Abbildung gibt die zur Messung zusammengestellte Apparatur:



Beide Glasgefäße hingen so hoch, daß Gefäße mit schmelzendem Eis bzw. Kältemischung leicht untergeschoben werden konnten.

Zum Verschuß dienten doppelt durchbohrte Gummistopfen mit Drahtligaturen. Das Spiel der Hähne ist ohne weiteres verständlich: *b* und *c* dienten zur Druckentlastung, *e* verband das Meßgefäß durch einen Druckschlauch mit einer stark gekühlten, trockenen, starkwandigen Flasche, aus welcher das Lösungsmittel, ohne weitere Messungen zu stören, abdunsten konnte, und in der die gelöste Substanz zurückblieb. Die Hähne *e* und *a* müssen besonders sorgfältig eingeschliffen sein.

Der verbindende Bügel aus dünnem Glas ist 50 cm lang und daher genügend elastisch, um die beim Einfüllen der Substanz notwendigen Verschiebungen ohne Bruchgefahr zu gestatten; das dem Meßgefäß zugekehrte Ende ist verjüngt und muß etwas unter die Fläche des Gummistopfens reichen. Die Überführung des Schwefeldioxyds geschieht unter dem eigenen Druck, wenn das Meßgefäß stark eingekühlt, und die Kühlung unter der Vorratsflasche entfernt wird; wesentlich ist hierbei, daß durch passende Regulierung des Hahnes *a* bei einiger Übung eine recht feine Dosierung möglich ist, und z. B. Zehntel-ccm sich ohne Schwierigkeit nachfüllen lassen.

Die Substanz wurde in einem langen Wägeröhrchen abgewogen und zum Lösungsmittel gegeben. Führt man die Operation zu zweit aus, so läßt sich das notwendige Öffnen des Verschußstopfens auf wenige Sekunden beschränken; vorher

wird stark eingekühlt. Von diesem kurzen Moment abgesehen, findet die ganze Messung vom Abspülen der Elektroden an in geschlossener Apparatur statt. Auch geringe, an den Wänden haften gebliebene Substanzspuren lassen sich leicht durch Neigen des Bügels oder des Gefüßes herunterspülen. Das Durchmischen der Lösungen, das anfangs Schwierigkeiten machte, ist durch einen einfachen Kniff zu erreichen: Geringe Drehung am Auslaßhahn  $e$  bewirkt lebhaftes Aufsieden.

Das Volumen ließ sich unter Zuhilfenahme einer kleinen elektrischen Lampe leicht auf  $\frac{1}{10}$  ccm genau schätzen. Abgelesen wurde stets der untere Meniscus, nur selten waren konzentrierte Lösungen so intensiv gefärbt, daß zunächst mit dem oberen Meniscus gearbeitet werden mußte. In diesen Fällen wurde nachträglich eine Korrektur angebracht, sobald der untere Meniscus bei weiterer Verdünnung zu erkennen war.

c) Ausführung und Berechnung der Messungen.

Sämtliche Messungen sind bei  $0^{\circ}$  in schmelzendem Eis ausgeführt. Da zum Ein- und Nachfüllen mit Kältemischung gekühlt werden muß, ist das Gefäß vor dem Einbringen in den Thermostaten sorgfältig mit Eiswasser abzuspülen. Das Volumen nahm durch die Erwärmung auf  $0^{\circ}$  um 0,2–0,3 ccm zu.

Als Meßbrücke diente die Brücke von Hartmann und Braun mit Vergleichswiderständen bis 1000 Ohm, an die noch ein weiterer Vergleichswiderstand von 10000 Ohm angeschlossen werden konnte.

Vor jeder Messungsreihe wurden zunächst die Elektroden 2–3 mal gut mit dem zur Verwendung kommenden Schwefeldioxyd abgespült, dann wurde die Leitfähigkeit des reinen Lösungsmittels bestimmt, und die abgewogene Substanz zugegeben. Die gewählten Anfangskonzentrationen waren nach oben bestimmt durch die Löslichkeit der Substanzen, bei stark dissoziierten Chloriden, aber auch durch die intensive Färbung der Lösung, die unter Umständen das Ablesen der Menisken unmöglich machte.

Mit der beschriebenen Apparatur ließen sich die weiteren Verdünnungen durch Ablassen eines bestimmten Volumens der Lösung und Zugabe neuen Lösungsmittels herstellen. Diese

Methode der Messung der Volumina ist zwar bequemer, zweifellos aber bei der Form des Gefäßes weniger genau, als die von Walden<sup>1)</sup> angewandte Wägung. Wir nahmen die Fehlerquelle aber in den Kauf gegenüber dem Vorteil, die ganze Messungsreihe in geschlossener Apparatur durchzuführen und Feuchtigkeit leichter ausschließen zu können, als es nach der Wägungsmethode möglich erscheint. Spuren von Wasser waren aber im vorliegenden Falle doppelt gefährlich, weil, abgesehen von der Beeinflussung der Leitfähigkeit des Lösungsmittels<sup>2)</sup>, die zu untersuchenden, zum Teil recht hochmolekularen Chloride sich mit Wasser sehr rasch umsetzen.<sup>3)</sup>

Unter Berücksichtigung dieser Fehlerquellen und der großen Empfindlichkeit der untersuchten Substanzen sind die Messungsergebnisse hinreichend genau. Es sind stets mindestens zwei unabhängige Messungsreihen<sup>4)</sup>, meist mit Präparaten verschiedener Herstellung, durchgeführt worden. Beide Reihen zeigen neben vorzüglich übereinstimmenden Einzelwerten Schwankungen, die sich zwischen 1% und 3% bewegen; einen genauen Vergleich durch graphische Extrapolation der gemessenen Werte auf gleiche Verdünnungen haben wir nicht durchgeführt. Die folgenden Kurven geben solche Doppelmessungen für zwei Chloride, deren Leitfähigkeit etwa in derselben Größenordnung liegt. Zur besseren Übersicht sind die beiden Kurvenpaare auseinandergezogen; für die Kurven II<sup>a</sup> und II<sup>b</sup> gelten die linken, für die Kurven I<sup>a</sup> und I<sup>b</sup> die rechtsseitigen  $\mu$ -Werte.

Bei der Untersuchung nicht leitender Substanzen blieb die Leitfähigkeit des reinen Lösungsmittels nach der Substanz-einführung unverändert; darin liegt gleichzeitig die Gewähr, daß die in einigen Fällen, z. B. bei ungesättigten Ketonen, gemessenen sehr kleinen Leitfähigkeiten reale Bedeutung haben und nicht auf methodische Fehler zurückzuführen sind.

Im allgemeinen waren die untersuchten Lösungen stundenlang haltbar; wir haben uns in den verschiedensten Fällen

<sup>1)</sup> A. a. O. S. 152.

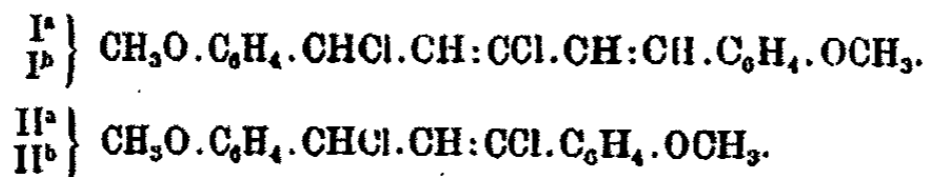
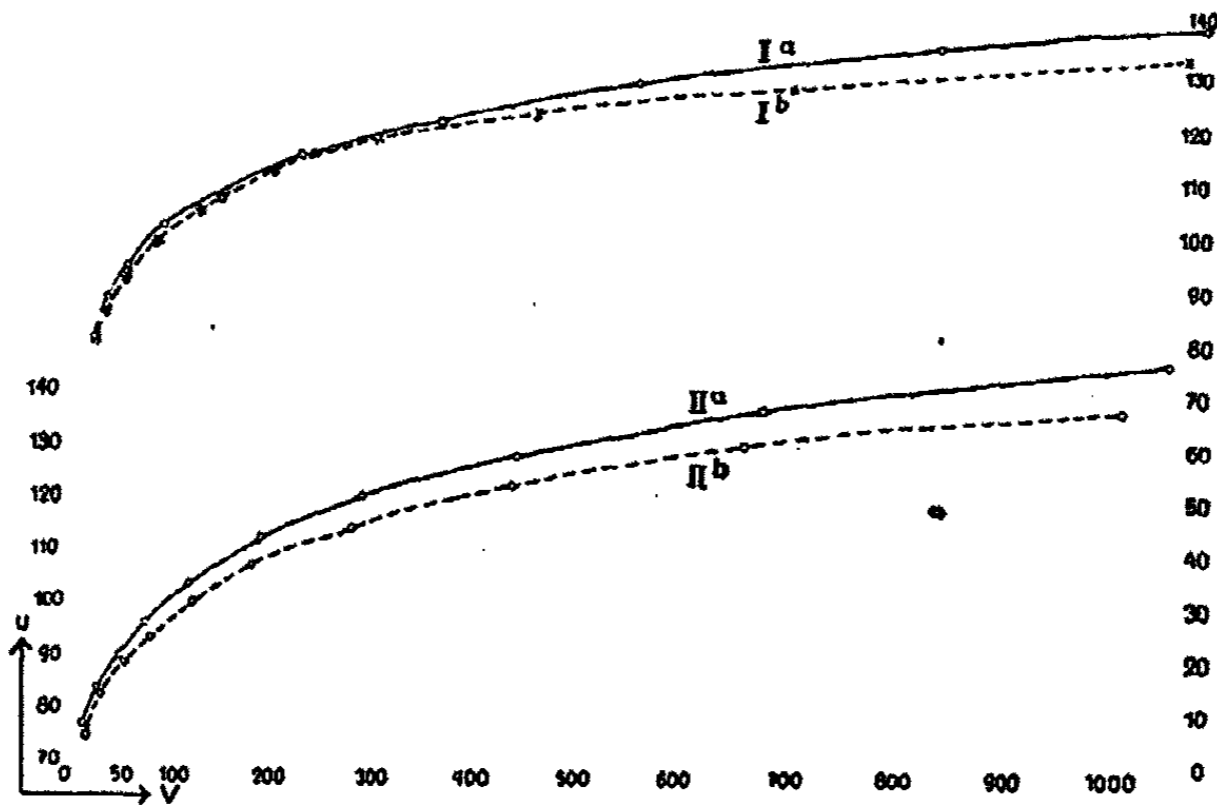
<sup>2)</sup> Ebenda S. 155.

<sup>3)</sup> Ber. 42, 2168 (1909).

<sup>4)</sup> Die als Kurven im theoretischen Teil wiedergegebenen Reihen sind im folgenden mit einem \* gekennzeichnet.

von der Konstanz der gemessenen Einzelwerte überzeugt und damit gleichzeitig eine sichere Gewähr für die Apparatur gewonnen. Kleine Schwankungen wurden gelegentlich bei hohen Konzentrationen stark leitender Chloride beobachtet (etwa bei  $v = 22$ ), verschwanden aber bei stärkerer Verdünnung. Scharf zu trennen sind aber davon die im theoretischen Teil bereits besprochenen Fälle, wo eine auf Zersetzung beruhende regel-

XV.



mäßige Abnahme, oder eine auf eine Umlagerung zurückzuführende Zunahme der Leitfähigkeit in der Konstitution begründet ist; endgültige Werte, welche die Größenordnung bestimmen, sind hier nur mit einer gewissen Annäherung zu erhalten, die durch die Möglichkeit mehr oder weniger raschen Arbeitens gegeben ist. Im folgenden ist bei solchen Substanzen daher stets auch die Änderung der spezifischen Leitfähigkeit mit der Zeit angegeben.

Die molare Leitfähigkeit ist in reziproken Ohm ausgedrückt; die Leitfähigkeit des Lösungsmittels ist überall da

abgezogen, wo sie gegenüber der Leitfähigkeit der Lösung ins Gewicht fällt.

Bei einer Reihe gut leitender Substanzen haben sich die Dissoziationskonstanten ( $K$ ) bestimmen lassen. Die Werte für  $\mu_{\infty}$  sind hierzu aus zwei günstig liegenden Einzelmessungen errechnet worden. Die Konstante zeigt meist einen leichten Gang und durchläuft ein Minimum, wie es ähnlich auch bei wäßrigen Lösungen auftritt; immerhin ist die Übereinstimmung, besonders unter Berücksichtigung der experimentellen Verhältnisse, durchaus befriedigend, und die Werte für  $K$  genügen vollkommen zur Orientierung, wenn ihnen als Mittelwerten auch eine gewisse Unsicherheit anhaftet.

Die folgenden Einzelmessungen sind aus praktischen Gründen nach den Ketonen geordnet, aus denen die Verbindungen dargestellt werden.

#### Einzelmessungen.

##### I. Abkömmlinge des Benzophenons und Fluorenon.

##### 1. Diphenylchlormethan, $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot C_6H_5$ .

Das Präparat wurde nach dem Verfahren von Montagne<sup>1)</sup> dargestellt und zur Messung nochmals frisch im Vakuum destilliert. Die konstant bei 165° (17 mm uncorr.) siedende Fraktion wurde verwendet.

Bei einer molekularen Konzentration von  $v = 34,31$  zeigte die Lösung in Schwefeldioxyd den unveränderten Wert des reinen Lösungsmittels  $\alpha = 0,65 \times 10^{-9}$ .

Einige Reaktionen des Diphenylchlormethans:

1. Konzentrierte Schwefelsäure löst das Chlorid mit intensiv rotgelber Färbung unter Entwicklung von Chlorwasserstoff. Die Lösung wird bald trüb und mehr bräunlich gefärbt.
2. Eine ätherische Quecksilberchloridlösung gibt mit einer ätherischen Diphenylchlormethanlösung keinen Niederschlag.
3. Eine benzolische Diphenylchlormethanlösung färbt sich auf Zusatz von Zinntetrachlorid gelb, doch nicht sehr intensiv; ohne Verdünnungsmittel ist das Gemisch orangegelb gefärbt, scheidet jedoch auch in Kältemischung nichts aus. Nach längerem Stehen erfolgten Ansätze von roten, derben Krystallen.

<sup>1)</sup> Rec. 25, 379 (1907).

2. Chlorid des 4,4'-Diphenylbenzophenons,  
 $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CCl_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5$ .

a) Darstellung des 4,4'-Diphenylbenzophenons<sup>1)</sup>:  
Eine fast quantitative Ausbeute erhält man nach folgender  
Vorschrift:

80 g (= 1 Mol.) gepulvertes Aluminiumchlorid werden mit  
125 ccm Schwefelkohlenstoff übergossen und in einer Eis-Koch-  
salzmischung gut eingekühlt. In diese Mischung destilliert  
man 42 ccm (= 60 g = 1,2 Mol.) Phosgen, das vorher in einer  
Einschmelzröhre verdichtet wird, und läßt eine Lösung von  
77 g Diphenyl in Schwefelkohlenstoff eintropfen. Zunächst er-  
folgt keine merkbare Reaktion, allmählich entweicht Chlor-  
wasserstoff. Das Gemisch wird gekühlt, bis die Kältemischung  
zergangen ist, bleibt dann 30 Stunden bei Zimmertemperatur  
stehen und wird zum Schluß kurze Zeit auf 50° erwärmt,  
Man gießt nun den Schwefelkohlenstoff von der tiefgefärbten  
Aluminiumverbindung ab und wäscht mit wenig Schwefelkohlen-  
stoff nach. Die Aluminiumverbindung liefert beim Zersetzen  
mit Eis ein festes, grünliches Produkt, das mit Wasserdampf  
destilliert wird, um Spuren noch anhaftenden Diphenyls zu  
entfernen. Ausbeute an scharf getrocknetem Rohketon: 72 g  
= 83% der Theorie. Schmp. 225°. Feine Blättchen aus Tetra-  
chloräthylen, Schmp. 228°. Die Farbreaktion mit konzentrierter  
 $H_2SO_4$  ist gelb.

b) Darstellung des Chlorids: Das noch unbekannt  
Chlorid. entsteht durch Zusammenschmelzen des Ketons mit  
Phosphorpentachlorid. 8,2 g werden mit 6 g Chlorid (für 1 Mol.  
ber. = 5,2 g) auf 140° erhitzt. Wenn alles geschmolzen ist,  
läßt man die Schmelze noch 10 Minuten bei dieser Temperatur  
und saugt dann das Phosphoroxychlorid im Vakuum ab. Beim  
Erkalten hinterbleibt ein fester, krystallinischer Kuchen. Das  
Rohprodukt wird zur Entfernung noch anhaftenden Phosphor-  
oxychlorids mit Petroläther (Sdp. 40—60°) in einer Reibschale  
gut zerrieben, abgesaugt und mehrmals mit Petroläther (Sdp.  
20—40°) nachgewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuum  
bildet das Chlorid ein violettes Pulver, das bei 125—130°  
trübe schmilzt. Die Reinigung des Chlorids bietet große

<sup>1)</sup> Adam, Ann. chim. phys. [6] 15, 258 (1838).



44 Straus u. Dützmann: Ionogen geb. Halogenatome.

Schwierigkeiten, da geringe Spuren Feuchtigkeit Bildung von Keton veranlassen, das trotz seiner Schwerlöslichkeit in allen Lösungsmitteln nur schwer völlig von dem Chlorid getrennt werden kann; Klarheit der Schmelze ist daher ein wichtiges Reinheitskriterium. Zur Reinigung wird das Rohprodukt in Äther gelöst. Dabei bleibt etwa 1 g sicher noch etwas Chlorid enthaltendes, grünliches Pulver ungelöst. Nach dem Filtrieren wird der Äther im Vakuum auf etwa  $\frac{1}{3}$  des ursprünglichen Volumens konzentriert; es setzt dann rasch die Krystallisation rein weißer, glänzender Prismen ein. Schmp. 135—136°. Die Krystallisation muß rechtzeitig unterbrochen werden, da nach längerem Stehen stets etwas Keton sich ausscheidet.

0,1812 g gaben 0,5102 g CO<sub>2</sub> und 0,0778 g H<sub>2</sub>O.  
0,2560 g gaben 0,1930 g AgCl.

Berechnet für C <sub>23</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> :		Gefunden:
C	77,09	76,80 %
H	4,63	4,77 „
Cl	18,26	18,65 „

Konzentrierte Schwefelsäure löst unter Salzsäureentwicklung mit blaugrüner Farbe.

c) Verseifung zu Keton: 1 g reines Chlorid wird in 10 ccm Benzol gelöst und auf einmal mit 75 ccm Methylalkohol versetzt. Die farblose Lösung scheidet nach ca. 5 Minuten silberglänzende, weiße Blättchen ab, die abfiltriert und mit Alkohol nachgewaschen wurden. Ihre Menge betrug 0,85 g. Der Schmelzpunkt (233—234°) sowie die Mischprobe ergaben, daß reines Keton vorlag. Auf diesem Wege über das Chlorid erhält man das Keton vollkommen rein, während sonst eine geringe grünliche Verunreinigung hartnäckig anhaftet und durch Krystallisation kaum abzutrennen ist.

Mit Wasser reagiert das Chlorid unter den von Straus und Hüßy<sup>1)</sup> angegebenen Bedingungen nach 24 stündigem Schütteln nicht.

Verwendet wurden 0,9882 g in 150 ccm absolutem Äther und 250 ccm äthergesättigtes Wasser. Nach 24 Stunden war der Äther farblos und gab mit konzentrierter Schwefelsäure eine rein blaue Farbreaktion. Nach dem Abdestillieren des

<sup>1)</sup> Ber. 42, 2168 (1909).

Äthers im Vakuum hinterblieb das Chlorid direkt fest. Schmp. 133—135°.

d) Leitfähigkeit des Chlorids in flüssigem Schwefeldioxyd: Die zu den Messungen verwendeten verschiedenen Präparate waren zweimal aus Schwefelkohlenstoff-Petroläther und einmal aus Äther nach dem oben beschriebenen Verfahren krystallisiert. Schmp. 135—136° (136,5° klar). Bei beiden Messungsreihen ist eine Eigenleitfähigkeit des Schwefeldioxyds  $\kappa = 0,76 \times 10^{-6}$  in Abzug gebracht.

1.		2.	
$\nu$	$\mu$	$\nu$	$\mu$
58,28	0,0204	55,38	0,0189
82,42	0,0252	83,20	0,0222
185,44	0,0311	171,4	0,0280

Die Lösung des Chlorids in Schwefeldioxyd ist rein blau und zeigt roten Dichroismus.

### 3. p,p<sub>1</sub>-Dimethoxybenzophenon, H<sub>3</sub>CO.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CO.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.OCH<sub>3</sub>.

Das Keton wurde nach den Angaben von Schnackenberg und Scholl<sup>1)</sup> dargestellt und zweimal aus Alkohol krystallisiert. Schmp. 143—144°. Die Lösung in Schwefeldioxyd war farblos und zeigte eine kleine Leitfähigkeit.

$$\tau = 28,5; \quad \mu = 0,0076.$$

Bei diesem Wert ist  $\kappa_{\text{SO}_2} = 0,27 \times 10^{-6}$  in Abzug gebracht; in Wirklichkeit war die spezifische Leitfähigkeit des Lösungsmittels kleiner und lag außerhalb des Meßbereichs der Brücke. Der Wert für die molare Leitfähigkeit ist daher in Wirklichkeit etwas größer. Das Verhalten anderer, vor allem methoxylsubstituierter Ketone, die in dieser Arbeit untersucht wurden, spricht dafür, daß eine wenn auch geringe Eigenleitfähigkeit des Ketons darin zum Ausdruck kommt, und daß es sich nicht um einen Versuchsfehler handelt.

<sup>1)</sup> Ber. 36, 654 (1903).

4. Chlorid des p,p<sub>1</sub>-Dimethoxybenzophenons<sup>1)</sup>,

Die Angaben über die Darstellung des Chlorids sind noch nicht veröffentlicht. Nach einer freundlichen Privatmitteilung von Prof. Staudinger entsteht das Chlorid aus dem Keton durch ca. 2 stündiges Erhitzen mit Oxalylchlorid ohne Lösungsmittel. Die Reinigung bietet wegen der enormen Empfindlichkeit des Chlorids gegen Feuchtigkeit und der Schwerlöslichkeit des dabei zurückgebildeten Ketons Schwierigkeiten und ist stets mit großen Verlusten verknüpft. Schmelzpunkt bei langsamem Erhitzen: 98–100°.

Die erste Messungsreihe wurde mit einem einmal aus Schwefelkohlenstoff-Petroläther kristallisierten Präparat ausgeführt. Das zur zweiten Reihe verwendete Präparat war nochmals aus Schwefelkohlenstoff-Petroläther umkristallisiert und dann mit vorgelegtem Natronkalkrohr  $\frac{1}{3}$  Stunde im Vakuum bei 30° getrocknet worden. Der Schmelzpunkt war unverändert.

Die Eigenleitfähigkeit des Schwefeldioxyds ( $\kappa = 0,27 \times 10^{-9}$ ) konnte hier vernachlässigt werden. Die Farbe der Schwefeldioxydlösung war zuerst dunkelrot, bei größeren Verdünnungen hellrot mit gelbrotem Dichroismus.

c	1.		v	2.*	
	$\mu$	$K_{(\mu, \nu = 131)}$		$\mu$	$K_{(\mu, \nu = 135)}$
30,14	80,91	0,033	31,29	77,0	0,024
60,89	89,90	0,025	63,84	87,0	0,018
123,0	99,67	0,020	132,15	95,95	0,013
248,5	110,8	0,019	265,6	108,6	0,012
514,3	120,1	0,020	541,8	121,0	0,014
1049,	134,0	—	1165,8	131,3	0,030
2151,	141,5	—			
	Mittel: 0,023			Mittel: 0,019	

Das Mittel aus beiden Reihen ergibt für die Dissoziationskonstante den angenäherten Wert  $K = 0,021$ .

<sup>1)</sup> Ber. 47, 1641 (1911).

5. *p,p*<sub>1</sub>-Dimethoxy-diphenyl-monochlormethan,  
 $\text{H}_3\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CHCl}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OCH}_3$ .

Man erhält das noch nicht beschriebene Chlorid aus dem zugehörigen Benzhydrol durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die mit Chlorcalcium versetzte benzolische Lösung. Das nach den Angaben von Schnackenberg und Scholl<sup>1)</sup> dargestellte *p,p*<sub>1</sub>-Dimethoxybenzhydrol wurde aus Äther-Petroläther (Sdp. 60—75°) umkrystallisiert. Schmp. 69—70°.

10 g Benzhydrol wurden in 100 ccm Benzol gelöst, mit Chlorcalcium versetzt und unter Eiskühlung mit Chlorwasserstoff gesättigt. Die Lösung trübte sich sofort, und das Chlorcalcium färbte sich rötlich an; zum Schluß war die Lösung selbst schön rötlich gefärbt. Nach 4 stündigem Stehen wurde der Überschuß gelösten Chlorwasserstoffs abgesaugt, die Lösung unter Feuchtigkeitsabschluß filtriert, und das Benzol im Vakuum abgedampft. Der Rückstand erstarrte völlig zu weißen, derben Krusten. Schmelzpunkt des Rohprodukts: 80—81°. Die Ausbeute ist quantitativ.

Das Rohprodukt wurde aus Petroläther vom Sdp. 75—95° umkrystallisiert. Schmp. 82—82,5°. Nach der Analyse enthielt es ca. 1% zuviel Chlor. Es wurde daher ca. 1/2 Stunde lang im Vakuum mit vorgeschaltetem Natronkalkrohr im Wasserbade auf Schmelztemperatur erhitzt, nochmals aus Petroläther umkrystallisiert und bei 50° im Vakuum 1 Stunde getrocknet. Leicht löslich in allen Lösungsmitteln, außer Petroläther.

0,1748 g gaben 0,4291 g CO<sub>2</sub> und 0,0919 g H<sub>2</sub>O.  
 0,2029 g gaben 0,1094 g AgCl.

Berechnet für C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> ClO <sub>2</sub> :		Gefunden:
C	68,57	68,52 %
H	5,71	5,88 „
Cl	13,52	13,33 „

Das Chlorid löst sich in Schwefeldioxyd sehr rasch; die Farbe der Lösung ist gelbrot mit rotem Dichroismus.

Von den folgenden Messungsreihen bezieht sich die erste auf das Präparat mit etwas zu hohem Chlorgehalt (vgl. oben), die zweite auf das analysenreine Präparat.

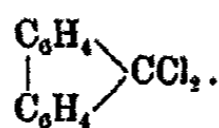
<sup>1)</sup> Ber. 36, 651 (1903).

48 Straus u. Dützmänn: Ionogen geb. Halogenatome.

1.*			2.		
$v$	$\mu$	$K \cdot 10^4 (\mu_{\infty} = 105)$	$v$	$\mu$	$K \cdot 10^4 (\mu_{\infty} = 99)$
26,79	4,842	0,83	27,14	5,114	1,0
53,57	6,652	0,79	58,35	7,177	0,97
110,9	9,505	0,80	119,6	9,932	1,1
227,3	13,13	0,79	235,6	13,32	0,9
466,0	17,80	0,74	470,1	17,80	0,84
927,4	23,85	0,72	958,9	24,55	0,86
2828,	37,85	0,71	1975,	32,70	0,82
8627,	58,0	—	3941,	41,50	0,77
24155,	78,80	—	11626,	61,50	0,88
Mittel: 0,77			Mittel: 0,90		

Der sofort nach dem Lösen abgelesene Wert sank zuerst etwas, blieb dann aber nach 10 Minuten konstant; bei den nachfolgenden Verdünnungen trat die Erscheinung nicht mehr auf, wenn die erste Ablesung erst nach 5 Minuten erfolgte. Von den Konzentrationen an, die unter  $v = 250$  liegen, ist die spezifische Leitfähigkeit des Lösungsmittels mit  $\kappa = 0,89 \times 10^{-6}$  bzw.  $0,74 \times 10^{-6}$  in Abzug gebracht. Für die Dissoziationskonstante ergibt das Mittel aus beiden Reihen den ungefähren Wert  $K = 0,84 \times 10^{-4}$ .

6. Chlorid des Fluorenons<sup>1)</sup>,



Das Präparat war aus Fluorenon mit Phosphorpentachlorid dargestellt und mehrmals aus Petroläther umkrystallisiert. Es war im Gegensatz zu den Angaben von Norris rein weiß. Schmp. 102—102,5°. Die Lösung in Schwefeldioxyd ist vollkommen farblos und zeigt keine Leitfähigkeit. Bei einer Konzentration von  $v = 27,16$  war vor und nach der Zugabe der Substanz  $\kappa_{\text{SO}_2} = 0,7 \times 10^{-6}$ . In der folgenden Tabelle ist die Umsetzungsgeschwindigkeit des Chlorids mit Wasser nach der Methode von Straus und Hüsey bestimmt; für die Beurteilung der Werte gilt natürlich das gleiche, was dort<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Norris, Ber. 43, 2948 (1910); vgl. auch J. Schmidt, ebenda S. 1798.

<sup>2)</sup> A. a. O. S. 2174 und 2175.

Straus u. Dützmann: Ionogen geb. Halogenatome. 49

über das Chlorid des Benzophenons gesagt ist. Angewandte Substanz: 0,104 g in 150 ccm Äther und 250 ccm äthergesättigtes Wasser ( $t = 19^\circ$ ).

Zeit Stunden	Verbrauch ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH (korr.)		Abgespaltenes Cl in Proz. der Theorie
	gefunden pro 25 ccm	auf Gesamtlösung berechnet	
$\frac{1}{4}$	—	—	—
$\frac{1}{2}$	0,058	0,47	0,54
1	0,11	0,90	1,01
3	0,16	1,26	1,42
8	0,58	3,79	4,29
24	1,63	9,06	10,24
48	2,37	12,01	13,56

Berechnet für 2 Cl: 30,21%.

Wurde die ätherische Lösung jetzt aufgearbeitet, so bestand der Rückstand nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther (Sdp. 60—75°) deutlich aus zweierlei Krystallen, die durch mechanisches Auslesen getrennt und durch nochmalige Krystallisation gereinigt werden konnten. Ein Teil bildete gelbe Nadeln und bestand aus Fluorenon (Schmp. 82—83°, Mischprobe), der andere derbe weiße Krystalle von unverändertem Chlorid (Schmp. 101—102°, Mischprobe).

Auch mit Methylalkohol reagiert das Chlorid überraschend langsam. Zu den folgenden Versuchen wurde die Substanz in 10 ccm Benzol gelöst und mit 75 ccm Methylalkohol versetzt. Nach der angegebenen Zeit wurde in der üblichen Weise die abgespaltene Salzsäure titrimetrisch bestimmt.

Zeit Stunden	Angewandte Substanz	Verbrauch ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH (korr.)	Abgespaltenes Cl in Proz. der Theorie
1. $\frac{1}{4}$	0,5102	1,58	3,64
2. 2	0,4628	6,53	16,59
3. 24	0,4998	30,37	72,58

Berechnet für 2 Cl: 30,21%.  $t = 20-22^\circ$ .

Bei Versuch 1 war der Äther farblos, bei 2 deutlich gelblich (Fluorenonbildung), bei Versuch 3 war hauptsächlich Fluorenon gebildet (Schmp. 82—83°); das Rohprodukt enthielt aber noch unverändertes Chlorid.

II. Abkömmlinge des Benzalacetophenons,  $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_6H_5$ .1. 1,3-Diphenyl-1,3-dichlor-propylen,  
 $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_6H_5 \rightarrow C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH:CCl \cdot C_6H_5$ .

Das Chlorid wurde nach den Angaben von Staudinger<sup>1)</sup> dargestellt und dreimal aus Petroläther umkrystallisiert. Das Präparat war schwach bräunlich gefärbt und schmolz bei 37,5—38,5°. Die beiden Messungsreihen sind mit dem gleichen Präparat ausgeführt. Die Eigenleitfähigkeit des Schwefeldioxyds ist bei Reihe 1 mit  $\kappa = 0,44 \times 10^{-6}$  und bei Reihe 2 mit  $\kappa = 0,67 \times 10^{-6}$  in Abzug gebracht.

1.		2.	
$\nu$	$\mu$	$\nu$	$\mu$
18,66	0,0537	25,92	0,0602
29,45	0,0668	39,13	0,0685
44,50	0,0685	80,62	0,0856

Die Lösung war deutlich rosa gefärbt und zeigte orangegelben Dichroismus.

2. p,p<sub>1</sub>-Dichlor-1,3-diphenyl-1,3-dichlor-propylen,  
 $Cl \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot Cl \rightarrow Cl \cdot C_6H_4 \cdot CHCl \cdot CH:CCl \cdot C_6H_4 \cdot Cl$ .

Die Darstellung des Chlorids erfolgte nach den Angaben von Straus und Ackermann<sup>2)</sup>. Schmp. 55—55,5°. Die Eigenleitfähigkeit des Schwefeldioxyds ist mit  $\kappa = 0,49 \times 10^{-6}$  in Abzug gebracht.

$\nu$	$\mu$
32,31	0,0297
56,0	0,0397

Die Lösung des Chlorids in Schwefeldioxyd erfolgt rasch. Die Farbe der Lösung war ganz schwach rosa. Diese Beobachtung steht im Widerspruch zu der Angabe von Straus und Ackermann<sup>3)</sup>, wonach die Lösung vollkommen farblos sein soll. Die abweichende Beobachtung wurde daher genau kontrolliert. Die Elektroden sind ohne Einfluß, da eine in einfachem Glasgefäß hergestellte Lösung von 0,21 g Chlorid

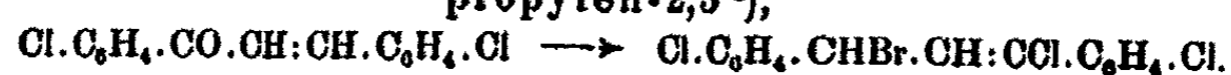
<sup>1)</sup> Ber. 42, 3975 (1909).

<sup>2)</sup> Ber. 42, 1818 (1909).

<sup>3)</sup> Ebenda, S. 1810.

in 20 ccm Schwefeldioxyd ebenfalls deutlich gefärbt war. Ferner prüften wir in diesem Falle noch besonders auf die Abwesenheit analytisch nachweisbarer Mengen Schwefelsäure. Zu diesem Zweck wurde das krystallisierte Chlorid, wie es nach dem Abdunsten des Schwefeldioxyds hinterblieb, mit Wasser digeriert und die Lösung mit Chlorbarium in salzsaurer Lösung versetzt. Es muß also angenommen werden, daß entweder Straus und Ackermann eine zu verdünnte Lösung zur Prüfung verwendeten, oder daß vielleicht eine geringe Eigenfarbe des Chlorids die geringe Rosafärbung optisch kompensiert hat.

3. p,p<sub>1</sub>-Dichlor-1,3-diphenyl-1-brom-3-chlorpropylen-2,3<sup>1)</sup>,

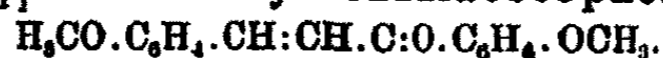


Die Darstellung erfolgte nach den Angaben von Straus.<sup>2)</sup> Schmp. 96,5—97°. Bei der ersten Reihe ist eine Eigenleitfähigkeit des Schwefeldioxyds von  $\kappa = 0,31 \times 10^{-6}$ , bei der zweiten von  $\kappa = 0,69 \times 10^{-6}$  in Abzug gebracht.

1.		2.*	
$r$	$\mu$	$r$	$\mu$
31,38	0,1436	32,66	0,1449
49,47	0,1804	48,05	0,1688
75,45	0,2196	62,43	0,1968
111,3	0,2564	123,6	0,2784

Die Farbe der Lösung war schön rotstichig blau, doch nicht sehr intensiv. Die gewählte Anfangskonzentration entspricht ungefähr der Löslichkeit des Bromids.

4. p,p<sub>1</sub>-Dimethoxy-benzalacetophenon<sup>3)</sup>,



Das Keton war aus Alkohol krystallisiert. Schmp. 100,2 bis 101°.

$v$	$\mu$
31,38	0,0696
57,59	0,0732

<sup>1)</sup> Über die feinere Konstit. d. Chlorobromide vgl. Straus, Ann. Chem. 393, 268 u. f. (1912).

<sup>2)</sup> Ann. Chem. 370, 315 (1909).

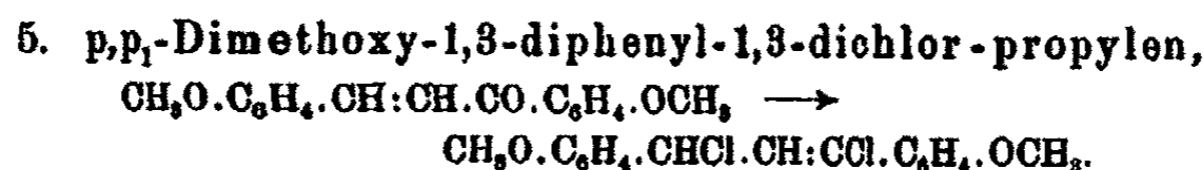
<sup>3)</sup> Ann. Chem. 374, 139 (1910).



52 Straus u. Dützmann: Ionogen geb. Halogenatome.

Die Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels ist nicht in Abzug gebracht, da  $\kappa < 0,27 \times 10^{-6}$  und nicht mehr gemessen werden konnte. Korrigiert man um diesen Wert, so entspricht  $v = 31,38$ ,  $\mu = 0,0609$ .

Die Farbe der Lösung in Schwefeldioxyd war viel intensiver gelb, wie eine zum Vergleich dargestellte alkoholische Lösung gleicher Konzentration.



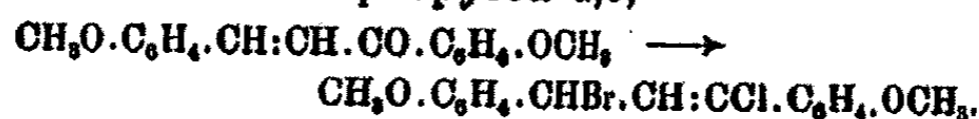
Das Chlorid war nach den Angaben von Straus und Krier<sup>1)</sup> dargestellt und mehrmals aus Schwefelkohlenstoff-Petroläther krystallisiert worden. Es war rein weiß. Schmp. 77 bis 78°. Die beiden Messungsreihen sind mit zwei verschiedenen Präparaten vom gleichen Schmelzpunkt ausgeführt. Die Eigenleitfähigkeit des Schwefeldioxyds ist nicht in Abzug gebracht.

1.*			2.		
$v$	$\mu$	$K_{(\mu_{\infty} = 127)}$	$v$	$\mu$	$K_{(\mu_{\infty} = 135)}$
22,32	74,18	0,037	22,57	76,71	0,033
35,24	81,42	0,033	34,19	82,72	0,028
52,85	87,78	0,030	53,69	89,58	0,024
80,60	93,12	0,025	80,53	95,67	0,021
123,7	99,63	0,023	122,4	103,4	0,016
185,8	106,75	0,024	195,2	111,6	0,020
283,9	114,3	0,029	295,3	120,0	0,024
443,0	122,6	—	448,1	128,0	0,039
666,7	130,3	—	683,4	136,9	—
1020,0	138,4	—	1062,7	146,3	—
Mittel: 0,029			Mittel: 0,026		

Das Mittel aus beiden Messungen gibt für die Dissoziationskonstante den ungefähren Wert  $K = 0,027$ .

Die konzentrierte Lösung war tief violett gefärbt, so daß selbst mit der Lampe das Volumen kaum abzulesen war. Bei großer Verdünnung wird die Farbe rein blau mit violettrottem Dichroismus.

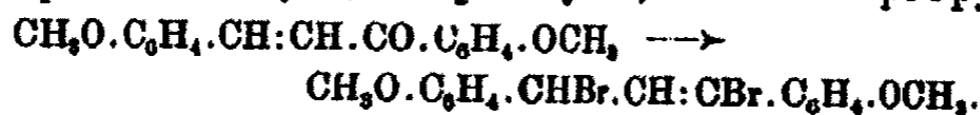
<sup>1)</sup> Ann. Chem. 374, 141 (1910).

6. *p,p*<sub>1</sub>-Dimethoxy-1,3-diphenyl-1-brom-3-chlorpropylen-2,3,


Das Bromid wurde nach den Angaben von Straus und Krier<sup>1)</sup> dargestellt: 1,2628 g Chlorid und 1,6108 g Bromid wurden gemischt, 1 Stunde an der Pumpe getrocknet und  $\frac{1}{4}$  Stunde zusammenschmolzen. Über Nacht war das Produkt unter Petroläther krystallisiert; es wurde zweimal aus Schwefelkohlenstoff-Petroläther umkrystallisiert. Schmp. 70—71°. Die beiden Messungsreihen beziehen sich auf das gleiche Präparat. Die Eigenleitfähigkeit des Schwefeldioxyds konnte vernachlässigt werden. Die Farbe der Lösung war intensiv violett.

1.			2.*		
$\nu$	$\mu$	$K_{(\mu_{\infty} = 131)}$	$\nu$	$\mu$	$K_{(\mu_{\infty} = 136)}$
19,33	82,83	0,056	20,86	86,89	0,054
31,02	93,68	0,058	31,13	92,96	0,047
46,53	99,72	0,052	47,17	98,23	0,040
72,60	104,84	0,044	72,40	104,0	0,034
106,0	110,45	0,043	110,06	109,94	0,031
156,4	116,2	0,045	166,7	116,9	0,031
218,7	121,1	0,051	258,9	123,8	0,035
295,2	125,3	—	346,9	128,0	0,044
			527,8	134,1	—
			916,2	141,5	—
Mittel: 0,050			Mittel: 0,040		

Das Mittel aus beiden Reihen gibt für die Dissoziationskonstante den angenäherten Wert  $K = 0,045$ .

 7. *p,p*<sub>1</sub>-Dimethoxy-1,3-diphenyl-1,3-dibrompropylen,


Das Dibromid ist nach den Angaben von Straus<sup>2)</sup> dargestellt. Schmp. 63—64°. Die beiden Messungsreihen sind mit zwei Präparaten gesonderter Herstellung ausgeführt. Der Schmelzpunkt war derselbe. Die Eigenleitfähigkeit des Schwefeldioxyds konnte unberücksichtigt bleiben. Die Farbe

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 374, 197 (1910).

<sup>2)</sup> Ebenda S. 164.

54 Straus u. Dützmann: Ionogen geb. Halogenatome.

der Lösung war zunächst prachtvoll blauviolett, in starker Verdünnung rein indigoblau. Aus dem abgelassenen Schwefeldioxyd krystallisierte in der Vorlage das grüne Additionsprodukt.<sup>1)</sup>

1.			2.*		
$\nu$	$\mu$	$K_{(\mu_{\infty} = 140)}$	$\nu$	$\mu$	$K_{(\mu_{\infty} = 145)}$
21,78	61,56	—	31,74	91,68	0,034
31,41	88,80	0,035	47,85	97,81	0,029
49,94	96,45	0,029	72,02	108,44	0,025
75,66	101,4	0,025	108,0	109,56	0,022
112,74	108,54	0,024	165,8	115,95	0,019
162,9	112,1	0,020	250,4	124,13	0,020
246,0	117,5	0,018	379,8	129,9	0,020
377,6	125,4	0,020	556,4	135,6	0,024
575,9	131,9	0,026	789,0	142,6	—
878,7	136,95	—	1158,8	147,8	—
1379,4	144,4	—	1932,0	155,5	—
Mittel: 0,025			Mittel: 0,024		

III. Abkömmlinge  
des Dibenzalacetons und Cinnamylidenacetophenons.

1. Dibenzalaceton,  $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$ .

Das Präparat wurde aus Essigester umkrystallisiert. Schmp. 112—113°. Die Lösung des Ketons in Schwefeldioxyd war nicht tiefer gefärbt wie eine etwa gleich konzentrierte Lösung in Methylalkohol; sie zeigte eine geringe Leitfähigkeit, die etwa der des p,p<sub>1</sub>-Dimethoxybenzophenons gleichkommt und von der Größenordnung der des verwendeten Lösungsmittels ( $\kappa_{SO_2} = 0,76 \times 10^{-6}$ ) ist.

$$\nu = 25,26 \quad \mu = 0,0067.$$

2. 1,5-Diphenyl-1,8-dichlor-pentadien-2,4,  
 $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_5 \rightarrow C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH:CCl \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$ .

Das Chlorid war mit Oxalylchlorid<sup>2)</sup> dargestellt und einmal aus Äther-Petroläther, zweimal aus reinem Äther umkrystallisiert. Schmp. 77—77,5°. Die beiden Messungsreihen

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 374, 175 (1910).

<sup>2)</sup> Staudinger, Ber. 42, 3966 (1909).

sind mit zwei verschiedenen Präparaten von gleichem Schmelzpunkt ausgeführt worden. Bei der ersten Reihe wurde eine Eigenleitfähigkeit des Schwefeldioxyds  $\kappa = 0,64 \times 10^{-6}$ , bei der zweiten Reihe von  $\kappa = 0,46 \times 10^{-6}$  in Abzug gebracht. Die Lösung erfolgt rasch; die Farbe der Lösung ist blauviolett mit rotvioletter Fluorescenz.<sup>1)</sup>

1.		2.*	
$\nu$	$\mu$	$\nu$	$\mu$
17,71	0,553	17,70	0,536
26,88	0,598	25,98	0,549
40,83	0,648	38,24	0,605
60,54	0,750	56,41	0,684
89,29	0,890	84,83	0,795
136,17	1,027	127,84	0,931
204,25	1,210	198,64	1,180
307,4	1,444	289,06	1,321
415,0	1,649		

3.  $\beta$ -Chlor-cinnamyliden-acetphenonalkohol<sup>2)</sup>,  
 $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH : CCl \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ .

Die Darstellung des Präparates erfolgte nach den Angaben von Straus.<sup>3)</sup> Die zu den beiden Messungsreihen verwendeten Präparate waren auf verschiedene Weise dargestellt worden: Präparat 1 war zweimal aus Benzol-Petroläther, dann aus Schwefelkohlenstoff-Petroläther krystallisiert und rein weiß. Schmp. 53,5—55°. Präparat 2 war einmal aus Benzol-Petroläther krystallisiert und eine Spur bräunlich. Schmp. 56,5 bis 57°. Die Eigenleitfähigkeit des Schwefeldioxyds ist bei beiden Reihen mit  $\kappa = 0,84 \times 10^{-6}$  abgezogen.

1.		2.	
$\nu$	$\mu$	$\nu$	$\mu$
22,21	0,0580	18,66	0,0564
48,76	0,0637	35,68	0,0641

Der Anfangswert blieb 10 Minuten konstant. Die Ablesung erfolgte nach 5 Minuten.

Das Verhalten des Carbinols bei der Auflösung ist sehr merkwürdig. Eine Färbung der Lösung tritt nicht sofort ein, sondern entwickelt sich erst allmählich in ca. 1—2 Minuten.

<sup>1)</sup> Ber. 39, 2992 (1906).

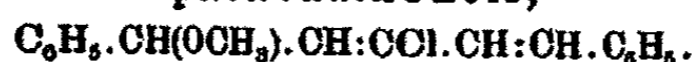
<sup>2)</sup> Ann. Chem. 393, 251 Anm. 4 (1912).

<sup>3)</sup> Ber. 40, 2699 (1907).

56 Straus u. Dützmänn: Ionogen geb. Halogenatome.

Die Lösung ist zunächst grünlichgelb, schlägt aber bald in Violettrot um und vertieft sich zusehends. Die Zunahme der Färbung trat viel rascher ein wie bei dem zugehörigen chlor-substituierten Carbinol (vgl. später), so daß der Zusammenhang mit der Änderung der Leitfähigkeit aus experimentellen Gründen hier nicht festzustellen war. Beim Einfüllen der Substanz in das Gefäß bildet sich zuerst oben aufschwimmend eine grünbräunliche Zone, die beim Umschütteln dann bereits die ganze Flüssigkeit violett färbt. Die Erscheinung tritt auch in einem elektrodenfreien Gefäß auf. (0,2 g Carbinol in 9 ccm SO<sub>2</sub>).

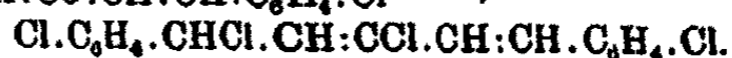
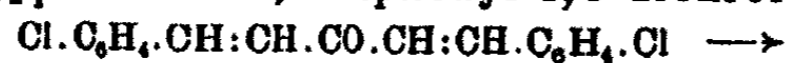
4. Methyläther des  $\beta$ -Chlor-cinnamylidenaceto-phenonalkohols,



Der nach Straus<sup>1)</sup> dargestellte Äther wurde aus Methylalkohol umkrystallisiert und war rein weiß. Schmp. 54—55°. Die Lösung in Schwefeldioxyd war farblos und zeigte eine geringe Leitfähigkeit

$$\nu = 27,64; \quad \mu = \text{ca. } 0,028.$$

5. p,p<sub>1</sub>-Dichlor-1,5-diphenyl-1,3-dichlor-pentadien-2,4,

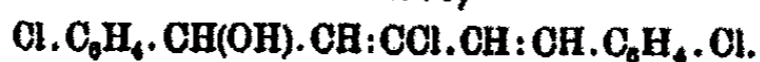


Das nach den Angaben von Straus und Ecker<sup>2)</sup> dargestellte Präparat wurde einmal aus Schwefelkohlenstoff-Petroläther, zweimal aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert und war schwach gelblich gefärbt. Schmp. 101,5—102,5°. Die Farbe der Schwefeldioxydlösung war schön blau mit roter Fluorescenz. Bei der ersten Messungsreihe ist die Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels mit  $\kappa = 0,56 \times 10^{-6}$ , bei der zweiten mit  $\kappa = 0,35 \times 10^{-6}$  in Abzug gebracht.

1.		2.	
$\nu$	$\mu$	$\nu$	$\mu$
27,83	0,321	28,77	0,342
40,86	0,381	40,65	0,409
60,17	0,438	61,48	0,473
87,38	0,501	92,22	0,567
127,6	0,572	135,57	0,656
185,0	0,640		

<sup>1)</sup> Ber. 40, 2703 (1907).

<sup>2)</sup> Ber. 39, 2998 (1906).

6. p,p<sub>1</sub>-Dichlor-β-chlor-cinnamyliden-acetophenon-  
alkohol,

Darstellung nach den Angaben von Straus und Caspari.<sup>1)</sup>  
Das zu der ersten Messungsreihe verwendete Präparat war beim  
Trocknen eine Spur gelblich geworden. Schmp. 94–95° (Zer-  
setzung). Das zweite Präparat war rein. Schmp. 101–102°.

1.		2.	
$\nu$	$\mu$	$\nu$	$\mu$
47,48	0,048	29,65	0,0397
		48,87	0,0474

Bei der ersten Messung ist eine Eigenleitfähigkeit des  
Schwefeldioxyds von  $\kappa = 0,48 \times 10^{-6}$ , bei der zweiten eine  
solche von  $\kappa = 0,30 \times 10^{-6}$  in Abzug gebracht.

Das Carbinol zeigte beim Lösen ähnliche Erscheinungen,  
wie sie bei dem nichtsubstituierten Carbinol beobachtet worden  
sind (vgl. dieses), nur erfolgte der Übergang zur gefärbten  
Lösung hier derart langsam, daß verschiedene Messungen in  
der Zwischenzeit möglich waren. Sie gestatteten, mit Sicher-  
heit festzustellen, daß die Leitfähigkeit mit zunehmender Fär-  
bung zunimmt und nach einiger Zeit konstant wird.

Nach dem Einfüllen war zunächst nur eine schwach grün-  
liche Färbung zu beobachten; als die letzten Reste der Sub-  
stanz in Lösung gegangen waren, war die Lösung bereits schön  
blau mit roter Fluorescenz, doch war die Färbung noch nicht  
sehr intensiv. Der sofort nach der Lösung (ca. 2 Minuten  
nach dem Einfüllen) abgelesene Wert von  $\mu = 0,0227$  stieg in  
5 Minuten auf  $\mu = 0,048$  und blieb dann 15 Minuten konstant.  
Der Anfangswert der zweiten Reihe  $\mu = 0,0397$  ist der nach  
15 Minuten erhaltene konstante Wert. Der Messungsgang  
während dieser Zeit ist aus folgender Tabelle ersichtlich:

Zeit nach Ein- füllen der Substanz Minuten	Spezifische Leit- fähigkeit $\kappa \times 10^6$	Bemerkung
2	0,272	
7	1,03	
10	1,19	Spuren ungelöst
15	1,34	Substanz gelöst

<sup>1)</sup> Ber. 40, 2705 (1907).

Dieses allmähliche Auftreten der blauen Färbung nach erfolgter Lösung des Carbinols stellten wir auch bei einem Kontrollversuch in einem Gefäß ohne Elektroden fest (0,1 g in 20 ccm Schwefeldioxyd). Der Farbumschlag der anfänglich nur schwach grünlich gefärbten Lösung entwickelte sich innerhalb 8–10 Minuten.

7. Methyläther des p,p<sub>1</sub>-Dichlor-β-chlor-cinnamyliden-acetophenonalkohols,  
Cl.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH(OCH<sub>3</sub>).CH:CCl.CH:CH.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.Cl.

Der nach Straus und Ecker<sup>1)</sup> erhaltene Äther war mehrmals aus Methylalkohol umkrystallisiert und bildete glänzende Blättchen mit schwach gelblichem Stich. Schmp. 95–96°. Die spezifische Leitfähigkeit des Lösungsmittels  $\kappa = 0,3 \times 10^{-6}$  war nach Zugabe der Substanz in einer Konzentration von  $\nu = 39,49$  unverändert. Der zuerst beobachtete Wert blieb über  $\frac{1}{4}$  Stunde konstant. Die Lösung war ganz schwach gelblich; beim Abdunsten blieb ein schmieriger, blasiger Rückstand, der noch intensiv die blaue Schwefelsäurereaktion des Methyläthers gab.

Der Methyläther zeigte also keine nachweisbare Leitfähigkeit.

8. p,p<sub>1</sub>-Dichlor-1,5-diphenyl-1-chlor-pentadien-2,4<sup>2)</sup>,  
Cl.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CHCl.CH:CH.CH:CH.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.Cl.

Das Präparat wurde nach den Angaben von Straus dargestellt und aus Schwefelkohlenstoff-Petroläther umkrystallisiert. Schmp. 88–89°.

	$\nu$	$\mu$
a)	37,03	2,918
b)	224,1	8,272

Die beiden Werte sind die Anfangswerte zweier unabhängiger Versuche, die tunlichst rasch nach der Zugabe der Substanz bestimmt wurden. Die Leitfähigkeit nimmt, wie sich aus den folgenden, an die mitgeteilten beiden Einzelwerte anschließenden beiden Tabellen ergibt, rasch ab und sinkt auf die des Lösungsmittels.

<sup>1)</sup> Ber. 39, 3000 (1906).

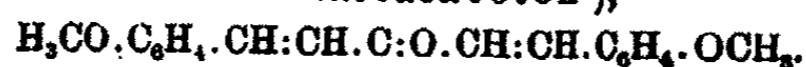
<sup>2)</sup> Ann. Chem. 393, 325 (1912).

Zeit nach erfolgter Lösung Minuten	a)		Zeit nach erfolgter Lösung Minuten	b)	
	Spezifische Leit- fähigkeit $\times 10^3$	Bemerkung		Spezifische Leit- fähigkeit $\times 10^3$	Bemerkung
3	0,79	$\mu = 2,918$	1,5	0,87	$\mu = 8,272$
4,5	0,73		3,5	0,81	
6	0,68		5,5	0,27	
7,5	0,65		7,5	0,22	
8,5	0,58		9,5	0,18	
12,5	0,47		11,5	0,16	
15,5	0,38		13,5	0,14	
18	0,33		15,5	0,12	
21	0,28		17,5	0,08	
26	0,20		19,5	0,06	
59	0,04 *		21,5	0,046	
			23,5	0,03	
			41,5	0,018	
			55,5	0,010	
		85,5	0,008		

$$\kappa_{80} = 0,38 \times 10^{-6}$$

Hand in Hand mit der Zunahme des Widerstandes geht eine Farbänderung der Lösung. Sie ist ursprünglich violettblau mit rotvioletter Fluoreszenz, wie die Lösung des Chlorids in konzentrierter Schwefelsäure. Mit dem Rückgange der Leitfähigkeit verschwindet zuerst die rote Fluoreszenz; bei den letzten Ablesungen war die Lösung in dünner Schicht kaum noch gefärbt und zeigte nur ganz schwach die violette Grundfarbe. Blieb die Lösung in Eis weiter stehen, so wurde sie zunächst grünlich und fluorescierte braunrot; nach ca. 1 Stunde war die Farbe rein gelb. und zeigte kaum noch eine Spur rötlicher Fluoreszenz.

#### 9. Dianisalaceton<sup>1)</sup>,



Das zur Messung verwendete Präparat war aus Benzol-Petroläther umkrystallisiert und nur sehr schwach gelb gefärbt.<sup>2)</sup> Schmp. 129,5—130°. Bei der Messungsreihe ist eine Eigen-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 374, 59 (1910).

<sup>2)</sup> A. a. O.



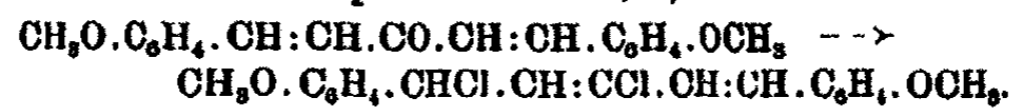
60 Straus u. Dützmann: Ionogen geb. Halogenatome.

leitfähigkeit des Schwefeldioxyds  $\kappa = 0,45 \times 10^{-6}$  in Abzug gebracht.

$\nu$	$\mu$
80,55	0,0304
62,82	0,0365

Der Anfangswert stellte sich nach 5—10 Minuten ein. Das Keton löst sich sehr leicht in flüssigem Schwefeldioxyd, so daß es beim Einfüllen zuerst als ca. 2 cm breiter, orange-farbener Ring auf dem unten noch farblosen Schwefeldioxyd schwimmt. Nach dem Durchmischen ist die Farbe der Lösung rein citronengelb.

10. p,p<sub>1</sub>-Dimethoxy-1,5-diphenyl-1,3-dichlor-pentadien-2,4,



Das Präparat war nach den Angaben von Straus und Lutz<sup>1)</sup> hergestellt und gelblich gefärbt. Schmp. 91—91,5°.

1.*			2.		
$\nu$	$\mu$	$K_{(\mu_{\infty}=132)}$	$\nu$	$\mu$	$K_{(\mu_{\infty}=128)}$
27,5	79,89	0,038	26,58	79,05	0,037
39,67	87,29	0,033	36,72	84,42	0,035
62,86	93,02	0,027	55,36	91,04	0,032
96,09	100,8	0,026	83,95	97,8	0,029
149,5	105,6	0,021	128,9	103,6	0,027
232,3	114,2	0,024	202,3	111,75	0,030
369,0	120,8	0,027	306,96	118,2	0,035
559,0	129,0	—	463,5	122,7	—
846,0	136,0	—	702,2	127,8	—
1352,4	141,8	—	1081,4	133,8	—
2202,4	149,7	—			
Mittel: 0,027			Mittel: 0,032		

Das Mittel aus beiden Reihen ergibt für die Dissoziationskonstante den ungefähren Wert  $K = 0,030$ .

Die Lösung des Chlorids in Schwefeldioxyd war grünstichig blau. Die Ablesungen mußten hier auf den unteren Meniscus umgerechnet werden, da die Lösung im Anfang zu wenig durchsichtig war (vgl. den allgemeinen Teil). Aus wieder-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 374, 60 u. f. (1910).

holten Ablesungen der verdünnteren Lösung ergab sich dafür eine Korrektur von 0,5 ccm.

11. Methyläther des p,p'-Dimethoxy- $\beta$ -chlorcinnamylidenacetophenonalkohols,  
 $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{OCH}_3) \cdot \text{CH}:\text{CCl} \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$ .

Der Äther war nach den Angaben von Straus und Lutz<sup>1)</sup> aus dem zugehörigen Chlorid dargestellt und hatte einen schwach gelblichen Schein. Schmp. 88—89°. Die Lösung des Äthers in Schwefeldioxyd zeigte ein sehr merkwürdiges Verhalten; sie war ursprünglich hellgrün, färbte sich aber mit der Zeit zusehends und war schließlich intensiv blaugrün. Der gewählten Anfangskonzentration  $v = 42,84$  entsprach, gemessen 5 Minuten nach dem Einfüllen, eine molare Leitfähigkeit  $\mu = 0,228$ . Diese nahm aber dauernd zu. Die Zunahme der spezifischen Leitfähigkeit mit der Zeit gibt die folgende Tabelle:

Zeit nach erfolgter Lösung Minuten	Spezifische Leitfähigkeit $\kappa \times 10^5$	$\mu$	
5	0,498	ca. 0,228	
10	0,918		
14	1,955		
24	2,46		
34	2,58		
44	2,70		
54	2,88		
64	3,03		
74	3,12		
84	3,22		
102	3,25		1,484

Anschließend an diesen letzten Wert ist dann die Leitfähigkeit einiger anderer Konzentrationen ermittelt worden; die Ablesungen erfolgten jeweils nach 10 Minuten.

$v$	$\mu$
42,84	1,484
62,95	1,465
94,50	1,575
142,50	1,716
225,8	1,878

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 374, 71 (1910).

62 Straus u. Dützmann: Ionogen geb. Halogenatome.

Wie die folgende, an diesen letzten Wert anschließende Tabelle zeigt, nimmt die Leitfähigkeit aber auch bei dieser geringeren Konzentration weiter zu, so daß die gemessenen Werte höchstens als Maß für die Größenordnung zu verwerthen sind.

Zeit Minuten	Spezifische Leitfähigkeit $\kappa \times 10^6$	$\mu$
0	8,82	1,878
30	9,86	2,28
90	15,7	3,55
ca. 150	20,5	4,63

12. 1,5-Diphenyl-1,5-dichlor-pentadien-2,4,  
 $C_6H_5.CO.CH:CH.CH:CH.C_6H_5 \rightarrow C_6H_5.CHCl.CH:CH.CH:CCl.C_6H_5$ .

Das Chlorid war nach den Angaben von Straus<sup>1)</sup> dargestellt und einmal aus Petroläther (Sdp. 20—40°) umkrystallisiert. Schmp. 53—54°. Die Eigenleitfähigkeit des Schwefeldioxyds  $\kappa < 0,27 \times 10^{-6}$  ist nicht in Abzug gebracht. Die Lösung des Chlorids in Schwefeldioxyd war intensiv violettrot, ähnlich der Lösung in konzentrierter Schwefelsäure.

$\nu$	$\mu$
29,63	1,099
59,31	1,521
118,6	2,074
234,8	2,889
446,2	3,752
1419,0	6,733

IV. Abkömmlinge des Dicinnamylidenacetons.

1. Dicinnamylidenacetone,  $(C_6H_5.CH:CH.CH:CH)_2.C:O$ .

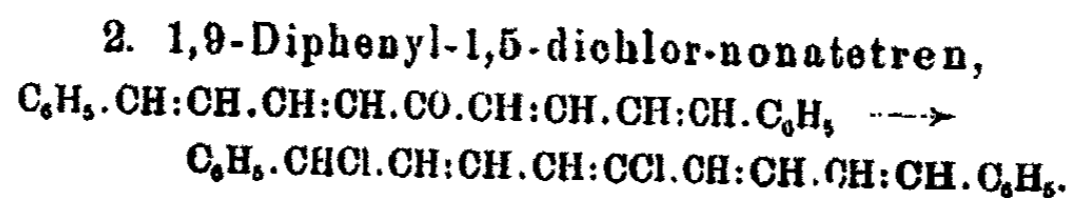
Das Keton war aus Essigester, Benzol und Alkohol krystallisiert. Schmp. 144°.

Die Lösung in Schwefeldioxyd ist bedeutend tiefer orange gefärbt, wie eine gleich konzentrierte Benzollösung.

$\nu$	$\mu$
28,45	0,068 (0,063)
62,60	0,082

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 393, 291 (1912).

Die Leitfähigkeit des reinen Lösungsmittels ist bei diesen Werten nicht in Abzug gebracht; sie war kleiner wie  $0,27 \times 10^{-6}$  und lag außerhalb des Meßbereichs der Brücke. Der eingeklammerte Wert für  $\mu$  ist mit diesem Wert selbst als Korrektur errechnet, also zu klein.



Das Chlorid wurde nach den Angaben von Straus und Hüssy<sup>1)</sup> aus Keton und Phosphorpentachlorid im Extraktionsapparat dargestellt. Unter gewissen Bedingungen läßt sich ein sehr reines Produkt direkt ohne den Umweg über das Carbinol durch Umkrystallisieren aus Äther erhalten. Das Rohchlorid aus 10 g Keton wurde möglichst rasch in  $\frac{1}{2}$  Liter reinem Äther durch Kochen gelöst, dann wurde im Vakuum eingeengt, bis Ausscheidung eintrat, das so erhaltene Chlorid unter Feuchtigkeitsabschluß abfiltriert, mit wenig reinem Äther nachgewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

Schmp.: 112—113° schwach Sintern, 114° Schmelzen unter Zersetzung. Die Eigenleitfähigkeit des Schwefeldioxyds ist nicht in Abzug gebracht. Die Farbe der Lösung des Chlorids in Schwefeldioxyd war blaugrün.

	$v$	$\mu$
a)	85,56	26,25
b)	184,6	52,60
c)	646,7	95,48

Diese drei angegebenen Werte sind die Anfangswerte dreier unabhängiger Messungen (a, b, c), die jede möglichst rasch (2 Minuten etwa) nach dem Einfüllen der Substanz abgelesen wurden. Konstanz der Werte ist nicht zu erreichen, die Leitfähigkeit der Lösung nimmt rapide ab. Für b und c ist diese Abnahme mit der Zeit in den folgenden Tabellen zusammengestellt:

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 374, 78 (1910).

b)			c)		
Zeit nach erfolgter Lösung Minuten	Spezifische Leit- fähigkeit $\kappa \times 10^3$	Bemerkung	Zeit nach erfolgter Lösung Minuten	Spezifische Leit- fähigkeit $\kappa \times 10^3$	Bemerkung
3	0,89	$\mu = 5,26$	3	0,148	$\mu = 9,548$
4	0,86		5	0,148	
5	0,85		7	0,189	
6	0,83		11	0,184	
9	0,82		15	0,182	
11	0,803		23	0,128	
13	0,29		27	0,117	
14	0,277		37	0,111	
26	0,222		47	0,106	
$\kappa_{SO_2} = 0,67 \times 10^{-6}$			$\kappa_{SO_2} = 0,89 \times 10^{-6}$		

Beim Verdunsten des Lösungsmittels hinterblieb ein brauner Körper, der in Äther unlöslich war. Er schmolz sehr hoch, über  $260^\circ$ , unter Zersetzung, seine Lösung in Benzol gab mit konzentrierter Schwefelsäure eine violettblaue Reaktion; er war schwefelfrei. Die Reaktion mit konzentrierter Schwefelsäure war merkwürdigerweise am Tage darauf wieder regelrecht grün.

2. 1,9-Diphenyl-5-chlor-nonatetrenol-1,  
 $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH:CH \cdot CH:CCl \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$ .

Das verwendete Präparat war nach den Angaben von Straus und Hüsey<sup>1)</sup> dargestellt und zweimal aus reinem Schwefelkohlenstoff ohne Petrolätherzusatz umkrystallisiert worden. Merkwürdigerweise krystallisierte es nicht wie sonst in Nadeln, sondern in Blättchen, die im Aussehen dem zugehörigen Methyläther glichen. Das Präparat war schwach gelblich. Schmp.  $117-118^\circ$  unter Blasenbildung.

$\nu$   
37,75

$\mu$   
ca. 2,308

Das Carbinol ist in Schwefeldioxyd ziemlich schwer löslich, so daß die angewandte Substanzmenge (0,2072 g) etwa 24 ccm benötigte. Die Lösung war zuerst sehr gelbstichig und nur schwach grün, allmählich wurde sie voll grün. Die

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 374, 87 (1910).

gleiche Erscheinung zeigte ein Kontrollversuch in einem Gefäß ohne Elektroden.

Der angegebene Wert für  $\mu$  wurde ca. 5 Minuten nach dem Einfüllen der Substanz bestimmt. Konstanz ist nicht zu erreichen. In der folgenden Tabelle ist die Abnahme der Leitfähigkeit mit der Zeit zusammengestellt.

Zeit nach erfolgter Lösung Minuten	Spezifische Leitfähigkeit $\kappa \times 10^3$	Bemerkung
5	0,061	$\mu = 2,303$
7	0,059	
10	0,057	$\kappa_{SO_4} < 0,27 \times 10^{-6}$
14	0,052	
17	0,050	
19	0,048	
21	0,047	
23	0,046	
25	0,045	

Mit dieser Abnahme der Leitfähigkeit geht eine allmähliche Verfärbung der zuerst intensiv grünen Lösung parallel; bei der letzten Ablesung der Tabelle war sie bereits mißfarbig braungrün geworden. Beim Abdunsten blieb eine braunschwarze Schmiere zurück.

3. Methyläther des 1,9-Diphenyl-5-chlor-nonatetrenol-1,  
 $C_6H_5 \cdot CH(OCH_3) \cdot CH : CH \cdot CH : CCl \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ .

Das verwendete Präparat war aus zwei, auf verschiedenem Wege erhaltenen Produkten gemischt. Das eine war aus reinem Carbinol und Methylalkohol<sup>1)</sup> dargestellt worden; Schmp. 122°; das zweite aus reinem Chlorid und Natriummethylat<sup>2)</sup> und zweimal aus Methylalkohol umkrystallisiert; Schmp. 118°.

$\nu$	$\mu$
39,4	1,289

Der Wert ist ca. 2—3 Minuten nach dem Einfüllen abgelesen. Hierbei war die Lösung noch hell gelbgrün gefärbt; rasch wird die Farbe immer intensiver grün und mit diesem

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 374, 89 (1910).  
 Journal f. prakt. Chemie [2] Bd. 108.

<sup>2)</sup> Ebenda S. 86.

66 Straus u. Dützmann: Ionogen geb. Halogenatome.

Umschlag Hand in Hand geht in diesem Fall eine Zunahme der Leitfähigkeit, die sich messend verfolgen ließ (vgl. die folgende Tabelle). Es scheinen sich jedoch zwei Erscheinungen zu überlagern, denn allmählich macht sich eine weitere Verfärbung der Lösung nach Braungrün bemerkbar, die vielleicht, wenn man aus dem Farbton Schlüsse ziehen darf, der im vorangehenden beschriebenen Veränderung des zugehörigen Carbinols entspricht, also einer Abnahme der Leitfähigkeit parallel gehen müßte.

Zeit nach erfolgter Lösung Minuten	Spezifische Leitfähigkeit $\kappa \times 10^3$	Bemerkung
2-3	0,033	$\mu = 1,289$
4	0,0395	
5	0,042	
6	0,0455	
7	0,0488	
8	0,0517	
9	0,0538	$\kappa_{SO_2} = 0,48 \times 10^{-6}$
10	0,0560	
11	0,0584	
12	0,0612	
13	0,0625	
14	0,0639	
15	0,0655	
16	0,0672	
17	0,0682	
18	0,0693	
19	0,0700	
24	0,0723	$\mu = 2,84$

V. Tribiphenylchlormethan<sup>1)</sup>,  $(C_6H_5 \cdot C_6H_4)_3CCl$ .

Das Präparat war aus Tribiphenylcarbinol durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die mit Chlorcalcium versetzte benzolische Lösung dargestellt worden und zweimal aus Äther umkrystallisiert. Schmp. 195—196°. Trotzdem ergab eine Halogenbestimmung (nach der Kalkmethode) 0,8% zu wenig

<sup>1)</sup> Schlenk, Ann. Chem. 372, 1 (1910).

Straus u. Dützmann: Ionogen geb. Halogenatome. 67

Chlor, so daß die Werte für die Leitfähigkeit noch etwas höher liegen dürften. Da es im wesentlichen darauf ankam, die Größenordnung zum Vergleich mit den Benzylchloriden festzustellen, so ist eine Wiederholung, die eine erneute Darstellung des kostbaren Materials notwendig gemacht hätte, unterblieben. Die Lösung in Schwefeldioxyd war intensiv bläulich rot gefärbt. Beim Abdunsten hinterblieb das von Schlenk<sup>1)</sup> beschriebene Additionsprodukt.

$\nu$	$\mu$	$K_{(\mu_{\infty} = 125)}$
65,3	75,45	0,014
102,9	81,88	0,013
188,7	90,15	0,0099
323,2	99,86	0,0098
553,7	109,81	0,0114
1439,7	123,41	

Mittel: 0,0116

Um auch hier den Vergleich mit der Geschwindigkeit einer chemischen Umsetzung zu erhalten, ist nach der von Straus und Hüsey ausgearbeiteten Methode die Umsetzung mit Wasser messend verfolgt worden. Wie bereits im theoretischen Teil ausgeführt worden ist, kann den Resultaten aber nur ein orientierender Wert zugesprochen werden. Sie sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Angewandte Substanz: 0,4810 g in 150 ccm Äther und 200 ccm äthergesättigtes Wasser ( $t = 16-17^{\circ}$ ).

Zeit Stunden	Verbrauch ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH (korr.)		Abgespaltenes Cl in Proz. der Theorie
	gefunden pro 25 ccm	auf Gesamtlösung berechnet	
$\frac{1}{4}$	—	—	—
$\frac{1}{2}$	—	—	—
1	0,48	2,40	25,3
3	0,93	4,20	44,2
$7\frac{3}{4}$	1,73	6,60	69,5
ca. 20	2,15	6,64	69,9

Berechnet für 1 Cl: 7,01%.

Die nach 15 und 20 Minuten entnommene Probe der Lösung reagierte auf Lackmus nicht sauer, auch nach 30 Minuten war

<sup>1)</sup> A. a. O.



68 Straus u. Dützmann: Ionogen geb. Halogenatome.

der Verbrauch an Kalilauge derartig gering, daß er auf Rechnung des zur Verdünnung verwendeten Wassers gesetzt werden mußte. Nach der vorletzten Messung hatte das Schüttelgefäß versehentlich über Nacht ruhig gestanden und war dann am folgenden Tage 12 Stunden bewegt worden, so daß eine genaue Angabe über die Reaktionsdauer nicht gemacht werden kann. Für einen Vergleich mit Triphenylchlormethan sind leider die in der Dissertation von W. Hüsey<sup>1)</sup> für dieses mitgeteilten Einzelwerte nicht sehr günstig, da sie sich auf Mitteltemperaturen von 13° bzw. 21° beziehen. Es kommen hauptsächlich in Betracht die folgenden Werte des Triphenylchlormethans:

Für dreistündige Einwirkung 44,35% bei 21°, entsprechend 29,50% bei 13°. Für achtstündige Einwirkung 57,45% bei 13° bzw. für siebenstündige Einwirkung 65% bei 21°. Daraus ließe sich eine etwas größere Umsetzungsgeschwindigkeit für das Triphenylchlormethan herauslösen, die aber in keinem Verhältnis zu dem großen Unterschied in der Leitfähigkeit beider Verbindungen steht.

<sup>1)</sup> W. Hüsey, Diss. Straßburg 1909, S. 66.

## Beiträge zur Kenntnis der Pentosane.

Von

**Emil Heuser.**

[Aus dem Institut für Cellulosechemie der Technischen Hochschule  
Darmstadt.]

(Eingegangen am 23. August 1921.)

### I. Die Darstellung von Xylan.

Von **Emil Heuser** und **Maria Braden**.

Die Pentosane, welche weitverbreitet in der Natur, besonders im Getreidestroh, im Mais- und Bambusstroh, im Holz der Laub- und Nadelhölzer, ferner als Hauptbestandteile verschiedener Gummiarten vorkommen, sind bisher noch wenig erforscht worden. Wir kennen noch nicht einmal die empirische Zusammensetzung der Pentosane, ob es sich nun um Xylan, Araban oder andere Arten handelt, da keines dieser Produkte bisher in reiner Form vorlag. Tollens, welcher sich am meisten mit den Pentosanen beschäftigte, hat sie als Anhydrid der Pentosen aufgefaßt und ihnen demnach die Formel  $C_5H_8O_4$  ( $= C_5H_{10}O_5 - H_2O$ ) gegeben.<sup>1)</sup> Dafür spricht das Ergebnis der Hydrolyse, diese verwandelt die Pentosane in Pentosen.

Die Beziehungen, welche sicherlich in irgend einer Weise zwischen den Pentosanen und der Cellulose einerseits und dem Lignin andererseits in den Pflanzen und Hölzern bestehen, veranlaßte den einen von uns schon vor Jahren, sich diesem Gegenstand zu widmen, und es erscheint gerechtfertigt, daß wir die Ergebnisse unserer vielseitigen Arbeiten nunmehr bekannt geben.

Hierbei mußte das nächste Ziel naturgemäß darin bestehen, ein reines Produkt darzustellen. Erst dann konnte man darangehen, die Reaktionen der Pentosane zu studieren.

<sup>1)</sup> Diese Formel haben auch wir unseren später mitgeteilten Berechnungen zugrunde gelegt.

## 70 Heuser: Beiträge zur Kenntnis der Pentosane.

Wir haben zunächst, angeregt durch unsere Beschäftigung mit der Natur des Strohs der Getreidearten, das Xylan zum Gegenstand unserer Untersuchung gemacht.

Wählt man für die Darstellung des Xylans die von E. Salkowski<sup>1)</sup> angegebene Methode, so erhält man kein reines Produkt. Die Methode besteht darin, daß man das Stroh mit 6 prozent. Natronlauge zum Sieden erhitzt und den Auszug mit Fehlingscher Lösung versetzt, wodurch das Xylan als „Kupferxylan“ abgeschieden wird. Diese Adsorptionsverbindung zerlegt man mit Salzsäure, filtriert das Xylan ab, wäscht es mit Alkohol und Äther und trocknet es vorsichtig auf dem Wasserbade.

Salkowski sieht als hauptsächlichstes Kriterium für die Reinheit das Verhalten des Xylans gegen verdünnte Natronlauge an; hierin muß es sich leicht und klar (mit gelblicher Farbe) auflösen. Dies ist jedoch durchaus kein Zeichen für die Reinheit des Produktes. Wohl hat Salkowski festgestellt, daß das aus Weizenstroh isolierte Xylan weder Araban, noch auch Galaktan und wahrscheinlich auch kein Mannan enthält. Andererseits ist die von ihm nachgewiesene Beimengung von Cellulose nur unbedeutender Art. Außer diesen Reinheitsprüfungen hat Salkowski noch die Elementaranalyse, der er aber selbst keine Beweiskraft zuspricht, außerdem die Bestimmung der Asche und die Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure zu Xylose vorgenommen.

Was die Bestimmung der Asche anbelangt, so fand er 1,25 – 2,25 %; durch nochmaliges Auflösen in Natronlauge und Wiederausfällen mit Fehlingscher Lösung ging die Asche auf 0,7 % herunter.

Die Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure lieferte „einen völlig erstarrenden krystallinischen Sirup“.

Auch diesen letzten Befund wertet Salkowski als Zeichen der Reinheit seines Produktes. Er ermangelt jedoch der quantitativen Feststellung.

Hiernach ist es unwahrscheinlich, daß das von Salkowski hergestellte Produkt wirklich 96–97 % Xylan enthielt.

Da das rein gedachte Xylan durch Destillation mit ver-

<sup>1)</sup> E. Salkowski, Z. physiol. Chem. 34, 35 und 240 (1901).

dünnter Salzsäure bei 130—140°, gemäß der Tollensschen Pentosanbestimmungsmethode, quantitativ in Furfurol und Wasser übergeht, so erschien uns die Furfurolausbeute als wichtigstes Kriterium für die Reinheit des Xylans.

Hierbei zeigte sich nun, daß das genau nach Salkowskis Methode aus Weizenstroh dargestellte Produkt im besten Falle nur so viel Furfurol ergab, als 80% des Ausgangsmaterials an Xylan entspricht, bei einem Aschenwert von 2,5—4,0%. Es ist deshalb anzunehmen, daß das Xylan in diesem Falle noch durch eine Reihe von aus dem Stroh stammenden Beimengungen, wie Lignin, Wachs und dergl. verunreinigt ist. Es gelang uns indessen weder durch die von Salkowski angegebene Reinigungsmethode, noch durch Extraktion mit Alkohol, noch auch durch Ausfällen des in Natronlauge wiedergelösten Produktes mit Alkohol und Salzsäure den Reinheitsgrad des Xylans wesentlich zu erhöhen. Nur die Asche konnten wir auf dem langwierigen Wege der Dialyse von 2—3 auf 0,70% vermindern.

Wir übergangen die zahlreichen Versuche, welche wir anstellten, um die Fehlingsche Lösung durch andere Metallsalzlösungen zu ersetzen, und erwähnen nur, daß man durch die Anwendung von Ferrosulfat als Fällungsmittel ein Rohprodukt erhält, dessen Werte für Xylan hinter denen des ersten Produktes um einige Prozente zurückbleiben, während die Asche durch Dialyse nicht soweit wie oben vermindert werden kann.

Wir übergangen auch die vielseitigen Versuche, nach welchen wir Xylan aus Strohzellstoffablauge gewonnen haben; denn das so erhaltene Xylan enthielt naturgemäß noch wesentliche Anteile an Verunreinigungen, insbesondere an Lignin. Eine Trennung von Lignin und Xylan gelingt nur auf Kosten des Xylans; der größte Teil wird bei der mittels 10 Prozent Salzsäure in der Wärme durchgeführten Trennung zerstört. Schwache Salzsäurekonzentration und gewöhnliche Temperatur ermöglichen keine vollständige Abscheidung des Lignins.

Ein wesentlich besseres Ergebnis aber war zu erhoffen, wenn man als Ausgangsmaterial ein von vornherein schon viel reineres Produkt wählte, als es im Stroh vorliegt. Ein solches Ausgangsmaterial ist der gebleichte Strohzellstoff. Dieser enthält, worauf der eine von uns zusammen mit Haug schon

## 72 Heuser: Beiträge zur Kenntnis der Pentosane.

vor Jahren zuerst aufmerksam machte<sup>1)</sup>, noch große Mengen Xylan, bis zu 26% und mehr. Dagegen fehlt hier insbesondere das Lignin, welches übrigens dem aus Stroh gewonnenen Xylan auch die graubraune Farbe verleiht. Wenn, wie es nach Salkowskis Versuchen wahrscheinlich war, Cellulose als Verunreinigung des Xylans nur in geringem Maße in Frage kommt, so konnte auf diese Weise ein wesentlich reineres Produkt erhofft werden. In der Tat erhielten wir jetzt ein etwa 87 Prozent Xylan. Überdies enthielt es viel weniger Asche als die aus Stroh gewonnenen Produkte, nämlich nur 0,67% (gegen 2,5–4%).

Die Natur der Verunreinigungen, die nunmehr auf etwa 13% verringert worden sind, konnten jedoch nicht identifiziert werden.

Wir versuchten nun weiter, den Reinheitsgrad des Xylans zu steigern.

Dies gelang uns durch eine Modifikation der Salkowskischen Methode, welche wir jedoch zunächst zu dem Zwecke anwendeten, um die Entfernung von Säuren und Salzen und um das Filtrieren des Xylans zu erleichtern. Beide Operationen dauern nach Salkowskis Methode außerordentlich lange, da das Xylan im feuchten Zustande eine kolloide Masse darstellt, welche Wasser, Salze und Säuren hartnäckig festhält.

Eine Abhilfe dieser Schwierigkeiten, welche, wie erwähnt, auch den Reinheitsgrad des Xylans erheblich steigerte, versprach das Verfahren einer Patentschrift (A. 25211, Kl. 12/0) von R. Adler, das die Gewinnung von salzfreier Oxycellulose bezweckt. Hiernach wird Oxycellulose mit einem indifferenten Lösungsmittel, das auf freie Oxycellulose nicht quellend wirkt, z. B. mit Alkohol, Aceton und dergl. angerührt, worauf eine Säure zugesetzt wird, deren Salze in demselben Lösungsmittel löslich sind. Enthält die Oxycellulose z. B. noch Natronlauge, so führt ein Zusatz von Salzsäure diese in Kochsalz über, das nun von dem indifferenten Lösungsmittel (das stets eine gewisse Menge Wasser aufgenommen hat) gelöst werden soll. Das Auswaschen der Oxycellulose erfolgt mit demselben Lösungsmittel.

<sup>1)</sup> Heuser u. Haug, Z. angew. Chem. 31, 99 (1918).

Hiernach war also — bei sinngemäßer Anwendung des Verfahrens auf die Gewinnung von Xylan mittels Fehlingscher Lösung — zunächst eine Verringerung des Salzgehaltes des Xylans zu erwarten. Durch die Einschränkung von Feuchtigkeit, nämlich dadurch, daß man an Stelle der wäßrigen Salzsäure gasförmigen Chlorwasserstoff zum Zersetzen des Kupferxylans verwendet und in 96 Prozent Alkohol arbeitet, konnte man aber auch hoffen, daß sich das Xylan nicht mehr in so stark gequollenem Zustande abscheiden und somit leichter filtrierbar würde. In der Tat wurden unsere Erwartungen erfüllt: durch Einleiten von Chlorwasserstoff in das in Alkohol suspendierte Kupferxylan ging die Zersetzung glatt und schnell vonstatten, und wir erhielten ein im Gegensatz zu der früheren Methode körniges und deshalb sehr leicht filtrierbares und auswaschbares Xylan.

Demgemäß war dieses Produkt auch frei von Salzsäure — was bei den früheren niemals der Fall war — und hinterließ nur wenig Asche, im Mittel 0,35%; in dieser ließ sich kein Kupfer nachweisen. Die Ausbeute aus Zellstoff betrug 21–22%. Überdies war es vollkommen weiß. Dieses Xylan erwies sich nun auch reiner als alle bisher dargestellten Präparate; denn sein Xylangehalt betrug 96%, bezogen auf absolut trockene und aschefreie Substanz.

Hierzu sei noch bemerkt, daß man nach der Tollenschen Methode nur dann einwandfreie Furfurolwerte aus Xylan erhält, wenn man die zu analysierende Probe in verdünnter, aber kalter Natronlauge (4 Prozent) gelöst, der Destillation mit Salzsäure unterwirft. Sonst fallen die Werte um etwa 4% zu niedrig aus. Offenbar treten ohne diese Vorsichtsmaßregel, welche überdies eine bessere Dosierung des Xylans gestattet, Überhitzungen ein, welche zur Zerstörung kleiner Mengen Xylan führen. Es kommt hinzu, daß das Xylan nach dem Zusatz von Salzsäure in kolloidem Zustande ausfällt; hierdurch wird sicherlich die Aufspaltung zu Furfurol erleichtert. Dies geht aus folgendem hervor: Während bei den früheren Destillationen meist viermal 30 ccm Flüssigkeit überdestilliert werden mußten, bis alles Furfurol übergegangen war, ließ sich jetzt schon nach dem dritten Übertreiben von 30 ccm Destillat in keinem Falle mehr Furfurol nachweisen. Es wäre

## 74 Heuser: Beiträge zur Kenntnis der Pentosane.

also leicht möglich, daß bei der Destillation weniger Xylan zerstört wird, da es in kürzerer Zeit in Furfurol zerlegt wird und infolgedessen auch nur kürzere Zeit der Erhitzung ausgesetzt ist.

Durch die Anwendung der oben beschriebenen Modifikation einerseits und durch die Verwendung von Strohzellstoff an Stelle von Stroh andererseits gelingt es somit, ein 96 Prozent. Xylan darzustellen.<sup>1)</sup>

Der Versuch konnte jedoch nicht unterlassen werden, über die Natur dieser 4% Nichtxylanstoffe Klarheit zu schaffen.

Hierbei war im Anschluß an die Salkowskischen Feststellungen doch in erster Linie an Cellulose zu denken; denn diese löst sich, der Natur des Xylangewinnungsverfahrens entsprechend, in verdünnter Natronlauge zum Teil auf, und es ist wahrscheinlich, daß sie in der depolymerisierten Form und bei dem kolloiden Charakter ihrer natronalkalischen Lösung durch die Salze der Fehlingschen Lösung zum Teil adsorbiert wird, nach der Zersetzung des Kupferxylans aber bei dem Xylan verbleibt.

Noch leichter als Cellulose wird die von der Bleiche des Zellstoffs herstammende Oxycellulose in Natronlauge gelöst. (Der von uns verwendete Strohzellstoff hatte die Kupferzahl 1,70.) Dasselbe ist der Fall mit der sogenannten Hemicellulose, als deren Bestandteile die Hexosane: Mannan und Galaktan in Frage kommen.<sup>2)</sup> Nach Salkowskis sorgfältigen Prüfungen ist aber die Anwesenheit von Hexosanen im Xylan unwahrscheinlich.

Lignin, Wachs und dergleichen Stoffe kommen, der Natur des gebleichten Zellstoffs gemäß, nicht in Frage, was auch durch die Analyse bestätigt werden konnte.

<sup>1)</sup> Dieses enthielt, nach Tollens und Ellet untersucht, kein Methylpentosan.

<sup>2)</sup> Hemicellulose ist ein noch ungeklärter Begriff, höchstens ein Sammelname, wie „Holzgummi“. Versteht man unter Holzgummi in der Hauptsache Pentosane, so wären unter Hemicellulose hauptsächlich Hexosane zu verstehen. Es wäre wünschenswert, diese alten geheimnisvollen Sammelbegriffe fallen zu lassen und die Kennzeichnung auf die einzelnen, ihrer Natur nach bekannten oder doch irgendwie begrenzten Stoffe zu beschränken.

Ein geeigneter Weg, um die Natur der Verunreinigungen des Xylans zu ermitteln, schien uns nun die quantitativ durchgeführte Hydrolyse zu sein. Denn auf diese Weise mußten neben Xylose aus Cellulose und Oxycellulose: Glucose, aus Mannan und Galaktan: Mannose und Galaktose entstehen. Es war denkbar, diese Produkte der Hydrolyse zum Teil über die Osazone und Hydrazone, zum Teil durch Vergärung auf Alkohol zu fassen.

Von den früher zur Hydrolyse des Xylans angewendeten Methoden erschien jedoch deshalb keine einwandfrei, weil hierbei die Verzuckerung in der Wärme vorgenommen wird. Dadurch aber geht die Hydrolyse am Ende in eine Wasserabspaltung über: es entsteht Furfurol, und die Ausbeute an Xylose wird verringert. So wählten wir die auf kaltem Wege durchführbare Hydrolyse mittels hochkonzentrierter Salzsäure nach Willstätter und Zechmeister.<sup>1)</sup> Wir haben uns wiederholt überzeugt, daß auf diese Weise der Abbau des Xylans nicht bis zum Furfurol gelangt. Überdies erlaubte diese Methode eine stufenweise Verfolgung des hydrolytischen Vorgangs in bequemster Weise.

## II. Die Hydrolyse des Xylans.

Von E. Heuser und E. Kürschner.

Zur Verzuckerung des Xylans verwendeten wir eine 43prozent. Salzsäure (spez. Gew. 1,21). Abgewogene Mengen Xylan versetzten wir in einem Maßkolben mit so viel der auf 0° abgekühlten Säure, daß die Lösung, auf Xylan bezogen, 1 Prozent. war. Unter häufigem Umschütteln hielten wir die Temperatur  $\frac{1}{2}$  Stunde lang auf 0°. Nach dieser Zeit war alles Xylan zu einer klaren, hellgelben Flüssigkeit gelöst. Wir brachten dann die Lösung auf Zimmertemperatur, füllten bis zur Marke mit Salzsäure von derselben Konzentration auf, verschlossen den Kolben dicht und überließen die Lösung sich selbst.

Die nun von Zeit zu Zeit entnommenen Proben dienten dazu, den Fortschritt der Hydrolyse zu verfolgen und dabei

<sup>1)</sup> Ber. 46, 2403 (1913).



76 Heuser: Beiträge zur Kenntnis der Pentosane.

den Zeitpunkt zu ermitteln, von dem an die Xylose wieder zerstört wird.

Die Zuckerwerte bestimmten wir zunächst durch Reduktion nach dem Verfahren von Bertrand<sup>1)</sup>, später auch durch Polarisation.

Zur Vorbereitung für diese Bestimmungen verdünnten wir die Proben unter Kühlung vorsichtig mit Wasser, neutralisierten mit Natriumcarbonat, ebenfalls unter Kühlung, filtrierten dann, wenn nötig, die Lösung, schüttelten sie kalt mit Tierkohle, filtrierten nochmals und füllten auf ein bestimmtes Volumen auf.

Was den Einfluß der hochkonzentrierten Salzsäure auf die gebildete Xylose anbelangt, so sei bemerkt, daß man nach Willstätter und Zechmeister bei 1 bis 2 tägiger Einwirkung von Salzsäure (spez. Gew. 1,20) auf reine Baumwolle eine Ausbeute an Glucose erhält, die 95—96% der theoretisch zu erwartenden beträgt. Demnach übt also die Salzsäure in dieser Zeit einen nennenswerten Einfluß auf Glucose aus. Die später angeführten Versuche mit Xylan lassen erkennen, daß auch Xylose während der zur Verzuckerung erforderlichen Zeit durch Salzsäure vom spez. Gew. 1,21 innerhalb jener Grenzen zerstört wird. Wir kamen zu folgenden Ergebnissen der Hydrolyse des Xylans:

I. und II. Hydrolyse.

Probeentnahme	Wiedergefundenes Xylan %		Gefundene Xylose % der Theorie	
	I. Hydrolyse	II. Hydrolyse	I. Hydrolyse	II. Hydrolyse
Nach 17 Stunden	81,02	79,42	84,68	82,80
Nach 19 „	78,05	76,92	81,76	80,50

Die Proben I und II wurden gleichzeitig angesetzt. Der Zucker wurde durch Reduktion bestimmt. Die Werte für „wiedergefundenes Xylan“ ergeben sich aus den Xylosemengen, derart, daß gefundene Xylose zu angewandter Xylose (aus dem angewanten Xylan umgerechnet) in Beziehung gesetzt wurde. Die Prozente „gefundene Xylose“ beziehen sich auf die aus

<sup>1)</sup> Zitiert bei Willstätter und Zechmeister (a. a. O.).

dem Xylan theoretisch zu erwartende Xylosemenge. Da das angewandte Xylan nach der Furfurolausbeute nur 96 prozentig ist, so ist auch nur die Xylosemenge zugrunde gelegt worden, die aus dem 96 prozent. Xylan zu erwarten ist.

Das Ergebnis läßt erkennen, daß die Hydrolyse schon zu lange gedauert hat, da die Verlängerung der Hydrolyse von 17 auf 19 Stunden keine Zunahme, sondern eine Abnahme des Zuckerwertes bewirkt hat. Die tiefdunkelbraune Färbung der Lösung und der bei der Filtration der neutralisierten Lösung beobachtete, allerdings nur schwache, schwarz gefärbte Filterrückstand lassen auf Bildung von Huminsubstanzen und damit auf Zerstörung von Zucker schließen. Deshalb wurde bei allen Versuchen die Hydrolyseflüssigkeit (vor dem Ausschütteln mit Tierkohle) filtriert, um besser, als es durch Beobachtung der bloßen Färbung der Lösung möglich war, die Abscheidung von Huminsubstanzen festzustellen. Wägbare Mengen von Huminsubstanzen wurden jedoch in keinem Falle abgeschieden.

### III. und IV. Hydrolyse.

Bei diesen, unter denselben Bedingungen wie zuvor angesetzten Versuchen wurde die erste Probe bereits nach 9 Stunden entnommen. Die Lösung war grünlichbraun gefärbt, aber noch etwas durchsichtig. Auch bei der zweiten Entnahme war die Lösung noch durchscheinend grünlichbraun, während sie bei den späteren Entnahmen eine mehr dunkelbraune Färbung hatte. Die Abscheidung der Huminsubstanzen bei der Filtration der neutralisierten Proben war auch hier nur gering.

Probeentnahme		Wiedergefundenes Xylan %	Gefundene Xylose % der Theorie
III. Hydrolyse.	1. Nach 9 Stunden	81,5	84,46
" "	2. " 11 $\frac{1}{2}$ "	89,1	92,43
" "	3. " 14 "	84,8	87,52
" "	4. " 17 "	77,4	80,16
IV.	1. " 9 $\frac{1}{4}$ "	85,0	87,99
" "	2. " 11 $\frac{3}{4}$ "	91,2	95,00
" "	3. " 13 $\frac{3}{4}$ "	86,2	89,60
" "	4. " 16 $\frac{1}{2}$ "	77,4	80,16

## 78 Heuser: Beiträge zur Kenntnis der Pentosane.

Hieraus geht hervor, daß schon nach 11—12 Stunden der Höchstwert der Verzuckerung erreicht wird.

Um den Einfluß der Huminsubstanzen auf das Reduktionsvermögen zu prüfen, haben wir bei der 4. Entnahme (Hydrolyse III nach 17 Stunden und Hydrolyse IV nach 16 $\frac{1}{2}$  Stunden) je eine Probe, ohne mit Tierkohle auszuschütteln, auf Reduktionsvermögen untersucht. Jedoch haben wir keine Zunahme des Reduktionsvermögens, welche außerhalb der Fehlergrenze läge, feststellen können:

Statt 77,4 % bei Hydrolyse III wurden wiedergefunden: 78,0 % Xylan.  
 „ 77,4 „ „ „ IV „ „ : 77,5 „ „ .

Immerhin zeigte sich, daß durch das Schütteln mit Tierkohle noch ein Rest an Huminsubstanzen aus der Xyloselösung entfernt wird, was auch daraus erhellt, daß die nach der Filtration noch gelblich gefärbte Flüssigkeit nach dem Behandeln mit Tierkohle vollständig farblos wird.

### V. Hydrolyse.

Willstätter und Zechmeister haben gezeigt, daß die Zerstörung von Glucose durch hochkonzentrierte Salzsäure mit der Konzentration der Lösung an Glucose zunimmt. Ähnliches war für Xylose zu erwarten. Wir wendeten diesmal so viel Xylan an, daß die Lösung etwa 5 prozentig (bezogen auf Xylan) war.

Probeentnahme	Wiedergefundenes Xylan %	Gefundene Xylose % der Theorie
Nach 8 $\frac{1}{2}$ Stunden	81,30	84,80
„ 10 „	82,00	84,78
„ 12 $\frac{1}{2}$ „	87,90	91,87
„ 14 $\frac{1}{2}$ „	78,20	81,23

In der Tat ist im Vergleich zur 1 prozent. Lösung ein Abfall eingetreten; auch war die Lösung dunkler gefärbt.

Nimmt man an, daß nach 12 Stunden (III. und IV. Hydrolyse) der Höchstwert des Reduktionsvermögens zugleich das Ende der Hydrolyse anzeigt, derart, daß nach dieser Zeit die

gesamte verzuckerbare Substanz des Rohxylans in Zucker übergeführt worden ist, so sind rund 91% des Xylans wiedergefunden worden. Dieser Wert aber ist in Wirklichkeit sicherlich höher, denn einige Prozente Xylose werden durch die starke Salzsäure zerstört. Die zerstörte Menge ergibt sich aus den entsprechenden Prozenten Xylose der Theorie. Sind hier nur 95% der theoretisch aus 96 Prozent Xylan zu erwartenden Xylosemenge erhalten worden, so mußten  $100 - 95 = 5\%$  Xylose (entsprechend 4,4% Xylan) zerstört worden sein. Rechnet man diesen Wert (4,4) den 91,00% hinzu, so sind in der Tat 95,4% Xylan wiedergefunden worden, d. h. alles Xylan, welches gemäß der Furfurolausbeute im Rohprodukt als vorhanden angenommen werden mußte. Demnach erscheinen auch hier wieder die 4% Verunreinigungen, deren Natur noch unaufgeklärt ist.

Bei den oben mitgeteilten Berechnungen wurde die Voraussetzung gemacht, daß der gesamte entstandene Zucker nur aus Xylose besteht.

Hierfür aber war noch der experimentelle Beweis zu erbringen.

Zunächst erschien hierfür die Kontrolle der Reduktionswerte durch Polarisation geeignet zu sein.

Diese führten wir an einer nach dem Reduktionswert 10 Prozent Zuckerlösung (aus Xylan) aus. Die Neutralisation dieser Lösung erfolgte statt mit Natriumcarbonat mit Bleicarbonat. Das ausgefallene Bleichlorid wurde möglichst vollständig entfernt, und die Lösung so weit aufgefüllt, daß sie in bezug auf Xylose wieder 10 Prozentig wurde. Für die Polarisation wurden zwei Proben verwandt; beide waren nach  $12\frac{1}{2}$  stündiger Einwirkung der Salzsäure aus Hydrolyse V entnommen worden. Die Lösungen (a und b) waren 9,98 Prozentig in bezug auf Xylose. Die Polarisation ergab in zwei Ablesungen:

$\alpha_D$ : 79,24° und 79,12° für Lösung a,  
 $\alpha_D$ : 79,11° und 78,99° „ „ b.

Reine Xylose in 10 Prozent Lösung gibt nach von Lippmann (Chemie der Zuckerarten) eine Ablenkung von  $\alpha_D = 18,59$  für eine 10 Prozent Xyloselösung.

Diese starke Abweichung ließ die Vermutung aufkommen,

## 80 Heuser: Beiträge zur Kenntnis der Pentosane.

es könnten stark drehende oder aber zwar nicht reduzierende, aber optisch aktive Substanzen der Xylose beigemischt sein. Als Zucker kämen in erster Linie Glucose und Mannose in Betracht.

Zunächst wurde versucht, über die Osazone eine Identifizierung bzw. Trennung der vorliegenden Zucker durchzuführen.

Von den in Frage kommenden Osazonen ist das Xylosazon<sup>1)</sup>, das in langen, seideglänzenden, hellgelben Nadeln oder in goldgelben Tafeln kristallisiert, leicht löslich in heißem Wasser und in Aceton, sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Der Schmelzpunkt beträgt nach

Hébert: 152—155°,

Bauer: 155°,

Koch: 160°,

Holleman (Organ. Chemie, Aufl. 1920) 160°.

Wie das d-Glucosazon, so ist auch das mit diesem identische d-Mannosazon<sup>2)</sup> gekennzeichnet durch gelbe, kugelige Krystalle, die in heißem Wasser unlöslich<sup>3)</sup>, in heißem Alkohol und in heißem Aceton leicht löslich, in kaltem Aceton aber unlöslich sind.

Besonders charakteristisch für Mannose ist jedoch ihr Phenylhydrazon, das in kaltem Wasser unlöslich ist, daher bei Behandlung der Zuckerlösung bereits in der Kälte ausfällt. Es bildet farblose, rhombische, glänzende Tafeln oder Prismen.<sup>4)</sup> Sein Schmelzpunkt beträgt nach E. Fischer<sup>5)</sup> 195—200°.

### Darstellung des Osazons aus der Lösung des hydrolysierten Xylans.<sup>6)</sup>

Zu einer 5prozent. Xylanzuckerlösung wurden 2 Teile salzsaures Phenylhydrazin und 3 Teile Natriumacetat hinzugefügt und nach  $\frac{1}{2}$  stündigem Stehen in der Kälte  $1\frac{1}{2}$  Stunde

<sup>1)</sup> v. Lippmann, Chemie der Zuckerarten S. 140 (1904).

<sup>2)</sup> Ebenda S. 661.

<sup>3)</sup> In unreinem Zustande ist das Glucosazon in heißem Wasser ziemlich löslich; Düll, Chem.-Ztg. 17, 68 (1899).

<sup>4)</sup> v. Lippmann, Chemie der Zuckerarten S. 659 (1904).

<sup>5)</sup> Ber. 20, 821 (1887); 22, 1805 (1889).

<sup>6)</sup> Ber. 22, 1046 (1889); Chem.-Ztg. 12, 1006 u. 1624 (1888).

auf dem Wasserbade erhitzt. Da vor dem Erhitzen keine Abscheidung beobachtet wurde, so muß auf die Abwesenheit irgendwie nennenswerter Mengen Mannose geschlossen werden. Auch beim Erhitzen trat keine Abscheidung eines Osazons, lediglich eine Trübung der Lösung ein. Glucosazon ließ sich also in der Zuckerlösung gleichfalls nicht nachweisen, zumal auch die Trübung milchigweiß und nicht gelblich gefärbt war. Nach Erkalten erstarrte die ganze Lösung zu arsengelben bis goldgelben Blättchen, die abfiltriert, mit kaltem Wasser gewaschen und aus Aceton umkrystallisiert wurden. Dabei ging die gesamte krystallisierte Masse in Lösung, es blieb kein in Aceton unlöslicher Rückstand, der auf Glucosazon hätte hinweisen können. Es war also auf diese Art weder Mannose, noch Glucose nachweisbar.

Das Osazon wurde dann in heißem Wasser gelöst, nach Erkalten nochmals filtriert und aus Aceton umkrystallisiert.

Aus Probe I (Entnahme 1 aus Hydrolyse V), die, auf das angewendete Xylan berechnet, etwa 2,27 g Xylose enthalten müßte, wurden erhalten: 24,9% der theoretischen Osazonsmenge. Aus Probe II (Entnahme 3 aus Hydrolyse V), die, auf das angewandte Xylan berechnet, etwa 2,27 g Xylose enthalten müßte, wurden erhalten: 27,1% des theoretisch zu erzielenden Osazons. Die beiden Osazone hatten den Schmp. 153,5—154° korr., und zwar übereinstimmend. (Schmelzpunkt des reinen Xylosazons vgl. oben.)

Die Osazondarstellung durfte aber nicht die einzige Prüfung auf die Identität des gewonnenen Zuckers bleiben, deshalb wurden Prüfungen auf die Vergärbarkeit des aus Xylan erhaltenen Zuckers unternommen.

#### Vergärung des hydrolysierten Xylans.

Bei Hydrolyse III und IV entnahmen wir nach 14 bzw. 13<sup>3</sup>/<sub>4</sub> Stunden je 100 ccm, enthaltend etwa 1 g Xylose. Da die Vergärung durch Anwesenheit von viel Kochsalz stark beeinträchtigt wird, so haben wir die zur Gärung bestimmten Zuckerlösungen mit Bleicarbonat neutralisiert; das gebildete Bleichlorid aber wurde durch Eindampfen im Vakuum und Behandlung mit Alkohol entfernt. Zu diesen Lösungen setzten wir je 0,5 g frische gewaschene Bierhefe und je 5 ccm Hay-

ducksche Nährlösung<sup>1)</sup> zu. Dann wurden beide Lösungen bei 30—40° sich selbst überlassen. Die Lösung aus Hydrolyse III wurde nach 24 Stunden mit Kochsalz versetzt und einer Destillation unterworfen, um den etwa entstandenen Alkohol überzutreiben. Der Siedebeginn trat erst bei 98,5° ein; eine Alkoholbestimmung durch Ermittlung des spezifischen Gewichts versprach daher keinen Erfolg. Auch die im Destillat vorgenommene Jodoformreaktion führte zu keiner Abscheidung, sondern beschränkte sich auf einen allerdings deutlichen Geruch nach Jodoform.

Ebenso verhielt sich die nach 40 stündiger Gärung untersuchte Lösung aus Hydrolyse IV. Falls sich also überhaupt Alkohol gebildet hatte, so waren in jedem Falle keine meßbaren Mengen entstanden, also auch keine bemerkenswerten Mengen Hexosen nachweisbar. Hiernach kann wohl angenommen werden, daß bei der Hydrolyse des Rohxylans nur Xylose entstanden ist. Zur Erhärtung dieser Schlußfolgerung schien es jedoch noch notwendig, auch die Xylose in Substanz zu isolieren.

#### Darstellung von Xylose aus Xylan.

Bisher bediente man sich zur Darstellung von Xylose aus Xylan hauptsächlich der mit verdünnten Säuren arbeitenden Methoden. Counciler<sup>2)</sup> hat die Hydrolyse mit verdünnter Salzsäure, Salkowski<sup>3)</sup> die mit verdünnter Schwefelsäure untersucht und beschrieben.

I. Wir versuchten jedoch zunächst, die Xylose aus der Lösung in hochkonzentrierter Salzsäure, in der die Hydrolyse durchgeführt worden war, in krystallisierter Form zu isolieren. Zu diesem Zwecke setzten wir die Lösung, bezogen auf Xylose etwa 4 prozentig, im übrigen genau so wie bei allen vorhergehenden Versuchen an. Es schien auch bei dieser Gelegenheit angebracht, den Verlauf der Hydrolyse nochmals zu verfolgen; deshalb wurden auch hier nach 9 und 11 Stunden

<sup>1)</sup> v. Lippmann, Chemie der Zuckerarten S. 581; diese Lösung enthält: 25 g Kaliumphosphat, 8 g krystallisiertes Magnesiumsulfat und 20 g Asparagin in 1 Liter Brunnenwasser.

<sup>2)</sup> Chem.-Ztg. 16, 1719 (1892).

<sup>3)</sup> A. a. O.

Proben zur Bestimmung des Reduktionsvermögens entnommen. Zugleich wurde nach 11 Stunden die Hauptmenge, die zur Isolierung der Xylose dienen sollte, neutralisiert. Die wie früher ausgeführten Bestimmungen des Reduktionsvermögens ergaben:

Entnahme I nach 9 Stunden 74,00 % Xylose (= wiedergef. Xylan).  
" II " 11 " 82,83 " " (= " " ).

Die niedrigeren Zahlen im Vergleich zu Hydrolyse III und IV sind offenbar ein neuer Beweis dafür, daß in konzentrierten Lösungen mehr Xylose zerstört wird.

Die zur Darstellung der Xylose dienende Lösung wurde im Vakuum bei 35—40° soweit wie möglich von Salzsäure befreit, dann mit Bleicarbonat neutralisiert, vom Bleichlorid abfiltriert; darauf wurde das in Lösung befindliche Bleichlorid durch Alkohol abgeschieden und die Lösung im Vakuum eingedampft. Hierbei traten insofern Schwierigkeiten auf, als die neutralisierte Lösung durch das etwas lösliche Chlorblei sauer reagierte. Beim Eindampfen der neutralisierten Lösung zur Sirupdicke beobachteten wir daher immer eine ziemlich starke Abscheidung von Verkohlungsprodukten; auch daraus kann man ersehen, daß Xylose zerstört worden war. Ein Vorteil der Methode liegt aber darin, daß auch während des Abdampfens der Säure kein Furfurol auftritt.

Aus dem Zuckersirup krystallisierte nach etwa 3 Wochen in sternförmigen, farblosen Prismen die Xylose aus. Die Krystalle wurden mit kaltem, 96 prozent. Alkohol gewaschen. Es ergab sich eine Ausbeute von 66,00 % der nach der Theorie zu erwartenden Ausbeute an Xylose. Nach dem Umkrystallisieren aus kochendem 96 prozent. Alkohol war die Ausbeute auf 54,7 % gesunken.

Der Schmelzpunkt der so gewonnenen Xylose ergab sich zu 143° korr. Die Angaben für den Schmelzpunkt der Xylose schwanken; die neuesten Angaben lauten:

141—143° (Fischer und Ruff)<sup>1)</sup>,  
146—148° (Hilger).<sup>2)</sup>

Zur weiteren Identifizierung wurde das Osazon hergestellt. Die Reinigung des Produktes erfolgte, wie zuvor

<sup>1)</sup> Ber. 33, 2144 (1900).

<sup>2)</sup> Ber. 35, 4444 (1902).



## 84 Heuser: Beiträge zur Kenntnis der Pentosane.

geschildert, durch Auswaschen mit kaltem Wasser und Umkrystallisieren aus heißem Wasser und aus Aceton. Das Osazon krystallisierte in beiden Fällen in goldgelben Tafeln vom Schmp. 152,8° korr. Es war leicht löslich in Aceton und heißem Wasser. Die Ausbeute betrug 90,8% des theoretisch zu erwartenden Osazons.

Ferner wurde das für Xylose charakteristische Xylonsäure-Bromcadmiumdoppelsalz hergestellt.<sup>1)</sup> Hierzu wurde eine etwa 10 prozent. Xyloselösung mit Cadmiumcarbonat gemischt, allmählich unter Kühlung mit Brom versetzt, nach 20 Stunden zum Sieden erhitzt, siedend filtriert und mit heißem Wasser gewaschen. Das Filtrat wurde auf etwa 20 cm eingedampft, mit Alkohol versetzt, worauf sich das Xylonsäure-Bromcadmiumdoppelsalz, wie unter dem Mikroskop festgestellt wurde, in Form der von Bertrand<sup>2)</sup> beschriebenen „bootförmigen“ Krystalle ausschied. Seine Farbe war reinweiß.

Wegen der geringen Menge Xylose, welche die Hydrolyse mit konzentrierter Salzsäure geliefert hatte, und zur Vermeidung der erwähnten Schwierigkeiten, haben wir Xylose auch nach dem früher angewendeten Verfahren von Counciler und nach dem von Salkowski dargestellt.

II. Nach der Vorschrift von Counciler, wobei wir das Xylan mit 4 prozent. Salzsäure einige Stunden auf dem Wasserbad erhitzten, erhielten wir eine Ausbeute von 53,90% Xylose. Auch hier dauerte es 3 Wochen, bis die Krystallisation einsetzte.

Ferner beobachteten wir auch bei dieser Art der Xylose-darstellung beim Eindampfen der neutralisierten Xyloselösung Abscheidung von Huminsubstanzen. Während der Hydrolyse trat eine allerdings nur geringe Abspaltung von Furfurol ein.

Der Schmelzpunkt des umkrystallisierten Zuckers betrug 143° korr. (Fischer und Ruff: 141—143°). Das Xylosazon krystallisierte in goldgelben Tafeln, war löslich in heißem Wasser und Aceton und zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Aceton den Schmp. 153°.

Das Xylonsäure-Bromcadmiumdoppelsalz wies unter

<sup>1)</sup> Ber. 35, 1460 (1902).

<sup>2)</sup> Bull. soc. chim. [3] 5, 556 (1909); 7, 501 (1911).

dem Mikroskop die oben beschriebene, für Xylose typische Form auf.

Counciler erhielt unter denselben Bedingungen aus „Holzgummi“ 54,60%, d. h. bezogen auf das im Rohprodukt enthaltene Xylan.

III. Nach der Vorschrift von Salkowski (Erhitzen des Xylans mit 5 Prozent Schwefelsäure während mehrerer Stunden am Rückflußkühler) krystallisierte die Xylose schon nach vier Tagen aus. Obwohl wir bei dieser Darstellungsweise eine stärkere Furfurolabspaltung während der Hydrolyse als bei den anderen Methoden feststellen konnten, scheint dieses Verfahren sich doch zur Isolierung der Xylose besser zu eignen, da die Abscheidung des Zuckers aus ihrer Lösung hier leichter vonstatten geht, und die Krystallisation sich schneller vollzieht. Die Ausbeute betrug nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol 60,10% (Salkowski gibt keine Ausbeute an).

Der Schmelzpunkt war nach dem Umkrystallisieren 143°.

Die Polarisation ergab für diese Xylose in 10 Prozent wäßriger Lösung:

$\alpha_D = 34,7^\circ$  vor dem Umkrystallisieren aus Alkohol,  
 $\alpha_D = 17,7^\circ$  nach „ „ „ „ „ „  
 $\alpha_D = 18,59^\circ$  nach Tollens und Wheeler.

Es zeigt sich also, daß die erste Krystallisation noch stark durch optisch aktive (aber nicht reduzierende) Substanzen verunreinigt war.

Das Xylonsäure-Bromcadmiumdoppelsalz zeigte die Form, die für dieses Salz typisch ist. Das Osazon, das in goldgelben Tafeln krystallisierte, hatte nach dem Umkrystallisieren den Schmp. 152,5°. Die Ausbeute an Xylosazon betrug 30,4%.

Diese Untersuchungen zur Identifizierung des gebildeten Zuckers zeigen, daß das Hauptprodukt der Hydrolyse Xylose ist, und daß Hexosen und andere Zuckerarten in bestimmbarer Menge in der verzuckerten Lösung nicht enthalten sind. Ob das Produkt vollständig frei von Arabinose ist, ließ sich auf Grund der vorgenommenen Untersuchung nicht entscheiden, da das Osazon der Arabinose in seinen Eigenschaften dem der Xylose sehr ähnlich ist; es besitzt einen Schmelzpunkt von 160°. Die Schmelzpunktsbestimmung kann also über diese

## 86 Heuser: Beiträge zur Kenntnis der Pentosane.

Frage keinen Aufschluß geben. Nach den Untersuchungen von Salkowski enthält das Strohxytan aber nur sehr geringe Mengen Arabin.

Verfolgung der Hydrolyse durch Bestimmung des Reduktionsvermögens und der Furfurolwerte nebeneinander.

War von den in Frage kommenden Zuckerarten wirklich nur Xylose entstanden, so mußten endlich zu einem gewissen Zeitpunkt der Hydrolyse die durch Reduktion bestimmten Xylosewerte mit den durch Furfurolabspaltung ermittelten übereinstimmen.

Der Verlauf dieser Hydrolyse, die in bezug auf Xylan etwa 1 prozentig angesetzt worden war, wurde nun derart verfolgt, daß zu gleicher Zeit je zwei Proben für die Bestimmung des Reduktionsvermögens und die Bestimmung der Furfurolabspaltung entnommen wurden. Alle Proben wurden mit Natriumcarbonat neutralisiert und mit Tierkohle geschüttelt. Nach der Bertrandschen Methode (a. a. O.) wurde das Reduktionsvermögen, nach der Tollensschen Methode das abgespaltene Furfurol bestimmt. (Die zur Furfuroldestillation bestimmten Proben wurden neutralisiert, um genau den für die Hydrolyse vorgeschriebenen Salzsäuregehalt einhalten, und um auch die gegebenenfalls gebildeten Huminsubstanzen abscheiden zu können.)

Wir erhielten folgende Ergebnisse:

Entnahme	Xylose durch Reduktion bestimmt <sup>1)</sup>	Xylan + Xylose durch Furfurolabspaltung, berechnet als Xylan
1 nach 9 Stunden	81,8 %	93,6 %
2 „ 10 „	84,0 „	93,0 „
3 „ 12 „	91,0 „	91,8 „
4 „ 17 „	78,0 „	77,9 „

Aus der recht guten Übereinstimmung des Reduktionswertes mit dem Furfurolwert nach 12 stündiger Hydrolyse geht

<sup>1)</sup> Entsprechend „wiedergefundenem Xylan“.

hervor, daß nur Xylose und keine Hexosen, welche bekanntlich kein Furfurol abspalten, gebildet worden sind, denn sonst hätte der Reduktionswert den Furfurolwert übertreffen müssen.

Der Vergleich der Reduktionswerte mit den Furfurolwerten veranschaulicht den Verlauf der Hydrolyse in bester Weise: Zu Anfang der Hydrolyse übertrifft naturgemäß der Furfurolwert den Reduktionswert, denn es ist noch nicht alles Xylan in Xylose übergegangen. Je mehr sich aber von dem Xylan in Xylose verwandelt, desto mehr nähern sich die beiden Werte einander und stimmen schließlich überein. Aus dieser Übereinstimmung und dem nachfolgenden gleichmäßigen Fallen beider Werte ersieht man, daß der Höchstwert der Verzuckerung erreicht ist, und daß dieser lediglich Xylose anzeigt.

Dieser Höchstwert von 91–92% Xylose dürfte nun, wie oben bereits dargelegt, in Wirklichkeit um einige Prozente höher sein, denn durch die starke Salzsäure wird, offenbar schon von Beginn der Hydrolyse an, etwas Xylose zerstört. Dies ersieht man aus den Furfurolwerten: Schon nach 9 stündiger Hydrolyse beträgt der als Xylan berechnete Gehalt der Lösung nur 93,60 gegen 96% des Rohproduktes; bei der weiteren Hydrolyse fallen die Werte stetig weiter. Im anderen Falle hätten diese Werte, da ja immer nur gleich viel Furfurol gebildet werden kann, während der ganzen Dauer der Hydrolyse gleich bleiben müssen. Man darf also annehmen, daß  $96,00 - 91,50 = 4,50\%$  Xylose durch die Einwirkung der konzentrierten Salzsäure zerstört worden sind. Mithin kann das Ergebnis der Hydrolyse als befriedigend angesehen werden.

Die Natur des an 100 fehlenden Restes von 4% unreinigenden Nichtxylanstoffen im Rohxylan bleibt allerdings noch aufzuklären. Vorläufig steht nur so viel fest, daß diese Stoffe bei der Hydrolyse keine Zucker geben, und daß sie kein Furfurol abspalten.

Wir sind mit der Fortsetzung der Versuche beschäftigt. Inzwischen haben wir die gesamte Bearbeitung des Pentosanproblems in Angriff genommen. Zunächst werden wir über die Acetolyse des Xylans, sowie über die Ätherbildung und die Hydrolyse der Methyläther zu Methylxylose in Kürze berichten.

**Experimentelles.****I. Die Darstellung von Xylan.****A. Verfahren von Salkowski (aus Stroh).**

100 g gehäckseltes und von Ähren befreites Weizenstroh wurden  $1\frac{1}{2}$  Stunden mit 2 Liter 6prozent. Natronlauge in einem Rundkolben am Rückflußkühler (über dem Baboblech) zum gelinden Sieden erhitzt. Darauf wurde die Lauge von dem Strohrückstand durch Filtration über dem Büchnertrichter (mit Leinwandfilter) filtriert. Der Rückstand wurde zum zweiten Male mit frischer Lauge (2 Litern) in derselben Weise extrahiert. Nun wurde der Rückstand ausgepreßt und reichlich mit Wasser ausgewaschen. Die Filtrate und das Waschwasser wurden vereinigt; die gesamte Lösung blieb 12 Stunden stehen und wurde nun in einer geräumigen Porzellanschale mit so viel Fehlingscher Lösung versetzt, bis in einer Probe des hierdurch abgeschiedenen Niederschlages von Kupferxylan keine Fällung mehr entstand. Hierzu war 1 Liter Fehlingsche Lösung erforderlich. Die blaue und gallertartige Masse wurde darauf schwach erwärmt, wodurch sie etwas zusammengeht, nun über dem Büchnertrichter [mit Drahtsiebeinlage<sup>1)</sup>] filtriert und mit ganz wenig Wasser nachgewaschen. Darauf wurde der Niederschlag in eine Porzellanschale gebracht, darin mit 16prozent. Salzsäure so lange verrieben, bis sich ein deutlicher Farbumschlag von Grünblau in Schmutziggelb zeigte, und keine blaugefärbten Teilchen mehr sichtbar waren, sodann mit dem zwei- bis dreifachen Volumen 96prozent. Alkohols vermischt, auf dem Büchnertrichter abgesaugt, zuerst mit 50prozent. Alkohol (Entfernung von Salzsäure und Kochsalz), dann mit 70prozent. und schließlich wieder mit 90prozent. Alkohol ausgewaschen. Das so erhaltene Produkt blieb dann zunächst unter absolutem Alkohol, dann unter Äther einige Tage stehen und wurde dann auf dem Wasserbade bei gelinder Wärme unter Verreiben getrocknet.

In einigen Fällen haben wir auch vor dem Auswaschen mit 50prozent. Alkohol die Hauptmenge der Salzsäure durch

<sup>1)</sup> Das Drahtsieb an Stelle eines Papier- oder Leinenfilters erleichtert das Filtrieren bedeutend.

Sodalösung neutralisiert und dann wie oben weiter gearbeitet. Außerdem empfiehlt es sich, das Strohhäcksel vor dem Erhitzen mit der 6prozent. Natronlauge 12 Stunden in der Kälte stehen zu lassen.

Die Ausbeute betrug 21,48 g (absolut trocken) = 18,90 % (bezogen auf absolut trockenes Stroh).

Von den im Stroh enthaltenen Xylan (25,51%) gewannen wir somit 37,04%. Nur ein Teil des Xylans blieb im ausgelaugten Stroh zurück, nämlich 5,45%; der Rest ist offenbar in der Lauge zurückgeblieben oder zerstört worden.

Später haben wir jedoch bessere Ausbeuten erzielt. An Strohrückstand, der den Charakter von ungebleichtem Zellstoff angenommen hatte und sich leicht zu weissem Zellstoff bleichen ließ, verblieben 40% lufttrockener = 66,55% absolut trockener Stoff.

Das Xylan hatte 2,52% Asche. Der Xylangehalt, nach der Methode von Tollens und Kroeber durch Destillation und Wägung des abgespaltenen Furfurols als Phloroglucin bestimmt, betrug im Mittel 75,78%.

0,2784 g und 0,2845 g absolut trockene Substanz gaben 0,2562 g und 0,2398 g Phloroglucid = 75,86% und 76,21% Xylan.

Die Ergebnisse der übrigen Darstellungen sind zusammen mit der ersten in der Tabelle enthalten.

Nr.	Xylangehalt des Strohes %	Ausbeute an Xylan bez. auf Stroh %	Ausbeute an Xylan bez. auf Xylan im Stroh %	Xylangehalt des Rohxylans %	Asche im Rohxylan %
1	25,51	18,90	37,04	75,78	2,52
2	21,08	19,50	46,24	74,02	3,93
3	25,51	17,59	62,56	79,73	2,20
4	25,51	21,08	82,47	70,72	3,50

#### Verringerung der Asche durch Dialyse.

Der Dialysator bestand aus einer mit Pergamentpapier bespannten, oben offenen Glasglocke, die in ein Gefäß mit Wasser tauchte. Das Wasser wurde täglich ein- bis zweimal erneuert, die Dialyse dauerte 8—14 Tage, in einem Falle 20 Tage, d. h. so lange, bis das äußere Wasser keine Chlor-

## 90 Heuser: Beiträge zur Kenntnis der Pentosane.

reaktion mehr zeigte. Nach Beendigung der Dialyse wurde das dialysierte Produkt auf einen Büchnertrichter gebracht, abgesaugt und endlich auf dem Wasserbade getrocknet.

Die Ergebnisse sind in der Tabelle zusammengestellt.

Nr.	Ausbeute an Rohprodukt nach der Dialyse %	Asche nach der Dialyse %	Xylangehalt des dialysierten Produktes %	Rückgang der Asche in %
1	85,88	0,88	77,26	67,00
2	82,80	1,44	83,98	63,87
3	74,82	0,68	81,85	64,56
4	87,53	1,09	75,78	70,00

### B. Verfahren von Salkowski (aus Strohzellstoff).

100 g gebleichter Zellstoff mit einem Gehalt von 25,15% Xylan wurden in kleine Stücke gerissen und dann mit 2 $\frac{1}{2}$  Liter 6 procent. Natronlauge im Rundkolben (am Rückflußkühler, über dem Baboblech) 1 Stunde zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde vom Rückstand abfiltriert und mit Wasser nachgewaschen. Die Lauge wurde mit dem Waschwasser zusammen in einer großen Porzellanschale auf 50° erwärmt und daraus mit 1 Liter Fehlingscher Lösung das Xylan, diesmal als rein blaues Kupferxylan (im Gegensatz zum schmutzig grünblauen) gefällt. Der voluminöse Niederschlag wurde auf dem Büchnertrichter (mit Drahtnetz) abfiltriert und mit 500 ccm 50 procent. Alkohol gewaschen. Darauf erfolgte in einer Porzellanschale das Digerieren des Niederschlages mit 16 procent. Salzsäure bis zur Änderung der blauen Farbe; diese schlug hier in Weiß um. 500 ccm Salzsäure waren erforderlich.

Das von Kupfer befreite Xylan wurde nunmehr mit 1 $\frac{1}{2}$  Liter 96 procent. Alkohol niedergeschlagen, über den Büchnertrichter (mit Papierfilter) abgesaugt und die Salzsäure zunächst mit 50 procent., später mit stärkerem Alkohol ausgewaschen. Das Produkt, über Nacht unter Äther gestellt, wurde am nächsten Morgen vom Äther abfiltriert und vorsichtig auf dem Wasserbade unter häufigem Wenden getrocknet.

Die Ausbeute betrug 15,00 g = 12,68 g absolut trockenes Produkt = 13,95%, auf absoluten trockenen Zellstoff bezogen.

Dieses Produkt hinterließ nur 0,67% Asche. Der Xylan-  
gehalt betrug im Mittel: 86,66%.

0,1882 g und 0,2075 g absolut trockenes Xylan gaben 0,1918 g und  
0,2204 g absolut trockenes Phloroglucid = 86,08% und 87,24% Xylan.

**C. Modifikation der Salkowskischen Methode  
(Strohzellstoff).**

300 g gebleichter Strohzellstoff (= 100 g absolut trockenem  
und aschefreiem Stoff) wurden von Hand fein zerpfückt, mit  
150 g NaOH, gelöst in 2300 ccm Wasser, im Rundkolben am  
Rückflußkühler (über dem Babobloch) erhitzt und  $\frac{3}{4}$  Stunde  
im Sieden erhalten. Dann wurde, ohne irgend ein Filter zu  
verwenden, über dem Büchnertrichter unter ganz schwachem  
Saugen filtriert. Das zuerst durchgelaufene Filtrat wurde noch-  
mals durch den nun das Filter bildenden Stoffrückstand filtriert.  
Wir erhielten ein klares, dunkelbraunes Filtrat. Zu dem etwa  
50 g warmen Filtrat wurde nun unter Umrühren ein Liter  
Fehlingsche Lösung hinzugefügt. Die schön blau gefärbte,  
voluminöse Fällung wurde auf einem Drahtnetz (Papier-  
maschinensieb) abfiltriert und fest abgepreßt, dann zweimal mit  
je 230–300 ccm 80 Prozent. Alkohol in einer Porzellanschale  
durchgeknetet und nach jedesmaligem Behandeln durch das-  
selbe Drahtsieb filtriert. Endlich wurde mit 1 Liter 96 Prozent.  
Alkohol durchgeknetet, bis keine zusammenhängenden Knollen  
mehr zu sehen waren. Unter Rühren wurde nun in die blau-  
gefärbte Aufschlammung Chlorwasserstoff eingeleitet, bis die  
Farbe des Niederschlages über Grün und Gelb in Reinweiß  
übergang. Hierzu waren 3–4 Stunden erforderlich. Der Nieder-  
schlag wurde nun abfiltriert, dann durch mehrmaliges Dekan-  
tieren mit 30 Prozent. Alkohol gewaschen, darauf mit Äther  
durchgeschüttelt und 15–20 Stunden stehen gelassen. Nach  
Abgießen des Äthers und Trocknen bei etwa 60–70° auf  
dem Wasserbade ergab sich ein reinweißes, lockeres, geruch-  
loses Produkt, das gegen Fehlingsche Lösung kein Reduk-  
tionsvermögen zeigte und in Natronlauge vollständig löslich  
war. Die Ausbeute betrug 35,28 g Xylan = 19,15 g absolut  
trockenes Produkt = 18,90%, bezogen auf absolut trockenen  
Zellstoff.



92 Heuser: Beiträge zur Kenntnis der Pentosane.

Die Ausbeuten der folgenden Darstellung waren:

37,06 g = 22,56 g absolut trockenes Xylan = 21,50 %	
37,70 g = 21,20 g " " " = 21,00 "	f
38,70 g = 23,76 g " " " = 21,80 "	g

Das aus den vier Darstellungen gesammelte Xylan wurde nochmals mit 50prozent. Alkohol gewaschen, mit Äther behandelt und getrocknet. Die Gesamtausbeute betrug 118 g. Die Trockengehaltsbestimmung ergab nach dem Trocknen bei 104° bis zur Gewichtskonstanz 70,7% und 70,9%, im Mittel 70,8%. Die Bestimmung des Aschengehaltes ergab 0,35% und 0,34%, im Mittel 0,35%. Im ganzen angewandt: 422 g absolut trockener Strohzeilstoff. Erhalten:

83,54 g absolut trockenes Xylan	h
= rund 20%, bezogen auf den angewandten Strohzeilstoff,	n
= 69,7%, bezogen auf das im Strohzeilstoff ermittelte Xylan (= 28,4%).	g

Die Xylanbestimmung nach Tollens und Kroeber ergab (für das nicht in Natronlauge gelöste Produkt): im Mittel 93,32% Xylan (bezogen auf absolut trockene und asche-freie Substanz).

0,2635 g und 0,1082 g gaben 0,3028 g und 0,1199 g Phloroglucid	
= 93,85% und 92,80% Xylan.	

Da das Produkt einige gröbere Teilchen erkennen ließ, so wurde es ausgesiebt. Das ausgesiebte Produkt ergab 91,80% Xylan:

0,0796 g und 0,1492 g gaben 0,0846 g und 0,1660 g Phloroglucid	
= 91,30% und 92,30% Xylan.	

Der pulverisierte Rückstand der Aussiebung ergab 92,15%:

0,1740 g und 0,1597 g gaben 0,1936 g und 0,1774 g Phloroglucid	
= 92,40% und 91,90% Xylan.	

Nimmt man das Mittel aus allen drei Werten, so erhält man 92,42% Xylan.

Die Xylanbestimmung wurde wiederholt; hierbei wurde aber die zu analysierende Substanz in 4prozent. kalter Natron-lauge gelöst.

In 2prozent. kalter Natronlauge löste sich das Xylan nur äußerst schwer, in 4prozent. dagegen vollständig. Die klare Lösung wurde durch einen bei 98° getrockneten Goochtiiegel filtriert und gewaschen. Das Waschwasser wurde zum Filtrat

Heuser: Beiträge zur Kenntnis der Pentosane. 93

gegeben und dann auf 250 ccm aufgefüllt. Der Goochtiiegel, bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen, ergab keinen Rückstand aus dem Xylan.

Von der Lösung, die in 250 ccm 0,5207 g Xylan enthielt, wurden für eine Bestimmung je 50 ccm entnommen = 0,10414 g Xylan = 0,0772 g absolut trockene und aschefreie Substanz.

Diese 50 ccm wurden mit etwa 5 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,19), dann mit weiteren 27 ccm derselben Salzsäure versetzt und mit 12 Prozent Salzsäure auf 100 ccm aufgefüllt. Das Xylan fiel beim Ansäuern als sehr feiner kolloidaler Niederschlag aus, der sich auch nach zweitägigem Stehen noch nicht so weit abgesetzt hatte, daß die überstehende Flüssigkeit klar war.

Angewandt:

1. 0,0772 g 2. 0,0772 g absolut trockene und aschefreie Substanz.

Erhalten:

0,0873 g	0,0869 g Phloroglucid
= 0,0745 g	0,0742 g Xylan
= 96,4 %	96,0 % „ .

Angewandt:

3. 0,1207 g 4. 0,1207 g absolut trockene Substanz  
= 0,1203 g 0,1203 g absolut trockene und aschefreie Substanz.

Erhalten:

0,1383 g	0,1388 g Phloroglucid
= 0,1156 g	0,1160 g Xylan
= 96,1 %	96,4 % „ .

Angewandt:

5. 0,1276 g 6. 0,2157 g absolut trockene Substanz  
= 0,0947 g 0,1600 g absolut trockene und aschefreie Substanz.

Erhalten:

0,1074 g	0,1836 g Phloroglucid
= 0,0907 g	0,1518 g Xylan
= 95,8 %	94,9 % „ .

II. Hydrolyse des Xylans durch hochkonzentrierte Salzsäure.

Der Fortschritt der Hydrolyse wurde durch Bestimmung des Reduktionsvermögens gegen Fehlingsche Lösung nach Bertrand festgestellt.

Kontrollversuche mit reiner Glucose.<sup>1)</sup>

1,0272 g absolut trockene, chemisch reine Glucose wurden auf 500 ccm Wasser gelöst; 20 ccm davon dienten für die Bestimmung = 0,041088 g Glucose. Diese 20 ccm wurden mit 20 ccm heißer Kupfersulfatlösung und 20 ccm heißer Seignettesalzlösung versetzt, genau 3 Minuten bei gelindem Sieden gehalten, das ausgefallene Kupferoxydul dann durch ein Asbestfilter unter Waschen mit warmem Wasser dekantiert und in schwefelsaurer Ferrisulfatlösung gelöst. In dieser Lösung wurde das Kupfer mit Kaliumpermanganatlösung titriert.

Das Asbestfilter war zuunterst mit grobem Asbest beschickt, darauf war eine feinere Schicht aufgesaugt und zuoberst eine dünne Schicht feinsten Asbestteilchen auffiltriert worden. Dieses Filter hielt das Kupferoxydul leicht zurück und ermöglichte doch ein rasches Filtrieren.

Verbrauch an Permanganat 12,44 ccm = 79,16 mg Kupfer = 40,92 mg Glucose nach der von Bertrand gegebenen Tabelle berechnet.

Angewandt: 0,041088 g.

Gefunden: 0,04092 g = 99,6% der angewendeten Glucose.

## I. und II. Hydrolyse des Xylans.

Die abgewogene Menge des Xylans = 1,0473 g bzw. 1,0470 g wurde bei 0° mit 90 ccm konzentrierter Salzsäure vom spez. Gew. 1,21 versetzt und 15 Minuten unter öfterem Umschütteln bei 0° gehalten, dann auf 15° erwärmt, auf 100 ccm aufgefüllt, und der Meßkolben dicht verschlossen. In gewissen Zeitabständen wurden dann Proben entnommen, in denen das Reduktionsvermögen bestimmt wurde. Diese Proben wurden mit Soda (fest) neutralisiert, die gelblich gefärbte Lösung von abgeschiedenen Huminsubstanzen durch Filtrieren befreit, kalt mit Tierkohle ausgeschüttelt und nach erneutem Filtrieren und Auswaschen auf etwa 20 ccm gebracht; dann wurden heiß 20 ccm Kupfersulfatlösung und 20 ccm Seignettesalzlösung zugegeben, das Ganze genau 3 Minuten bei gelindem Sieden erhalten und wie oben verfahren.

<sup>1)</sup> Xylose stand zunächst nicht zur Verfügung.

Das zur Hydrolyse angesetzte Xylan löste sich  $\frac{1}{2}$  Stunde nach dem Ansetzen vollständig klar auf. Die Färbung der Flüssigkeit war hellgelb und nahm im Verlauf der ersten 5—6 Stunden eine etwas dunklere gelbe Färbung an. Bei der ersten Probeentnahme, die nach 17 Stunden erfolgte, war die Lösung undurchsichtig und tief dunkelbraun gefärbt. Aus dieser Lösung wurden für einen Versuch je 5 ccm =  $\frac{1,0478 \text{ g}}{20}$  bzw.  $\frac{1,0470 \text{ g}}{20}$  Xylan = je 0,039 g absolut trockenes und aschefreies Xylan zur Bestimmung verwendet. Bei vollständiger Hydrolyse des Xylans müßten daher (reines Xylan vorausgesetzt) 0,0443 g Xylose entstehen. Angewandt: 44,3 mg Xylose.

	Hydrolyse I	Hydrolyse II
Nach 17 Stunden:	10,98 ccm 69,79 mg 35,9 mg 81,02 %	10,80 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Permanganatlösung 68,35 mg Cu 35,2 mg Xylose 79,42 % "
Nach 19 Stunden:	10,59 ccm 67,88 mg 34,6 mg 78,05 %	10,44 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Permanganatlösung 66,86 mg Cu 34,1 mg Xylose 76,92 % "

### III. Hydrolyse des Xylans.

2,9987 g Xylan = 2,2296 g absolut trockene und aschefreie Substanz wurden bei 0° mit etwa 230 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,21) versetzt. 15 Minuten wurde unter öfterem Umschütteln bei 0° gehalten, dann auf 15° erwärmt, auf 250 ccm aufgefüllt und der Meßkolben dicht verschlossen. Nach 9 Stunden wurde die erste Probe entnommen. Die Lösung war grünlichbraun gefärbt, aber noch vollständig durchsichtig; ebenso war dies bei der zweiten Entnahme, nach 11 $\frac{1}{2}$  Stunden, der Fall, während die weiteren Proben bereits dunkelbraun und undurchsichtig waren. Für jede Bestimmung wurden 5 ccm der ursprünglichen Lösung = 0,0446 g Xylan = 0,03068 g Xylose entnommen. Angewandt: 30,68 mg Xylose.

Nach 9 Stunden:	12,50 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Permanganatlösung = 79,83 mg Cu = 41,30 mg Xylose = 81,50 % "
Nach 11 $\frac{1}{2}$ Stunden:	13,65 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Permanganatlösung = 86,75 mg Cu = 45,20 mg Xylose = 89,10 % "

## 96 Heuser: Beiträge zur Kenntnis der Pentosane.

Nach 14 Stunden: 12,95 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Permanganatlösung  
= 82,31 mg Cu  
= 42,80 mg Xylose  
= 84,50 % „ .

Nach 17 Stunden: 11,92 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Permanganatlösung  
= 57,76 mg Cu  
= 39,20 mg Xylose  
= 77,4 % „ .

Nach 17 Stunden ohne  
Behandlung mit Tierkohle: 12,01 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Permanganatlösung  
= 76,32 mg Cu  
= 39,50 mg Xylose  
= 78,00 % „ .

### IV. Hydrolyse des Xylans.

Angewandt: 3,0004 g Xylan = 2,535 g Xylose; mit 250 ccm Salzsäure, wie bei III beschrieben, behandelt. Die Lösung zeigte dasselbe Aussehen wie vorher. Für jede Bestimmung wurden 5 ccm der ursprünglichen Lösung entnommen. Angewandt: 50,70 mg Xylose.

Nach  $9\frac{1}{4}$  Stunden: 12,99 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Permanganatlösung  
= 82,59 mg Cu  
= 42,90 mg Xylose  
= 85 % „ .

Nach  $11\frac{3}{4}$  Stunden: 13,96 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Permanganatlösung  
= 88,74 mg Cu  
= 46,80 mg Xylose  
= 91,20 % „ .

Nach  $13\frac{3}{4}$  Stunden: 13,22 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Permanganatlösung  
= 84,01 mg Cu  
= 43,70 mg Xylose  
= 86,20 % „ .

Nach  $16\frac{1}{2}$  Stunden: 11,92 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Permanganatlösung  
= 75,76 mg Cu  
= 39,20 mg Xylose  
= 77,40 % „ .

Nach  $16\frac{1}{2}$  Stunden ohne  
Behandlung mit Tierkohle: 11,96 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Permanganatlösung  
= 76,04 mg Cu  
= 39,30 mg Xylose  
= 77,50 % „ .

### V. Hydrolyse des Xylans.

16,8710 g Xylan (= 12,484 g absolut trockene und asche-freie Substanz, entsprechend 14,186 g Xylose) wurden wie vorher mit 250 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,21) behandelt, so daß diesmal die Lösung in bezug auf Xylose 5 prozentig war. Bei der

ersten Entnahme, die nach  $8\frac{1}{2}$  Stunden erfolgte, war die Lösung bereits tief dunkelbraun gefärbt. Auch ergaben die neutralisierten Proben beim Filtrieren eine stärkere Schwärzung des Filters als vorher.

Entnahme I nach  $8\frac{1}{2}$  Stunden: 50 ccm wurden zur möglichst weitgehenden Entfernung der Salzsäure im Vakuum eingedampft, darauf mit Soda neutralisiert und dann auf 250 ccm aufgefüllt; davon dienten je 10 ccm, entsprechend 0,1135 g Xylose, für eine Bestimmung. Angewandt: 113,5 mg Xylose.

Nach  $8\frac{1}{2}$  Stunden: 26,57 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Permanganatlösung  
 = 108,88 mg Cu  
 = 92,60 mg Xylose  
 = 81,80 % „

Entnahme II nach 10 Stunden: Je 5 ccm, entsprechend 0,0567 g Xylose. Angewandt: 56,70 mg Xylose.

Nach 10 Stunden: 13,95 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Permanganatlösung  
 = 88,68 mg Cu  
 = 46,26 mg Xylose  
 = 82,00 % „

Entnahme III nach  $12\frac{1}{2}$  Stunden: 10 ccm wie bei II. Angewandt: 113,5 mg Xylose.

Nach  $12\frac{1}{2}$  Stunden: 28,36 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Permanganatlösung  
 = 180,27 mg Cu  
 = 99,86 mg Xylose  
 = 87,90 % „

Entnahme IV nach  $14\frac{1}{2}$  Stunden: 5 ccm wie bei II. Angewandt: 56,70 mg Xylose.

Nach  $14\frac{1}{2}$  Stunden: 13,83 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Permanganatlösung  
 = 84,75 mg Cu  
 = 44,35 mg Xylose  
 = 78,20 % „

#### Identifizierung des Zuckers durch Polarisation.

Hierzu dienten 60 ccm der zur V. Hydrolyse angesetzten Lösung, entnommen nach  $12\frac{1}{2}$  Stunden. Diese wurden mit Bleicarbonat neutralisiert, dann filtriert; der Rückstand mit heißem Wasser gewaschen, im Vakuum auf etwa 10 ccm eingedampft, vom abgeschiedenen Chlorblei abfiltriert; der Chlorbleirückstand mit kaltem Wasser ausgewaschen und Filtrat und Waschwasser auf 25 ccm aufgefüllt. Nach der Reduktionswertbestimmung (87,90% Xylose) sind darin 2,4962 g Xylose

98 Heuser: Beiträge zur Kenntnis der Pentosane.

enthalten. Die Lösung ist also in bezug auf Xylose 9,985 prozentig. Die Polarisation wurde bei Natriumlicht in einem Halbschattenapparat im 100 mm-Rohr ausgeführt. Bestimmt wurden zwei Lösungen a und b, beide nach 12 $\frac{1}{2}$  stündiger Hydrolyse. Von beiden Lösungen wurden zwei Ablenkungswinkel als Mittel mehrerer Ablesungen bestimmt.

Lösung a:	$\alpha_1 = 7,93^\circ$	$\alpha_2 = 7,91^\circ$
	$7,92^\circ$	$7,91^\circ$
	$7,92^\circ$	$7,92^\circ$
Im Mittel:	$7,924^\circ$	$7,912^\circ$

Die spezifische Drehung dieser Lösung beträgt nach der Formel  $\alpha_D = \frac{100 \cdot a}{l \cdot c}$ , wobei  $l$  die Länge der Röhre in cm und  $c$  die Konzentration der Lösung, im vorliegenden Falle = 9,985, bedeutet.  $\alpha_D = 79,24$  bzw.  $79,12$ .

Lösung b:	$\alpha_3 = 7,90^\circ$	$\alpha_4 = 7,91^\circ$
	$7,86^\circ$	$7,92^\circ$
	$7,91^\circ$	$7,92^\circ$
	$7,91^\circ$	$7,92^\circ$
Im Mittel:	$7,89^\circ$	$7,92^\circ$

$\alpha_D = 78,99$  bzw.  $79,11$ .

Die spezifische Drehung für Xylan geben Wheeler und Tollens zu 18,59 (für  $c = 10$ ) an.

Darstellung von Xylose aus Xylan mittels hochkonzentrierter Salzsäure.

11,1740 g Xylan = 8,269 g absolut trocken und aschefrei, entsprechend 9,3964 g Xylose, wurden wie früher mit Salzsäure (spez. Gew. 1,21) zu 250 ccm angesetzt.

Um auch hier den Verlauf der Hydrolyse zu verfolgen, wurden nach 9 und 11 stündiger Hydrolysierdauer Proben entnommen und auf ihr Reduktionsvermögen untersucht. Zugleich wurde nach 11 Stunden die Hauptmenge auf Xylose verarbeitet.

Entnahme I. 25 ccm aus der Lösung auf 100 ccm aufgefüllt; davon 5 ccm (entsprechend 0,04698 g Xylose). Angewandt: 46,98 mg Xylose.

Nach 5 Stunden:	10,59 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Permanganatlösung
	= 67,85 mg Cu
	= 34,65 mg Xylose
	= 74% „

## Heuser: Beiträge zur Kenntnis der Pentosane.



Entnahme II. 25 ccm auf 100 ccm aufgefüllt; davon 5 ccm.  
Angewandt: 46,98 mg Xylose.

Nach 14 Stunden: 11,76 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Permanganatlösung  
= 74,76 mg Cu  
= 98,6 mg Xylose  
= 82,8 % „ .

Zur Isolierung der Xylose wurden nach 11 Stunden 200 ccm, entsprechend 7,5171 g Xylose, entnommen, mit Bleicarbonat neutralisiert, vom Bleichlorid abfiltriert, im Vakuum auf etwa 70 ccm eingedampft, mit dem gleichen Volumen Alkohol von 96% versetzt und filtriert. Die gesammelten Chlorbleiniederschläge wurden mit 96 prozent. Alkohol ausgekocht und das Filtrat zur Xyloselösung gegeben. Nun wurde nochmals im Vakuum auf 70 ccm eingedampft, dann in eine Porzellanschale gespült und auf dem (nichtsiedenden) Wasserbade zur Sirupdicke eingedampft. Hierbei bildeten sich stets schwarzbraune Abscheidungen. Aus dem gewonnenen Sirup schieden sich nach etwa 3 Wochen Krystalle ab, die, gewaschen und aus siedendem Alkohol umkrystallisiert, als Xylose identifiziert wurden. Die Ausbeute an Xylose ergab vor dem Umkrystallisieren 4,96 g = 66,00% der theoretisch zu erwartenden Menge. Nach dem Umkrystallisieren wurden erhalten 4,1118 g Xylose = 54,70%. Schmp. 149° korr.

### Xylonsäure-Bromcadmiumdoppelsalz.

1,3078 g Xylose wurden in 20 ccm Wasser gelöst mit 2,5 g Cadmiumcarbonat (von Merck) und weiter, unter guter Kühlung, allmählich mit 2 g Brom versetzt. Nach 20 stündigem Stehen wurde die Lösung auf etwa 7 ccm eingedampft, heiß filtriert und das Filtrat mit 7 ccm 96 prozent. Alkohol versetzt. Das Xylonsäure-Bromcadmiumdoppelsalz fiel in Form weißer Krystalle aus, die, unter dem Mikroskop betrachtet, die von Bertrand beschriebene, für dieses Salz typische Bootform zeigten.

### Darstellung von Xylose aus Xylan nach Counciler mit verdünnter Salzsäure.

10,8108 g Xylan = 8,0 g absolut trockene und aschefreie Substanz wurden nach Councilers Vorschrift mit 400 ccm



Wasser und 40 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,19) 2 Stunden im Wasserbade erhitzt, mit Bleicarbonat neutralisiert, und das Chlorblei, wie vorher beschrieben, abgeschieden. Dann wurde auf 500 ccm aufgefüllt. Hiervon wurden 10 ccm entnommen, mit Tierkohle geschüttelt und auf 100 ccm aufgefüllt. Davon dienten je 25 ccm (entsprechend 0,040 g Xylan = 0,04545 g Xylose) für eine nebenher vorgenommene Reduktionswertbestimmung. Angewandt: 45,45 mg Xylose.

Nach 2 Stunden: 10,64 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Permanganatlösung  
 = 67,66 mg Cu  
 = 84,8 mg Xylose  
 = 76,5 % „

Aus dem Rest der Lösung (= 7,84 g Xylan, entsprechend 8,91 g Xylose) wurde nun die Xylose, wie bei der Gewinnung aus konzentriert salzsaurer Lösung, isoliert. Auch hier trat beim Eindampfen der Lösung Schwarzfärbung auf. Aus dem Sirup krystallisierte die Xylose nach etwa 3 Wochen aus. Die Krystallmasse wurde auf dem Tonteller abgepreßt, mit kaltem 90 prozent. Alkohol gewaschen und aus heißem, 95 prozent. Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 143° korr. Die Ausbeute betrug nach 4 stündigem Trocknen bei 98°: 4,8025 g = 53,9% der theoretisch zu erwartenden Xylosemenge.

#### Darstellung von Xylose aus Xylan mit verdünnter Schwefelsäure nach Salkowski.

10,8241 g Xylan (= 8,80 g absolut trocken und aschefrei, entsprechend 10,0 g Xylose) wurden mit 400 ccm 5 prozentiger Schwefelsäure 70 Minuten am Rückflußkühler über dem Babo-blech im gelinden Sieden erhalten, nach dem Erkalten mit Bariumcarbonat neutralisiert, vom abgeschiedenen Bariumsulfat abfiltriert und auf dem (nichtsiedenden) Wasserbad eingedampft, wobei von Zeit zu Zeit das sich ausscheidende Bariumsulfat abfiltriert wurde. Der Sirup wurde zur Krystallisation gestellt. Diese erfolgte hier bereits nach 4 Tagen; während der Verzuckerung trat deutlich wahrnehmbare Furfurolabspaltung auf, während des Eindampfens aber war keine Abscheidung von Huminsubstanzen zu beobachten. Die Ausbeute an aus Alkohol umkrystallisierten Xylose ergab sich nach 4 stündigem Trocknen bei 98° zu 6,01 g gegenüber 10 g der theoretisch zu erwartenden Xylosemenge = 60,10%. Schmp. 142,5° korr.

Identifizierung der Xylose durch Polarisation.

Vor dem Umkrystallisieren waren 1,6 g aus der noch gelben Krystallmasse in 14,4 g Wasser gelöst worden. Diese genau 10 prozent. Lösung ergab im polarisierten Natriumlicht im 100 mm-Rohr eine Ablenkung von:

$$\begin{array}{r} \alpha_1: 3,47^\circ \\ 3,47^\circ \\ \hline 3,48^\circ \end{array}$$

Im Mittel:  $3,47^\circ$ ; daraus  $\alpha_D = 94,7$ .

Von der umkrystallisierten Xylose wurden 1,4 g in 12,8 g Wasser gelöst. Die Bestimmung des Ablenkungswinkels ergab:

$$\begin{array}{r} \alpha_2: 1,86^\circ \\ 1,88^\circ \\ \hline 1,88^\circ \end{array}$$

Im Mittel:  $1,87^\circ$ ; daraus  $\alpha_D = 18,7$ .

D. Beobachtung des Verlaufs der Hydrolyse durch Ermittlung des Reduktionsvermögens unter gleichzeitiger Bestimmung der Furfurolabspaltung.

3,5744 g Xylan = 2,745 g absolut trockene und aschefreie Substanz wurden im Meßkolben bei  $0^\circ$  mit 230 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,21) versetzt, bei dieser Temperatur unter öfterem Umschütteln  $\frac{1}{2}$  Stunde gehalten und nach Erwärmen auf  $15^\circ$  auf 250 ccm aufgefüllt. Der Meßkolben wurde dicht verschlossen. Für die folgenden Bestimmungen wurden je 25 ccm abpipettiert, nach Neutralisieren mit Soda und Schütteln mit Tierkohle filtriert und auf 100 ccm aufgefüllt. Für eine Bestimmung der Furfurolabspaltung wurden je 25 ccm (= 0,0686 g Xylan), für eine Bestimmung des Reduktionsvermögens 10 ccm (= 0,03119 g Xylose) entnommen.

Furfurolabspaltung.

Entnahme I nach 9 Stunden: Die Lösung war dunkelgelb bis olivgrün und klar.

Angewandt: 0,0686 g Xylan.

Gefunden: 0,0746 g und 0,0741 g Phloroglucid.

Im Mittel: 0,0744 g Phloroglucid  
 = 0,0642 g Xylose + Xylan, berechnet als Xylan.  
 = 93,62 % " " " " "

102 Heuser: Beiträge zur Kenntnis der Pentosane.

Entnahme II nach 10 Stunden: Die Lösung war etwas dunkler gefärbt als zuvor, aber noch durchscheinend.

Angewandt: 0,0686 g Xylan.  
Gefunden: 0,0789 g Phloroglucid  
= 0,0688 g Xylose + Xylan, berechnet als Xylan  
= 98,0% " " " " " "

Entnahme III nach 12 Stunden: Die Lösung war dunkelgrünlichbraun gefärbt und noch durchscheinend.

Angewandt: 0,0686 g Xylan.  
Gefunden: 0,0719 g und 0,0725 g Phloroglucid.  
Im Mittel: 0,0723 g Phloroglucid  
= 0,0626 g Xylose + Xylan, berechnet als Xylan  
= 91,8% " " " " " "

Entnahme IV nach 17 Stunden: Die Lösung war tiefdunkelbraun und undurchsichtig geworden.

Angewandt: 0,0686 g Xylan.  
Gefunden: 0,0618 g und 0,0620 g Phloroglucid.  
Im Mittel: 0,0617 g Phloroglucid  
= 0,588 g Xylose + Xylan, berechnet als Xylan  
= 77,9% " " " " " "

Reduktion.

Entnahme I nach 9 Stunden: Angewandt: 31,19 mg Xylose.

Gefunden: 7,87 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Permanganatlösung  
= 50,05 mg Cu  
= 25,48 mg Xylose  
= 81,7% " "

Entnahme II nach 10 Stunden:

Gefunden: 8,12 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Permanganatlösung  
= 51,59 mg Cu  
= 26,26 mg Xylose  
= 84,2% " "

Entnahme III nach 12 Stunden:

Gefunden: 8,77 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Permanganatlösung  
= 55,76 mg Cu  
= 28,4 mg Xylose  
= 91,0% " "

Entnahme IV nach 17 Stunden:

Gefunden: 7,58 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Permanganatlösung  
= 48,19 mg Cu  
= 24,08 mg Xylose  
= 78,0% " "

## Über eine Kondensationsreaktion der Ameisensäure.

Von

**Erw. Schwenk.**

(Eingegangen am 2. August 1921.)

Die rein formale Analogie der Formel der Ameisensäure mit der des Formaldehyds findet ihre chemische Bestätigung in einer Reihe von Kondensationsreaktionen, die die Ameisensäure insbesondere unter dem Einfluß des Chlorzinks mit Phenolen eingeht.<sup>1)</sup> Man erhält so Körper der Triphenylmethanreihe, zu deren Entstehung die Ameisensäure das Kohlenstoffatom liefert, welches die in Reaktion tretenden drei Phenolreste verbindet. Eine Kondensationsreaktion, in deren Endprodukt das der Ameisensäure entstammende Kohlenstoffatom zwei Ringsysteme vereinigt, fand M. Scholtz<sup>2)</sup> in der Einwirkung der Ameisensäure auf das  $\alpha$ -Methylindol, die ohne Anwendung eines Kondensationsmittels zu dem ( $\alpha$ -Methylindyl)( $\alpha$ -Methylindoliden)-methan führt.

Daß diese Reaktion nicht beschränkt ist auf die durch besondere Bindungsverhältnisse ausgezeichneten Pyrrolderivate, zeigt das Verhalten des 3-Oxythionaphtens und des Phloroglucins gegen Ameisensäure bei Gegenwart von etwas starker Schwefelsäure.<sup>3)</sup>

### 3-Oxythionaphten-1-aldehydthioindogen.

Man löst 3-Oxythionaphten in einem Überschuß möglichst hochprozentiger Ameisensäure auf und versetzt mit der gleichen

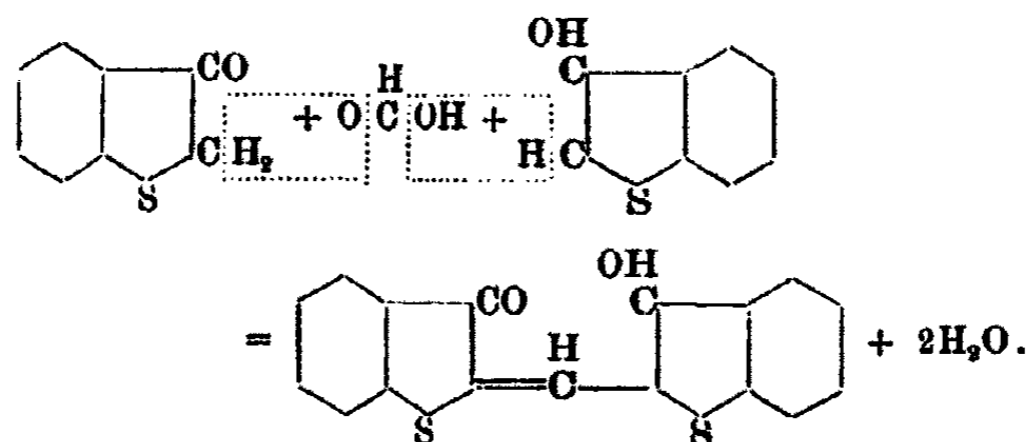
<sup>1)</sup> Ber. 26, 254 (1893); dies. Journ. [2] 23, 549 (1881); 25, 277 (1882); Ber. 13, 546 (1880).

<sup>2)</sup> Ber. 46, 2145 (1918).

<sup>3)</sup> Es ist nicht weiter untersucht worden, ob die Reaktion allgemeine Geltung hat. Doch kondensiert sich z. B. Indol zu einem roten Körper, und auch Indoxyl reagiert.

104 Schwenk: Kondensationsreaktion d. Ameisensäure.

Menge konzentrierter Schwefelsäure. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich von selbst, und unter starkem Entweichen von Kohlenoxyd scheidet sich ein roter, aus feinen Nadeln bestehender Niederschlag aus, dessen Abscheidung durch Erwärmen befördert und vervollständigt wird. Durch Umkrystallisieren, z. B. aus Nitrobenzol, erhält man bräunlichrote Nadeln, die bei ca. 270° schmelzen und die Zusammensetzung des 3-Oxythionaphten-1-aldehydthioindogenids zeigten. Sie sind identisch mit dem von P. Friedländer und St. Kielbasinsky<sup>1)</sup> durch Erhitzen des 3-Oxythionaphten-1-aldehyds mit Säuren und dem von P. Friedländer und F. Risse<sup>2)</sup> bei der Einwirkung von Chloroform und Alkali auf 3-Oxythionaphten erhaltenen roten Körper, der das Thioindogenid des 3-Oxythionaphten-aldehyds vorstellt. Die Einwirkung der Ameisensäure auf das 3-Oxythionaphten erfolgt also nach der Gleichung:



Analyse:

7,816 mg gaben 18,817 mg CO<sub>2</sub> und 2,28 mg H<sub>2</sub>O.

7,122 mg gaben 10,53 mg BaSO<sub>4</sub>.

Berechnet für C<sub>17</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>:

C 65,8

H 3,3

S 20,7

Gefunden:

65,7 %

3,3 "

20,3 "

Bei der Acetylierung erhält man einen gelben Körper, der aus Benzoesäureäthylester in kleinen, aus Nadeln bestehenden Warzen krystallisiert, bei 211° schmilzt, und dessen Analyse den Eintritt einer Acetylgruppe nachweist.

5,846 mg gaben 6,982 mg BaSO<sub>4</sub>.

Berechnet für C<sub>19</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>:

S 18,2

Gefunden:

17,9 %

<sup>1)</sup> Ber. 44, 3099 (1911).

<sup>2)</sup> Ber. 47, 1919 (1914).

## Phloroglucin und Ameisensäure.

Bei der in gleicher Weise ausgeführten Reaktion zwischen Phloroglucin und Ameisensäure erhält man einen gelbroten Niederschlag. Nach dem Absaugen und Waschen löst man ihn heiß in möglichst wenig Alkohol, versetzt mit Wasser und läßt die Krystallisation sich in der Kälte vollziehen. Die Substanz fällt als orangefarbenes Pulver aus, das bei 300° noch nicht schmilzt. Analyse des bei 100° getrockneten Körpers:

4,861 mg gaben 9,886 mg CO<sub>2</sub> und 2,04 mg H<sub>2</sub>O.

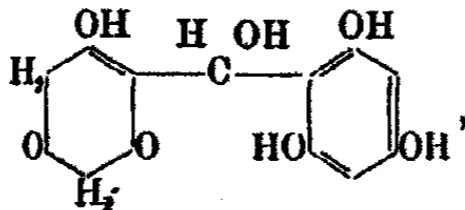
Berechnet für C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> O <sub>7</sub> :		Gefunden:
C	55,71	55,2%
H	4,28	4,7 „

Diese Formel C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>7</sub> unterscheidet sich von der Formel des erwarteten Phloroglucyl-Phloroglucylidenmethans nur um die Elemente des Wassers. Bei längerem Erhitzen auf etwa 150° im Trockenschrank wird auch tatsächlich 1 Mol. Wasser abgegeben.

0,5167 g gaben nach etwa 10 Stunden Trocknen bei 150° 0,0325 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> O <sub>6</sub> + H <sub>2</sub> O:		Gefunden:
H <sub>2</sub> O	6,42	6,28%

Nach dem Trocknen erscheint die Substanz etwas dunkler als vorher. Ob man dem bei 100° getrockneten Körper vielleicht die nachstehende Formel zuteilen soll,



um die so sehr erschwerte Abgabe des einen Moleküls Wasser zu kennzeichnen, muß dahingestellt bleiben, da Versuche zur Acylierung der Hydroxyle aus Mangel an Ausgangsmaterial unterblieben sind. Auffällig erscheint es aber, daß sich die Substanz in alkoholischem Alkali mit gelbroter Farbe löst, während sich der oben erwähnte, vom 3-Oxythionaphten abgeleitete Körper damit in ein blau gefärbtes Alkalisalz verwandelt.

24  
253  
Darstellung von Oxyanthrachinonen aus Nitroanthrachinonen;

von

Erw. Schwenk.

(Eingegangen am 2. August 1921.)

Der Ersatz der Nitrogruppe in den Nitroanthrachinonen durch die Hydroxylgruppe zum Zwecke der Gewinnung der technisch wichtigen Oxyanthrachinone ist bisher auf verschiedenen Wegen angestrebt worden. So hat man vorgeschlagen, die Nitrokörper über die Aminokörper durch Diazotieren und Verkochen in die Oxyanthrachinone überzuführen. Ein anderes Verfahren stellt durch Behandlung der Nitrokörper mit alkoholischem Kali die Methyläther der gesuchten Stoffe<sup>1)</sup> und durch Verseifung derselben mit wasserhaltigen Säuren die gewünschten Körper dar. Ein direkter Ersatz der Nitrogruppe durch die Hydroxylgruppe findet beim Erhitzen der Nitroanthrachinone unter Druck mit Pyridin<sup>2)</sup> bzw. mit den Erdalkalihydroxyden statt.<sup>3)</sup> In geringen Mengen als Zwischenprodukt entstehen Oxyanthrachinone beim Erhitzen der Nitrokörper mit Kaliumcarbonat, wobei als Hauptprodukt Dianthrachinonoxyde gebildet werden.<sup>4)</sup> Die genannten Verfahren sind jedoch mangelhaft, denn entweder geben sie nur schlechte Ausbeuten, oder die eingeschlagenen Wege sind umständlich, und die erhaltenen Produkte nicht besonders rein.

Bei der Einwirkung von geschmolzenem sauren Kaliumacetat haben wir beobachtet, daß sich der Austausch der Nitrogruppe gegen die Hydroxylgruppe in guter Ausbeute und ohne Anwendung von Druck vollzieht, wenn man ein Gemisch von Nitroanthrachinon mit saurem Kaliumacetat längere Zeit im

<sup>1)</sup> D.R.P. 75 054 u. 77 818 von M. L. B. Frdl. III, S. 268 u. IV, S. 804.

<sup>2)</sup> D.R.P. 145 238 By. Frdl. VII, S. 188.

<sup>3)</sup> D.R.P. 158 891 By. Frdl. VIII, S. 253.

<sup>4)</sup> D.R.P. 283 482 Agfa. Frdl. XII, S. 430.

## Schwenk: Darstellung von Oxyanthrachinonen. 107

Ölbad auf etwa 170—180° erhitzt. Es ist anzunehmen, daß die Reaktion entsprechend der nachstehenden Gleichung verläuft:



Das entstehende Acetylderivat wird gleich weiter verseift zu dem Oxykörper, denn es ist uns nicht gelungen, ein Acetyloxyanthrachinon zu fassen. Überdies zeigte ein Versuch mit Diacetylanthrachinon, daß schon ein kurzes Erhitzen mit saurem Kaliumacetat genügt, um die Abspaltung der Acetylgruppen durchzuführen. Auch bei dem Versuch, das Diacetylanthrachinon zu sublimieren, erhält man ein aus Anthrachinon bestehendes Sublimat. Man wird wohl nicht fehlgehen, wenn man diese leichte Abspaltung der Acetylgruppe in Zusammenhang bringt mit der vor einiger Zeit von Dimroth, Friedemann und Kämmerer<sup>1)</sup> hervorgehobenen erschweren Acetylierbarkeit von  $\alpha$ -Oxyanthrachinonen.

Die Durchführung des Verfahrens gestaltet sich folgendermaßen.

### 1-Oxyanthrachinon aus 1-Nitroanthrachinon.

10 g 1-Nitroanthrachinon werden mit 200 g Kaliumacetat (es wurde immer technisches benutzt) und 25 g Eisessig gut vermischt und im Kolben mit Steigrohr in einem auf 170—180° geheizten Ölbad etwa 13 Stunden unter zeitweiligem Umschütteln erhitzt. Aus der Schmelze sublimiert ein Teil des Reaktionsproduktes in den Kolbenhals in gelben Krystallen. Nach Beendigung der Reaktion läßt man erkalten, löst die Schmelze in Wasser auf und saugt den unlöslichen flockigen Anteil ab. Er wird gewaschen und zur weiteren Reinigung in verdünnter Natronlauge gelöst, von geringen Mengen unlöslicher Verunreinigungen abfiltriert und mit Säure gefällt. Der Niederschlag wird abgesaugt, gewaschen und nach dem Trocknen zur völligen Reinigung sublimiert. Das Sublimat wird aus Chlorbenzol umkrystallisiert und ist reines 1-Oxy-(erythrooxy)anthrachinon. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt bei Verwendung von technischem 1-Nitroanthrachinon 6,2 g, das sind 70% der Theorie. Der wie vorstehend beschriebene, gereinigte Körper wurde analysiert.

<sup>1)</sup> Ber. 53, 431 (1920).



108 Schwenk: Darstellung von Oxyanthrachinonen.

6,884 mg gaben 18,856 mg CO<sub>2</sub> und 2,27 mg H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> :		Gefunden:
C	74,98	74,7 %
H	3,60	3,69 „

1,5-Dioxyanthrachinon aus 1,5-Dinitroanthrachinon.

10 g 1,5-Dinitroanthrachinon gaben beim 15stündigen Erhitzen mit saurem Kaliumacetat 5,9 g gleich 73% der theoretischen Ausbeute an 1,5-Dioxyanthrachinon (Anthrarufin), das sublimiert und aus Chlorbenzol umkrystallisiert, bei der Analyse die nachstehende Zusammensetzung zeigte.

5,632 mg gaben 14,38 g CO<sub>2</sub> und 1,76 mg H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub> :		Gefunden:
C	69,98	69,64 %
H	3,86	3,50 „

1,8-Dioxyanthrachinon aus 1,8-Dinitroanthrachinon.

10 g 1,8-Dinitroanthrachinon gaben bei der Schmelze mit saurem Kaliumacetat, die wie in den vorstehenden Beispielen durchgeführt wurde, 5,1 g rohes 1,8-Dioxyanthrachinon (Chrysoazin) gleich 63,3% der theoretischen Ausbeute, das durch Sublimation und Umkrystallisieren aus Chlorbenzol gereinigt wurde.

8,628 mg gaben 22,085 mg CO<sub>2</sub> und 2,704 mg H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub> :		Gefunden:
C	69,98	69,81 %
H	3,86	3,51 „

Auch weiter substituierte Nitroanthrachinone scheinen dieser Reaktion zu unterliegen.

Dagegen ließ sich die Umwandlung der Nitrogruppe durch geschmolzenes Kaliumacetat in der Naphtalin- und Benzolreihe nicht erzielen. Nur im Falle der 3-Nitrophtalsäure tritt Reaktion ein, die aber noch nicht näher untersucht wurde. Dieses auffällige Verhalten würde aber mit der Tatsache übereinstimmen, daß Kaufmann und Beiswenger<sup>1)</sup> beim 3-Nitrophtalimid die Austauschbarkeit der Nitrogruppe gegen Anilin festgestellt haben, eine Verwandtschaft, die sich auch in den Formelbildern des 3-Nitrophtalimids und der  $\alpha$ -Nitroanthrachinone wiederfindet. Die daraus sich ergebende Folgerung, daß z. B. 1,6-Dinitroanthrachinon bei der Kaliumacetatschmelze etwa 1-Oxy-6-nitroanthrachinon geben müßte, konnte nicht geprüft werden.

<sup>1)</sup> Ber. 36, 2497 (1905).

Die Affinitätsabsättigung  
der Haupt- und Nebenvalenzen in den Verbindungen  
höherer Ordnung.

Von

J. V. Dubsky.

III. Mitteilung.<sup>1)</sup>

[Experimentell ausgeführt von P. Aptekmann.]

(Eingegangen am 23. August 1921.)

Die Frage, ob die Pyridinanlagerung der Metallsalze der Xanthogensäuren  $R-O.CS_2Me$  von der Größe, d. h. von dem Volumen des Radikals  $R$  abhängig sei, veranlaßte uns, diese Frage noch eingehender, systematisch zu prüfen bei den verschiedensten Nickelsalzen der Xanthogensäuren. Das propylxanthogensaure Nickel, das in schönen, braunen Blättchen kristallisiert, addiert 2 Mol. Pyridin unter Bildung eines grünen, labilen Additionsproduktes. Analoges Verhalten zeigt das butylxanthogensaure Nickel; das blaßgrüne Anlagerungsprodukt ist ebenfalls labil.

Das schöne, braune, prachtvoll gelbgrünlich glänzende amyloxanthogensaure Nickel addiert 2 Mol. Pyridin; das blaßgrüne Additionsprodukt ist wieder sehr labil. Das cetyl-xanthogensaure Nickelsalz bildet schöne, orangegelbe Blättchen; die blaßgrüne Pyridinanlagerungsverbindung ist an der Luft sehr unbeständig und enthält 2 Mol. Pyridin.

Zum Vergleich wurde auch das benzylxanthogensaure Nickel dargestellt, das in schönen, schwarzen Krystallen erhalten wurde. Auch dieses Nickelsalz addiert 2 Mol. Pyridin; das blaßgrüne Anlagerungsprodukt ist jedoch so labil, daß es nur in Pyridinatmosphäre längere Zeit haltbar ist.

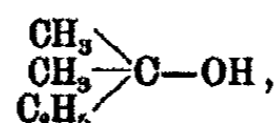
<sup>1)</sup> II. Mitteilung: Dies. Journ. [2] 93, 142 (1916); vgl. auch Diss. Aptekmann, Zürich 1919 (experimentell ausgeführt 1916—1918).

Diese Versuche erwiesen die Tatsache, daß die Pyridin-anlagerung von dem Volumen des Radikals R, der Xantho-

genate der allgemeinen Formel  $R-O-C \begin{array}{l} \diagup S \\ \diagdown Me \end{array}$ , unabhängig sei; die Stabilität der Anlagerungsprodukte nimmt jedoch mit der Größe des Radikals R ab.

Im Gegensatz zu den bisher untersuchten Kobaltixanthogenaten, die kein Pyridin addieren, zeigten die schwarzen amyl-, benzyl- und borneolxanthogensauren Kobaltisalze Anlagerung von 2 Mol. Pyridin. Die braunen Additionsprodukte sind jedoch noch viel unbeständiger, als die der entsprechenden Nickelsalze.<sup>1)</sup>

Der leitende Gedanke dieser Arbeit war ferner, zu versuchen, auch tertiäre Alkohole, wie Amylenhydrat,



bzw. Phenole, in die entsprechenden Xanthogensäurederivate überzuführen. Alle diese Versuche führten zu negativen Resultaten, die wir jedoch nicht als völlig abgeschlossen betrachten.

Diese negativen Resultate wären demnach auch eine Bestätigung der Angabe von Hans Meyer<sup>2)</sup>, nach der die primären und sekundären Natriumalkoholate, mit Schwefelkohlenstoff und hierauf mit Methyljodid versetzt, in Xanthogensäureester übergehen; tertiäre Alkohole liefern bei gleicher Behandlung die entsprechenden ungesättigten Kohlenwasserstoffe, da ihre Xanthogensäureester unbeständig sind.

L. Tschugaeff<sup>3)</sup> benutzte diese Xanthogensäurereaktion einerseits zur Darstellung charakteristischer Derivate in der Terpenreihe, andererseits zur Darstellung ungesättigter Kohlenwasserstoffe.

H. Kimura<sup>4)</sup> hat die Xanthogenatmethode zur Darstellung des Sesquiterpens angewandt, ausgehend vom Sesquiterpenalkohol  $C_{15}H_{25}OH$ .

<sup>1)</sup> Vgl. auch: Marcel Delépine u. L. Compin, Z. 1921, I. 76.

<sup>2)</sup> Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen. III. Aufl., S. 474.

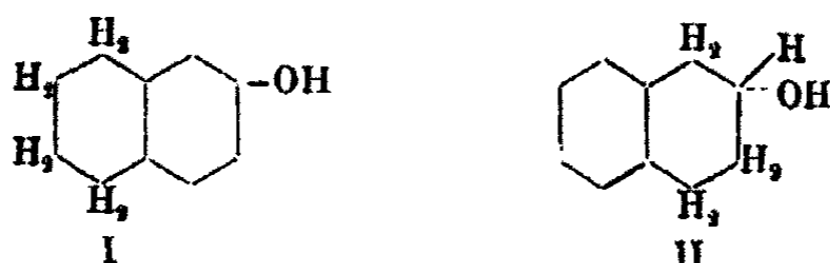
<sup>3)</sup> Ber. 32, 3832 (1899).

<sup>4)</sup> Ber. deutsch pharm. Ges. 19, 369 (1909).

Im Gegensatz zu diesen tertiären Alkoholen bilden analoge sekundäre Alkohole, wie Cyclohexanol  $C_6H_{11} \cdot OH$ , Borneol  $C_{10}H_{17} \cdot OH$ , glatt die entsprechenden Xanthogensäurederivate. Das cyclohexanolxanthogensäure Natrium bildet gelbe, das Nickelsalz schöne, braune Krystalle und addiert ebenfalls Pyridin.

Das borneolxanthogensäure Natrium bildet gelbe, das Nickelsalz braune Krystalle und addiert ebenfalls Pyridin.

Eine weitere, schöne Bestätigung unserer Resultate finden wir in der Arbeit von E. Bamberger und W. Lodter.<sup>1)</sup> Von den beiden isomeren Tetrahydro- $\beta$ -napholderivaten:



verhält sich die Verbindung I als wahres Phenol und gibt kein Xanthogenat. Die Verbindung II zeigt jedoch das Verhalten eines sekundären Alkohols. Ihre Natriumverbindung fixiert Schwefelkohlenstoff unter lebhafter Reaktionserscheinung und Bildung des ockergelben Natriumxanthogenats; das entsprechende Kupfersalz bildet hellgelbe Krystallkrusten.

Hier seien auch die negativen Versuche der früheren Autoren erwähnt, analog der Kolbeschen Synthese der Salicylsäure, durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Phenolnatrium zu einer Thiosalicylsäure zu gelangen. E. Lippmann und F. Fleissner<sup>2)</sup> haben diese Frage schon beim o-Oxychinolin studiert und gelangten zu dem Resultat, daß keine Anlagerung von Schwefelkohlenstoff stattfindet. Hingegen kann man eine Reaktion durch die Zugabe von Alkohol einleiten, indem das entsprechende Kaliumxanthogenat mit dem freien o-Oxychinolin sich umsetzt unter Bildung des Dithiocarbonats.

<sup>1)</sup> Ber. 22, 769 (1889); 23, 197, 211 (1890).

<sup>2)</sup> Monatsh. f. Chem. 9, 296 (1888); 13, 623 (1892).

## Experimenteller Teil.

Propylxanthogensaures Nickel,  
(CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>-O.CS<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Ni.

Eine Lösung von 5 g Nickelsulfat in Wasser wurde in der Kälte mit einer wäßrigen Lösung von 4 g Kaliumpropylxanthogenat versetzt; sogleich fällt ein brauner Niederschlag aus. Derselbe wurde mehrmals mit kaltem Wasser gewaschen und sodann an der Luft getrocknet. Die Verbindung ist in Wasser unlöslich, dagegen löslich in Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Essigäther. Das zur Analyse verwendete Salz wurde aus Essigäther umkrystallisiert, wobei man schöne, braune Krystallblättchen erhält.

44,38 mg gaben 9,99 mg NiO.

Berechnet für		Gefunden:
Ni(CH <sub>2</sub> .CH <sub>2</sub> .CH <sub>2</sub> O.CS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (Mol.-Gew. 329,3):		
Ni	17,83	17,69 %.

Anlagerung von Pyridin an das propylxanthogen-  
saure Nickel.

Das propylxanthogensaure Nickel ist in Pyridin mit grasgrüner Farbe löslich. Fügt man zu dieser Lösung so viel Wasser hinzu, bis eine bleibende Trübung entsteht, so erstarrt das Ganze nach kurzem Stehen zu einem blaßgrünen Krystallbrei.

Der Krystallbrei wurde in dünner Schicht auf eine Tonplatte gestrichen und so ca. eine Stunde offen liegen gelassen und dann analysiert.

Die Verbindung ist an der Luft unbeständig. Sie behält wohl ihre grüne Farbe einige Wochen bei, selbst wenn man sie an der Luft liegen läßt; das Pyridin wird jedoch allmählich abgegeben und die braune Farbe des Muttersalzes tritt wieder auf.

10,9 mg gaben 0,540 ccm N bei 16° und 724 mm.

22,19 mg „ 8,320 mg NiO.

Berechnet für		Gefunden:
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> Ni + 2(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N) (Mol.-Gew. 487):		
N	5,75	5,89 %
Ni	12,05	11,76 „

Butylxanthogensaures Nickel,  
 $(\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CS}_2)_2\text{Ni}$ .

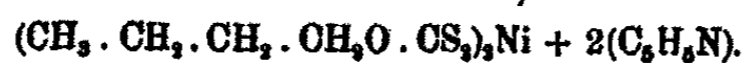
2 g Nickelsulfat, in 10 ccm Wasser gelöst, wurden mit einer Lösung von 6 g butylxanthogensaurem Kalium in 20 g Wasser versetzt. Es entsteht ein gelber Niederschlag. Derselbe wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen, sodann an der Luft trocknen gelassen. Das zur Analyse verwendete Salz wurde zweimal aus Essigäther umkrystallisiert, wobei man schöne braune Krystalle erhält.

Die Analyse des Nickelbutylxanthogenats ergab zweiwertiges Nickel der Formel  $\text{Ni}(\text{S}_2\text{C} \cdot \text{OC}_4\text{H}_9)_2$ .

18,25 mg gaben 8,85 mg NiO.

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}_2\text{Ni}$ (Mol.-Gew. 357,2):	Gefunden:
Ni 16,43	16,58 %.

Anlagerung von Pyridin an das butylxanthogen-  
saure Nickel,



Das butylxanthogensaure Nickel ist in Pyridin mit grasgrüner Farbe löslich. Fügt man zu dieser Lösung unter Umrühren so viel Wasser hinzu, bis eine bleibende Färbung entsteht, so erstarrt das Ganze nach kurzem Stehen zu einem blaßgrünen Krystallbrei. Das Salz wurde im Exsiccator in Pyridinatmosphäre auf einer Tonplatte getrocknet und vor der Analyse ca. 1 Stunde an der Luft liegen gelassen.

9,17 mg gaben 0,470 ccm N bei 17° und 720 mm.

16,90 mg „ 2,40 mg NiO.

Berechnet für		Gefunden:
$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}_2\text{Ni} + 2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})$ (Mol.-Gew. 515):		
N 5,44		5,71 %
Ni 11,4		11,16 „

Amylxanthogensaures Nickel,  
 $(\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CS}_2)_2\text{Ni}$ .

Eine Lösung von 2,5 g Nickelsulfat in 10 ccm Wasser wurde in der Kälte mit einer Lösung von 6,5 g amylxanthogensaurem Kalium in 15 ccm Wasser versetzt. Es entsteht sofort ein gelbbrauner Niederschlag. Derselbe wurde mehrmals mit kaltem Wasser gewaschen, sodann an der Luft trocknen ge-

114 Dubsky: Die Affinitätsabsättigung usw.

lassen. Die Verbindung ist an der Luft unveränderlich. Sie ist in Wasser unlöslich, dagegen löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Essigäther und Schwefelkohlenstoff. Das zur Analyse verwendete Salz wurde zweimal aus heißem Essigäther umkrystallisiert, wobei man schöne braune, prachtvoll gelbgrünlich glänzende Blättchen erhält.

Die Analyse des Nickelamylxanthogenats ergab zweiwertiges Nickel der Formel  $(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CS}_2)_2 \text{Ni}$ .

19,47 mg gaben 3,8 mg NiO.

Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{S}_2\text{Ni}$ (Mol.-Gew. 385):	Gefunden:
Ni 15,25	15,83 %.

Anlagerung von Pyridin an das amylxanthogen-saure Kobalt.

Zur Darstellung des amylxanthogensauren Kobalts wurden 2 g Kobaltchlorid in 25 g Wasser gelöst und mit einer Lösung von 4 g amylxanthogensaurem Kalium in 15 g Wasser versetzt. Es entsteht ein schwarzer Niederschlag. Derselbe ist gut löslich in Äther, Schwefelkohlenstoff und Benzol. Das Kobaltsalz wurde mehrmals aus Benzol umkrystallisiert.

Zur Darstellung dieses Salzes wurde das amylxanthogensaure Kobalt in wenig Pyridin gelöst, und die Lösung im Exsiccator verdunsten gelassen. Man erhält einen braunen Krystallbrei. Derselbe wurde auf die Tonplatte gebracht.

Vor der Analyse wurde das Salz an der Luft  $\frac{3}{4}$  Stunden getrocknet und sofort analysiert.

Dieses Salz ist, wie alle Pyridinanlagerungen, sehr unbeständig.

9,99 mg gaben 0,876 ccm N bei 20° und 725 mm.

26,79 mg „ 6,09 mg  $\text{CoSO}_4$ .

Berechnet für		
$(\text{C}_5\text{H}_9\text{CH}_2\text{OCS}_2)_2\text{Co} + 2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})$ (Mol.-Gew. 706,6):	Gefunden:	
N 3,96	4,18 %	
Ni 8,36	8,63 „	

Anlagerung von Pyridin an das amylxanthogen-saure Nickel,



Das amylxanthogensaure Nickel löst sich in Pyridin mit blaßgrüner Farbe auf. Die Lösung wurde tropfenweise mit

Wasser versetzt und so lange mit einem Glasstab umgerührt, bis sie zu einem Krystallbrei erstarrte. Der Krystallbrei wurde in dünner Schicht auf eine Tonplatte gestrichen und so eine Stunde offen liegen gelassen. Hierauf wurde das blaßgrüne Produkt sofort der Analyse unterworfen.

9,47 mg gaben 0,461 cem N bei 17° und 728 mm.  
18,79 mg „ 2,54 mg NiO.

Berechnet für		
$C_{11}H_{23}O_2S_4Ni + 2(C_5H_5N)$ (Mol.-Gew. 543):		Gefunden:
N	5,16	5,48 %
Ni	10,81	10,62 „

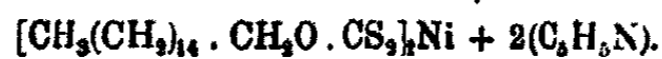
Cetyl-xanthogensaures Nickel,  
 $[CH_3(CH_2)_{14} \cdot CH_2O \cdot CS_2]_2Ni$ .

7,2 g Cetylalkohol wurden in möglichst wenig Schwefelkohlenstoff gelöst und die klare Lösung mit 1,6 g Kaliumhydroxyd versetzt; nach einigen Stunden erhält man eine breiartige gelbe Masse. Diese wurde auf einer Tonplatte über Schwefelsäure getrocknet. In Wasser und Benzol ist das Salz sehr schwer löslich, dagegen etwas löslich in heißem Essigäther, Toluol, Pyridin und besonders in heißem Aceton; aus dieser Lösung krystallisiert ein schönes weißes Salz aus. Das Salz wurde in heißem Aceton gelöst, und die Lösung mit Nickelsulfatlösung versetzt. Man erhielt einen orangegelben Niederschlag. Der Niederschlag war in Schwefelkohlenstoff, Äther, Essigäther löslich. Aus heißem Essigäther einigemal umkrystallisiert, erhielt man schöne orangegelbe Blättchen. Diese wurden auf Ton im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

12,41 mg gaben 1,816 mg NiO.

Berechnet für $C_{34}H_{66}O_2S_4Ni$ (Mol.-Gew. 693):		Gefunden:
Ni	8,48	8,62 %

Anlagerung von Pyridin an das cetyl-xanthogen-  
saure Nickel,



Das cetyl-xanthogensaure Nickel wurde in Pyridin gelöst, und die blaßgrüne Lösung so lange mit Wasser versetzt, bis ein grünes Salz ausfiel. Dieses wurde abgesaugt und auf der Tonplatte im Exsiccator über Pyridin getrocknet.



116 Dubsky: Die Affinitätsabsättigung usw.

Die Verbindung ist an der Luft sehr unbeständig. Das Anlagerungsprodukt wurde analysiert, ohne es an der Luft trocknen zu lassen.

11,59 mg gaben 0,537 ccm N bei 16° und 735 mm.

Berechnet für		Gefunden:
$C_{34}H_{66}O_4S_4Ni + 4(C_6H_5N)$ (Mol.-Gew. 1009):		
N	5,55	5,29 %

Das Anlagerungsprodukt wurde 20 Minuten an der Luft getrocknet.

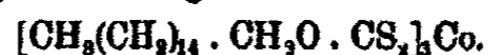
11 mg gaben 0,345 ccm N bei 16° und 727 mm.

11,89 mg gaben 0,370 ccm N bei 16° und 729 mm.

18,85 mg „ 1,62 mg NiO.

Berechnet für		Gefunden:
$C_{34}H_{66}O_4S_4Ni + 2(C_6H_5N)$ (Mol.-Gew. 851):		
N	3,29	3,46 3,52 %
Ni	6,90	6,75 — „

Cetyl-xanthogensaures Kobalt,



3 g krystallisiertes Kobaltchlorid wurden in 20 g Wasser gelöst und mit einer Lösung von 9 g cetyl-xanthogensaurem Kalium in 50 g heißem Aceton versetzt, das Ganze wurde nachher gut abgekühlt.

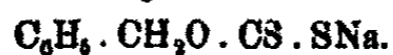
Der in einigen Stunden entstandene grünliche, körnige Niederschlag wurde abfiltriert und in Benzol gelöst. Das Salz ist ferner gut löslich in Schwefelkohlenstoff und Alkohol.

Die Analyse des aus Benzol dreimal umkrystallisierten und über Schwefelsäure im Exsiccator getrockneten Salzes ergab:

31,4 mg gaben 4,51 mg  $CoSO_4$ .

Berechnet für		Gefunden:
$[CH_3(CH_2)_{14} \cdot CH_2O \cdot CS_2]_3Co$ (Mol.-Gew. 1010,4):		
Co	5,82	5,46 %

Benzyl-xanthogensaures Natrium,



3 g Natrium wurden in 45 g Benzylalkohol unter Erhitzen auf dem Wasserbade aufgelöst, die Lösung abgekühlt. Die kalte Lösung wurde nachher mit reinem Schwefelkohlenstoff in kleinen Portionen versetzt und gut ausgeschüttelt, bis die Flüssigkeit

nicht mehr alkalisch reagierte. Es entsteht sofort ein Niederschlag. Das Ganze wurde in einem Kolben am Rückflußkühler 3 Stunden erhitzt. Nach der Abkühlung wurde der Niederschlag abgesaugt, die Mutterlauge so lange mit Äther versetzt, bis sich ein weißer Niederschlag gebildet hatte. Derselbe wurde abgesaugt, einen Tag lang auf der Tonplatte über Schwefelsäure im Exsiccator getrocknet.

10,58 mg gaben 3,68 mg  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_7\text{OS}_2\text{Na}$ (Mol.-Gew. 206,14):	Gefunden:
Na	11,26 %.
11,16	

Benzylxanthogensaures Kalium,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{O} \cdot \text{CS} \cdot \text{SK}$ .

5 g Kaliumhydroxyd wurden in 60 g Benzylalkohol unter Erhitzen auf dem Wasserbade aufgelöst und die Lösung erkalten gelassen. Die kalte Lösung wurde nachher mit reinem Schwefelkohlenstoff in kleinen Portionen versetzt und gut umgeschüttelt, bis die Flüssigkeit nicht mehr auf Alkali reagiert, worauf die Flüssigkeit langsam im Eiskasten abgekühlt, über Nacht stehen gelassen wird. Es scheidet sich ein gelbliches Salz aus. Dieses ist gut löslich in Wasser und Alkohol und sehr schwer löslich in Äther. Das Salz wurde abgesaugt und einigemal aus Alkohol umkrystallisiert.

Die Schwefelkohlenstofflösung enthält noch sehr viel Kaliumsalz. Da das Kaliumsalz in Äther sehr schwer löslich ist, versetzt man die Lösung mit trockenem Äther, bis sich ein gelbliches Salz nicht mehr ausscheidet.

Die wäßrige Lösung des Kaliumsalzes, mit einer wäßrigen Kupferchloridlösung versetzt, gibt einen schwarzbraunen Niederschlag, der nach wenigen Minuten gelb wird. Mit Nickelsulfat erhält man einen braunen und mit Zinksulfat einen weißen Niederschlag.

11,50 mg gaben 4,56 mg  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_7\text{OS}_2\text{K}$ (Mol.-Gew. 222,24):	Gefunden:
K	17,79 %.
17,60	

Benzylxanthogensaures Kobalt,  
 $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{O} \cdot \text{CS})_2\text{Co}$ .

1,8 g Kobaltchlorid wurden in 25 g Wasser gelöst und mit einer Lösung von 4 g benzylxanthogensaurem Kalium in 15 g

118 Dubsky: Die Affinitätsabsättigung usw.

Wasser versetzt. Es entsteht ein schwarzer, körniger Niederschlag. Derselbe ist gut löslich in Äther, Schwefelkohlenstoff und Benzol, aber unlöslich in Wasser. Der Niederschlag wurde einigemal aus Benzol umkrystallisiert; man erhält schwarze, glänzende Krystalle, aber die Lösung besitzt eine tiefgrüne Farbe.

51,79 mg gaben 13,04 mg  $\text{CoSO}_4$ .

Berechnet für  $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{S}_2\text{Co}$  (Mol.-Gew. 608,4): Gefunden:  
 Co 9,69 9,57 %.

Anlagerung von Pyridin an das benzylxanthogensaure Kobalt,



Benzylxanthogensaures Kobalt ist in Pyridin sehr gut löslich. Man läßt die konzentrierte braune Pyridinlösung verdunsten und trocknet die erhaltenen braunen Krystalle auf der Tonplatte.

Das Anlagerungsprodukt scheint sowohl in Pyridinatmosphäre wie auch an der Luft unbeständig zu sein. Das Produkt wurde im Exsiccator getrocknet und vor der Analyse ca. eine Stunde an der Luft liegen gelassen.

20,01 mg gaben 0,596 ccm N bei 21° und 732 mm.

18,49 mg „ 0,536 ccm N bei 20° und 736 mm.

37,43 mg „ 7,89 mg  $\text{CoSO}_4$ .

Berechnet für

$\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{S}_2\text{Co} + 2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})$  (Mol.-Gew. 766): Gefunden:  
 N 3,65 3,33 3,27 %  
 Co 7,69 8,01 — „

Benzylxanthogensaures Nickel,



Eine Lösung von 2,5 g Nickelsulfat in 10 ccm Wasser wurde in der Kälte mit einer Lösung von 6 g Natriumbenzylxanthogenat in 15 ccm Wasser versetzt. Es entsteht sofort ein gelbbrauner, amorpher Niederschlag.

Derselbe wurde mehrere Male mit kaltem Wasser gewaschen, sodann an der Luft trocknen gelassen. Die Verbindung ist an der Luft unveränderlich. Sie ist in Wasser unlöslich, dagegen gut löslich in Benzol, Essigäther und Schwefel-

kohlenstoff. Die Schwefelkohlenstofflösung ist tiefbraun gefärbt. Es ist zu bemerken, daß die frisch dargestellte Verbindung bedeutend besser löslich ist in den genannten Solvenzien als jene, die bereits längere Zeit gestanden ist. Das zur Analyse verwendete Salz wurde aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert, wobei man schöne schwarze Krystalle erhält.

Die Analyse des Nickelbenzylxanthogenats ergab zweiwertiges Nickel, der Formel  $(C_6H_5 \cdot CH_2O \cdot CS_2)_2Ni$  entsprechend.

Zur Analyse wurde das Salz aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert, über Schwefelsäure im Exsiccator getrocknet.

12,84 mg gaben 2,28 mg NiO.

Berechnet für $C_{16}H_{17}O_2S_2Ni$ (Mol.-Gew. 425):	Gefunden:
Ni 13,81	13,96 %.

Anlagerung von Pyridin an das benzylxanthogen-  
saure Nickel,  
 $(C_6H_5 \cdot CH_2O \cdot CS_2)_2Ni + 2(C_5H_5N)$ .

Das benzylxanthogensaure Nickel ist in Pyridin mit grasgrüner Farbe löslich. Fügt man zu dieser Lösung so viel Wasser hinzu, bis eine bleibende Trübung entsteht, und reibt man während des Zufügens des Wassers mit dem Glasstab, so erstarrt das Ganze nach kurzem Stehen zu einem grünen Krystallbrei. Ist die Pyridinlösung verdünnt, so fällt durch Zufügen von Wasser ein grüner Niederschlag aus. Dieser wurde abgesaugt und auf einer Tonplatte im Exsiccator über Pyridin getrocknet.

Nach 4 Stunden wurde das Salz analysiert. In Pyridin-atmosphäre ist das Salz längere Zeit haltbar.

10,31 mg gaben 0,487 ccm N bei 20° und 729 mm.  
18,15 mg „ 2,24 mg NiO.

Berechnet für		
$C_6H_{11}O_2S_2Ni + 2(C_5H_5N)$ (Mol.-Gew. 583):		Gefunden:
N 4,81		5,28 %
Ni 10,06		9,69 „

Cyclohexanolxanthogensaures Kalium,  
 $C_6H_{11}O \cdot CS \cdot SK$ .

2 g Kaliumhydroxyd wurden unter Erhitzen auf dem Wasserbade in 10 g Cyclohexanol gelöst. Die Lösung erstarrt

120 Dubsy: Die Affinitätsabsättigung usw.

beim Abkühlen zu einem gelben Krystallbrei. Dieser wurde allmählich mit 40 g Schwefelkohlenstoff und ca. 60 g Äther versetzt, gut umgeschüttelt und über Nacht stehen gelassen. Es fällt ein gelber Niederschlag aus. Dieser wurde abgesaugt, mit Äther gewaschen.

Der Niederschlag ist in Wasser und Alkohol gut löslich.

Beim Versetzen der wäßrigen Lösung des Kaliumsalzes mit einer Kupferchloridlösung entsteht ein brauner Niederschlag, der nach wenigen Sekunden gelb wird. Zur Analyse wurde das Salz aus Wasser umkrystallisiert.

8,51 mg gaben 3,50 mg  $K_2SO_4$ .

Berechnet für  $C_6H_{11}O \cdot CS_2 \cdot K$  (Mol.-Gew. 214,24): Gefunden:  
K 18,25 18,45 %.

Cyclohexanolxanthogensaures Nickel,  
 $(C_6H_{11}O \cdot CS_2)_2Ni$ .

Eine Lösung von 2,2 g Nickelsulfat in 10 ccm Wasser wurde mit einer Lösung von 5,2 g cyclohexanolxanthogensaurem Natrium in 20 g Wasser versetzt. Es entsteht sofort ein gelbbrauner Niederschlag; derselbe wurde mehrmals mit kaltem Wasser gewaschen, sodann an der Luft trocknen gelassen. Die Verbindung ist in Alkohol, Aceton, Äther, Essigäther und Schwefelkohlenstoff löslich. Alle Lösungen sind braun gefärbt.

Für die Analyse wurde das Salz mehrmals aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert, wobei man schöne braune Krystalle erhält.

27,01 mg gaben 4,88 mg NiO.

Berechnet für  $Ni(C_6H_{11}O \cdot CS_2)_2$  (Mol.-Gew. 408,8): Gefunden:  
Ni 14,84 14,37 %.

Borneolxanthogensaures Natrium,  
 $C_{10}H_{17}O \cdot CS_2 \cdot Na$ .

30 g Borneol wurden in einer Mischung von 20 g wasserfreiem Ligroin und 16 g wasserfreiem Benzol unter Erhitzen auf dem Ölbade gelöst und die heiße Lösung mit 4 g Natrium versetzt.

Nach 8stündigem Erhitzen ging das Natrium in Lösung. Dieselbe wurde in eine Porzellanschale gebracht und über

Nacht stehen gelassen. Nach Verdunsten des Lösungsmittels erhält man weiße Krystalle,

Das Borneolnatrium wurde mit 75 g Schwefelkohlenstoff versetzt und ca. 2 Stunden geschüttelt; dabei verwandelt sich die weiße Farbe des Natriumsalzes in eine intensiv gelbe Farbe des Xanthogenats. Läßt man das Ganze über Nacht stehen, so erstarrt es zu einem gelben Krystallbrei. Derselbe wurde abgesaugt und mit Äther gewaschen.

Das Salz ist in Alkohol und Wasser sehr gut löslich; schwer löslich in Äther.

Die Analyse des aus Wasser zweimal umkrystallisierten, über Schwefelsäure im Exsiccator getrockneten Salzes ergab:

28,27 mg gaben 7,74 mg  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O} \cdot \text{CS}_2 \cdot \text{Na}$ (Mol.-Gew. 252,8):	Gefunden:
Na 9,13	8,88 %.

Borneolxanthogensaures Nickel,  
 $(\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O} \cdot \text{CS}_2)_2\text{Ni}$

2 g Nickelsulfat, in 10 ccm Wasser gelöst, wurden mit einer Lösung von 7 g borneoxanthogensaurem Natrium, in 20 g Wasser gelöst, versetzt. Es entsteht sofort ein gelbbrauner Niederschlag. Derselbe wurde mehrere Male mit Wasser gewaschen, sodann an der Luft getrocknet. Das Salz ist in Alkohol, Äther, Essigäther und Schwefelkohlenstoff löslich. Das zur Analyse verwendete Salz wurde zweimal aus Essigäther umkrystallisiert, wobei man braune Krystalle erhält.

Die Analyse des Nickelborneolxanthogenats ergab zweiwertiges Nickel von der Formel  $(\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O} \cdot \text{CS}_2)_2\text{Ni}$ .

24,95 mg gaben 3,61 mg NiO.

Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{S}_4\text{Ni}$ (Mol.-Gew. 517):	Gefunden:
Ni 11,35	11,37 %.

Anlagerung von Pyridin an das borneolxanthogen-  
saure Kobalt.

Zur Darstellung des borneolxanthogensauren Kobalts wurden 3 g krystallisiertes Kobaltchlorid in 20 g Wasser gelöst und mit einer Lösung von 9 g borneolxanthogensaurem Kalium in 50 g Wasser versetzt.

Das aus Benzol einigemal umkrystallisierte borneolxanthogensaure Kobalt wurde in möglichst wenig Pyridin gelöst, und die Lösung auf einem Uhrglas im Exsiccator verdunsten gelassen. Nach einigen Stunden erstarrte die Pyridinlösung zu einem braunen Krystallbrei. Derselbe wurde auf eine Tonplatte gestrichen und vor der Analyse  $\frac{3}{4}$  Stunden an der Luft trocknen gelassen und sofort analysiert.

Das Salz ist sehr unbeständig.

13,87 mg gaben 0,386 ccm N bei 25° und 725 mm.

Berechnet für  
 $(C_{10}H_{17}O \cdot CS_2)_2Co + 2(C_5H_5N)$  (Mol.-Gew. 904,1): Gefunden:  
 N 3,09 3,12 %.

#### Versuche zur Darstellung des Xanthogenats des Amylenhydrats.

a) 2 g Natrium wurden mit einer Mischung von 25 g Amylenhydrat und 20 g wasserfreiem Toluol versetzt. Das Ganze wurde in einem Ölbade ca. 15 Stunden zum ruhigen Sieden erhitzt, wobei die größte Menge des Natriums in Lösung ging. Die erhaltene Lösung wurde vom Natrium abgegossen und erkalten gelassen; alsdann trägt man in dieselbe unter Umschütteln ca. 50 g Schwefelkohlenstoff ein; das Ganze wurde über Nacht stehen gelassen. Es scheiden sich aus der Lösung gelbe Krystalle aus, die abgesaugt werden.

Das Filtrat wurde gut abgekühlt und mit absolutem Äther langsam versetzt; nach einer Viertelstunde scheiden sich prachtvolle gelbe Krystalle aus. Dieselben wurden abgesaugt, auf einer Tonplatte abgepreßt, über Schwefelsäure im Exsiccator getrocknet und analysiert. Das Salz ist in Alkohol und Wasser leicht, in Äther schwer löslich. Die Analyse des über Schwefelsäure im Exsiccator getrockneten Salzes ergab:

18,54 mg gaben 6,52 mg  $Na_2SO_4$ .  
 11,68 mg „ 4,14 mg  $Na_2SO_4$ .  
 0,1802 g „ 0,3190 g  $BaSO_4$ .

Berechnet für  
 $\begin{array}{l} C_5H_5 \\ CH_2 \\ CH_3 \end{array} \rangle C-O-CS_2Na$  (Mol.-Gew. 186,24): Gefunden:  
 Na 12,3 11,4 11,5 %  
 S 34,44 27,42 — „

b)  $2\frac{1}{2}$  g Natrium wurden mit einer Mischung von 15 g Amylenhydrat und 20 g Toluol versetzt. Das Ganze wurde in einem Ölbade ca. 4 Stunden erhitzt; dabei wird das Natrium aufgelöst. Die Lösung wurde abgekühlt; sie erstarrt zu einem braunen Brei. Dieser wurde mit Schwefelkohlenstoff so lange versetzt, bis die braune Farbe sich in eine gelbe umwandelt. Nach einigen Stunden wurde das gelbe Salz abgesaugt und auf der Tonplatte getrocknet.

Die wäßrige Lösung des Salzes gibt mit  $\text{NiSO}_4$  einen braunen Niederschlag; derselbe wurde zweimal aus Essigäther umkrystallisiert, die schönen braunen Krystalle analysiert.

36,18 mg gaben 8,47 mg NiO.

Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{S}_4\text{Ni}$ (Mol.-Gew. 385):	Gefunden:
Ni 15,2	18,42%

Das Nickelsalz wurde in Pyridin gelöst und die blaßgrüne Lösung mit Wasser so lange versetzt, bis ein grünes Salz ausfällt. Dieses wurde abgesaugt und auf der Tonplatte getrocknet.

10,81 mg gaben 0,569 ccm N bei  $18^\circ$  und 747 mm.

13,29 mg „ 0,748 ccm N bei  $17^\circ$  und 726 mm.

22,7 mg „ 36,90 mg NiO.

Berechnet für		
$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{S}_4\text{Ni} + 2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})$ (Mol.-Gew. 548):	Gefunden:	
N 5,16	6,07	6,33%
Ni 10,8	12,77	— „

Diese Resultate sprechen eindeutig dafür, daß das Amylenhydrat als tertiärer Alkohol kein normales Xanthogenat ergibt; es gelang uns vorläufig noch nicht, die Natur der vorliegenden Verbindung klarzulegen. Wahrscheinlich sind die analysierten Salze auch nicht rein, bzw. einheitlich gewesen.

#### Versuche zur Darstellung von phenolxanthogen-saurem Natrium.

1. 10 g Phenolnatrium wurden mit viel Schwefelkohlenstoff zusammengebracht und in einem Kolben am Rückflußkühler ca. 30 Stunden lang erhitzt. Dann wurde der überschüssige Schwefelkohlenstoff abdestilliert und der Rückstand im Wasser aufgelöst. Eine Probe, mit Kupfersulfat versetzt, hat einen schwarzen, mit Eisenchlorid einen braunschwarzen



Niederschlag ergeben. Die beiden Niederschläge sind in Äther, Alkohol und Schwefelkohlenstoff unlöslich.

2. 6 g Phenol wurden in der Kälte in überschüssigem Schwefelkohlenstoff (ca. 50 g) gelöst und die Lösung mit 8 g festem NaOH versetzt. Die Mischung wurde in einem Kolben am Rückflußkühler 5 Stunden lang gekocht. Es bildet sich ein gelbliches, weißes Pulver; dasselbe wurde abgesaugt, mit Schwefelkohlenstoff mehrmals gut gewaschen und auf der Tonplatte getrocknet.

0,1550 g gaben 0,0790 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

0,2782 g „ 0,5860 g  $\text{BaSO}_4$ .

Berechnet für  $\text{C}_7\text{H}_5\text{OS}_2\text{Na}$  (Mol.-Gew. 192): Gefunden:

Na	11,97	16,5 %
S	33,4	26,95 „

3. 3 g Phenol wurden in der Kälte in 30 g Schwefelkohlenstoff gelöst und die Lösung mit 1,6 g KOH versetzt. Das Ganze wurde in einem Kolben am Rückflußkühler ca. 5 Stunden lang gekocht. Es bildet sich ein gelbliches Pulver; dasselbe wurde abgesaugt, mit Schwefelkohlenstoff gewaschen und auf der Tonplatte getrocknet.

0,1077 g gaben 0,0492 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

0,2698 g „ 0,5216 g  $\text{BaSO}_4$ .

Berechnet für  $\text{C}_7\text{H}_5\text{OS}_2\text{K}$  (Mol.-Gew. 208): Gefunden:

K	18,77	20,52 %
S	30,8	26,5 „

4. 16 g Phenol wurden in überschüssigem Schwefelkohlenstoff gelöst und die Lösung mit 6,8 g NaOH versetzt. Die Mischung wurde in einem Kolben am Rückflußkühler 12 Stunden lang gekocht. Es bildete sich ein gelbliches Pulver; dasselbe wurde abgesaugt und mit Schwefelkohlenstoff gewaschen.

1 g des Natriumsalzes wurde mit 1 ccm Alkohol übergossen; nur ein kleiner Teil bleibt ungelöst. Man filtriert die Lösung von dem Rückstand ab und versetzt sie mit 5—8 ccm Äther; es fällt ein feinkristallinischer Niederschlag aus (0,3 g). Derselbe wurde dekantiert, auf Ton abgepreßt, 5 Minuten evakuiert und nachher analysiert.

0,1118 g, im Exsiccator über Nacht stehen gelassen, haben 0,0038 g abgenommen (3,4%).

0,1118 g gaben 0,046 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Gefunden: 13,9% Na.

Eine Schwefelbestimmung ergab keinen Schwefelgehalt. 2 g des Natriumsalzes wurden in 2,5 ccm Wasser gelöst, und die Lösung filtriert; nach 2 Tagen erhielt man beim Verdunsten der Lösung einen Krystallbrei; derselbe wurde auf der Tonplatte getrocknet. Schmp. 60–62°.

0,0986 g gaben 0,0466 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Gefunden: 16,3% Na.

5.  $\frac{1}{2}$  g des Natriumsalzes wurde in 2 ccm Wasser gelöst und mit einer Lösung von 0,3 g Kupfersulfat in 2 ccm Wasser versetzt. Es entsteht sofort ein braunschwarzer Niederschlag. Derselbe wurde abgesaugt und auf der Tonplatte abgepreßt. Er ist unlöslich in Äther, Essigäther, Aceton, Methylalkohol und Pyridin.

11,11 mg gaben 6,72 mg CuO.

Gefunden: 48,8% Cu.

6.  $\frac{1}{2}$  g des Natriumsalzes wurde in 2 ccm Wasser gelöst und mit einer Lösung von 0,2 g Eisenchlorid in 2 ccm Wasser versetzt. Es entsteht ein braunroter Niederschlag. Derselbe wurde abgesaugt und auf der Tonplatte getrocknet. Er ist unlöslich in Aceton, Methylalkohol, Schwefelkohlenstoff und Pyridin.

7. In einer Druckflasche wurden 2,8 g NaOH und 5 g Phenol mit 5 g Schwefelkohlenstoff versetzt und auf dem Wasserbade 4 Stunden lang erhitzt. Es bildet sich eine gelbe Masse. Diese wurde so lange mit Äther gewaschen, bis die ätherische Lösung farblos erscheint. Der Rückstand wurde in Alkohol gelöst, wobei nur ein Teil in Lösung geht. Die alkoholische Lösung wird mit Äther gefällt. Ein gelbgrüner Niederschlag fällt aus; dieser wurde abgesaugt. Nach 2 Stunden scheidet sich aus der alkoholisch-ätherischen Lösung eine krystallinische, weiße Masse ab.

7,01 mg gaben 6,13 mg  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Berechnet für  $\text{C}_7\text{H}_5\text{OS}_2\text{Na}$  (Mol.-Gew. 192): Gefunden:

Na	11,97	28,3 %
----	-------	--------

8. Ein Gemisch von 2,8 g NaOH, 5 g Phenol und ca. 15 g Schwefelkohlenstoff wurde 4 Stunden lang unter Druck (im Autoklaven) bei 140–150° erhitzt. Man erhält ein gelbes Pulver und eine braune Lösung. Die Lösung wurde abfiltriert

und der Rückstand auf der Tonplatte getrocknet. Ausbeute: 3 g eines dunkelgelben Pulvers. Dasselbe wurde gut mit Äther gewaschen und wieder auf der Tonplatte getrocknet. Es ist sehr leicht löslich in Wasser; die Lösung ist gelb gefärbt; am Spatel brennt es und hinterläßt nach dem Glühen einen schwarzen Rückstand. Mit Eisenchlorid erhält man einen schwarzen Niederschlag, welcher in Pyridin leicht löslich ist.

Mit Kupfersulfat fällt ein braunschwarzer Niederschlag aus; derselbe ist ebenfalls in Pyridin löslich.

Mit Zinksulfat erhält man einen orangegelben Niederschlag. Die Analyse des Natriumsalzes ergab:

9,888 mg gaben 9,24 mg  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .  
Gefunden: 80,8% Na.

#### Versuche zur Darstellung von glykolxanthogen-saurem Natrium.

1. 2 g Natrium wurden in 10 g Glykol gelöst und die erwärmte Lösung in kaltem Wasser abgekühlt, wobei die Lösung sofort zu einem Brei erstarrte; derselbe wurde mit ca. 50 g Schwefelkohlenstoff versetzt, und das Ganze in einem Kolben am Rückflußkühler 4 Stunden lang gekocht. Man erhält eine gelbe Lösung und einen gelben Niederschlag.

Die Lösung gibt mit Kupferchlorid keinen Niederschlag; dagegen gibt die wäßrige Lösung des Niederschlages mit Kupferchlorid einen braunen Niederschlag. Dieser ist in Benzol, Essigäther, Äther, Toluol unlöslich, etwas löslich in Pyridin mit brauner Farbe.

2. 0,6 g Natrium wurden in einer Mischung von 5 g Glykol und 10 g Toluol gelöst und die abgekühlte Lösung unter Umrühren mit 25—30 g Schwefelkohlenstoff versetzt. Das Reaktionsprodukt wurde in einer Kältemischung über Nacht stehen gelassen. Aus der Lösung scheidet sich eine gelbe, ölige Masse aus, welche von der oberen Schicht getrennt und mit Wasser versetzt wurde. Die so verdünnte Lösung gibt mit  $\text{NiSO}_4$  einen braunen Niederschlag, der in Pyridin mit brauner Farbe teilweise löslich ist.

Mit Kupferchlorid erhält man einen braunen Niederschlag; derselbe ist aber anorganischer Natur und brennt nicht am Spatel.

3. 1 g Natrium wurde in 5 g Glykol gelöst und die Lösung in kaltem Wasser abgekühlt. Die Lösung wurde im Autoklaven mit 25 g Schwefelkohlenstoff versetzt und das Gemisch bei 100° ca. 7 Stunden erhalten. Das Reaktionsprodukt ist eine schwach gelbe Lösung und eine gelbbraune Masse. Beim Versetzen der Lösung mit Äther fällt kein Niederschlag aus. Die wäßrige Lösung der Masse gibt mit  $\text{CuSO}_4$  einen braunen Niederschlag.

4. 1 g Natrium wurde in 5 g Glykol langsam aufgelöst und die Lösung ein paar Stunden in einer Kältemischung gehalten, bis die Lösung zu einem Brei erstarrte. Der Brei wurde in dünner Schicht auf eine Tonplatte gestrichen und im Exsiccator über Schwefelsäure 2 Tage lang getrocknet. Die vollständig getrocknete Masse wurde mit 40 g Schwefelkohlenstoff versetzt und das Ganze im Autoklaven bei 60° ca. 7 Stunden lang erhitzt. Man erhält, wie beim dritten Versuch, eine gelbe Flüssigkeit und eine gelbbraune Masse. Die Lösung gibt mit  $\text{CuSO}_4$ -Lösung keinen Niederschlag. Die wäßrige Lösung der Masse gibt mit  $\text{NiSO}_4$  einen braunen Niederschlag; dieser wurde abgesaugt und auf einer Tonplatte getrocknet. Der Niederschlag ist in Benzol, Essigäther unlöslich, in Pyridin mit brauner Farbe löslich.

Mit Kupfersulfat erhält man ebenfalls einen braunen Niederschlag.

5. 4 g Natrium wurden in 50 ccm absolutem Alkohol gelöst und 5,2 g Glykol hinzugefügt. Das Ganze wurde in einen Fraktionierkolben gebracht und der Alkohol im Wasserstoffstrom abdestilliert.

Zuerst wurde der Alkohol bei 70—80° verjagt und dann ließ man die Temperatur langsam auf 150—160° steigen. Die letzten Reste des Alkohols wurden im Vakuum im Wasserstoffstrom bei dieser Temperatur entfernt.

4 g des erhaltenen Dinatriumglykolats wurden im Exsiccator über Schwefelsäure 2 Tage lang getrocknet und nachher fein pulverisiert. Das Glykolat wurde nun mit 70 g Schwefelkohlenstoff versetzt und die Mischung 24 Stunden lang im Autoklaven bei 60° erhitzt. Man erhält eine gelbe Lösung und ein gelbes Pulver. Die wäßrige Lösung des Pulvers gibt mit  $\text{CuSO}_4$  einen schwarzbraunen Niederschlag. Dieser ist

teilweise mit brauner Farbe in Pyridin löslich. Die Pyridinlösung wurde tropfenweise mit Wasser unter Umrühren versetzt; dabei erstarrte die Lösung zu einem braunen Brei. Dieser wurde auf einer Tonplatte getrocknet und analysiert. Das Anlagerungsprodukt wurde vor der Analyse ca. eine Stunde an der Luft stehen gelassen.

11,26 mg gaben 0,767 ccm N bei 18° und 761 mm.

Gefunden: 7,68% N.

Die zahlreichen, vielfach variierten Versuche zur Darstellung des Xanthogenats, ausgehend vom Phenol, führten also nicht zum Ziel. Dies ist eine Bestätigung der Angabe von Hans Meyer<sup>1)</sup>, daß tertiäre Alkohole keine beständigen Xanthogenderivate geben.

Die negativen Resultate bei der Darstellung des Glykolxanthogenats entsprechen den früheren vergeblichen Versuchen von Ragg zur Darstellung der Glycerinxanthogenate, bei denen reine Produkte ebenfalls nicht erhalten wurden.

Zürich und Groningen, Chem. Universitätslaboratorien.

---

<sup>1)</sup> Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen. III. Aufl., S. 474.

## Über die 2,5,1-Aminonaphtolsulfonsäure (A-Säure) und ihre Derivate.

Von

Hans Th. Bucherer und Rudolf Wahl †.<sup>1)</sup>

(Eingegangen am 31. August 1921.)

### A. Theoretischer Teil.

Vor einigen Jahren stellte H. Bucherer<sup>2)</sup> durch Verschmelzen der von Armstrong und Wynne charakterisierten 2,1,5-Naphtylamindisulfonsäure mit Ätzkali eine bisher unbekannte Aminonaphtolsulfonsäure dar, die gleich der 2,5,7-Aminonaphtolsulfonsäure (J-Säure) ein Sulfoderivat des 2,5-Aminonaphtols ist und o-Oxyazokörper liefert, da die 1-Sulfo-Gruppe den Eintritt einer Azogruppe in die 8-Stellung erschwert. Die dadurch zustande kommende Amphistellung von Amino- und Azogruppe berechtigte zu der Hoffnung, daß hier ähnliche wertvolle Eigenschaften zutage treten würden, wie sie die J-Säure gezeigt hatte. Die im folgenden beschriebenen Versuche bezweckten:

1. die Darstellung der neuen Säure unter wechselnden Bedingungen bezüglich der Ausbeuten und Nebenreaktionen klarzulegen und
2. die Säure in ihrem Verhalten gegenüber den wichtigsten Reagenzien zu studieren.

<sup>1)</sup> Die vorliegende Arbeit wurde Anfang 1913 in dem damals von mir geleiteten Laboratorium für Farbenchemie und Färbereitechnik der Dresdner Technischen Hochschule abgeschlossen; ihre verzögerte Veröffentlichung hängt mit rein äußerlichen Gründen zusammen. Mein unvergeßlicher Mitarbeiter, R. Wahl, dessen hervorragende Begabung und ausgezeichneten Charaktereigenschaften zu den schönsten Zukunftshoffnungen berechtigten, starb den Heldentod für sein Vaterland Anfang Oktober 1914. Bucherer.

<sup>2)</sup> D.R.P. Nr. 233105; Frdl. X, 188.

130 Bücherer u. Wahl: 2,5,1-Aminonaphtolsulfonsäure.

1. Verschmelzung der 2,1,5-Naphtylamindisulfonsäure zur 2,5,1-Aminonaphtolsulfonsäure.

1. Darstellung der 2,1,5-Naphtylamindisulfonsäure.

Nach Armstrong und Wynne<sup>1)</sup> wird die 2,5-Naphtylaminsulfonsäure beim Sulfonieren in zwei Disulfonsäuren übergeführt, indem hauptsächlich in 7, zum geringen Teil in 1 eine Sulfogruppe eintritt. Zur Isolierung der beiden Isomeren ist eine ziemlich langwierige Trennung über die neutralen Kalisalze erforderlich.

Bei der vorliegenden Arbeit wurde die Eigenschaft der 2,1-Naphtylaminsulfonsäure benutzt, bei niedriger Temperatur mit schwachem Oleum völlig und ausschließlich in die 2,1,5-Disulfonsäure überzugehen.<sup>2)</sup> Man hält zweckmäßig die Temperatur unter 50° und geht mit dem Oleumgehalt nicht über 10%; stärkeres Oleum sulfoniert ziemlich leicht weiter zur 2,1,5,7-Naphtylamintrisulfonsäure.

2. Haupt- und Nebenreaktionen bei der Verschmelzung der 2,1,5-Naphtylamindisulfonsäure.

Für  $\beta$ -Naphtylamin- und -Naphtolderivate hat sich ergeben<sup>3)</sup>, daß am leichtesten die 4-, dann die 5- und 8- (also zuerst drei  $\alpha$ -Stellungen), darauf die 7-, 3-, 6- und 1-Sulfogruppe verschmolzen wird. Bemerkenswert ist die Beständigkeit der o-ständigen Sulfogruppe gegen Alkali, der eine um so größere Angreifbarkeit durch Säuren gegenübersteht. Nach der Diazotierung der Aminogruppe hingegen zeigt die in der 1-Stellung befindliche Sulfogruppe eine so leichte „Verschmelzbarkeit“, daß schon Alkalicarbonate imstande sind, sie durch Hydroxyl zu ersetzen.<sup>4)</sup>

Daraus resultiert für die Verschmelzung der 2,1,5-Naphtylamindisulfonsäure hauptsächlich folgender Vorgang:<sup>5)</sup>

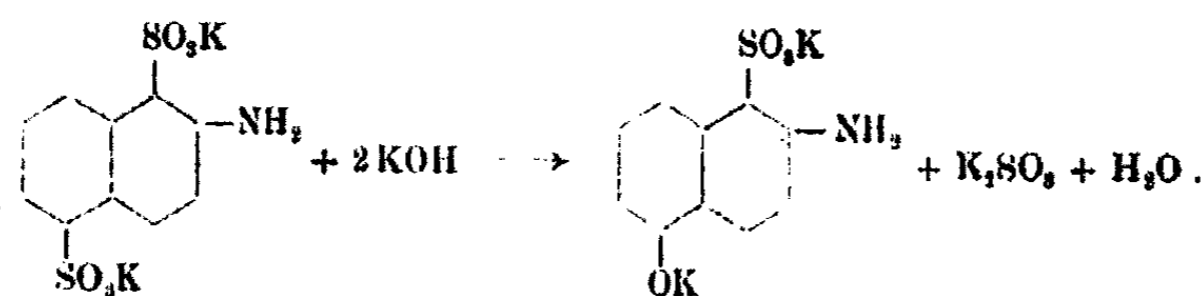
<sup>1)</sup> Proc. chem. Soc. 1890, S. 128.

<sup>2)</sup> Proc. chem. Soc. 1896, S. 238.

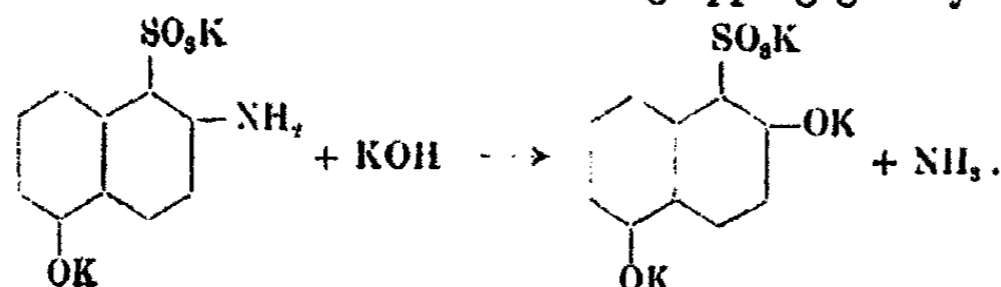
<sup>3)</sup> Friedländer, Fortschritte Bd. 4, S. 510.

<sup>4)</sup> D.R.P. Nr. 145906.

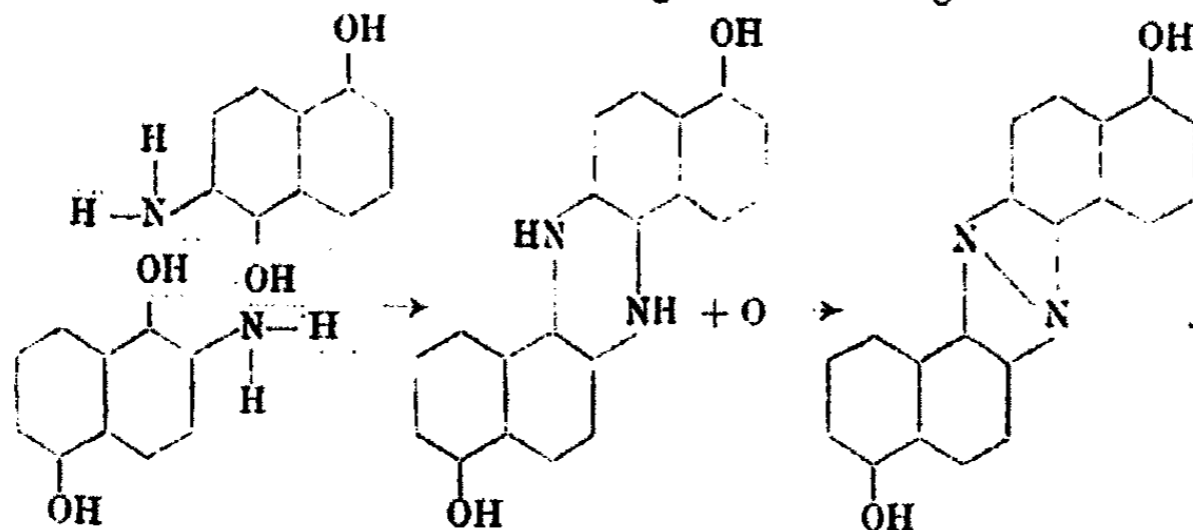
<sup>5)</sup> Es ist dagegen nicht ausgeschlossen, daß bei längerer Dauer auch die zweite Sulfogruppe angegriffen wird, und das entstehende



Die zahlreichen Versuche, die geeigneten äußeren Bedingungen für eine gute Ausbeute der A.-Säure zu treffen, lieferten nie einen auch nur annähernd quantitativen Verlauf und befriedigend glatte Verschmelzung. Abgesehen davon, daß sich ein Teil überhaupt den angewandten Titrationsmethoden entzog, spielte sich bei höherer Temperatur oder längerer Einwirkung des Schmelzmittels auf das Reaktionsprodukt noch ein zweiter Vorgang ab: der Austausch der Aminogruppe gegen Hydroxyl.



2,1-Aminonaphtholderivat infolge seiner Unbeständigkeit durch eine Art oxydative Kondensation in ein azinartiges Produkt übergeht:



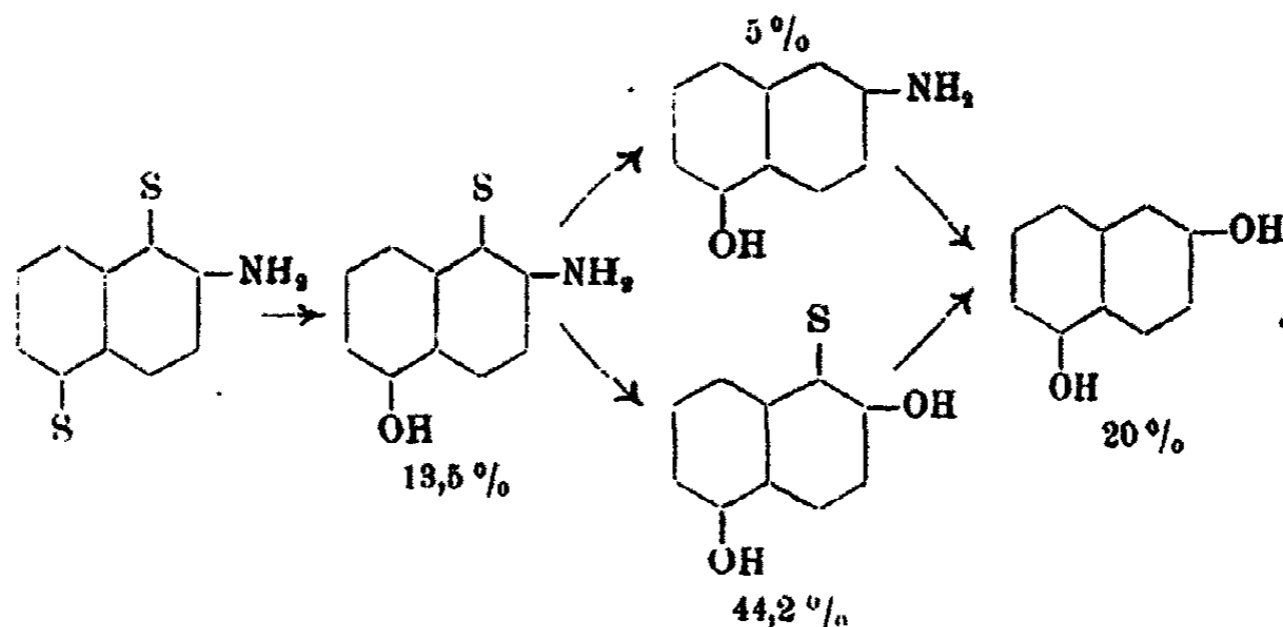
Die tiefere Färbung der Schmelze und die Tatsache, daß sich ein orangefarbener, gut krystallisierender Körper aus einem schmutzigen Niederschlag der bis zur  $\text{SO}_2$ -Entwicklung angesäuerten Lösung der Schmelze isolieren ließ, sprechen für eine ähnliche weitergehende Kondensation. Der Körper löste sich in Äther mit intensiv grüner Fluorescenz, mit starken Säuren färbte er sich rotviolett; Natronlauge löste ihn leicht mit bordeauxroter Farbe.

Leider mußte aus Substanzmangel auf eine Analyse verzichtet werden.



132 Bucherer u. Wahl: 2,5,1-Aminonaphtholsulfonsäure.

Besonders auffällig trat dies in Erscheinung bei Verschmelzungen mit 50–60% iger NaOH oder KOH im Autoklaven bei 200–240°. Von nicht zu unterschätzender Wichtigkeit ist hierbei die mechanische Beschaffenheit der Schmelze. Im Autoklaven ohne Rührwerk setzte sich das auch in heißer Kalilauge ziemlich schwer lösliche Dikaliumsalz der Disulfonsäure bald zu Boden, während das Kalisalz des Reaktionsproduktes infolge seiner Leichtlöslichkeit der Einwirkung des Alkalis dauernd ausgesetzt war und unter Umständen ebenso schnell die Umwandlung in Dioxysulfonsäure erlitt, wie durch Verschmelzung A-Säure nachgebildet wurde. Da die 2,5-Dioxy-1-sulfonsäure (= 1,6,5-) außerordentlich leicht die Sulfogruppe einbüßt, kann man die A-Säure unter Druck bei Temperaturen um 250° völlig in 1,6-Dioxynaphthalin überführen. Ein Versuch sei angegeben, um das Gesagte zu illustrieren: Bei 240° und 8-stündiger Schmelzdauer mit 66% igem Ätzkali entstanden 13,5% Aminonaphtholsulfonsäure, ca. 5% Aminonaphtol, 44,2% Dioxynaphthalinsulfonsäure und 20% Dioxynaphthalin.



Im Rührautoklaven dagegen war der ganze Verlauf gleichmäßiger. Die Ammoniakabspaltung begann erst gegen das Ende hin beträchtlich zu werden, so daß es sich als günstigstes Arbeitsverfahren empfahl, nur bis zu  $\frac{2}{3}$  zu verschmelzen. Die in 1–2 Vol. warmen Wassers aufgenommene Schmelze läßt sich durch Filtrieren vom größten Teil des unverschmolzenen Dikaliumsalzes trennen, welches dann wieder in den Prozeß zurückkehren kann.

Am raschesten führte die Verschmelzung im offenen Tiegel mit starkem Ätzkali zum Ziel. Versuche mit verschieden konzentrierter Lauge, KOH und NaOH, ließen die Abhängigkeit der Reaktionstemperatur und der Nebenvorgänge von der Wahl dieser Faktoren deutlich erkennen.

Ätznatron, das vom technischen Standpunkte aus als das billigere zu empfehlen wäre, erwies sich insofern als ungeeignet, als einmal die Hauptreaktion erst bei 220° verlief, eine Temperatur, bei der die Ammoniakabspaltung ganz beträchtlich war, andererseits aber auch die Schmelze so fest wurde, daß ein Durchrühren unmöglich war.

Ätzkali hingegen gestattete, schon bei 205° die Verschmelzung in ca. einer Stunde durchzuführen, und ließ bis zuletzt die Mischung leichtflüssig. Andererseits trat hier die Oxydationswirkung deutlicher in Erscheinung.

Dem Wasserzusatz war durch die Schmelztemperatur und den Siedepunkt der Lauge eine Grenze gesetzt. Mit steigender Konzentration nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit der Verschmelzung zu, gleichzeitig aber auch die der Ammoniakabspaltung. Wasserfrei zu schmelzen empfahl sich aus leicht ersichtlichen Gründen nicht. Die außerordentlich rasche Verschmelzung lieferte bei der erhöhten Schwerlöslichkeit der Ausgangssäure und verringerten Flüssigkeit der Schmelze starkes Schäumen und Ammoniakentwicklung. Die besten Resultate wurden erzielt, wenn das Verhältnis von Säure zu Ätzkali zu Wasser gleich 1:5:1 war.

### 3. Aufarbeitung der Schmelze und Ausbeuten.

Die Aufarbeitung der Schmelzen wurde durchweg so vorgenommen, daß das Reaktionsgemisch nach dem Abkühlen mit Eis oder Wasser auf ein Mehrfaches des Volumens verdünnt, mit konzentrierter Salzsäure bis zur eben noch alkalischen Reaktion versetzt, abgekühlt und schließlich mineralsauer gemacht wurde. Die ausgeschiedene A-Säure, der Gehalt der Lösungen an alkalisch kuppelnder und an nitritverbrauchender Substanz wurde titrimetrisch mit  $\frac{1}{10}$ -n. Lösungen bestimmt.

Die in der Mutterlauge enthaltene alkalisch kuppelnde Substanz konnte sowohl A-Säure, als auch die entsprechende

## 134 Bucherer u. Wahl: 2,5,1-Aminonaphtolsulfonsäure.

Dioxysulfonsäure sein. Versuche, durch einfache Titrationsmethoden den Gehalt an beiden gesondert festzustellen, führten zu keinem glatten und brauchbaren Ergebnis. Zur annähernden Bestimmung wurde daher die Löslichkeit der A-Säure in angesäuerter, gesättigter Kochsalzlösung herangezogen. Sie beträgt 2,15 g = 90 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Lösung im Liter. Das Produkt aus dem Volumen der Mutterlauge in Litern und 90 wurde vom Gesamtverbrauch der Mutterlauge an  $\frac{1}{10}$ -n. Diazolösung abgezogen, um den Gehalt an Dioxysulfonsäure zu finden. Wenn auch diese Berechnung nicht völlig einwandfrei ist, so geht doch der daraus erhaltene Befund mit den tatsächlichen Erscheinungen ziemlich parallel. Es konnte in allen Fällen, in denen auf diese Weise die Gegenwart von Dioxysulfonsäure angezeigt wurde, ihre Nitroverbindung beobachtet werden. Sie scheidet sich aus der sauren Lösung beim Sättigen mit Kochsalz aus und ist an ihren grüngelben, haarfeinen Nadeln leicht von der orangegelben, schwer löslichen Diazo-A-Säure zu unterscheiden.

Was die erzielten Ausbeuten an isolierter A-Säure anbetrifft, so ist es begreiflich, daß die in der Tabelle S. 149 angeführten Resultate starke Abweichungen aufweisen, da ja zum Studium des Verlaufs auch ungünstige Verhältnisse, nicht fertig verschmolzene und überschmolzene Ansätze untersucht werden mußten. Die nach den am glattesten verlaufenen Versuchen (Tabelle, S. 149, Nr. 1—3 und 9—11) noch in größerer Anzahl ausgeführten Kalischmelzen lieferten freie ausgeschiedene A-Säure in ziemlich reinem Zustande in einer Ausbeute, die sich meist nur wenig über 50% erhob.

### II. Verhalten der 2,1,5-Naphtylamindisulfonsäure und 2,5,1-Aminonaphtolsulfonsäure gegen Mineralsäuren.<sup>1)</sup>

#### 1. Verhalten der 2,1,5-Naphtylamindisulfonsäure gegen wäßrige Säuren.

Einen deutlichen Unterschied legten die beiden  $\alpha$ -Sulfo-  
gruppen der 2,1,5-Naphtylamindisulfonsäure beim Behandeln

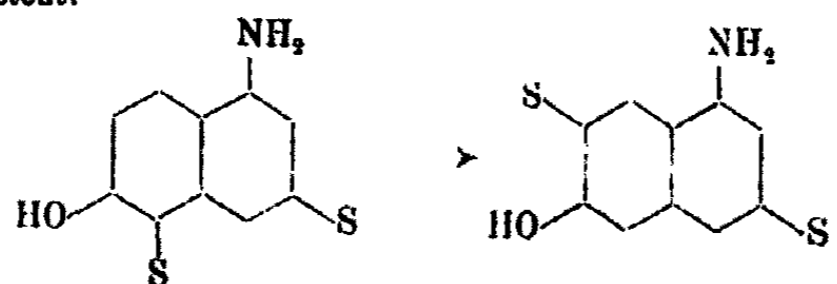
<sup>1)</sup> Über den Einfluß der Stellung der Sulfo-Gruppe auf ihre Haftfestigkeit vgl. H. Erdmann, Ann. Chem. 274, 184; A. Green, Ber. 22, 799 (1889); Friedländer u. Lucht, Ber. 26, 3028, 3030 u. 3034 (1893); D.R.P. Nr. 80878, Frdl. IV, 578; D.R.P. Nr. 84952, Frdl. IV, 576.

mit Mineralsäuren an den Tag. Verdünnte Schwefelsäure bewirkte bei mehrstündigem Kochen eine Ausscheidung von Kristallen der 2,5-Naphtylaminsulfonsäure, die ihrerseits der Hydrolyse widerstand. 50% ige Schwefelsäure vermochte weiterhin ca. 1%, 75% ige ca. 40% Naphtylamin abzuspalten, während ein Parallelversuch aus der Dahlschen 2,5-Naphtylaminsulfonsäure nur  $\frac{1}{2}$ % und 6% Naphtylamin lieferte. Demnach scheint so hochprozentige Schwefelsäure im Falle der Disulfonsäure beide Sulfogruppen gleichzeitig anzugreifen und unter diesen Umständen die Sulfogruppe in 5-Stellung leichter zu eliminieren, als bei der Dahlschen Monosulfonsäure.

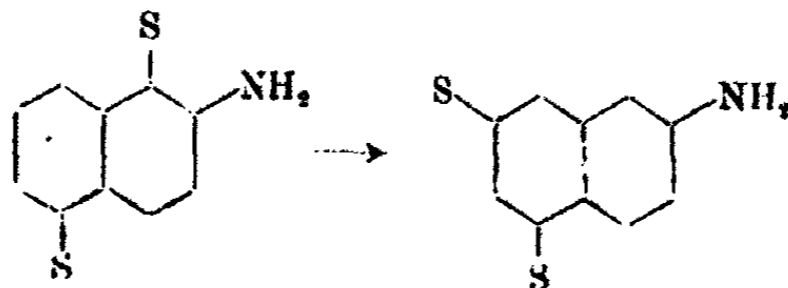
2. Versuch einer Umlagerung<sup>1)</sup> der 2,1,5-Naphtylamin-disulfonsäure mit Monohydrat.

Nachdem ein Versuch gezeigt hatte, daß monatelanges Stehen mit Monohydrat bei gewöhnlicher Temperatur keine Veränderungen hervorrief, und auch tagelanges Erwärmen auf dem Wasserbade von keiner Reaktion begleitet war, wurde die

<sup>1)</sup> Die große Lockerung der 1-Sulfogruppe legte den Gedanken nahe, eine Umlagerung zu bewerkstelligen, ähnlich wie sie beim Erhitzen von Salzen der Naphthionsäure auf 200—250° eintritt, wobei die Sulfogruppe in die 2-Stellung wandert, oder wie in einem im D.R.P. Nr. 84952 geschilderten Falle, wo aus 1,6,3,5-Aminonaphtoldisulfonsäure durch Erwärmen mit Schwefelsäure die 1,6,3,7-Aminonaphtoldisulfonsäure entsteht:



wobei im vorliegenden Falle zu vermuten war, daß die bei der Sulfonierung der 2,5-Säure neben der 2,1,5-Disulfonsäure entstehende 2,5,7-Disulfonsäure resultieren würde:



### 136 Bucherer u. Wahl: 2,5,1-Aminonaphtolsulfonsäure.

Temperatur auf 180° gesteigert. Nach 5 Stunden schied eine Probe beim Eingießen in Wasser einen Niederschlag aus, der sich nach ziemlich mühevollen Untersuchungen als ein Gemisch von 2,7-, 2,6- und 2,5-Naphtylaminsulfonsäure herausstellte. Ein weiterer Versuch bei 105° klärte den Weg auf, auf dem diese Säuren entstanden waren. Primär tritt, bei ca. 100° beginnend, mit Monohydrat Abspaltung der 1-Sulfogruppe ein. 2,5-Säure ist das einzige Reaktionsprodukt. Steigert man die Temperatur nur um wenige Grade, so tritt die von der Sulfonierung des  $\beta$ -Naphtylamins bekannte Umlagerung ein, und es zeigen sich Krystalle der 2,6-Säure; bei 130° überwiegen 2,7- und 2,6-Säure ganz beträchtlich.

Die erhoffte Umlagerung der 2,1,5- in die 2,5,7-Naphtylamindisulfonsäure, die wegen der aus letzterer darstellbaren J-Säure auch technisches Interesse gehabt hätte, blieb demnach aus.<sup>1)</sup> Desgleichen verlief ein Versuch, durch Erhitzen des Kaliumsalzes in siedendem Naphtalin (vgl. D.R.P. Nr. 72 833) zum Ziele zu kommen, ohne Erfolg.

#### 3. Verhalten der A-Säure gegen verdünnte Säuren und Wasser.

Die auffällige Beobachtung, daß durch mehrfaches Umkrystallisieren aus heißem Wasser gereinigte A-Säure beim alkalischen Kombinieren mit p-Nitrodiazobenzol eine geringe Menge eines ätherlöslichen Farbstoffes lieferte, drängte dazu, die Empfindlichkeit gegen Mineralsäuren und Wasser zu untersuchen. Nach dem oben Gesagten war eine leichte Abspaltbarkeit der 1-Sulfogruppe zu erwarten.

Mehrere zu diesem Zwecke angestellte Versuchsreihen ergaben, wie im experimentellen Teil näher ausgeführt ist, daß durch Säuren verschiedenster Konzentration, bis zum reinen Wasser, bei längerem Kochen 2,5-Aminonaphtol gebildet wird. Die aus heißem Wasser umkrystallisierte A-Säure enthält daher stets Spuren von Aminonaphtolsulfat. Unter Druck genügt zweistündiges Erhitzen auf ca. 150°, um eine quantitative Abspaltung der Sulfogruppe herbeizuführen. Sehr geringe Säure-

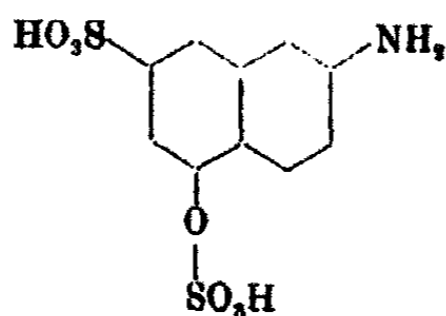
<sup>1)</sup> Über die Sulfonierung der 2,1,5-Disulfonsäure zur 2,1,5,7-Tri-sulfonsäure mittels starken Oleums vgl. D.R.P. Nr. 80 878.

konzentration und Wasser lassen dabei unter Verlust der Aminogruppe zum geringen Teil 1,6-Dioxynaphtalin entstehen.

#### 4. Sulfonierung der A-Säure.

##### a) Sulfonierungsprodukte.

Konzentrierte Schwefelsäure vermag eine Sulfonierung der A-Säure zu bewirken. Diese leichte Einführung einer Sulfo-Gruppe in den Kern ist auffällig, wenn man berücksichtigt, wie schwer sie bisweilen bei anderen Aminonaphtolsulfonsäuren gelingt. Die J-Säure läßt sich z. B. auch mit 40% igem Oleum in der Wärme des Wasserbades nicht sulfonieren; das leicht lösliche Einwirkungsprodukt ist vermutlich ein Schwefelsäureester der Konstitution:



der in alkalischer Lösung nicht zu einem Azofarbstoff zu koppeln vermag.

Nach den ausgeführten Untersuchungen entsteht aus der A-Säure beim Lösen in konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte, am besten unter Eiskühlung, erst eine Aminonaphtoldisulfonsäure  $s_2$ , die beim Eintragen in das vierfache Volumen Wasser zum großen Teil ausfällt. Sie koppelt mit p-Toluoldiazoniumchlorid äußerst langsam zu einem orangefarbenen, leicht löslichen Azokörper, der so säureempfindlich ist, daß er schon mit Essigsäure nach Blaurot umschlägt; mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid dagegen in alkalischer Lösung glatt zu einem Oxyazokörper; während bei mineralaurer Kupplung ein schwer löslicher Aminoazofarbstoff entsteht.

Kochen mit verdünnten Mineralsäuren führt die Disulfonsäure in eine schwer lösliche Monosulfonsäure  $s_1$  über, die alkalisch mit diazotiertem p-Toluidin normal koppelt unter Bildung eines gelbstichig roten, mit Essigsäure ebenfalls nach Blaurot umschlagenden Farbstoffs. Da die Kombination mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid in schwach mineralaurer Lösung

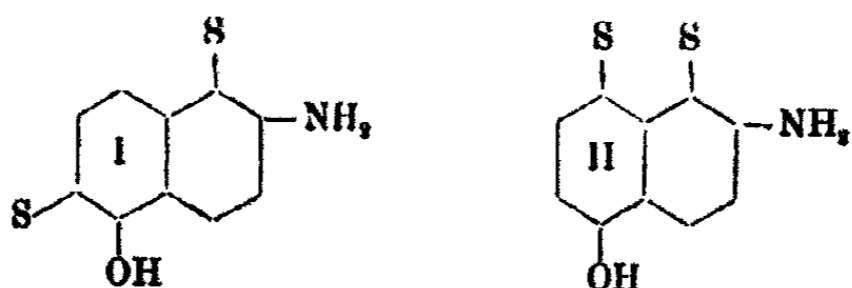
den gleichen Farbstoff entstehen läßt, wie ihn die Säure  $ss_1$  unter denselben Bedingungen liefert, so ist anzunehmen, daß die zur Aminogruppe orthoständige Sulfogruppe in 1, ganz analog wie bei der A-Säure selbst, beim Kochen der Disulfonsäure abgespalten worden ist.

Erwärmt man das  $ss_1$  enthaltende Sulfonierungsgemisch längere Zeit auf dem Wasserbade, so tritt anscheinend eine Umlagerung ein. Eine der vorhandenen Sulfogruppen wechselt ihren Ort, und zwar derart, daß die entstehende Aminonaphtoldisulfonsäure  $ss_2$  weder alkalisch, noch sauer mit p-Nitranilin zu kuppeln imstande ist. Die Säure zeigt auch das oben von der sulfonierten J-Säure angegebene Verhalten nicht, enthält demnach beide Sulfogruppen im Kern.

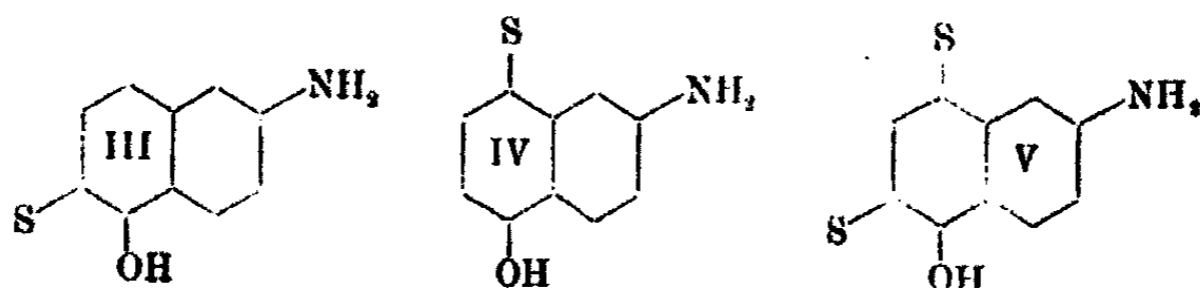
Kocht man  $ss_2$  mit verdünnten Mineralsäuren, so tritt eine Abspaltung viel schwerer ein als bei  $ss_1$ . Die nur in geringen Mengen und nur in Lösung erhaltene Aminonaphtolsulfonsäure  $s_2$  ließ bei Anwendung der gleichen qualitativen Reaktionen keinen genügend deutlichen Unterschied gegenüber  $s_1$  erkennen. Die ziemlich ähnlichen Farbstoffnuancen und ihre Säureempfindlichkeit lassen vorläufig die Möglichkeit einer Identität von  $s_1$  und  $s_2$  zu; vielleicht auch ist das Auftreten von  $s_2$  bedingt durch einen Gehalt der Säure  $ss_2$  an  $ss_1$ .

#### b) Konstitution der Säure $ss_1$ .

Zieht man aus diesen Beobachtungen Schlüsse auf die Stellung der Substituenten, so scheint man erstens berechtigt zu sein, in  $ss_1$  das Vorhandensein der 1-Sulfogruppe anzunehmen; ferner spricht die Säureempfindlichkeit der Farbstoffe für p-Oxyazokörper, welche nur entstehen können, wenn die 8-Stellung frei ist. Man gelangte demnach zu einer 2,5,1,6-Aminonaphtoldisulfonsäure (I), die, infolge der Stellung der beiden  $SO_3H$ -Gruppen in ortho- und ana-Stellung zur OH-Gruppe in 5, auch eine erschwerte Kupplung mit p-Toluidin aufweisen muß. Würde man dagegen den Eintritt der Sulfogruppe in die 8-Stellung annehmen (II), was sich mit ihrer Neigung, in der Kälte  $\alpha$ -Stellungen zu bevorzugen, begründen ließe, wegen der peri-Stellung der Sulfogruppen aber unwahrscheinlich ist, so wäre die Säureempfindlichkeit der o-Oxyazofarbstoffe in hohem Grade überraschend.



Dazu kommt noch ein zweiter Grund: Durch das Sauerkochen entsteht aus  $ss_1$  eine Aminonaphtolmonosulfonsäure, deren normales Kombinationsvermögen mit diazotiertem p-Toluidin gegenüber dem der schwer kuppelnden Disulfonsäure  $ss_2$  leicht verständlich ist, falls man ihr die Konstitution III zuschreibt. Eine Disulfonsäure von der Konstitution II müßte jedoch in alkalischer Lösung normal kuppeln und würde wahrscheinlich bei der Hydrolyse eine 2,5,8-Säure (IV) liefern, die sich in ihrer Kupplungsfähigkeit in alkalischem Medium von der 2,5,1,8-Säure (II) nicht unterscheiden würde.



Nach einer Angabe im D.R.P. Nr. 70285 bildet die 2,5,8-Aminonaphtolsulfonsäure eine schwer lösliche Diazoniumverbindung; die der Säure  $s_1$  ist hingegen leicht löslich; demnach sind die beiden Säuren nicht identisch.

#### c) Konstitution der Säure $ss_2$ .

Das völlige Ausbleiben einer Kupplungsreaktion bei  $ss_2$  schließt Formel I und II aus. Eine Schwefelbestimmung lieferte den Anhalt, daß nur zwei Sulfogruppen im Molekül vorhanden waren. Infolgedessen muß die in 1-Stellung befindliche Sulfogruppe so gewandert sein, daß sie an ihrem neuen Platz nicht nur die p-Stellung zum Hydroxyl, sondern auch die  $\alpha$ -Orthostellung zur Aminogruppe vor dem Eintritt einer Azogruppe schützt. Das kann sie nur in 8. Mit der Konfiguration einer 2,5,6,8-Aminonaphtoldisulfonsäure (V) würde auch die schwierigere Abspaltung der  $\alpha$ -Sulfogruppe in 8 und die Bildung einer Aminonaphtolsulfonsäure überein-



stimmen, die mit der aus Säure  $ss_1$  entstehenden identisch ist. Die Möglichkeit, daß Säure V, mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, primär auch die 6-Sulfogruppe verliert, ist nicht von der Hand zu weisen. Unter Umständen wird auch die Haftfestigkeit einer  $\beta$ -Sulfogruppe durch ein o-ständiges Auxochrom so weit gelockert, daß sie sich in der Abspaltbarkeit den Sulfogruppen der  $\alpha$ -Reihe nähert. Längeres Sauerkochen der Disulfonsäure  $ss_1$  lieferte z. B. geringe Mengen Aminonaphtol.

### III. Acylderivate.

#### 1. Acylderivate der 2,1,5-Naphtylamindisulfonsäure.

Da die Acylderivate der 2,1,5-Naphtylamindisulfonsäure von geringem Interesse sind, wurden sie nur einmal bei der Benzoylierung der A-Säure zum Vergleich herangezogen. Dabei zeigte es sich, daß, unter den gleichen Bedingungen wie dort, hier keine Acylierung eintrat, eine Erscheinung, die mit der Schwierigkeit der Umkochen mittels Bisulfit<sup>1)</sup> im Einklang steht.

#### 2. Acylierung der A-Säure.

Im Hinblick auf die Bedeutung der Acylderivate der J-Säure für die Darstellung säureechter Baumwollfarbstoffe<sup>2)</sup> wurden vor allem die N-Acylderivate der A-Säure dargestellt. Doch lassen sich in den meisten Fällen beide Auxochrome leicht durch einen Säurerest verschließen.

##### a) Acetylderivate.

In acetatischer Lösung mit etwas mehr als der theoretischen Menge Essigsäureanhydrid auf 40° erwärmt, geht die A-Säure leicht in das N-Acetylprodukt über, ein großer Überschuß acetyliert auch die Hydroxylgruppe bei längerem Schütteln in der Kälte. Das Diacetylprodukt wird durch Erwärmen mit Sodalösung leicht verseift und in das Monoprodukt übergeführt. Dieses ist in Wasser ziemlich löslich. Mit diazotiertem  $\alpha$ -Naphtylamin liefert es einen klaren, noch gelbstichig roten Farbstoff, der leicht auf Baumwolle zieht.

<sup>1)</sup> Vgl. die später erscheinende Abhandlung: Über die Einwirkung schwefligsaurer Salze usw. von H. Th. Bucherer und R. Wahl.

<sup>2)</sup> Friedländer, Fortschritte VI, 955.

Beim Versuch, freie A-Säure unter Ausschluß von Wasser durch Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid zu acetylieren, trat auf Zufügen weniger Tropfen konzentrierter Natriumacetatlösung zu dem anscheinend unverändert gebliebenen Gemisch unter heftiger Reaktion Lösung und tiefe orangefarbene Färbung ein. Beim Eintragen in Wasser schied sich ein orangegelber Körper aus, der in Wasser kaum, in Alkohol leicht löslich war, desgleichen in Alkalien, und der mit diazotiertem p-Toluidin zu einem bläulich braunroten Farbstoff kuppelte. Diese Reaktion, welche zweimal zu verschiedenen Zeiten mit kleinen Mengen erhalten worden war, versagte ein drittes Mal vollständig und ließ sich nicht wieder herbeiführen. Ihr Zustandekommen ist daher unaufgeklärt.

b) Benzoylderivate.

Sowohl in sodaalkalischer, als auch ätzalkalischer Lösung tritt mit der theoretischen Menge, d. h. 2 Molekülen, Benzoylchlorid eine Acylierung beider Auxochrome ein. Das Dibenzoylprodukt fällt in feinen Nadeln fast vollständig aus. Kochen mit Soda verseift es wesentlich schwieriger als die Diacetylverbindung zum Monobenzoylderivat.

Der p-Toluidin- und der  $\alpha$ -Naphtylaminazofarbstoff weisen einen bläulich roten, feurigen Ton und große Affinität zur Baumwollfaser auf.

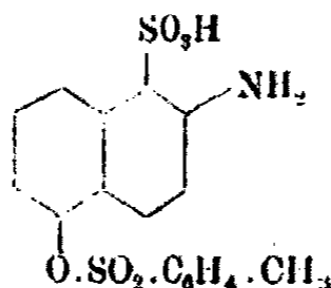
c) p-Toluolsulfonylderivat.

In einer Patentschrift<sup>1)</sup> der A.-G. f. A., Berlin, wird einer von anderen Säurechloriden abweichenden Eigenschaft des p-Toluolsulfochlorids Erwähnung getan. Während Acetylchlorid und Benzoylchlorid eine Aminogruppe ohne Schwierigkeit acylieren, und zwar unter geeigneten Bedingungen mitunter quantitativ, ohne ein gleichzeitig vorhandenes Hydroxyl zu verändern, läßt p-Toluolsulfochlorid die Aminogruppe der 2,1- und 1,2-Aminonaphtolsulfonsäure angeblich unberührt und verestert nur das Hydroxyl. Ganz im Einklang damit gelang es auch bei der A-Säure nicht, mittels p-Toluolsulfochlorid ein N-Acylderivat zu isolieren. Das Reaktionsprodukt eines An-

<sup>1)</sup> D.R.P. Nr. 193099.

142 Bucherer u. Wahl: 2,5,1-Aminonaphtholsulfonsäure.

satzes, in dem 2 Mol. Säurechlorid auf 1 Mol. A-Säure zur Einwirkung gebracht worden waren, enthielt nur 2 Schwefel- atome im Molekül, kuppelte sodaalkalisch nicht, dagegen nach dem Kochen mit verdünnter Natronlauge, und zwar wie die A-Säure. Nitrit führte es in eine hellgelbe Diazonium- verbindung über, die, einmal ausgeschieden, infolge ihrer großen Schwerlöslichkeit kaum eine Kupplung zeigte. Der Arylsulfonylrest verschloß demnach die Hydroxylgruppe; der Körper



war für die Farbstoffbildung ohne Interesse.

d) Carbonylderivat (Harnstoff der A-Säure).

Gewisse Aminonaphtholsulfonsäuren werden durch Einleiten von Phosgen in ihre alkalische Lösung in die leicht löslichen Harnstoffe<sup>1)</sup> übergeführt. Die Hydroxylgruppe beginnt erst zu reagieren, wenn die Konzentration der Aminogruppe durch Harnstoffbildung stark abgenommen hat. Demgemäß erreicht die Carbonatbildung — im Gegensatz zu einer Angabe im D.R.P. Nr. 116200 — bei fortgesetzter Einwirkung von  $\text{COCl}_2$  bis zum annähernden Verschwinden der Diazotierbarkeit einen beträchtlichen Wert, im untersuchten Falle der J-Säure ca. 36%. Unterhalb einer gewissen Verdünnung scheint die Aminogruppe überhaupt nicht mehr mit Phosgen zu reagieren.

Die Acylierung der A-Säure mit  $\text{COCl}_2$  verläuft derart, daß z. B. im Verlauf der ersten 5 Stunden nur Harnstoffbildung eintritt, und dadurch der Betrag an diazotierbarer Substanz auf einen niedrigen Wert sinkt. Dieser bleibt dann annähernd konstant, während die Kupplungsfähigkeit, infolge von Carbonatbildung, in den nächsten 5 Stunden bis zu eben jenem Grenzwert abnimmt.

Die Carbonate zersetzen sich leicht unter  $\text{CO}_2$ -Abspaltung; schon Stehen in kalter ätzalkalischer Lösung führt eine Ver-

<sup>1)</sup> D.R.P. Nr. 116200.

seifung herbei. Kochen mit Ätzalkalien, sogar schon mit Ammoniak, zersprengt auch die Carbonylnickstoffbindung unter Rückbildung der Ausgangssäure.

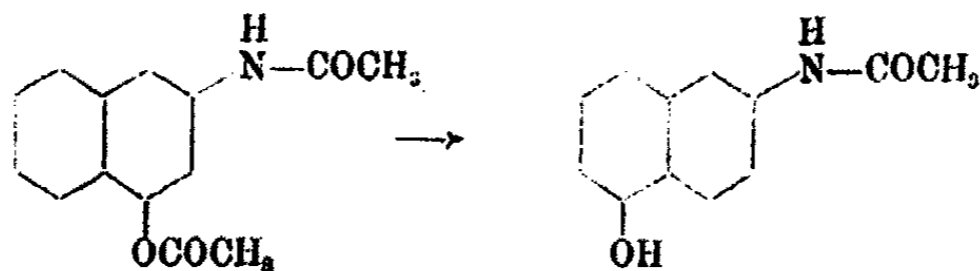
Der Harnstoff der A-Säure ist in Wasser leicht löslich, läßt sich aber durch Aussalzen gewinnen. Beim Erhitzen auf 105° spaltet sein Natriumsalz die Sulfogruppe in 1 ab, und es entsteht der in wäßriger Säure oder Sodalösung unlösliche, in Natronlauge leicht lösliche 5,5'-Dioxy-2,2'-dinaphtylharnstoff.

Wie die Analogie zur J-Säure schon erwarten ließ, zeigen die Farbstoffe des A-Säureharnstoffs eine große Affinität zur Baumwollfaser. Die Nuancenverschiebung nach Blaurot ist allerdings gering. Auch steht die Leuchtkraft der Ausfärbungen hinter der der J-Säurefarbstoffe zurück. Bemerkenswert ist die große Löslichkeit des p-Toluidin-Disazofarbstoffs aus 5,5'-dioxy-2,2'-dinaphtylharnstoff-1,1'-disulfonsaurem Natron, verglichen mit dem entsprechenden J-Säureprodukt.

### 3. Das 2,5-Aminonaphtol und seine Acylderivate.

Die leichte Bildungsweise des 2,5-Aminonaphtols durch Erhitzen der A-Säure mit Mineralsäuren unter Druck auf 150° sowie der Umstand, daß sich bisher in der Literatur keine näheren Angaben über seine Eigenschaften finden, gab Veranlassung zur Reindarstellung dieses Körpers und einiger Acylderivate. Entsprechend seiner Zwitternatur löst es sich in Ätzalkalien und bildet auch mit Säuren gut krystallisierende Salze. Aus essigsaurer Lösung fällt es aus und ist in freiem Zustande ziemlich haltbar. Am Licht färbt es sich braun und schmilzt bei 199,5° unter Zersetzung.

Essigsäureanhydrid bildet in acetatischer Lösung ein Diacetylprodukt vom Schmp. 130°, das durch Kochen mit Soda in das Monoacetylprodukt vom Schmp. 98—99° übergeht.



Benzoylchlorid acyliert ebenfalls, nach Schotten-Baumann verwandt, beide Auxochrome. Das entstehende Di-

144 Bucherer u. Wahl: 2,5,1-Aminonaphtolsulfonsäure.

benzoylaminonaphtol vom Schmp. 230° wird wegen seiner Schwerlöslichkeit schon schwieriger verseift. Kochen mit alkoholischer Kalilauge führt auch hier zum Monobenzoylprodukt vom Schmp. 203°.

Die aus 2,5-Aminonaphtol und seinen kupplungsfähigen Acylderivaten erhältlichen schwer löslichen, meist violettstichig braunroten Farbstoffe sind ohne färberischen Wert.

### B. Experimenteller Teil.

#### I. Verschmelzung der 2,1,5-Naphtylamindisulfonsäure zur A-Säure.

##### 1. Darstellung der 2,1,5-Naphtylamindisulfonsäure.

228 g = 1 Mol. 2,1-Naphtylaminsulfonsäure wurden im Mörser gut verrieben und allmählich unter Kühlung in ein Gemisch von 150 g Oleum von 63% und 1100 g Monohydrat = 1250 g Oleum von 7½% eingetragen. Nach 4½ Stunden war die Sulfonierung bei einer Temperatur von 30–40° beendet.

Der Reaktionsverlauf ist leicht zu verfolgen, da die Monosulfonsäure als solche und in ihren Azofarbstoffen eine wesentlich geringere Löslichkeit zeigt als die sehr leicht lösliche Disulfonsäure. Ist der Farbstoff, den eine diazotierte Probe mit  $\beta$ -Naphtol liefert, noch zum Teil unlöslich, so ist noch 2,1-Säure vorhanden. Noch schärfer ist die folgende Probe: p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid kuppelt mit der 2,1-Säure in saurer Lösung unter Verdrängung der 1-Sulfogruppe zu einem ätherlöslichen Farbstoff. Die Sulfonierung ist beendet, wenn sich der Äther beim Ausschütteln einer solchen sauren Farbstoffprobe nicht mehr färbt.

Die Sulfonierungsmasse wurde in ein Gemisch von 600 g Kochsalz und 2 kg Eis eingerührt, das ausgeschiedene Na-Salz abgesaugt und mit kalter NaCl-Lösung gewaschen. Ausbeute 88,2%.

Das Natronsalz erwies sich gelegentlich der Kalischmelzen, auch bei den dabei in Betracht kommenden hohen Temperaturen, als in starkem Alkali ziemlich schwer löslich. Zur leichteren Verschmelzung war das Dikaliumsalz erwünscht. Daher wurde der Rückstand wieder in einem Liter Wasser

## Bucherer u. Wahl: 2,5,1-Aminonaphtolsulfonsäure. 145

suspendiert und mit festem KOH bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt. Das schwer lösliche Dikaliumsalz wurde scharf abgesaugt und mit etwas KCl-Lösung gedeckt. Ausbeute 86,6% (M = 514).

Die Sulfonierung verlief quantitativ.

Die Ausbeuten an ausgeschiedenem Salz waren je nach der Aufarbeitung der Schmelzen verschieden, doch lagen sie nicht fern von 85%. Der Gehalt schwankte zwischen 71 und 80%.

### 2. Verschmelzung zur A-Säure.

#### a) Im offenen Tiegel.

In eine Schmelze von 365 g technischem Ätzkali und 75 g Wasser, die sich in einem im Ölbad hängenden Nickeltiegel befanden, wurden bei 190° 73,2 g (=  $\frac{2}{10}$  Mol.) 2,1,5-naphtylamindisulfonsaures Kalium unter Rühren allmählich eingetragen und die Temperatur auf 205° gesteigert. Die ocker-gelbe Schmelze färbt sich an der Oberfläche durch Luftoxydation tief braun. Während der Reaktion machte sich, gegen Ende ziemlich beträchtlich, NH<sub>3</sub>-Entwicklung durch feinblasiges Schäumen bemerkbar. Äußerlich kenntlich ist die Beendigung der Verschmelzung daran, daß sich eine Probe in wenig Wasser leicht zu einer schmutzig bordeauxroten Flüssigkeit löst, ohne körnige Rückstände von unverschmolzenem Kaliumsalz der Ausgangssäure zurückzulassen. Schärfer ist der Nachweis mittels folgender Reaktion: Die Probe wird in verdünnter Schwefelsäure gelöst, SO<sub>2</sub> weggekocht, nach dem Abkühlen mit Nitritlösung diazotiert und nach kurzem Stehen die ausgeschiedene Diazoniumverbindung der A-Säure abfiltriert. Aus der Kupplung der Mutterlauge, in der die eventuell vorhandene, leicht lösliche Diazoniumverbindung der 2,1,5-Säure auf diese Weise angereichert ist, mit  $\beta$ -Naphtol läßt sich die Ausgangssäure sicher an dem leuchtend orangefarbenen Ton erkennen. Die A-Säure liefert mit  $\beta$ -Naphtol einen bläustichig braunroten Farbstoff, der mit Mineralsäuren ein klares Blaurot ergibt.

Nach 60 Minuten bei 205° war die Reaktion beendet. Man kühlte durch Einwerfen von ca. 300 g Eis die Schmelze ab, neutralisierte sie nahezu mit 600 g roher konzentrierter Salzsäure, kühlte die stark erhitzte Lösung mit Eisstücken ab

146 Bucherer u. Wahl: 2,5,1-Aminonaphtolsulfonsäure.

und säuerte sie bis zur kongosauren Reaktion an. Alsbald fiel unter  $\text{SO}_2$ -Entwicklung die 2,5,1-Säure in flockiger Form als dicker Brei aus, der nach mehrstündigem Stehen abgesaugt wurde.

Volumen der Mutterlauge 1030 ccm. 50 ccm davon verbrauchten 12,46 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Nitrit und 9,35 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Diazolösung; das Ganze also 256,7 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Nitrit und 192,4 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Diazolösung, was 12,8% und 9,6% der angewandten Menge entspricht. Auf unverschmolzene Naphtylamin-disulfonsäure fällt demnach 3,2%. Von der abgeschiedenen Säure (163 g) wurden 6 g in 250 ccm Sodalösung gelöst und je 50 ccm mit Nitrit und Diazolösung titriert, wobei 11,13 ccm und 11,18 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Lösung verbraucht wurden. Das entspricht etwa 1520 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Lösung im ganzen oder einer Ausbeute von 76% ausgeschiedener Säure. Nicht mehr durch Titration nachweisbar waren demnach 11,2% (einschließlich gezogener Proben).

b) Im Autoklaven ohne Rührwerk.

Ansatz: 50 g Disulfonsäure ( $\frac{1}{10}$  Mol.), 150 g Ätzkali und 100 g Wasser.

Der erste Ansatz wurde 8 Stunden auf  $240^\circ$  erhitzt. Heftiger Ammoniakgeruch beim Öffnen verriet reichliche Bildung von Dioxynaphtalinderivaten. Aus der braunen Mutterlauge hatten sich Krystalle von  $\text{K}_2\text{SO}_3$  abgeschieden. Außerdem fanden sich noch Körner unverschmolzener Disulfonsäure vor.

Auf Ansäuern fiel ein geringer braunschwarzer Niederschlag, von dem abfiltriert wurde. Eine Probe des Filtrats gab mit Nitrit

1. winzige Körnchen der Diazo-A-Säure,
2. sternförmige gelbgrüne Nadeln, welche nicht kuppelten,
3. einen gelbflockigen Niederschlag, der ätherlöslich war und ebenfalls nicht kuppelte. 1 wies auf A-Säure, 2 auf Dioxynaphtalinsulfonsäure, 3 auf Dioxynaphtalin. Zur Gewinnung des letzteren wurde die saure Mutterlauge mehrfach mit Äther ausgeschüttelt, der Äther verdampft, die zurückbleibende, halbflüssige Substanz in warmem Benzol gelöst, mit Tierkohle gekocht und filtriert. Beim Erkalten erfolgte die Abscheidung farbloser Krystalle eines Körpers, der durch Verhalten und

Bucherer u. Wahl: 2,5,1-Aminonaphtolsulfonsäure. 147

Schmelzpunkt — 133,5°, nach nochmaligem Umkrystallisieren 184,5° — als 1,6-Dioxynaphtalin erkannt wurde.<sup>1)</sup> Erhalten wurden 3,2 g = 20%.

Die mit Acetat bis zum Verschwinden der kongosauren Reaktion versetzte Mutterlauge lieferte eine geringe Menge eines ätherlöslichen Körpers, der nach seiner Diazotierbarkeit und Fähigkeit, alkalisch mit Diazoverbindungen zu kombinieren, 2,5-Aminonaphtol sein mußte. Die Mutterlauge enthielt in 1500 ccm 58% vom angewandten Ausgangsmaterial an Dioxysulfonsäure und A-Säure, und zwar von letzterer bis höchstens 14%.

Ein zweiter Ansatz, der bei 220—230° 10—11 Stunden verschmolzen wurde, lieferte ein ähnliches Bild.

Schließlich wurde zur Feststellung der Reaktionstemperatur bei einem gleichen Ansatz mit Ätznatron die Temperatur stufenweise gesteigert:

- |                        |  |
|------------------------|--|
| 1. 8 Stunden auf 180°: | unverändert,                               |
| 2. 6 „ „ 200°:         | schwache Verschmelzung,                    |
| 3. 7 „ „ 205°:         | deutliche Verschmelzung, NH <sub>3</sub> , |
| 4. 4½ „ „ 207° ± 2:    | weitgehend verschmelzen.                   |

Die Aufarbeitung ergab 20,2% isolierte A-Säure; die Mutterlauge enthielt 25,2% der Ausgangssäure, 14,5% A-Säure, 22,9% Dioxysulfonsäure und wenig Dioxynaphtalin.

Etwas günstiger verlief ein Versuch mit Ätzkali (18½ Std. auf 202°), welcher 39,4% ausgeschiedene A-Säure lieferte. Da als Hauptgrund für die lange Dauer und den unerwünschten Weitergang der Verschmelzung der Mangel einer Durchmischung während des Prozesses erkannt worden war, wurde

c) die Schmelze im Rührautoklaven ausgeführt.

Auch hier ließ sich eine NH<sub>3</sub>-Abspaltung nicht vermeiden, doch trat sie wegen des viel gleichmäßigeren Verlaufs mehr zurück als bei b. Der Apparat besaß kein Innenthermometer, so daß eine genauere Feststellung der Verschmelzungstemperatur nicht möglich war. Es wurden 2 Teile Disulfonsäure auf 3 Teile Alkali und 2 Teile Wasser gerechnet und bei

<sup>1)</sup> Ewer u. Pick, D.R.P. Nr. 45229: *Claus. dies. Journ.* [2] 39, 316 (1889).



#### 148 Bucherer u. Wahl: 2,5,1-Aminonaphtolsulfonsäure.

einer Ölbadtemperatur von 235—240° 8 Stunden lang gerührt. Eine Probenahme zeigte an, daß zu  $\frac{2}{3}$  Verschmelzung eingetreten war.

Das Reaktionsgemisch wurde mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und vom Eisenoxyd und dem unverschmolzenen disulfonsauren Kalium (32,1%) abfiltriert. Die Mutterlauge wurde wie oben behandelt und schied 44,6% A-Säure aus, während 4,4% Disulfonsäure, 6,4% A-Säure und 9,1% Dioxysulfonsäure in Lösung blieben.

Ein anderer, nahezu zu Ende verschmolzener Ansatz lieferte

55,7%	freie A-Säure,	
3,6	„	ausgeschiedenes Dioxynaphtalin und
3,5	„	A-Säure und
2,3	„	Disulfonsäure
		} in Lösung;
ca. 10	„	entfallen auf Proben; das übrige war Dioxysulfonsäure.

#### Erläuterungen zur Tabelle (S. 149).

Die Tabelle enthält eine Reihe von Versuchsergebnissen, die beim Schmelzen im offenen Tiegel unter verschiedenen Bedingungen resultierten. Bei 1 bis 5 wurde mit direkter Flamme, bei den übrigen im Ölbad erhitzt. 1 bis 13 betrifft Kalischmelzen, 14 bis 17 Natronschmelzen. Titriert wurde mit  $\frac{1}{10}$ -n. Nitritlösung und  $\frac{1}{10}$ -n. p-Toluoldiazoniumchloridlösung; Spalte 16 und 17 sind aus der Löslichkeit der A-Säure in angesäuertem kochsalzhaltigen Wasser und Spalte 10 berechnet; ihre Summe ist der Gesamtverbrauch der Mutterlauge an Diazolösung (Spalte 11).

Es ist besonders auf die unterschiedlichen Ergebnisse mit und ohne Anwendung von Wasser, ferner auf die  $\text{NH}_3$ -Abspaltung bei der Natronschmelze (Spalte 17) infolge der hohen Reaktionstemperatur zu achten. Es muß darauf hingewiesen werden, daß die Zahlen nicht den Wert völlig vergleichbarer Resultate beanspruchen können, da mancherlei wichtige Faktoren, wie z. B. Korngröße des Ausgangsmaterials, Homogenität der Schmelze und dergl. wohl durch den Augenschein beurteilt, doch kaum in Zahlen ausgedrückt werden konnten. Auch sind bei dem raschen Verlauf der Reaktion Schwankungen der Temperatur, Konzentrierung durch Wasserabgabe usw. von Einfluß.

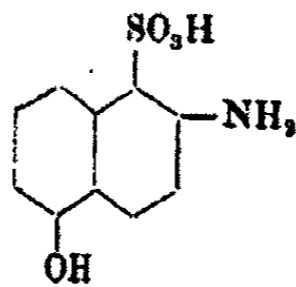
Bucherer u. Wahl: 2,5,1-Aminonaphtolsulfonsäure. 149

Nr.	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	Bemerkungen
	Angewandt in Mol.	Verhältnis von Säure zu Alkali zu Wasser	Schmelzen bei °C	Dauer in Minuten	Nach dem Ansäuern gelöst in g Rohprodukt	Diese verbrauchen $\frac{1}{10}$ -n. Diazolösung	Aus der Mutterlauge schied sich noch aus	Diese verbrauchen $\frac{1}{10}$ -n. Diazolösung	Volumen der Mutterlauge in ccm	Verbrauch der Mutterlauge an $\frac{1}{10}$ -n. Diazolösung	Mährverbrauch der Mutterlauge an $\frac{1}{10}$ -n. Diazolösung	Verbrauch des Silber nach Auszug an Diazolösung	Bemessung in % Diazolösung	% Ausgeschleuderte A-Säure	% A-Säure in Lösung	% Diazolösung in Lösung	% Nichtlöslicher und Proben	
1	$\frac{2}{30}$	1:4:1	200-215	30-40	5,8	215	—	—	1000	100,3	33,6	—	8,3	54	22	3	13	
2	$\frac{1}{20}$	1:4:1	210-215	40	11,0	251,8	—	—	1000	101,6	25,0	—	5,0	50,5	18	3	24	
3	$\frac{1}{20}$	1:4: $\frac{1}{2}$	210-214	50	9,1	258,4	—	—	1000	135,1	(-16,8)	—	—	51,6	18	12,8	18	
4	$\frac{1}{20}$	1:4:1	203	40	20,5	18,0	—	—	1000	200	228	—	—	2,6	18	22	8	Schmelze inhomogen
5	$\frac{1}{20}$	1:4:0	210	30	9,8	30,0	—	—	1000	327	71	—	14,2	6,0	18	47,4	14,6	
6	$\frac{1}{20}$	1:4:0	210	80	—	44,4	—	—	820	257,8	106	—	21,2	8,9	30	21,6	18	
7	$\frac{1}{20}$	1:5:0	200-203	90	17,5	20,2	6,2	196,0	1000	141,3	57	—	11,4	48,2	18	10,4	17	
8	$\frac{1}{20}$	1:5: $\frac{1}{2}$	200-205	80	9,8	71,8	4,7	174,1	1000	191,1	14	—	2,8	49,1	18	20,1	10	
9	$\frac{2}{10}$	1:5:1	205	60	163,2	152,0	—	—	1030	192,4	64	—	3,2	76,0	4,6	5,0	11,2	
10	$\frac{2}{10}$	1:5:1	205	50	23,7*	897	—	—	1410	248	108	—	5,4	44,9	6,3**	6,1**	*)	
11	$\frac{2}{10}$	1:5:1	205	55	26,9	1018	—	—	1740	376	104	—	5,2	50,6	10,8**	8,0**	*)	
12	$\frac{2}{10}$	1:5:1 $\frac{1}{2}$	190-205	80	25,4	880	—	—	—	+670	+60	—	1,5	41,5	—	—	—	Unvollständig titrierbar
13	$\frac{2}{10}$	1:5:1	205	—	156,0	938	—	—	2000	864	440	—	22,0	46,9	15,2	3,0	13	
14	$\frac{2}{10}$	1:5:1	220-223	—	14,6	498	1,4	58	2750	781,4	—	136,9	—	27,8	12,5	26,5	26,4	
15	ca. $\frac{2}{40}$	1:5:1 $\frac{1}{2}$	220	—	8,2	90	2,8	106	1810	376,6	176	—	23,8	24,5	23,7	26,6	ca. 3	Schmelze wurde fest
16	$\frac{1}{20}$	1:5:1 $\frac{1}{2}$	220	—	3,1	101,5	?	15,5	1000	285,7	(-19)	—	—	23,4	18	39,1	19,5	
17	$\frac{1}{20}$	1:5:2	218-220	90	—	97,1	2,6	57,3	1500	294,0	—	—	—	30,9	27	39,5	11,8	

150 Bucherer u. Wahl: 2,5,1-Aminonaphtolsulfonsäure.

Eigenschaften der A-Säure.

Die Konstitution der A-Säure als einer 2-Amino-5-naphtol-1-sulfonsäure



ergibt sich aus der Darstellung durch Verschmelzen der 2,1,5-Naphtylamindisulfonsäure und der Eigenschaft,

1. alkalisch mit Diazoverbindungen gekuppelt verhältnismäßig säurebeständige o-Oxyazofarbstoffe zu liefern, und
2. in saurer Lösung mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid zu einem ätherlöslichen Farbstoff zu kuppeln.

0,2157 g gaben 0,2164 g BaSO<sub>4</sub>.

Berechnet für C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>NSO<sub>3</sub>:  
S 18,41

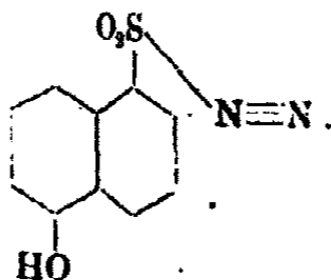
Gefunden:  
19,67 %.

Die freie Säure ist in kaltem Wasser zu 2,12 g im Liter löslich (1 : 470), in heißem beträchtlich leichter. Sie krystallisiert aus Wasser in farblosen, flachen oder derbnadelförmigen Prismen mit einem Molekül Krystallwasser. Ihre Salze sind durchweg leicht löslich, die Alkalisalze aussalzbar. Das Dikaliumsalz krystallisiert gut mit 2 aq.; im Liter lösen sich ca. 94 g bei 18°. Die Salze der alkalischen Erden, die viel schwerer krystallisieren, färben sich in feuchtem Zustande rasch violett bis schwarz.

Verdünnte Lösungen der Alkalisalze fluorescieren grün.

Zusatz von FeCl<sub>3</sub> zur wäßrigen Lösung der Säure ruft eine rötliche Färbung hervor, die allmählich unter Bildung eines schmutzigbraunen Niederschlages verschwindet.

Besonders charakteristisch für die A-Säure ist die Diazoniumverbindung:



Sie fällt aus der sauren Lösung der Säure auf Nitritzusatz in orangefarbenen, derben Nadeln aus, die häufig scherenförmig verwachsen sind, und besitzt eine wesentlich geringere Löslichkeit als die Säure selbst. Mit Alkalien liefert sie eine für Aminonaphtolderivate charakteristische Farbreaktion, indem sie infolge intramolekularer Kupplung nach Rotviolett umschlägt.

## II. Verhalten gegen Säuren.

### 1. Verhalten der 2,1,5-Naphtylamindisulfonsäure gegen Säuren.

#### a) Wäßrige Säuren.

5 g 2,1,5-Naphtylamindisulfonsäure wurden mit 100 g 75 % iger Schwefelsäure 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen fiel ein in kaltem Wasser schwer löslicher Niederschlag aus. Einmal aus heißem Alkohol umkrystallisiert zeigte er farblose, rhombische Blättchen neben langen, zu Büscheln und Kugeln verwachsenen Nadelchen. Da auch die Löslichkeit der beiden in etwa gleicher Menge vorhandenen Krystalltypen in heißem Wasser verschieden erschien, wurde versucht, sie zu trennen. Es gelang leicht, da sich in Soda nur die Blättchen lösten. Die anderen Krystalle erwiesen sich als in Äther löslich; daraus umkrystallisiert zeigten sie den Schmp. 111°. Alle Reaktionen bestätigten, daß  $\beta$ -Naphtylamin vorlag. Aus der vom  $\beta$ -Naphtylamin filtrierten Mutterlauge fiel durch Ansäuern ein Körper, der mit der Dahlschen Monosulfonsäure die weitgehendste Übereinstimmung zeigte.

Bei einem gleichen Ansatz mit 50 % iger Schwefelsäure, der 4 Stunden zum Sieden erhitzt wurde, wurde nur etwa 1 %  $\beta$ -Naphtylamin erhalten. Die Möglichkeit, daß in der angewandten Disulfonsäure etwa noch 2,1-Sulfonsäure vorhanden gewesen wäre, wurde durch Kupplungsreaktionen ausgeschaltet.

#### b) Versuch einer Umlagerung der 2,1,5-Naphtylamindisulfonsäure mit Monohydrat.

1. 20 g 2,1,5-Disulfonsäure wurden mit 60 g Monohydrat in einem verschlossenen Kölbchen bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Von Zeit zu Zeit wurde eine

152 Bucherer u. Wahl: 2,5,1-Aminonaphtolsulfonsäure.

Probe genommen, mit Wasser verdünnt, mit Acetat abgestumpft und mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid gekuppelt. Unter diesen Umständen liefert die 2,1,5-Säure, infolge der Abspaltung der Sulfogruppe in der 1-Stellung, den schwer löslichen Farbstoff der 2,5-Säure, während die Wanderung der 1-Sulfogruppe in irgend eine andere Stellung die Entstehung eines Farbstoffs größere Löslichkeit zur Folge gehabt haben würde. Auch nach monatelangem Stehen war keine Veränderung zu konstatieren.

2. 5 g 2,1,5 Disulfonsäure wurden mit 20 ccm Monohydrat bei der Temperatur des siedenden Wasserbades stehen gelassen. Auch hier zeigte sich nach einwöchentlicher Einwirkung noch keine Veränderung.

3. 50 g 2,1,5-Disulfonsäure wurden mit 100 ccm Monohydrat 5 Stunden im Ölbad auf ca. 130° erhitzt. Genommene Proben zeigten die Bildung schwer löslicher Säuren an. Der Versuch wurde daher unterbrochen, die Schmelze unter Rühren auf 300 g Eis gegossen und die ausgeschiedene Säure (32 g) abgesaugt. Durch mehrfaches Umlösen und fraktionierte Krystallisation ließ sich feststellen, daß drei verschiedene  $\beta$ -Naphtylaminsulfonsäuren entstanden waren, von denen zwei sich als schwer löslich erwiesen, während die dritte in heißem Wasser leicht löslich war und beim Erkalten in seidigen Nadeln auskrystallisierte; eine Schwefelbestimmung zeigte jedoch auch bei ihr nur eine Sulfogruppe an.

0,2237 g gaben 0,2264 g  $\text{BaSO}_4$ .

Berechnet für  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NSO}_3$ :

S 14,3

Gefunden:  
13,9 %.

Es waren also drei Monosulfonsäuren des  $\beta$ -Naphtylamins entstanden. Die 2,8-Säure schied durch den wesentlich blauerem Ton, den ihre Diazoniumverbindung mit R-Salz liefert, sogleich aus. In Betracht kamen daher nach den bekannten Erfahrungen nur die 2,5-, die 2,6- und die 2,7-Naphtylaminmonosulfonsäure. Die angestellten Farbstoffreaktionen ließen erkennen, daß die leicht lösliche Säure, die ein ziemlich schwer lösliches Na-Salz bildet und beim Kochen mit zur Lösung ungenügendem Wasser, unter Zerfall der langen Nadeln, ein schwer lösliches Pulver liefert, das offenbar eine wasserärmere

Modifikation darstellt, mit der 2,7-Säure identisch ist, während bei der nur in geringen Mengen vorhandenen Dahlschen Säure (2,5) der Nachweis der Identität leicht aus der Krystallform gelang, durch Messen des spitzen Winkels ihrer länglich prismatischen Blättchen (ca.  $74,4^\circ$ ).

Außerordentliche Schwierigkeiten machte die zweite der schwer löslichen Säuren, da offenbar Spuren von Beimischungen der 2,7-Säure die Krystallform weitgehend veränderten, eine Eigentümlichkeit, auf die schon Green<sup>1)</sup> hingewiesen hat. Nur durch mehrfaches abwechselndes Überführen in Na-Salz und freie Säure gelang es, die gleichen rhombischen Blättchen wie bei der 2,6-Säure zu erhalten.

Die Annahme, daß die 2,6- und die 2,7-Säure aus der primär durch Abspaltung der 1-Sulfogruppe gebildeten Dahl-Säure unter der Einwirkung der Temperatur und des Monohydrats entstanden sind, wurde durch folgenden Versuch bestätigt:

4. 25 g 2,1,5-Disulfonsäure wurden mit 50 ccm Monohydrat im Toluolbad auf  $105$  bis  $107^\circ$  erhitzt. Nach je 25 Minuten wurde 1 ccm herauspipettiert und unter Kühlung in 2 ccm Wasser gegeben. Der Fortschritt der Reaktion wurde dabei durch einen in zunehmender Menge sich abscheidenden Niederschlag deutlich sichtbar. Als nach 2 Stunden 35 Minuten die Menge der Ausscheidung annähernd konstant blieb, wurden die Niederschläge der Proben einzeln für sich abgesaugt und einmal aus heißem Wasser umgelöst, während in der Mutterlauge die 2,1,5-Disulfonsäure durch Diazotieren und Kuppeln in abnehmender Menge festgestellt wurde.

Die Niederschläge erwiesen sich nach Reaktion und Krystallform in jedem Falle als 2,5-Naphtylaminsulfonsäure; nur in der zuletzt entnommenen Probe tauchten einzelne Krystalle der schwer löslichen 2,6-Säure (Brönner-Säure) auf. —

## 2. Verhalten der A-Säure gegen Mineralsäuren.

### a) Im offenen Gefäß.

Es wurden je 2 g A-Säure mit 50 ccm Schwefelsäure von solcher Konzentration versetzt, daß jede folgende Lösung die

<sup>1)</sup> Ber. 22, 723 (1889).

154 Bucherer u. Wahl: 2,5,1-Aminonaphtolsulfonsäure.

halbe Konzentration der vorhergehenden erhielt. Nach dreistündigem Erwärmen auf 45° waren — abgesehen vom überraschenden Ergebnis, daß mit konzentrierter Schwefelsäure eine völlige Umwandlung zu einer neuen, leicht löslichen Disulfonsäure stattgefunden hatte — nur beim Ansatz mit halbkonzentrierter Schwefelsäure merkbare Quantitäten eines ätherlöslichen diazotierbaren Produktes entstanden.

Unter gelegentlicher Probenahme blieben dann die verschiedenen Ansätze 8½ Stunden auf siedendem Wasserbade der Einwirkung der Säuren überlassen. Zur Probe wurden 10 ccm acetatisch ausgeäthert, der Extrakt mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und mit 1/10-n. Nitrit titriert. Folgende Tabelle gibt einen Überblick über die dabei beobachteten Resultate:

Konzentration der H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (Vol.)	Normalität	Verbrauch an 1/10-n. Nitrit für je 10 ccm	% Aminonaphtol
1/2	18 n.	5,5	77
1/4	9 n.	2,8	87
1/6	4,5 n.	2,5	84
1/10	2,25 n.	2,0	27

Nach diesem Orientierungsversuch wurden des weiteren die Grenzen nach oben und unten zu fixieren gesucht, innerhalb deren diese Hydrolyse noch ohne Nebenreaktion stattfindet. 75% ige H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sulfonierte noch nicht, aus der Lösung schied sich hingegen das Sulfat des 2,5-Aminonaphtols ab.

Zwölfstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade mit n.-Salzsäure wandelte 27% in das Aminonaphtol um. Gegen kochendes Wasser ist die A-Säure anfangs ziemlich widerstandsfähig, bald jedoch tritt durch geringe Abspaltung der Sulfogruppe mineralisierende Reaktion ein, und der weitere Verlauf ist der einer Säurehydrolyse. So waren nach 16 Stunden ca. 86% Aminonaphtol gebildet.

b) Unter Druck.

Die Schwefelsäureabspaltung unter Druck gestaltete sich so glatt, daß sie eine quantitative Darstellungsmethode für das 2,5-Aminonaphtol bedeutet.

Bucherer u. Wahl: 2,5,1-Aminonaphtolsulfonsäure. 155

5 g A-Säure wurden mit 100 ccm einer Säure von verschiedener Konzentration (zwischen 50 und 0%) im Bombenrohr 1—2 Stunden auf 145—150° erhitzt, die Reaktionsflüssigkeit von etwa ausgeschiedenen Krystallen der A-Säure oder von Aminonaphtolsalz filtriert, die Mutterlauge mit Soda oder Natriumacetat neutralisiert und die ausfallende freie Base abgesaugt. Aus der wäßrigen Lösung läßt sich durch Ausäthern noch eine weitere Menge Aminonaphtol gewinnen.

Die Resultate dieser Versuchsreihe faßt folgende Tabelle:

A-Säure in g	Säure- konzentration	Zeit- dauer	Tem- peratur	% Amino- naphtol	% Dioxy- naphtalin
5	18 n. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1 Std.	145°	29	0,6
5	10 n. HCl	1 "	145°	36	
5	7,5 n. HCl	2 "	145°	95	
10	5 n. HCl	2 "	145°	97	
5	1/100-n. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2 "	150°	95	4,0
5	Wasser	2 "	150°	90	10,4

Die NH<sub>3</sub>-Abspaltung unter Druck in der 5. und 6. Reihe ist an und für sich nicht auffällig. Nur geschieht sie im allgemeinen leichter bei  $\alpha$ -Naphtylaminderivaten. Man vergleiche als Analogon die Umwandlung der 1,4,6,8-Naphtylamintrisulfonsäure in 1,6,8-Naphtoldisulfonsäure (vgl. D.R.P. 82569).

Bemerkenswert ist der Umstand, daß H<sub>2</sub>O stärker NH<sub>3</sub>-abspaltend wirkt als starke Salzsäure.

### 3. Sulfonierung der A-Säure.

Die oben erwähnte Beobachtung, daß schon konzentrierte Schwefelsäure genügt, um die A-Säure in eine leicht lösliche Säure zu verwandeln, führte zur Untersuchung des Sulfonierungsproduktes.

10 g A-Säure wurden mit 50 g konzentrierter Schwefelsäure so lange auf 40—45° erwärmt, bis nach dem Verdünnen und Diazotieren einer Probe keine Diazo-A-Säure mehr ausfiel. Beim Eingießen des Reaktionsproduktes in 200 ccm gesättigte Kochsalzlösung schied sich ein Brei verwachsener rhombischer Blättchen ans, der abgesaugt wurde und nach einmaligem Umlösen unter Zusatz von Tierkohle rein war.



156 Bucherer u. Wahl: 2,5,1-Aminonaphtolsulfonsäure.

Analyse der freien Säure.

0,1684 g gaben 0,2408 g BaSO<sub>4</sub>.

Berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>7</sub> S <sub>3</sub> :	Gefunden:
S            20,1	19,6 %.

Die auffällig geringe Kupplungsfähigkeit gegenüber diazotiertem p-Toluidin veranlaßte zu einem Vergleich der Diazotierungs- und Kupplungswerte, welcher ergab, daß über 30 % der diazotierbaren Substanz nicht kombinationsfähig war.

0,703 g Säure wurden in 100 ccm Wasser gelöst. 30 ccm davon verbrauchten 5,43 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Nitrit, dagegen nur 3,50 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Diazolösung.

Es lagen demnach zum mindesten zwei Säuren vor, deren Entstehungsbedingungen es festzustellen galt.

5 g A-Säure wurden in 30 ccm konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte gelöst, die eine Hälfte (a) bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen, die andere (b) im Wasserbade eine Stunde auf ca. 40° erwärmt. Als eine verdünnte Probe von (a) mit Nitrit keine schwer lösliche Diazo-A-Säure mehr ausschied, wurden aus der ersten Hälfte (a) unter Kühlung 2,5 ccm in 10 ccm Wasser eingetragen, der entstandene reichliche Niederschlag (ss<sub>1</sub>) abfiltriert, in einer eben hinreichenden Menge Wasser kalt gelöst und durch Zugabe von wenig Kochsalz als saures Natriumsalz gefällt. Durch einmaliges Umlösen erhielt man lange, farblose Nadeln, die sich in Wasser ohne Fluorescenz, auf Alkalizusatz jedoch mit grüner Fluorescenz lösten. Eine nach mehreren Stunden gezogene Probe des kalten Ansatzes (a) zeigte das gleiche Verhalten wie eben beschrieben.

Im Gegensatz dazu schied sich beim Eintragen von 2,5 ccm der zweiten Hälfte (b) in 10 ccm Wasser keine Säure aus, ein Verhalten, das sich auch nach nochmaligem, längerem Erwärmen des Sulfonierungsgemisches nicht änderte. Aus den so erhaltenen Lösungen der als ss<sub>2</sub> zu bezeichnenden Säure wurde die Schwefelsäure durch Kalkmilch gefällt, die Kalksalze auf dem üblichen Wege in die Natriumsalze übergeführt und diese eingedampft. Auf Ansäuern und Aussalzen ihrer konzentrierten Lösungen fiel ein saures Natriumsalz, das aus Wasser umkrystallisiert wurde. — Ein Teil des Sulfonierungs-

Bucherer u. Wahl: 2,5,1-Aminonaphtolsulfonsäure. 157

gemisches, das 3 Stunden auf siedendem Wasserbad erhitzt worden war (c), erstarrte allmählich zu einem Brei von Krystallen, die sich auf Zugabe der gleichen Menge konzentrierter Schwefelsäure nicht wieder lösten. Beim Aufarbeiten der erstarrten Schmelze (c) wie oben — es konnten nur annähernd dieselben Bedingungen hergestellt werden — schied sich eine Säure  $ss_2$  in mäßiger Menge aus, die ebenfalls als saures Natriumsalz gereinigt wurde.

Die gleichfalls untersuchten Mutterlaugen gaben, bei  $ss_2$  etwas verwischt infolge eines Gehaltes an  $ss_1$ , im wesentlichen die gleichen Reaktionen wie die Ausscheidungen.

	$ss_1$	$ss_2$	$ss_3$
Diazoverbindung	orangegelb	grünl. gelb	grünl. gelb
+ $\beta$ -Naphthol	blaust. rot	blaust. rot	blaust. rot
+ Essigsäure	gelbrot	gelbst. rot	gelbst. rot
+ konz. HCl	blaurot	blaurot	blaurot
+ NaOH	blaust. rot	Mißfärbung	Mißfärbung
Sodaalk. + p-Tol.	{ orange, langs. } Kupplg.	keine Kupplg.	keine Kupplg.
Sodaalk. + p-Nitr.	blauviol. Lösg.	(Spur e. Fällg.)	—
+ Essigsäure	orange Fällg.	(orangerote „)	—
+ konz. HCl	blaurote „	(blaurote „)	—
+ NaOH	violettbl. Lösg.	(violette Lösg.)	—
Sauer + p-Nitran.	blaurote Fällg.	—	—
+ NaOH	rotviolette Lösg.	—	—
Fluorescenz d. norm. Na-Salzes	grün	rotviolett	rotviolett

Es ergibt sich aus dieser Tabelle weitgehende Übereinstimmung zwischen  $ss_2$  und  $ss_3$ , dagegen deutliche Verschiedenheit von  $ss_1$ . Die Vermutung, daß in  $ss_2$  eine Trisulfonsäure vorliege, wurde durch die Analyse nicht bestätigt.

0,1699 g gaben 0,2345 g  $BaSO_4$ .

Berechnet für $C_{10}H_8NS_2O_7Na$ :	Gefunden:
S 18,80	18,94 %.

Zur Überführung der Disulfonsäure in eine Monosulfonsäure wurde je eine Probe von  $ss_1$  und  $ss_2$  in n.-Schwefelsäure gelöst und 4 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Dabei

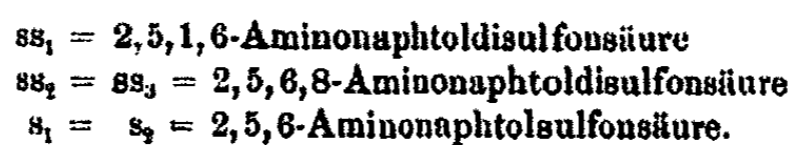
158 Bucherer u. Wahl: 2,5,1-Aminonaphtolsulfonsäure.

schied sich im ersten Fall eine schwer lösliche Säure ( $s_1$ ) aus, im zweiten war nur die Veränderung zu konstatieren, daß geringe Mengen einer kupplungsfähigen Substanz ( $s_2$ ) entstanden waren. Beide Proben wurden mit hinreichend Acetat versetzt und von eventuell entstandenem Aminonaphtol durch Ausschütteln mit Äther befreit. Sie zeigten folgendes Verhalten.

	$s_1$	$s_2$
Sodaalk. + p-Tol.	erdbeerrot	gelbst. rot
+ Essigsäure	blaurot	blaust. rot
+ konz. HCl	rotblau	rotblau
Sodaalk. + p-Nitran.	grünl. braun. N.	brauner Niederschl.
+ Säure	orangegeleber N.	orangegeleber ..
+ NaOH	blaue Lösung	blaue Lösung
Sauer + p-Nitran.	blaust. braunr. N.	braunroter N.
+ NaOH	rotviolette Lösg.	violette Lösung.

Aus den Angaben spricht zwar nicht völlige Gleichheit, aber immerhin eine weitgehende Ähnlichkeit von  $s_1$  und  $s_2$ ; jedenfalls auffällige Säureempfindlichkeit der Oxyazofarbstoffe.

Wie im theoretischen Teil näher begründet ist, gilt bezüglich der Stellung der Substituenten bis auf weiteres folgende Auffassung:



### III. Acylderivate.

#### 1. 2-Acetylamino-5-naphtol-1-sulfonsäure.

5 g A-Säure wurden in 20 ccm verdünntem Natriumacetat gelöst, mit 10 g Essigsäureanhydrid versetzt und 10 Minuten auf 30—40° erwärmt. Als eine mit Nitrit versetzte Probe nicht mehr kuppelte, wurde die Reaktionsflüssigkeit mit konzentrierter Salzsäure stark angesäuert. Es schied sich ein reichlicher Niederschlag von fast weißen mikroskopischen Nadeln aus, der abgesaugt, in wenig Wasser gelöst, mit Tierkohle gekocht, filtriert und mit konzentrierter Salzsäure wieder gefällt wurde. Die rein weiße Monoacetylverbindung löst sich

Bucherer u. Wahl: 2,5,1-Aminonaphtolsulfonsäure. 159

leicht in Wasser, Alkohol, verdünnten Säuren und Alkalien. Nitrit gibt eine Nitrosoverbindung. Mit diazotiertem p-Toluidin kombiniert sie zu einem leuchtenden gelbstichigen Rot.

2. 2,5-Dibenzoylaminonaphtol-1-sulfonsäure.

10 g A-Säure (= 283 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Lösung) und 24 g Soda wurden in 500 ccm Wasser gelöst und mit 10 g Benzoylchlorid in der Kälte geschüttelt. Nach 10 Minuten kuppelte eine mit Nitrit versetzte Probe kaum noch. Ein dicker Brei feiner rötlichweißer Nadeln schied sich aus, der nach halbtägigem Stehen abgesaugt und mit 50 ccm Wasser nachgewaschen wurde. Die Mutterlauge verbrauchte 28,0 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Diazo-lösung, enthielt also etwa 10% einer Substanz mit freier Hydroxylgruppe.

Die Ausscheidung kuppelte sodaalkalisch nicht, war demnach zweifach acyliert; auf Zusatz von Natronlauge trat jedoch Farbstoffbildung ein. Kochen mit verdünnter NaOH verseifte zu einem kupplungsfähigen, leicht löslichen Körper, der, sauer mit Nitrit versetzt, eine flockige, gelbe Nitrosoverbindung lieferte, während geringe Mengen einer Diazoverbindung in Lösung blieben. Auch nach dem Umkrystallisieren der Dibenzoylverbindung aus Natriumacetatlösung ließen sich auf Nitritzusatz geringe Mengen einer Diazoverbindung nachweisen, ohne daß dafür eine Erklärung zu finden war. Eine Schwefelbestimmung lieferte einen etwas zu hohen Wert:

0,2986 g gaben 0,1630 g BaSO<sub>4</sub>.

Berechnet für C <sub>24</sub> H <sub>16</sub> NSO <sub>6</sub> Na:	Gefunden:
S            6,99	7,62%.

Nunmehr wurde einer vorher nicht beachteten Erscheinung auf den Grund gegangen: Beim Kochen in wäßriger Lösung, wie auch beim Ansäuern, trat deutlicher Benzaldehydgeruch auf. Im letzteren Falle wurde der entstehende Niederschlag oft gallertig. Ein durch Kochen mit schwach angesäuertem Alkohol gereinigtes Produkt wurde erneut der Analyse unterworfen und lieferte nunmehr zutreffende Werte:

0,1858 g gaben 0,0981 g BaSO<sub>4</sub>.

Berechnet für C <sub>24</sub> H <sub>17</sub> NSO <sub>6</sub> :	Gefunden:
S            7,34	7,25%.

### 160 Bucherer u. Wahl: 2,5,1-Aminonaphtolsulfonsäure.

Der Benzaldehyd stammte vermutlich aus einer Benzylidenverbindung, die wohl infolge einer Verunreinigung des Benzoylchlorids entstanden war und unter dem Einfluß von Säuren oder kochendem Wasser zerfiel, wobei die primäre Aminogruppe zurückgebildet wurde.

#### 3. Toluolsulfonsäureester der 2,5,1-Aminonaphtolsulfonsäure.

16,6 g A-Säure wurden mit 21 g Toluolsulfochlorid und 20 g Soda in 500 ccm Wasser so lange auf 80° erwärmt, bis eine angesäuerte und mit Nitrit versetzte Probe nicht mehr kuppelte. Auf Zusatz von konzentrierter Salzsäure schied sich ein in verzweigten Nadeln krystallisierender Körper ab, der beim Absaugen zu einer zähen Masse zusammenklebte. Nach mehrfachen Fehlversuchen gelang es, die freie Säure durch Auskochen mit wenig Wasser von den verschmierenden und gefärbten Substanzen zu reinigen. Der Rückstand krystallisierte aus heißem Wasser in dünnen weißen Nadeln. Ausbeute nahezu quantitativ.

Da der Körper scheinbar nicht mehr kuppelte, so wurde das zweifach acylierte Produkt vermutet. Die Analyse lieferte jedoch nur 2 Atome Schwefel.

0,1501 g gaben 0,1738 g BaSO<sub>4</sub>.

Berechnet für C <sub>17</sub> H <sub>15</sub> NS <sub>2</sub> O <sub>6</sub> :	Gefunden:
S            16,8	15,9 %.

Der scheinbare Widerspruch klärte sich auf, als es sich zeigte, daß die mit Nitrit entstehende gelbe Verbindung, solange sie noch in Lösung war, mit R-Salz kuppelte, nach einmal erfolgtem Ausscheiden jedoch infolge ihrer Unlöslichkeit dieselbe Reaktion nicht mehr gab.

#### 4. Harnstoff der A-Säure (5,5'-Dioxy-2,2'-dinaphtylharnstoff-1,1'-disulfonsäure).

Es wurden zuerst die Verhältnisse bei der Harnstoffbildung der J-Säure studiert. Zu diesem Zwecke wurden 10 g J-Säure = 251 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Lösung mit 30 g Soda in 200 ccm Wasser der Einwirkung eines langsamen Stromes von Phosgen unter Rühren ausgesetzt.

## Bucherer u. Wahl: 2,5,1-Aminonaphtolsulfonsäure. 161

Von Zeit zu Zeit wurde eine Probe mit Nitrit auf das Vorhandensein einer freien Aminogruppe geprüft. Es war von Interesse festzustellen, wie weit Phosgen zur Veresterung der Hydroxylgruppe dient; ferner bedurfte die Frage der Aufklärung, ob die Amino- und Hydroxylgruppen gleichzeitig, oder ob die letztere erst nach mehr oder weniger vollendeter Harnstoffbildung acyliert wurde.

Ergab die unmittelbare Kupplung einer verdünnten Probe mit diazotiertem p-Toluidin einen Unterschied gegenüber einer Titration nach dem Alkalischkochen, so war dies der Bildung eines Kohlensäureesters zuzuschreiben, der natürlich nicht kuppelte.

Aus der braunen alkalischen Lösung der J-Säure schied sich im Verlauf der Reaktion ein flimmernder Niederschlag aus, der sich ständig mehrte. Nach 4 Stunden wurde deshalb unterbrochen, abgesaugt und der Rückstand untersucht. Da 10 ccm der Mutterlauge nur noch 8,8 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Diazolösung direkt und nach dem Alkalischsauerkochen verbrauchten gegenüber 12,5 ccm zu Beginn, so befanden sich 30% J-Säure im Niederschlag. Außerdem enthielt er reichlich Natriumbicarbonat. In der Mutterlauge waren noch 43% diazotierbarer Substanz.

Nach 6-stündigem Einleiten von Phosgen in die zur Herstellung der Sodaalkalität mit NaOH versetzte und auf 350 ccm verdünnte Flüssigkeit verhielten sich die Mengen verbrauchter Diazolösung vor und nach dem Zerstören des Kohlensäureesters zueinander wie 1,7:4,6 oder wie 37:100, während nur noch Spuren diazotierbarer Säure vorhanden waren und blieben. Nach weiteren  $1\frac{1}{2}$  Stunden sank die erste Ziffer auf 0,5 entsprechend etwa 11:100. Das Einleiten wurde unterbrochen. Beim Stehen der stark alkalischen Lösung war sie nach  $1\frac{1}{2}$  Stunden wieder auf 1,6, eine Stunde später auf 3,3 gestiegen.

Nach dem Abstumpfen der Alkalität wurde die Mutterlauge mit Kochsalz gesättigt, und der nach längerem Stehen abgeschiedene Niederschlag abgesaugt. Die Lösung enthielt 16% des Harnstoffes.

Bei der Harnstoffbildung aus A-Säure blieb bis zum Schluß eine geringe Menge diazotierbar.

## 162 Bucherer u. Wahl: 2,5,1-Aminonaphtolsulfonsäure.

10 g A-Säure (= 394 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Lösung) wurden, mit 30 g Soda in 500 ccm Wasser gelöst, wie oben behandelt. Der Verbrauch an Diazolösung war (für je 10 ccm)

zu Beginn	. . . .	7,88 ccm
nach 2 Stunden	. . . .	7,75 „
„ 5 „	. . . .	7,55 „
„ 9 „	. . . .	0,71 „
„ 10 „	. . . .	Spur.

Daraus ergibt sich für die Darstellung des entsprechenden Harnstoffs aus A-Säure — ähnlich wie bei J-Säure — die Notwendigkeit, durch fortgesetzte Titrationsen, und zwar sowohl mit Nitrit als auch mit Diazoniumlösung, möglichst genau den Punkt zu ermitteln, wann die Acylierung der Aminogruppe nahezu beendet ist und der Verschuß der OH-Gruppe eben beginnt.

Um die lästige Ausscheidung von Bicarbonat zu vermeiden, war in größerer Verdünnung gearbeitet worden. Nach Beendigung wurde mit konzentrierter Salzsäure angesäuert und festes Kochsalz bis zur Sättigung zugefügt. Es schied sich ein voluminöser Niederschlag aus, der nach dem Absaugen in 100 ccm verdünntem Natriumacetat warm gelöst, von ausgeschiedenem Schmutz filtriert und in gesättigte, angesäuerte Kochsalzlösung gegeben wurde. Der Harnstoff schied sich in gelatinöser Form aus, wurde scharf abgesaugt und auf Ton getrocknet (8 g). Zur Befreiung von NaCl wurde er in 150 ccm absolutem Alkohol aufgenommen, vom Unlöslichen filtriert und die Lösung eingedampft. Es resultierten 5,2 g eines rötlichen Pulvers, das in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien leicht löslich war, in alkalischer Lösung zu einem gelbstichig roten Baumwollfarbstoff kuppelte und beim Kochen mit wäßrigen Alkalien in die A-Säure überging. Mehrstündiges Trocknen bei  $105^{\circ}$  lieferte unter Abspaltung der  $\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppen einen in Soda und Säure unlöslichen, in Äther und Natronlauge löslichen Körper, den Harnstoff des 2,5-Aminonaphtols, der nicht diazotierbar war und alkalisch mit diazotiertem p-Toluidin zu einem blaustichig braunroten, schwer löslichen Farbstoff kuppelte.

Synthese von Benzo- $\alpha$ -pyronderivaten und Aufspaltung des Pyronkerns in diesen Verbindungen.

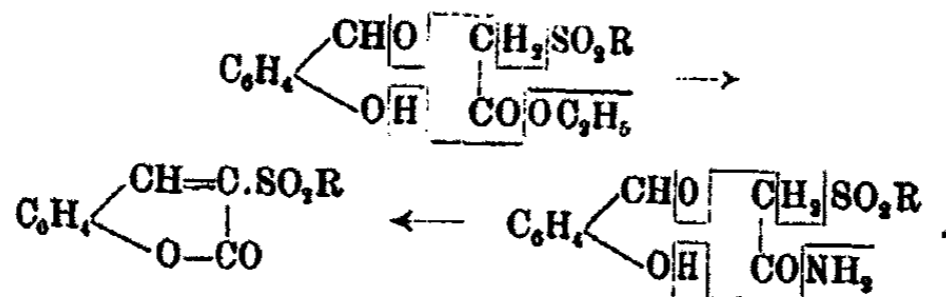
Von

J. Tröger und Fr. Bolte.

[Mitteilung aus dem pharm.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 12. September 1921.)

Veranlassung zu der in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Synthese von Cumarin- und Umbelliferonderivaten gab eine von J. Tröger und E. Lux<sup>1)</sup> gemachte Beobachtung, daß Arylsulfonessigester bzw. Arylsulfonacetamide bei der Kondensation mit o-Oxybenzaldehyd die gleichen Reaktionsprodukte geliefert hatten. Diese an mehreren Beispielen erkannte Tatsache ist sofort verständlich, wenn man sich bei diesen Reaktionen aus dem Ester den Rest  $\text{OC}_2\text{H}_5$ , aus dem Amid den Rest  $\text{NH}_2$  mit je einem H-Atom des Salicylaldehyds ausgetreten denkt:



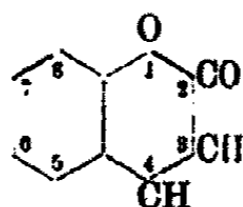
Die Erwartung, daß die freien Arylsulfonessigsäuren, analog der bekannten Perkinschen Synthese, die gleichen Reaktionsprodukte wie obige Ester und Amide geben würden, hat das Experiment bestätigt. Bei richtig gewählten Versuchsbedingungen entstehen arylsulfonierte Benzo- $\alpha$ -pyrone, d. h. die gleichen Produkte, die von den oben genannten Verfassern als Anhydride der  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -arylsulfonzimtsäure bezeichnet, aber nicht näher untersucht worden sind. Absolut reine Arylsulfon-

<sup>1)</sup> Arch. Pharm. 247, 618 (1909).



## 164 Träger u. Bolte: Synthese v. Benzo- $\alpha$ -pyronderiv.

essigsäure eignet sich allerdings nicht zu genannter Synthese, wohl aber ein Gemisch derselben mit ihrem Natriumsalze. Die Schließung des Pyronringes vollzieht sich dann bei Anwendung von Essigsäureanhydrid als wasserentziehendem Agens bereits nach relativ kurzem Erwärmen bei Wasserbadtemperatur. Untersucht in ihrem Verhalten gegen Oxyaldehyde sind Benzol-, p-Toluol- und p-Chlorbenzolsulfonessigsäure. Mit dem Salicylaldehyd entstanden Cumarin-, mit dem Resorcyaldehyd,  $C_6H_3(COH)(OH)_2(1,2,4)$ , Umbelliferonderivate, die das Arylsulfonradikal in Stellung 3 (vgl. nachstehendes Schema für die Nomenklatur) enthalten. Man gelangt also bei dem Salicyl-



aldehyd zu 3-Arylsulfoncumarinen, bei dem Resorcyaldehyd zu 3-Arylsulfon-7-oxycumarinen. Der Pyronring im Cumarin ist nun durch Alkali leicht wieder aufspaltbar. Eine solche Aufspaltung kann zu einem Salze der Cumarinsäure (cis-Form) oder der Cumarsäure (trans-Form) führen. Letztere ist in freier Form existenzfähig, während die aus den cumarinsäuren Salzen freigemachte Säure sofort in ihr Anhydrid, das Cumarin, übergeht. Zahlreiche Arbeiten behandeln diesen auch auf andere Cumarinabkömmlinge ausgedehnten Gegenstand, so G. Ebert<sup>1)</sup>, A. Reychler<sup>2)</sup>, Borsche<sup>3)</sup>, K. Fries und W. Klostermann<sup>4)</sup>, K. Fries und W. Volk<sup>5)</sup>, Einar Biilmann<sup>6)</sup>, A. Clayton<sup>7)</sup>, L. A. Jordan und J. F. Thorpe<sup>8)</sup>, Fr. W. Lynch<sup>9)</sup> und L. Claissen<sup>10)</sup> usw. Aus der Arbeit von Clayton (a. a. O.) geht hervor, daß Nitrocumarine mit  $NO_2$  in 8 und ohne Substituenten im Pyronring Neigung zur Bildung freier Cumarin-

<sup>1)</sup> Ber. 18, 28 (R.) (1885) und Ann. Chem. 226, 347 (1885).

<sup>2)</sup> Bull. soc. chim. [4] 3, 551 (1908).

<sup>3)</sup> Ber. 37, 346 (1904).

<sup>4)</sup> Ber. 39, 871 (1906) und Ann. Chem. 362, 49 (1908).

<sup>5)</sup> Ann. Chem. 379, 90 (1911).

<sup>6)</sup> Ann. Chem. 388, 259 (1912).

<sup>7)</sup> Chem. Soc. Journ. 97, 1388 (1908).

<sup>8)</sup> Chem. Soc. Journ. 107, 387 (1915).

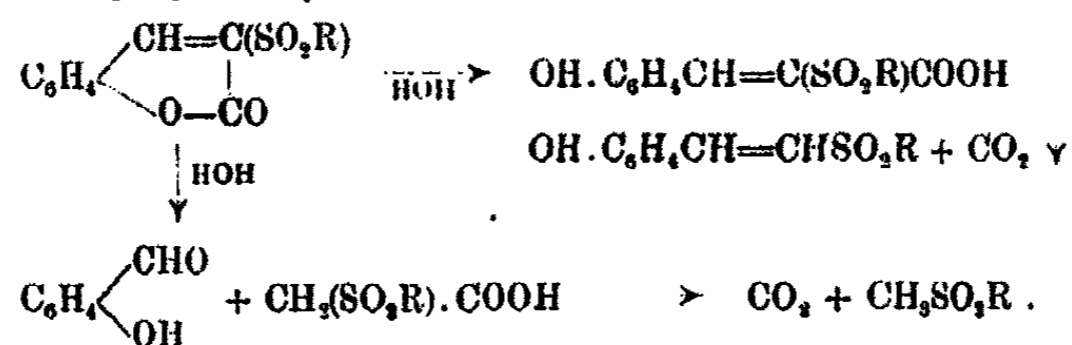
<sup>9)</sup> Chem. Soc. Journ. 101, 1758 (1912).

<sup>10)</sup> Ber. 54, 203 (1921).

säure zeigen. Steht  $\text{NO}_2$  in 8 und ist in 4 kein Substituent, so gibt die Spaltung mit  $\text{NaOH}$  den entsprechenden Aldehyd, ist aber bei  $\text{NO}_2$  in 3 die Stellung 4 durch ein Alkyl ersetzt, so entsteht ein Nitrostyrolderivat. Auch Jordan und Thorpe (a. a. O.) haben beständige Cumarinsäuren dargestellt, deren Beständigkeit mit der Zahl der Substituenten im Benzolkern abnahm, aber groß war, wenn in 8 ein  $\text{COOH}$  steht. Auch stellten genannte Autoren fest, daß bei den von ihnen untersuchten Verbindungen stereoisomere Cumarsäuren nicht zu erhalten waren, und ein in 3 eingetretenes Acetyl gegen Alkali sehr beständig sich erwies. Nach W. Lynch (a. a. O.) wird beim 3-Aminocumarin bei Einwirkung von konzentriertem Ammoniak oder Natriumäthylat der Pyronring unter Bildung von Salicylsäure und Glykolsäure aufgespalten. Beim 4-Methylcumarin erfolgt nach Fries und Volk (a. a. O.) durch 33 prozentige Kalilauge die Aufspaltung des Pyronringes zur Cumarinsäure langsamer als beim Cumarin, die Umwandlung zur Cumarsäure hingegen rascher, und Einwirkung von Alkoholat führt nicht zu einem Cumarsäurederivat, sondern zu einem Keton. Während  $\text{CH}_3$  im Benzolkern ohne Einfluß ist, verhindern  $\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{O}$  und  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$  im Benzolkern die Umwandlung der Cumarine in Cumarsäure vollständig. Ferner ist die von den zuletzt angeführten Forschern beobachtete Tatsache, daß 4-Äthylsäure-7-methylcumarin sowie der Äthylester dieser Verbindung kein Cumarinsäurederivat gibt, während der *m*-Kresylester ein solches liefert, sehr merkwürdig. Beim 3-Benzoylcumarin wird beim Kochen mit konzentriertem Alkali in der Hauptsache Salicylaldehyd neben wenig Cumarin als Spaltungsprodukt erhalten. Nach E. Biilmann (a. a. O.), der sich neuerdings sehr eingehend mit dem Studium der Einwirkung von  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  auf Cumarin befaßt hat, wird die Umwandlung des Cumarins in die fumaroide Cumarsäure so erklärt, daß zunächst an den malenoiden Cumarinsäureester Alkohol sich anlagert, und der hierdurch entstandene  $\beta$ -Alkoxy mellilotsäureester unter Wiederabgabe von Alkohol in den fumaroiden Cumarsäureester übergeht. Die vorgenannten, nur flüchtig angedeuteten Spaltungsversuche an Cumarinderivaten lassen erkennen, daß Art und Ort des Substituenten einen wesentlichen Einfluß auf die Spaltung ausüben und daß, besonders wenn

166 Tröger u. Bolte: Synthese v. Benzo- $\alpha$ -pyronderiv.

man die Versuche von Clayton in Betracht zieht, wenig Wahrscheinlichkeit von vornherein vorhanden war, den Pyronring so aufzuspalten, daß kein weiterer Zerfall des intermediär entstehenden cumarinsäuren Salzes erfolgen würde. Die im experimentellen Teile niedergelegten Versuchsergebnisse lehrten im wesentlichen zweierlei: 1.  $\text{RSO}_2$  in Essigsäure eingetreten, begünstigt die Perkinsche Synthese in auffallender Weise. 2. Bei der Aufspaltung von Benzo- $\alpha$ -pyronen, die in 3 die Gruppe  $\text{RSO}_2$  enthalten, gelingt weder die Isolierung einer arylsulfonierten Cumarinsäure, noch einer Cumarsäure. Die Bildung eines cumarinsäuren Salzes ist als Zwischenprodukt anzunehmen, doch zerfällt es sehr leicht in Alkalicarbonat und ein ungesättigtes Phenol. Aus letzterem kann dann weiterhin der Ausgangsaldehyd neben einem Sulfon erhalten werden.



**Experimenteller Teil.**

3-Benzolsulfoncumarin,  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S}$ . Zu diesem bereits auf zwei anderen Wegen (a. a. O.) erhaltenen Produkte gelangt man, wenn man 1 g Benzolsulfonessigsäure ( $\frac{1}{2}$  davon als Na-Salz angewandt) mit 0,61 g Salicylaldehyd und 1,7 ccm Essigsäureanhydrid etwa 4 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Bereits nach kurzem Erwärmen lösen sich die festen Bestandteile des Reaktionsgemisches auf, und aus der dunkelrot gefärbten Lösung scheiden sich nach einiger Zeit weiße Kristalle aus, die trotz des Erwärmens nicht wieder in Lösung gehen und das Reaktionsprodukt darstellen. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig gewinnt man die Verbindung in farblosen Stäbchen vom Schmp.  $217-217,5^\circ$  (Tröger und Lux geben den Schmp.  $219^\circ$  an). In Wasser ist die Verbindung unlöslich, in Alkohol und Eisessig schwer löslich, durch 5 prozentige wäßrige Natronlauge wird die Verbindung unter Aufspaltung des Pyronringes gelöst.

Tröger u. Bolte: Synthese v. Benzo- $\alpha$ -pyronderiv. 167

- I. 0,1565 g gaben 0,8604 g CO<sub>2</sub> und 0,0515 g H<sub>2</sub>O.  
 II. 0,1555 g „ 0,8580 g CO<sub>2</sub> „ 0,0499 g H<sub>2</sub>O.  
 III. 0,1101 g „ 0,0912 g BaSO<sub>4</sub>.

Berechnet:		Gefunden:		
		I.	II.	III.
C	62,94	62,81	62,79	— %
H	3,49	3,68	3,59	— „
S	11,19	—	—	11,85 „

Wird die Verbindung mit 5 prozent. wäßriger Natronlauge unter öfterem Schütteln auf dem Wasserbade erwärmt, so geht sie bis auf einen kleinen Rest, den man durch Filtrieren trennt, mit goldgelber Farbe in Lösung. Letztere muß das Natriumsalz der Säure OH.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH=C(SO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)COOH enthalten, da man beim Ansäuern mit Mineralsäure das Ausgangsmaterial zurückerhält, das durch seinen Schmelzpunkt und die Analyse (gef. 62,78 % C und 3,82 % H) als solches erkannt wurde. Zum Unterschied von der Stammsubstanz, dem Cumarin, vermag CO<sub>2</sub> aus der Alkalilösung das Ausgangsmaterial nicht abzuscheiden.

3-p-Toluolsulfoncumarin, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>S, analog der Benzolverbindung mittels p-Toluolsulfonessigsäure erhalten. Bereits nach kurzem Erhitzen auf dem Wasserbade trat Trübung der in der Wärme erhaltenen Lösung ein. Der Trübung folgte bald die Abscheidung des krystallinischen Reaktionsproduktes, das man aus Eisessig reinigt. Es bildet weiße, tafelförmige Krystalle, die einen schwach rotvioletten Schimmer besitzen, bei 221° schmelzen, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Eisessig schwer löslich sind und beim Erwärmen mit verdünnter NaOH mit gelber Farbe sich lösen.

- I. 0,1167 g gaben 0,2737 g CO<sub>2</sub> und 0,045 g H<sub>2</sub>O.  
 II. 0,1049 g „ 0,2454 g CO<sub>2</sub> „ 0,0393 g H<sub>2</sub>O.  
 III. 0,1275 g „ 0,0968 g BaSO<sub>4</sub>.

Berechnet:		Gefunden:		
		I.	II.	III.
C	64,00	63,96	63,80	— %
H	4,00	4,31	4,19	— „
S	10,66	—	—	10,41 „

Beim Erwärmen mit 5 prozent. wäßriger NaOH auf dem Wasserbade unter öfterem Schütteln geht diese Verbindung mit gelber Farbe in Lösung. Ansäuern mit Mineralsäure

168 Tröger u. Bolte: Synthese v. Benzo- $\alpha$ -pyranderiv.

liefert das Toluolsulfoncumarin zurück, wie durch den Schmelzpunkt und die Elementaranalyse (gef. C = 64,24%, H = 4,12%) festgestellt werden konnte. Die gelben alkalischen Lösungen der beiden vorgenannten Arylsulfoncumarine, sowie auch diejenige des nachstehend beschriebenen p-Chlorbenzolsulfoncumarins zeigen im Gegensatz zu den weiter unten beschriebenen Umbelliferonderivaten keinerlei Fluoreszenzerscheinung. Auch die farblosen Lösungen des Benzol-, p-Toluol- und p-Chlorbenzolsulfoncumarins in konzentrierter Schwefelsäure sind ohne jedwede Fluoreszenz und geben beim Verdünnen mit Wasser das Ausgangsmaterial zurück.

3-p-Chlorbenzolsulfoncumarin,  $C_9H_6O_2(SO_2 \cdot C_6H_4Cl)$ , wird aus p-Chlorbenzolsulfonessigsäure analog den oben beschriebenen Cumarinderivaten erhalten. Aus Eisessig umkrystallisiert, bildet genannte Verbindung hellgelbe, durchsichtige Stäbchen vom Schmp. 242° (Tröger und Lux geben den etwas höheren Schmp. 249° an). Die Löslichkeitsverhältnisse sind ähnlich wie die der oben genannten Benzol- und Toluolverbindung.

- I. 0,1138 g gaben 0,2355 g  $CO_2$  und 0,0319 g  $H_2O$ .  
 II. 0,1120 g „ 0,2307 g  $CO_2$  „ 0,0308 g  $H_2O$ .  
 III. 0,1511 g „ 0,0676 g AgCl.

Berechnet:		Gefunden:		
		I.	II	III.
C	56,16	56,44	56,18	— %
H	2,81	3,13	3,08	— „
Cl	11,08	—	—	11,05 „

Dieses Chlorbenzolsulfoncumarin geht mit 5 Prozent. NaOH schwieriger und auch nicht ganz restlos mit gelber Farbe in Lösung. Ansäuern der filtrierten Lösung mit Mineralsäure liefert das Ausgangsmaterial zurück, wie am Schmelzpunkt und der Elementaranalyse (gef. C = 56,47%, H = 3,11%) erkannt wurde.

Einwirkung von wäßrigem Ätzalkali verschiedener Konzentration, sowie von Natriumäthylat auf die Arylsulfoncumarine. Das Resultat zahlreicher Versuchsreihen war wenig befriedigend. Man erhält beim Ansäuern der alkalischen Lösung entweder das Ausgangsmaterial zurück oder gelangt zu einem Spaltungsprodukte eines intermediär ent-

stehenden Cumarinsäurederivats. Die Isolierung einer freien Cumarinsäure oder Cumarinsäure konnte nicht erreicht werden, selbst die Isolierung eines cumarinsauren Salzes stieß auf Schwierigkeiten. Ein Versuch, im 3-Benzolsulfoncumarin mittels absolut alkoholischen Natriumäthylats den Pyronring aufzuspalten, gab beim Ansäuern der Lösung nur das Ausgangsmaterial zurück. Analog verlief ein Versuch mit dem 3-p-Toluolsulfoncumarin, bei dem die Einwirkung des Natriumäthylats sogar 85 Stunden dauerte. Nachdem diese nach E. Biilmann (a. a. O.) ausgeführten Versuche die Isolierung eines Cumarinsäurederivats nicht ergeben hatten, wurden weitere Versuche nach der Vorschrift von K. Fries und Klostermann (a. a. O.) mit Natriumäthylat in der Wärme ausgeführt. Beim 3-Benzolsulfoncumarin wurde unter den Spaltungsprodukten neben Natriumcarbonat ein schwierig zu reinigendes Phenol (Blättchen, Schmp. 164–166°) isoliert. Die Analysen dieses nicht absolut reinen Phenols, dessen Beschreibung später noch erfolgen wird, ergaben C = 64,02 bzw. 64,04%, H = 5,4 bzw. 5,2%, S = 11,84%. Eine aus einem Cumarinsäurederivat  $\text{OHC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{C}(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{COOH}$  nach Abspaltung von  $\text{CO}_2$  entstandene Verbindung  $\text{OHC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$  verlangt C = 64,62%, H = 4,61%, S = 12,31%. Der bei diesem Versuche auftretende Geruch von Salicylaldehyd zeigt an, daß die Aufspaltung des Pyronringes auch noch in einer anderen Richtung vor sich gegangen ist. Auch nicht in Reaktion getretenes oder aus nicht weiter gespaltenem cumarinsauren Salze zurückgebildetes Cumarinderivat ließ sich bei diesem Versuche nachweisen. Ein Versuch, das benzolsulfoncumarinsäure Natrium selbst zu fassen, hat zwar ein Natriumsalz ergeben, doch war dies nach dem Ergebnis einer Natriumbestimmung kein reines Salz. Analog dem 3-Benzolsulfoncumarin verliefen Versuche, die mit dem 3-p-Toluolsulfoncumarin ausgeführt wurden. Auch hier entstand neben Soda ein unreines, ungesättigtes Phenolderivat. Schließlich sind nochmalige Versuchsreihen mit den beiden genannten Cumarinen mit der berechneten Menge absolut alkoholischen Natriumäthylats gemacht worden, nachdem neuerdings durch L. Claisen<sup>1)</sup> darauf hingewiesen wurde, daß

<sup>1)</sup> Ber. 54, 203 (1921).

## 170 Träger u. Bolte: Synthese v. Benzo-*a*-pyronderiv.

man nach den Angaben von K. Fries und Klostermann (a. a. O.) aus Cumarin mit absolut alkoholischem Natriumäthylat den Cumarsäureester in einer Ausbeute von 93% erhalten soll. Aber auch bei dieser Versuchsabänderung waren Ausgangsmaterial und Phenol die einzigen Produkte, die sich nach mühsamer Aufarbeitung der alkalischen Lösung erhalten ließen. Nachdem man somit die Versuche, Cumarin- oder Cumarsäurederivate durch Aufspaltung des Pyronringes zu erhalten, als gescheitert ansehen kann, bezweckten weitere Untersuchungen, die bei den oben kurz skizzierten Spaltungsversuchen beobachteten Phenole in größerer Ausbeute und reinerer Form zu gewinnen. Diese Versuche sind beim Benzol-, Toluol- und Chlorbenzolsulfoncumarin mit absolut alkoholischem Natriumäthylat im geschlossenen Rohre bei Wasserbadtemperatur bewerkstelligt worden. Die Erhitzungsdauer betrug 4–5 Stunden. Der Rohrinhalt ist nach dem Erhitzen von braungelber Farbe, der Bodenkörper des Inhalts besteht aus mehr oder weniger Natriumcarbonat. Kocht man jetzt die von der Soda getrennte alkoholische Lösung nach dem Verdünnen mit Wasser, die Flüssigkeit von Zeit zu Zeit auf das ursprüngliche Volumen ergänzend, so scheidet sich infolge hydrolytischer Spaltung ein großer Teil des gebildeten Phenols aus dem alkalisch reagierenden Wasser ab, weitere Mengen ergeben sich beim Stehen oder Ansäuern solcher Lösungen. Auch durch Eingießen des oben genannten alkoholischen Filtrats in Wasser und längeres Stehenlassen ist das Phenol erhältlich. Gereinigt werden die nach diesem Verfahren gewonnenen Phenole durch Lösen in 5 prozent. Natronlauge, Ausfällen der vorher mit Wasser etwas verdünnten und filtrierten Lösung mit Mineralsäure und Umkrystallisieren der Fällung aus viel heißem Wasser.

*o*-Oxystyrylphenylsulfon,  $C_{14}H_{12}SO_3 = OH.C_6H_4.CH_2.SO_2.C_6H_5$ , nach der mitgeteilten Vorschrift aus dem 3-Benzolsulfoncumarin gewonnen, bildet es nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol farblose, durchsichtige Blättchen vom Schmp. 166°. Es ist löslich in siedendem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und in verdünntem Alkali. Aus der gelben alkalischen Lösung wird es beim Ansäuern zurückerhalten.

Tröger u. Bolte: Synthese v. Benzo- $\alpha$ -pyronderiv. 171

I. 0,0954 g gaben 0,2260 g CO<sub>2</sub> und 0,0430 g H<sub>2</sub>O.  
 II. 0,0957 g „ 0,2257 g CO<sub>2</sub> „ 0,0423 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
C	64,62	64,61	64,32 %
H	4,62	5,04	4,95 „

Da die Reingewinnung des genannten Phenols anfangs auf Schwierigkeiten stieß, wurde es über die Acetylverbindung zu reinigen versucht.

*o*-Acetoxystyrylphenylsulfon, CH<sub>3</sub>CO.O.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH:CH.SO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Wird das mehr oder weniger reine Phenol mit wenig Essigsäureanhydrid einige Stunden auf dem Luftbade erhitzt, die Reaktionsflüssigkeit in Wasser gegossen, und das nach längerem Stehen abgeschiedene krystallinische Acetat aus Eisessig, der mit etwas Wasser verdünnt ist, umkrystallisiert, so gewinnt man die Acetylverbindung in Form derber, bei 123° schmelzender Stäbchen.

0,0833 g gaben 0,1937 g CO<sub>2</sub> und 0,0355 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet:		Gefunden:	
C	63,58	63,42 %	
H	4,64	4,77 „	

Durch kurzes Erwärmen mit 15 prozent. wäßriger Natronlauge im siedenden Wasserbade wird die Acetylgruppe wieder abgespalten. Die schwach gelbgrün fluorescierende Lösung liefert beim Ansäuern das reine Phenol vom Schmp. 166° (gefunden S = 12,16%, ber. 12,31%).

*o*-Benzoyloxystyrylphenylsulfon, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO.O.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH:CH.SO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, entsteht aus dem Phenol, wenn man dessen Lösung in NaOH (5 prozentig) mit Benzoylchlorid schüttelt. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert diese Benzoylverbindung in durchsichtigen, derben Stäbchen vom Schmp. 135°.

0,1063 g gaben 0,2696 g CO<sub>2</sub> und 0,0455 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet:		Gefunden:	
C	69,23	69,17 %	
H	4,39	4,79 „	

*o*-Oxystyryl-*p*-tolylsulfon, OH.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH:CH.SO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH<sub>3</sub>, wird analog dem Phenylderivat aus dem 3-*p*-Toluolsulfon-cumarin erhalten. Es bildet, aus Wasser krystallisiert, farb-



172 Träger u. Bolte: Synthese v. Benzo- $\alpha$ -pyronderiv.

lose, bei 154° schmelzende Blättchen. Die Löslichkeitsverhältnisse sind die gleichen wie bei der Phenylverbindung.

I. 0,1210 g gaben 0,2918 g CO<sub>2</sub> und 0,0553 g H<sub>2</sub>O.

II. 0,0624 g „ 0,0538 g BaSO<sub>4</sub>.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
C	65,69	65,77	— %
H	5,11	5,12	— „
S	11,67	—	11,71 „

o-Acetoxystryl-p-tolylsulfon, C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>SO<sub>4</sub>, analog dem Benzolderivat gewonnen und gereinigt, bildet es breite, durchsichtige Stäbchen vom Schmp. 109°.

0,1018 g gaben 0,0742 g BaSO<sub>4</sub>.

	Berechnet:	Gefunden:
S	10,13	10,04 %

o-Benzoyloxystryl-p-tolylsulfon, C<sub>23</sub>H<sub>16</sub>SO<sub>4</sub>, aus dem Phenol beim Schütteln mit Benzoylchlorid und NaOH gewonnen; aus verdünntem Alkohol farblose Blättchen vom Schmp. 98°.

0,1020 g gaben 0,0645 g BaSO<sub>4</sub>.

	Berechnet:	Gefunden:
S	8,47	8,67 %

o-Oxystryl-p-chlorphenylsulfon, OH.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH:CH SO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl, aus p-Chlorbenzolsulfoncumarin. Aus Wasser kristallisiert, bildet es durchsichtige Stäbchen vom Schmp. 168 bis 169°.

I. 0,1008 g gaben 0,2115 g CO<sub>2</sub> und 0,0852 g H<sub>2</sub>O.

II. 0,1011 g „ 0,0480 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
C	57,04	57,22	— %
H	3,73	3,91	— „
Cl	12,05	—	11,74 „

o-Acetoxystryl-p-chlorphenylsulfon, C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>SO<sub>4</sub>Cl, farblose Nadeln, aus mit Wasser verdünntem Eisessig, Schmp. 126°.

0,0905 g gaben 0,1900 g CO<sub>2</sub> und 0,0328 g H<sub>2</sub>O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	57,06	57,26 %
H	3,86	4,05 „

Träger u. Bolte: Synthese v. Benzo- $\alpha$ -pyronderiv. 173

o-Benzoyloxystyryl-p-chlorphenylsulfon,  $C_{21}H_{15}SO_4Cl$ , farblose, bei  $96^\circ$  schmelzende Blättchen, aus verdünntem Alkohol.

0,1220 g gaben 0,0431 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	8,91	8,74 %.

Da die drei oben genannten Arylsulfoncumarine beim Erwärmen mit 5prozent. wäßriger NaOH unter Aufspaltung des Pyronringes in Lösung gehen und beim Ansäuern das Ausgangsmaterial zurückliefern, muß als Zwischenprodukt ein cumarinsaures Salz entstehen. Da hierbei ebenso wie bei der Biilmannschen Versuchsanordnung ein Cumarsäurederivat nicht zu fassen war, so ist die Bildung eines solchen durch Einwirkung von konzentriertem wäßrigen Alkali versucht worden. Als zu diesem Zwecke das 3-Benzolsulfoncumarin mit 10prozent. wäßriger Kalilauge auf dem Wasserbade bis zur Lösung erhitzt wurde, führte Ansäuern der alkalischen Lösung neben Phenol zum Ausgangsmaterial zurück. Die Bildung eines Cumarsäurederivates war also nicht eingetreten. Daß ein cumarinsaures Salz in der alkalischen Lösung vorliegen muß, aus dem beim Ansäuern das ursprüngliche Cumarin bzw. durch Abspaltung von  $CO_2$  das Phenol entsteht, ließ sich experimentell beweisen. Es wurde die mittels 10prozent. KOH erhaltene Lösung des 3-Benzolsulfoncumarins unter gleichzeitigem Einleiten von  $CO_2$  abgedampft, und der Abdampfrückstand mit absolutem Alkohol aufgenommen, wobei Kaliumcarbonat ungelöst zurückbleibt. In die alkoholische Lösung leitet man dann abermals  $CO_2$  ein, dampft ab, zieht von neuem mit Alkohol aus und wiederholt diese Operation, bis kein Kaliumcarbonat mehr ungelöst zurückbleibt. Dampft man schließlich die alkalische Lösung ein, erhitzt den Trockenrückstand bis zur Gewichtskonstanz und bestimmt dann in einem Teile des Salzes die Menge des Kaliums durch Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure, so findet man, daß der Kaliumgehalt für ein neutrales cumarinsaures Salz spricht, dessen weitere Umwandlung in das entsprechende cumarsaure Salz nicht erreicht worden ist.

0,2442 g des bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Salzes gaben 0,0614 g  $K_2SO_4$ , entsprechend 11,28% K, ein neutrales Salz von der

174 Tröger u. Bolte: Synthese v. Benzo- $\alpha$ -pyronderiv.

Formel  $\text{OH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}:\text{C}(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{COOK}$  verlangt 11,41% K, ein basisches Salz  $(\text{OK})\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}:\text{C}(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{COOK}$  verlangt 20,58% K.

Als 3-Benzolsulfoncumarin mit 15 Prozent. KOH viele Stunden auf dem Wasserbade erhitzt wurde, war Salicylaldehyd in reichlicher Menge neben einem schwer zu reinigenden zweiten Produkt entstanden. Es muß sich hier um Methylphenylsulfon handeln, dessen Bildung so zu erklären ist, daß das Cumarin durch die stärkere Lauge in Salicylaldehyd und Benzolsulfonessigsäure und letztere in  $\text{CO}_2$  und  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$  gespalten wird: Versuche, bei denen schließlich das 3-Benzol- bzw. 3-p-Toluolsulfoncumarin mit 40 Prozent. KOH im Luftbade auf 295—300° erhitzt wurden, lieferten neben Salicylsäure das Methylphenylsulfon bzw. das Methyl-p-tolylsulfon  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ . Das erstere wurde nach dem Umkrystallisieren aus Wasser in Form farbloser, bei 89° schmelzender Krystalle erhalten, für die bei der Analyse 20,23% S ermittelt wurde, während die Formel  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{CH}_3$  für S = 20,52% verlangt. Bei dem 3-p-Toluolsulfoncumarin entstand neben der Salicylsäure ein Sulfon von nahezu dem gleichen Schmelzpunkte, wie ihn das vorerwähnte Sulfon zeigt, so daß anfangs vermutet wurde, beide Cumarine hätten dieselben Spaltungsprodukte ergeben. Diese Annahme wurde aber durch die Analyse nicht bestätigt. Das bei 88° schmelzende, aus Wasser in durchsichtigen glänzenden Blättchen krystallisierende S-haltige Produkt, das bei dem Spaltungsversuche mit dem Toluolsulfoncumarin erhalten wurde, gab bei der Analyse: C = 56,15%, H = 5,74%, S = 18,97%, die Formel  $\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2\text{CH}_3$  fordert C = 56,47%, H = 5,88%, S = 18,82%. Daß man als zweites Spaltungsprodukt Salicylsäure und nicht Salicylaldehyd erhält, ist dadurch zu erklären, daß der Aldehyd durch das Alkali eine weitere Oxydation, wahrscheinlich unter gleichzeitiger Entstehung von Salicylalkohol erfahren hat. Diese Versuche lehren, daß ein in Stellung 3 des Cumarins eingetretener Arylsulfonrest, also ein stark negativer Rest, bei Aufspaltung des Pyronringes weder eine stabile Cumarinsäure, noch eine Umwandlung in eine Cumarsäure zuläßt, sondern daß als Zwischenprodukt cumarinsaures Salz entsteht; dies kann dann weiter zerfallen, oder die Aufspaltung des Pyronringes führt zu den Ausgangs-

materialien, Aldehyd und Arylsulfonessigsäure, zurück, von denen die letztere unter Abspaltung von  $\text{CO}_2$  schließlich ein Sulfon liefert.

Wenn auch die alkalischen Lösungen der oben genannten 3-Arylsulfoncumarine intensiv gelb gefärbt sind, so sind doch an diesen Lösungen keinerlei Fluoreszenzerscheinungen wahrzunehmen. Solche treten erst auf, wenn der Benzolkern des Cumarinderivates ein OH enthält, wie bei den folgenden Umbelliferonderivaten gezeigt werden wird, deren intensiv gelbe Lösungen in verdünntem Alkali eine prächtig blaue Fluoreszenz zeigen.

3-Benzolsulfon-7-acetoxycumarin oder Acetylverbindung des 8-Benzolsulfonumbelliferons,  $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{S}$ . Bei der erstmaligen Darstellung dieser Verbindung war ein merkwürdiger Zerfall mit im Spiele. Als nämlich eine Benzolsulfonessigsäure, die aus alten Laboratoriumsbeständen stammte, mit Resorcyaldehyd ( $\text{COH}:\text{OH}:\text{OH}$ , 1:2:4) und wenig Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade erwärmt wurde, begann, nachdem zunächst beim Erwärmen die festen Bestandteile des Reaktionsgemisches in Lösung gegangen waren, nach längerem Erwärmen die Ausscheidung eines krystallinischen Reaktionsproduktes. Solange jener Vorrat an Benzolsulfonessigsäure anhielt, konnte dieses krystallinische Produkt immer wieder mit den gleichen Eigenschaften gewonnen werden. Als aber neue Benzolsulfonessigsäure zur Anwendung kam, entstanden statt des weißen krystallinischen Reaktionsproduktes nur braungelbe, viscose Massen, aus denen ein krystallinisches Produkt sich in keinerlei Weise isolieren ließ. Nach vielerlei vergeblichen Versuchsmodifikationen ergab sich schließlich, daß, wenn man analog der Perkinschen Synthese die Säure durch ihr Natriumsalz ersetzte, man das gewünschte krystallinische Reaktionsprodukt erhielt. Es ist, wie weitere Untersuchungen gelehrt haben, nicht nötig, die Säure ganz durch ihr Natriumsalz zu ersetzen, es genügt, einen Teil der Säure in das Salz umzuwandeln. Am zweckmäßigsten ist ein Gemisch von  $\frac{2}{3}$  freier Säure und  $\frac{1}{3}$  Salz, doch reichen auch noch geringere Mengen des letzteren aus. Diese hierbei gemachten Erfahrungen sind dann auch bei den weiter oben beschriebenen Cumarinsynthesen praktisch verwertet worden. Wahrscheinlich hat

176 Tröger u. Bolte: Synthese v. Benzo- $\alpha$ -pyronderiv.

das zu den ersten Versuchen benutzte Präparat von Benzolsulfonessigsäure eine geringe Menge Natriumsalz enthalten, eine Vermutung, die leider experimentell nicht mehr bestätigt werden konnte, da von diesem Präparate nichts mehr vorhanden war, als uns die lange fehlgeschlagene Synthese wieder gelang.

Erhitzt man nun molekulare Mengen von Resorcyaldehyd mit Benzolsulfonessigsäure ( $\frac{1}{3}$  davon als Na-Salz) und wenig Essigsäureanhydrid (auf 2 g vorgenannter Säure etwa 3—4 ccm) einige Stunden auf dem Wasserbade, so gehen zunächst die festen Versuchskomponenten in Lösung, und nach vorübergehender Trübung beginnt schließlich sich das Reaktionsprodukt in Krystallen abzuscheiden. Wird statt des Gemenges von Säure und Natriumsalz nur das letztere benutzt, so vermindert sich die Ausbeute ganz bedeutend. Wird die Menge des Natriumsalzes sehr gering gewählt, so ist die Zeit des Erhitzens zu erhöhen. Nach dem Absaugen reinigt man das Reaktionsprodukt durch Umkrystallisieren aus Eisessig. Man gewinnt es so in wasserklaren Nadeln vom Schmp. 237°. In heißem Alkohol und Eisessig ist die Verbindung schwer löslich, in Wasser unlöslich. Zuweilen zeigen die Eisessiglösungen in mehr oder minder starkem Maße eine prachtvolle blaue Fluoreszenz im auffallenden Lichte. Diese Fluoreszenz verschwindet beim wiederholten Umkrystallisieren und tritt auch nicht bei dem gereinigten Produkte bei einer Lösung in konzentrierter Schwefelsäure auf. Daß es sich nicht um das Oxycumarinderivat, sondern um dessen Acetylverbindung bei dem bei 237° schmelzenden Körper handelt, lehrt am besten die S-Bestimmung und eine Acetylbestimmung.

I.	0,1107 g	gaben	0,2403 g CO <sub>2</sub>	und	0,0389 g H <sub>2</sub> O.
II.	0,1118 g	„	0,2448 g CO <sub>2</sub>	„	0,0385 g H <sub>2</sub> O.
III.	0,1369 g	„	0,2983 g CO <sub>2</sub>	„	0,0486 g H <sub>2</sub> O.
IV.	0,1384 g	„	0,3030 g CO <sub>2</sub>	„	0,0430 g H <sub>2</sub> O.
V.	0,1114 g	„	0,2420 g CO <sub>2</sub>	„	0,0373 g H <sub>2</sub> O.
VI.	0,1030 g	„	0,2248 g CO <sub>2</sub>	„	0,0340 g H <sub>2</sub> O.
VII.	0,1065 g	„	0,2330 g CO <sub>2</sub>	„	0,0361 g H <sub>2</sub> O.
VIII.	0,1149 g	„	0,2501 g CO <sub>2</sub>	„	0,0407 g H <sub>2</sub> O.
IX.	0,1248 g	„	0,0884 g BaSO <sub>4</sub> .		
X.	0,1051 g	„	0,0716 g BaSO <sub>4</sub> .		
XI.	0,1079 g	„	0,0723 g BaSO <sub>4</sub> .		

Tröger u. Bolte: Synthese v. Benzo- $\alpha$ -pyronderiv. 177

Gefunden:										
I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.
59,20	59,72	59,42	59,70	59,25	59,52	59,67	59,36	—	—	—
3,93	3,85	3,97	3,47	3,75	3,69	3,79	3,96	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	9,71	9,34	9,19

Berechnet auf die Acetylverbindung C = 59,30, H = 3,49, S = 9,30%.  
 Berechnet auf das freie Phenol C = 59,60, H = 3,30, S = 10,60 „.

Zur Acetylbestimmung wurde eine abgewogene Menge der Substanz im Kölbchen mit Bunsenschen Ventil durch Erwärmen mit Barytwasser bei Wasserbadwärme gelöst. Hierbei entsteht durch Spaltung  $\text{BaCO}_3$  als fein verteilter Niederschlag. Von diesem trennt man die überstehende Flüssigkeit und wiederholt die Digestion des aus  $\text{BaCO}_3$  und noch nicht angegriffener Substanz bestehenden Bodenkörpers mit neuem Barytwasser, bis dies nicht mehr gefärbt wird. Aus den vereinigten Barytlösungen wird die Essigsäure dann nach dem Ansäuern mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mittels Wasserdampf abgeblasen und titrimetrisch ermittelt.

0,3210 g gaben 0,0539 g  $\text{CH}_3\text{COOH}$  = 16,79% (berechnet 17,44%).

Eine Entacetylierung erfolgt auch, wenn man auf die Acetylverbindung nach Biilmann (a. a. O.) Natriumäthylat in absolut alkoholischer Lösung bei Zimmertemperatur oder verdünnte Natronlauge kurze Zeit bei Wasserbadwärme einwirken läßt. Im letzteren Falle geht jedoch die Spaltung leicht weiter. Glatz erfolgt die Entacetylierung beim Erwärmen mit 50 Prozent  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

3-Benzolsulfon-7-oxycumarin oder 3-Benzolsulfonumbelliferon,  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{SO}_5$ . Wird die Acetylverbindung mit 50 Prozent Schwefelsäure einige Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, so tritt eine stark blauviolette Fluoreszenz auf. Dieselbe beobachtet man auch besonders schön beim Abdestillieren der Essigsäure im oberen Teile des Kühlers, sowie auch beim Umkrystallisieren des mit Wasserdampf nicht flüchtigen Oxycumarins aus viel Wasser. Das so gereinigte Produkt bildet rein weiße Krystalle, die unter dem Mikroskop als durchsichtige, mehr oder weniger derb ausgebildete Nadeln erscheinen. Die Verbindung zeigt einen sehr hohen Schmelzpunkt. Daß es sich um die in der Überschrift genannte

178 Tröger u. Bolte: Synthese v. Benzo- $\alpha$ -pyronderiv.

Verbindung handelt, bestätigt die oben angeführte Acetylbestimmung und nachstehende Analyse:

- I. 0,0824 g gaben 0,1787 g CO<sub>2</sub> und 0,0286 g H<sub>2</sub>O.  
 II. 0,1041 g „ 0,0797 g BaSO<sub>4</sub>.

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
C	58,60	59,48	— %
H	3,30	3,88	— „
S	10,60	—	10,49 „

Wird dieses Phenol mit wenig Essigsäureanhydrid auf dem Luftbade längere Zeit auf 160° erwärmt, so tritt die oben erwähnte Fluorescenz vorübergehend auf. Gießt man die erkaltete Lösung in viel Wasser, so wird der Anhydridüberschuß allmählich zersetzt, und es erfolgt die Abscheidung der weißen Acetylverbindung, die nach dem Umkrystallisieren den Schmp. 237° zeigte.

Aufspaltung des Pyronringes unter gleichzeitiger CO<sub>2</sub>-Abspaltung und Bildung des Phenols (OH)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>CH:CHSO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Die Versuchsreihen, welche zu ungesättigten Phenol führten, hatten ursprünglich nur die Abspaltung der Acetylgruppe aus der bei 237° schmelzenden Verbindung bezweckt. Die Spaltung geht aber leicht weiter, der Pyronring öffnet sich unter dem Einflusse des Alkalis, und die als Zwischenprodukt auftretende  $\beta$ -Dioxyphenyl- $\alpha$ -benzolsulfonacrylsäure (OH)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>CH:C(SO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)COOH geht unter Abgabe von CO<sub>2</sub> in das Sulfon über. Es ist bisher nicht gelungen, diese als Zwischenprodukt auftretende Säure zu fassen, auch war es nicht möglich, auf empirischem Wege die Bedingungen ausfindig zu machen, bei denen verdünnte Alkalilauge nur die Acetylgruppe abspaltet, ohne den Pyronring zu öffnen. Durch Zufall ist es allerdings einmal geglückt, nur die Acetylgruppe zu entfernen, doch konnten die hierzu notwendigen Bedingungen nicht ausfindig gemacht werden, und sind diese Versuche schließlich unterblieben, als wir hierzu andere Wege ausfindig gemacht hatten. Aber auch die Gewinnung des ungesättigten Phenols gestaltet sich nicht so einfach. Am besten gelangt man zu diesem auf folgendem Wege. Etwa 0,7 g der bei 237° schmelzenden Acetylverbindung erwärmt man mit 30 ccm 5prozent. wäßriger NaOH

unter stetem Schwenken auf dem Wasserbade, darauf achtend, daß die gelbe Farbe der Lösung nicht in Dunkelbraun umschlägt, was bei zu langem und zu starkem Erhitzen erfolgt. Häufiges Wegnehmen des Erhitzungsgefäßes vom Wasserbade und häufiges Umschwenken sind zu diesem Zwecke zu empfehlen. Ist Lösung erfolgt, so filtriert man die noch heiße Flüssigkeit durch Glaswolle und setzt so viel verdünnte Schwefelsäure zum Filtrat, bis die vorübergehend auftretende violettweiße Farbe der Fällung rein weiß erscheint. Bei Einhaltung der richtigen Bedingungen gewinnt man das Phenol in farblosen bzw. schwach gelblich gefärbten stäbchenförmigen Krystallen, die häufig zu Sternen angeordnet sind und bei 209—210° schmelzen. Das gesammelte und mit Wasser nachgewaschene Produkt ist dann analysenrein, das Filtrat zeigt oft schön blaue Fluorescenz. In viel heißem Wasser ist die Verbindung löslich, in Alkohol leicht löslich, die farblose Lösung zeigt im auffallenden Lichte blaue Fluorescenz. Aus 1,4 g Acetylverbindung entstand auf diese Weise 1 g ungesättigtes Phenol (Theorie 1,24). Bevor dieser Weg ermittelt war, geschah die Gewinnung des Phenols auf umständlicherem Wege und lieferte es in schlechterer Ausbeute und weniger reiner Form.

Dioxystyrylphenylsulfon,  $(\text{OH})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}:\text{CHSO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ . Dieses Phenol vom Schmp. 209—210°, dessen Entstehungsweise und Eigenschaften vorstehend beschrieben sind, enthält die beiden OH-Gruppen in 2- und 4-Stellung des Benzolkerns.

Analyse:

- I. 0,1192 g gaben 0,2648 g  $\text{CO}_2$  und 0,0469 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 II. 0,1209 g „ 0,2701 g  $\text{CO}_2$  „ 0,0494 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 III. 0,1083 g „ 0,0865 g  $\text{BaSO}_4$ .

	Berechnet:	Gefunden:		
		I.	II.	III.
C	60,87	60,59	60,93	— %
H	4,35	4,40	4,57	— „
S	11,59	—	—	11,48 „

Dinatriumsalz,  $(\text{ONa})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}:\text{CHSO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ . Ein solches Salz läßt sich gewinnen, wenn man das Phenol in der für 2 Na berechneten Menge alkoholischen Natriumäthylates löst, Äther zugibt, die Fällung mit Äther nach dem Sammeln nachwäscht und im Schwefelsäureexsiccator trocknet. Das Salz bildet ein gelbes, amorphes Pulver.



180 Träger u. Bolte: Synthese v. Benzo- $\alpha$ -pyranderiv.

0,1120 g gaben 0,0498 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

	Berechnet:	Gefunden:
Na	14,37	14,89 %.

Dimethyläther,  $(\text{OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}:\text{CHSO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ . Man schüttelt die Lösung des Phenols in überschüssiger 5 prozent. Natronlauge mit der berechneten Menge von Methylsulfat, bis das anfangs ölige Produkt fest wird, sammelt es nach eintägigem Stehen, zerreibt es mit Wasser und trocknet es. Es hat dieser Äther bisher nicht im krystallisierten Zustand erhalten werden können. Er bildet ein hellgelbes, bei  $108^\circ$  schmelzendes, in Wasser und Natronlauge unlösliches, in Alkohol und Eisessig lösliches Pulver.

0,1012 g gaben 0,2336 g  $\text{CO}_2$  und 0,0501 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Berechnet:	Gefunden:
C	63,16	62,95 %
H	5,26	5,54 „

Diacetylverbindung,  $(\text{CH}_3\text{CO.O})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}:\text{CHSO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ . Den besten Beweis, daß  $\text{NaOH}$  weiter zersetzend auf die  $237^\circ$  schmelzende Acetylverbindung des 3-Benzolsulfonumbelliferons einwirkt als 50 prozent. Schwefelsäure, bietet diese Acetylverbindung. Zu ihrer Darstellung wurde das Phenol mit wenig Essigsäureanhydrid etwa 10 Stunden im Luftbad auf etwa  $130-150^\circ$  erhitzt, das überschüssige Anhydrid nach dem Erkalten der hellbraun gefärbten Lösung durch viel Wasser zersetzt und die beim Stehen sich abscheidende Acetylverbindung aus Alkohol umkrystallisiert. Man gewinnt sie so in durchsichtigen, bei  $112^\circ$  schmelzenden Blättchen.

I. 0,0922 g gaben 0,2027 g  $\text{CO}_2$  und 0,0402 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

II. 0,0646 g „ 0,1422 g  $\text{CO}_2$  „ 0,0278 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
C	60,00	59,96	60,03 %
H	4,44	4,88	4,78 „

Dibenzoylverbindung,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO.O})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}:\text{CHSO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ , wird leicht nach Schotten-Baumanns Methode aus dem Phenol durch Schütteln mit der berechneten Menge Benzoylchlorid in Gegenwart von überschüssiger  $\text{NaOH}$  erhalten: Gereinigt wird die Verbindung am leichtesten, wenn man die

Tröger u. Bolte: Synthese v. Benzo- $\alpha$ -pyronderiv. 181

heiße alkoholische Lösung durch vorsichtigen Wasserzusatz zum Krystallisieren bringt. Man erhält sie so in farblosen, in Wasser unlöslichen Nadeln, die bei 77° schmelzen.

- I. 0,1052 g gaben 0,2680 g CO<sub>2</sub> und 0,0438 g H<sub>2</sub>O.  
 II. 0,1072 g „ 0,0499 g BaSO<sub>4</sub>.

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
C	69,48	69,48	— %
H	4,18	4,61	— "
S	6,61	—	6,98 "

Versuche, welche die Additionsfähigkeit des ungesättigten Phenols bezweckten, wurden mit vorgenannter Benzoylverbindung ausgeführt. Sie lassen in Eisessiglösung zwar eine langsame Bromaufnahme erkennen, doch sind dieselben nicht fortgesetzt, da es bisher nicht gelang, die dargestellte Bromverbindung krystallinisch und analysenrein zu erhalten.

3-p-Toluolsulfon-7-acetoxycumarin oder Acetylverbindung des 3-p-Toluolsulfonumbelliferons, C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>S. Analog der Benzolverbindung gewinnt man diese Verbindung in einer Ausbeute von etwa 80%, wenn man p-Toluolsulfonessigsäure mit Resorcyaldehyd in Gegenwart von Essigsäureanhydrid kondensiert. Bereits nach kurzem Erhitzen erfolgt Trübung der zunächst entstehenden Lösung, dann Abscheidung einer weißen voluminösen Krystallmasse. Das aus Eisessig umkrystallisierte Produkt bildet eine weiße voluminöse Masse, die unter dem Mikroskop als ein Gewirr dünner langer Nadeln erscheint. Sie schmilzt bei 234°, ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Eisessig schwer löslich, in 5 Prozent NaOH unter Zersetzung löslich. Beim Umkrystallisieren aus Eisessig beobachtet man schön blaue Fluorescenz.

- I. 0,1279 g gaben 0,2817 g CO<sub>2</sub> und 0,0459 g H<sub>2</sub>O.  
 II. 0,1442 g „ 0,8173 g CO<sub>2</sub> „ 0,0454 g H<sub>2</sub>O.  
 III. 0,1233 g „ 0,2719 g CO<sub>2</sub> „ 0,0454 g H<sub>2</sub>O.  
 IV. 0,1812 g „ 0,1154 g BaSO<sub>4</sub>.

Berechnet:		Gefunden:			
		I.	II.	III.	IV.
C	60,93	60,07	60,01	60,14	— %
H	3,91	4,02	3,52	4,12	— "
S	8,94	—	—	—	8,73 "

3-p-Toluolsulfon-7-oxycumarin oder 3-p-Toluolsulfonumbelliferon,  $C_{10}H_{12}SO_5$ . Wird aus der Acetylverbindung beim Erwärmen mit 50 Prozent  $H_2SO_4$  bei Wasserbadtemperatur erhalten. Die anfangs gelblichrot gefärbte Flüssigkeit zeigt nach mehrstündigem Erhitzen gelbgrüne Fluorescenz. Da das Oxycumarin beim Erhitzen sich leicht zu Klumpen zusammenballt, so zerreibt man diese zweckmäßig erst vor dem Umkrystallisieren aus viel heißem Wasser. Man gewinnt die Verbindung auf diese Weise in langen, weißen, spitzen Nadeln vom Schmp.  $239^\circ$ . Die bei dem Umkrystallisieren auftretende Fluorescenzerscheinung scheint von kleinen Beimengungen herzurühren. Das Ende der mit der Schwefelsäure bewirkten Spaltung der Acetylverbindung ist daran kenntlich, daß das Spaltungsprodukt sich zu Boden setzt, während beim Anfang des Versuchs die in der Schwefelsäure suspendierte Acetylverbindung Neigung zeigt, oben auf der Flüssigkeit zu schwimmen. Beim Abdestillieren der Essigsäure mittels Wasserdampf aus der Schwefelsäurelösung beobachtet man im durchfallenden Lichte eine gelbgrüne Färbung, im auffallenden Lichte eine blauviolette, besonders im oberen Teile des Kühlrohres schön sichtbare Fluorescenz. In heißem Wasser ist das Oxycumarin relativ schwer löslich, ebenso in Methylalkohol.

I. 0,077 g gaben 0,1717 g  $CO_2$  und 0,0263 g  $H_2O$ .

II. 0,0684 g gaben 0,0515 g  $BaSO_4$ .

	Berechnet:	Gefunden:		%
		I.	II.	
C	60,75	60,82	—	°/o
H	3,79	3,82	—	„
S	10,13	—	10,32	„

Daß bei der Einwirkung der 50 Prozent Schwefelsäure nur die Abspaltung der Acetylgruppe und nicht auch eine Aufspaltung des Pyronringes eintritt, lehrt die erneute Acetylierung des vorgenannten Oxycumarins, die zu der oben angeführten bei  $234^\circ$  schmelzenden Acetylverbindung zurückführt.

2,4-Dioxystyryl-p-tolylsulfon,  $(OH)_2C_6H_3CH:CHSO_2C_6H_4CH_3$ . Diese Verbindung wird aus der bei  $234^\circ$  schmelzenden Acetylverbindung mittels 5 Prozent  $NaOH$  analog dem

Tröger u. Bolte: Synthese v. Benzo- $\alpha$ -pyronderiv. 183

entsprechenden Phenylderivat gewonnen, wobei dieselben Vor-  
sichtsmaßregeln angewandt werden müssen, wie sie oben be-  
schrieben sind. Gibt man zu der gelben Verseifungsflüssigkeit  
verdünnte Schwefelsäure und wenig Alkohol, so scheidet sich  
das Phenol als hellgelbes bis braungelbes Pulver ab, das aus  
stäbchenförmigen Kryställchen besteht. Rein weiß, von tadel-  
loser Beschaffenheit resultierte das Phenol, wenn man die aus  
1 g Acetylverbindung mit 15 ccm 5 prozent. NaOH erhaltene  
heiße Verseifungsflüssigkeit durch Glaswolle in verdünnte  
Schwefelsäure filtriert und die milchige Abscheidung durch  
Einimpfen mit einem Krystall des fertigen Produktes zur  
Krystallisation bringt. Der Schmelzpunkt ergab 184°.

I. 0,1014 g gaben 0,2299 g CO<sub>2</sub> und 0,0457 g H<sub>2</sub>O.  
II. 0,1014 g „ 0,0805 g BaSO<sub>4</sub>.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
C	62,07	61,88	— %
H	4,88	5,04	— „
S	11,08	—	10,88 „

Dinatriumsalz, (ONa)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>CH:CHSO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>, analog  
der Na-Verbindung der entsprechenden Phenylverbindung be-  
reitet, bildet es eine gelbe, amorphe Fällung.

0,1227 g gaben 0,0512 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

	Berechnet:	Gefunden:
Na	13,77	13,51 %.

Dimethyläther, (OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>CH:CHSO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>, mit  
Methylsulfat in alkalischer Phenollösung gebildet, schwach  
gelbes, amorphes, in Wasser und Alkali unlösliches Produkt,  
das bei 108° unter Zersetzung schmilzt.

0,1055 g gaben 0,0789 g BaSO<sub>4</sub>.

	Berechnet:	Gefunden:
S	10,06	10,25 %.

Diacetylverbindung, (CH<sub>3</sub>CO.O)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>CH:CHSO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>  
CH<sub>3</sub>, farblose, prismatische, zu kammartigen Gebilden ver-  
einigte Nadeln vom Schmp. 108°.

0,1074 g gaben 0,0670 g BaSO<sub>4</sub>.

	Berechnet:	Gefunden:
S	8,56	8,55 %.

184 Tröger u. Bolte: Synthese v. Benzo- $\alpha$ -pyronderiv.

Dibenzoylverbindung,  $(C_6H_5CO.O)_2C_6H_3CH:CHSO_2$   
 $C_6H_4CH_3$ , farblose, bei  $132^\circ$  schmelzende Krystalle, aus  
 Alkohol.

- I. 0,1191 g gaben 0,3044 g  $CO_2$  und 0,0492 g  $H_2O$ .  
 II. 0,1004 g „ 0,0470 g  $BaSO_4$ .

	Berechnet:	Gefunden:		
		I.	II.	
C	69,88	69,71	—	%
H	4,42	4,62	—	„
S	6,43	—	6,42	„

3-p-Chlorbenzolsulfon-7-acetoxycumarin oder Acetylverbindung des 3-p-Chlorbenzolsulfonumbelliferons,  $C_{17}H_{11}O_6SCl$ , wird analog den früheren Verbindungen in guter Ausbeute aus p-Chlorbenzolsulfonessigsäure, Resorcylaldehyd und Essigsäureanhydrid erhalten. Aus Eisessig erhält man die Verbindung in durchsichtigen rhombischen Krystallen vom Schmp.  $224^\circ$ , die in Wasser unlöslich, in Alkohol und Eisessig schwer löslich sind.

- I. 0,1056 g gaben 0,2092 g  $CO_2$  und 0,0324 g  $H_2O$ .  
 II. 0,1129 g „ 0,2223 g  $CO_2$  „ 0,0321 g  $H_2O$ .  
 III. 0,1132 g „ 0,0418 g  $AgCl$ .

	Berechnet:	Gefunden:			
		I.	II.	III.	
C	53,96	54,03	53,70	—	%
H	2,91	3,48	3,18	—	„
Cl	3,25	—	—	9,13	„

3-p-Chlorbenzolsulfon-7-oxycumarin oder 3-p-Chlorbenzolumbelliferon,  $C_{15}H_9O_5SCl$ . Bei Abspaltung des Acetyls aus der Acetylverbindung mit 50 Prozent. Schwefelsäure tritt nur eine schwach blaue Fluorescenz ein. Aus heißem Wasser krystallisiert das Oxycumarin in kleinen weißen, durchsichtigen Nadeln vom Schmp.  $226^\circ$ , also nur wenig höher als der Schmelzpunkt der Acetylverbindung. Ein Gemisch beider Verbindungen schmilzt bei  $209^\circ$ . Eine Chlorbestimmung gibt darüber Aufschluß, daß die gewünschte entacetylierte Verbindung vorliegt.

0,1099 g gaben 0,466 g  $AgCl$  entspr. 10,49 % Cl.

Die entacetylierte Verbindung  $C_{15}H_9O_5SCl$  verlangt 10,41 % Cl.

Tröger u. Bolte: Synthese v. Benzo- $\alpha$ -pyronderiv. 185

2,4-Dioxystyryl-p-chlorphenylsulfon,  $(\text{OH})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}:\text{CHSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ . Zu diesem ungesättigten Phenolderivate gelangte man am besten, wenn man auf 0,6 g der bei  $224^\circ$  schmelzenden Acetylverbindung etwa 40 ccm 5 prozent. NaOH verwendet, auf dem Wasserbade bis zur Lösung erwärmt und zu der hellgelben alkalischen Lösung verdünnte Schwefelsäure gibt. Mehr oder weniger rasch erfolgt dann die krystallinische Abscheidung des anfangs zuweilen milchig auftretenden Reaktionsproduktes. Unter dem Mikroskope erscheint das weiße Reaktionsprodukt in Form durchsichtiger, stäbchenförmiger Krystalle. Die Verbindung schmilzt bei  $193^\circ$ , ist in viel heißem Wasser löslich, sowie in Alkohol und in Natronlauge.

I.	0,1259 g.	gaben	0,2510 g	$\text{CO}_2$	und	0,0459 g	$\text{H}_2\text{O}$ .
II.	0,1032 g	„	0,2056 g	$\text{CO}_2$	„	0,0888 g	$\text{H}_2\text{O}$ .
III.	0,1165 g	„	0,0522 g	$\text{AgCl}$ .			
IV.	0,1284 g	„	0,0599 g	$\text{AgCl}$ .			
V.	0,1323 g	„	0,1011 g	$\text{BaSO}_4$ .			

Berechnet:		Gefunden:					
		I.	II.	III.	IV.	V.	%
C	54,19	54,37	54,33	—	—	—	%
H	3,55	4,08	4,20	—	—	—	„
S	10,32	—	—	—	—	10,47	„
Cl	11,29	—	—	11,08	11,53	—	„

Dinatriumverbindung,  $(\text{ONa})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}:\text{CHSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ , amorphes gelbes Produkt.

0,1080 g gaben 0,0426 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Berechnet:		Gefunden:
Na	12,99	12,78 %.

Dimethylverbindung,  $(\text{OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}:\text{CHSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ , schwach gelbliches, amorphes Produkt vom Schmp.  $77^\circ$ .

0,1383 g gaben 0,0591 g  $\text{AgCl}$ .

Berechnet:		Gefunden:
Cl	10,36	10,56 %.

Diacetylverbindung,  $(\text{CH}_3\text{CO.O})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}:\text{CHSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ , aus dem Phenol beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf  $130^\circ$  erhalten. Schwach gelb gefärbte Krystalle, die unter dem Mikroskope als breite, durchsichtige Stäbchen erscheinen. Schmp.  $112^\circ$ .

186 Tröger u. Bolte: Synthese v. Benzo- $\alpha$ -pyronderiv.

0,1060 g gaben 0,0392 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	9,00	9,18 %.

Dibenzoylverbindung,  $(C_6H_5CO.O)_2C_6H_3CH:CHSO_2C_6H_4Cl$ , analog den obigen Benzoylverbindungen gewonnen. Lange, schmale, durchsichtige, bei 164° schmelzende Nadeln, aus verdünntem Alkohol.

0,1059 g gaben 0,0294 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	6,76	6,87 %.

Nachdem bei den in dieser Arbeit beschriebenen Arylsulfoncumarinen durch zahlreiche Versuchsreihen festgestellt war, daß es weder möglich ist, durch Aufspaltung des Pyronringes zu dem Derivat einer freien Cumarin- bzw. Cumarsäure zu gelangen, war die Wahrscheinlichkeit für die Arylsulfonumbelliferonderivate eine noch viel geringere, solche Aufspaltungsprodukte liefern zu können, da nach den Beobachtungen von K. Fries und W. Volk (a. a. O.) OH im Benzolkern die Umwandlung der Cumarin- und Cumarsäure vollständig verhindert. Als weitere Abbauprodukte der bei der Pyronringöffnung als Zwischenprodukte auftretenden cumarinsauren Salze sind die oben eingehend besprochenen Dioxystyrylarylsulfone anzusehen. Wäßriges Alkali, selbst von schwacher Konzentration (5%) spaltet aus den Cumarinsäurederivaten bereits CO<sub>2</sub> ab. Es blieb nun bloß noch übrig, die Umbelliferonderivate in ihrem Verhalten gegen absolut alkoholisches Natriumäthylat zu prüfen: Bringt man 3-Benzolsulfon-7-acetoxycumarin mit der für 3-Na berechneten Menge oder die entacetylierte Verbindung mit der für 2-Na berechneten Menge absolut alkoholischen Natriumäthylates durch gelindes Erwärmen (50°) in Lösung und läßt dann längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so resultiert schließlich ein intensiv gelb gefärbtes Salz, nämlich das Natriumsalz des 3-Benzolsulfon-7-oxycumarins, das aus der Acetylverbindung nach Abspaltung der Acetylgruppe entstanden ist. Das gebildete Salz löst sich mit gelber Farbe in Wasser und zeigt prächtig blaue Fluorescenz. Es sind somit die herrlichen Fluorescenzerscheinungen, die man bei der Auf-

spaltung des Umbelliferonderivates mit wäßriger NaOH beobachtet, sicher durch die Bildung dieses Salzes zu erklären, denn die als Spaltungsprodukte auftretenden Dioxystyrylarylsulfone, von denen gleichfalls gelbe Alkalisalze sich darstellen lassen, zeigen derartige Fluoreszenzerscheinungen nicht. Daß es sich tatsächlich um das oben genannte Natriumsalz handelt, bestätigt nachstehende Analyse.

0,1125 g gaben 0,0250 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

	Berechnet:	Gefunden:
Na	7,10	7,19 %.

Neben diesem Natriumsalze konnten andere Spaltungsprodukte nicht nachgewiesen werden. Die alkoholische Flüssigkeit, aus der sich das Salz beim Stehen ausgeschieden, enthält noch weitere Mengen dieses Salzes. Aus letzterem gewinnt man mit Mineralsäure das freie 3-Benzolsulfon-7-oxycumarin, das durch seine bei  $237^\circ$  schmelzende Acetylverbindung identifiziert wurde.

Analog wie beim 3-Benzolsulfon-7-oxycumarin verläuft die Einwirkung von Natriumäthylat auf p-Toluol- und p-Chlorbenzolsulfon-7-oxycumarin oder deren Acetylverbindungen.



## Aufbau von $\beta$ -arylsulfonierten Chinolinen mit einer Seitenkette in $\alpha$ -Stellung.

Von

J. Tröger und W. Menzel.

[Mitteilung aus dem pharm.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 12. September 1921).

Chinolinderivate, die schwefelhaltige Substituenten besitzen, sind, abgesehen von Sulfosäuren, die  $\text{SO}_3\text{H}$  in o-, m-, p- oder ana-Stellung des Benzolkerns enthalten, nur wenige bekannt. Mit Ausnahme des  $\alpha$ -Thiochinolins und des  $\gamma$ -Thiochinaldins sind Chinoline mit schwefelhaltigem Substituenten im Pyridinkern erst neuerdings von E. Besthorn und B. Geisselbrecht<sup>1)</sup> beschrieben worden. Das  $\alpha$ -Thiochinolin ist zuerst von Roos<sup>2)</sup> aus Carbostyryl beim Erhitzen mit Schwefelphosphor auf  $135\text{--}140^\circ$  dargestellt worden. Durch Oxydation dieses Mercaptans,  $\text{C}_6\text{H}_4:\text{C}_3\text{H}_2\text{N}(\text{SH})$ , entsteht  $\alpha$ -Chinolinsulfid,  $(\text{C}_6\text{H}_6\text{N})_2\text{S}$ , das bei weiterer Einwirkung von Kaliumpermanganat nicht angegriffen wurde. Nun zeigen E. Besthorn und B. Geisselbrecht (a. a. O.), daß das  $\alpha$ -Thiochinolin durch Salpetersäure in Chinolin- $\alpha$ -sulfosäure übergeführt werden kann, die beim Kochen mit Wasser in  $\text{SO}_2$  und Carbostyryl zerfällt. Ein  $\beta$ -Thiochinolin ist nicht bekannt, und  $\beta$ -Chlorchinolin ließ sich infolge der festen Bindung des  $\beta$ -Chloratoms mit Alkalisulfid nicht in eine  $\beta$ -Sulfosäure verwandeln. Ein  $\beta$ -Oxychinaldin gab mit Schwefelphosphor nicht die entsprechende Thioverbindung. In der Technik ist nun nach den in oben genannter Arbeit gemachten Angaben eine Py-Sulfosäure des Chinaldins bereits bekannt; sie ist nach Mitteilung der Hoechst Farbwerke aus o-Amidobenzaldehyd und acetonsulfosaurem

<sup>1)</sup> Ber. 53, 1077 (1920).

<sup>2)</sup> Ber. 21, 620 (1888).

Natrium in wässriger Lösung gemäß der Friedländerschen Chinolinsynthese leicht zu erhalten:



Aus der so entstandenen Chinaldin- $\beta$ -sulfosäure haben Besthorn und Geisselbrecht die im Pyridinkern enthaltene  $\text{CH}_3$ -Gruppe durch Oxydation der Benzalverbindung beseitigt. Dieselben Autoren konnten auch eine Chinolin- $\gamma$ -sulfosäure durch Umsetzung von  $\gamma$ -Chlorchinolin mit Natriumsulfit, sowie eine Chinaldin- $\gamma$ -sulfosäure durch Oxydation von  $\gamma$ -Thiochinaldin mit Salpetersäure oder durch Umsetzung von  $\gamma$ -Chlorchinaldin mit Natriumsulfit bereiten. Auch Lepidin- $\alpha$ -sulfosäure haben genannte Autoren aus dem entsprechenden Mercaptan gewonnen. Versuche, welche schon vor dem Erscheinen der Besthornschen Arbeit im hiesigen Laboratorium ausgeführt sind und in nächster Zeit zur Veröffentlichung gelangen werden, hatten die auffallende Tatsache ergeben, daß *o*-Amidobenzaldehyd mit Arylsulfonacetonitrilen  $\text{RSO}_2\text{CH}_2\text{CN}$  in Gegenwart von Alkali glatt zu  $\alpha$ -Amino- $\beta$ -arylsulfonchinolinen sich umsetzt. In einer Mitteilung über Arylsulfonacetone,  $\text{RSO}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$ , Arylsulfonacetophenon,  $\text{RSO}_2\text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_5$ , und Cyanbenzylarylsulfon,  $\text{RSO}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$ , haben J. Tröger und O. Beck<sup>1)</sup> nachgewiesen, daß von diesen drei Körperklassen nur die beiden erstgenannten gleich den oben erwähnten Arylsulfonacetonitrilen in wässrigem Alkali leicht löslich sind und aus diesen Lösungen durch Säure unverändert wieder gefällt werden. Infolge dieser Alkalilöslichkeit sind diese Methylenverbindungen leicht zu Kondensationsreaktionen befähigt. Zahlreiche Untersuchungen haben dies bei den Arylsulfonacetonitrilen dargetan, die in dieser Arbeit beschriebenen Chinolinsynthesen sind ein Beweis für die Reaktionsfähigkeit der Arylsulfonketone. Nach den Untersuchungen von J. Eliasberg und P. Friedländer<sup>2)</sup> erfolgt die Kondensation von *o*-Amidobenzaldehyd mit Ketonen um so träger, je größer das Molekulargewicht des angewendeten Ketons ist. Aceton und Diäthylketon reagieren schon

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 87, 289 (1913).

<sup>2)</sup> Ber. 25, 1752 (1892).

in verdünnter wäßriger Lösung in der Kälte, Acetophenon bedarf des gelinden Erwärmens in alkoholischer Lösung, und Naphtylmethylketon reagiert nur in alkoholischer Lösung in Gegenwart von alkoholischem NaOH. Leicht reagieren ferner nach genannten Autoren mit *o*-Amidobenzaldehyd der Acetessigester, sowie Acetylaceton und Acetonylaceton, während Desoxybenzoin, Dioxyacetophenon, Traubenzucker und Lävulinsäure sich nicht kondensieren ließen. Die in dieser Arbeit beschriebenen Versuche lehren, daß Arylsulfonaceton in wäßriger oder wäßrig-alkoholischer Lösung in Gegenwart von Natronlauge mit dem *o*-Amidobenzaldehyd leicht reagieren und  $\beta$ -Arylsulfonchinaldine geben. Die Kondensation des *o*-Amidobenzaldehyds mit Arylsulfonacetophenonen, die in dieser Arbeit nur kurz angedeutet und über die später ausführlicher berichtet wird, läßt sich selbst in rein alkoholischer Lösung und in Gegenwart von Alkali nicht erreichen, gelingt aber sehr glatt, wenn man Aldehyd und Keton ohne jedes Lösungsmittel und jeden Katalysator einfach im geschlossenen Rohre auf etwa 200° erhitzt. In diesem Falle gelangt man zu  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -arylsulfonchinolinen. In diesen Phenylchinolinderivaten ist zwar der basische Charakter durch die in  $\alpha$ - und in  $\beta$ -Stellung befindlichen elektronegativen Gruppen bedeutend vermindert, aber doch noch soweit vorhanden, daß auch diese Derivate noch zur Salzbildung befähigt sind. Für die Arylsulfonchinaldine, mit denen sich diese Arbeit vorwiegend befaßt, sind folgende Tatsachen bemerkenswert. Sie besitzen schwach basischen Charakter, bilden vorzüglich krystallisierende, aber leicht spaltbare Salze und Doppelsalze. Die in  $\beta$ -Stellung befindliche Gruppe  $\text{RSO}_2$  ist weder durch Schmelzen mit KOH, noch durch Erhitzen mit Säure unter Druck eliminierbar. Die in  $\alpha$ -Stellung befindliche  $\text{CH}_3$ -Gruppe läßt sich mit Aldehyden der Fett- und Benzolreihe kondensieren. Weder die Chinaldine, noch deren Aldehydkondensationsprodukte konnten durch Oxydationsmittel in Pyridin- bzw. Chinolincarbonsäuren übergeführt werden. Die mit Phtalsäureanhydrid aus den Chinaldinen entstehenden Chinophtalone sind intensiv gelbe Verbindungen. Durch Einführung des Aldehydrestes in die Methylgruppe obiger Chinaldine wird der basische Charakter nicht aufgehoben. Auffallend an den aus den Chinaldinen bereiteten

Jodmethylen ist ihre Wasserunlöslichkeit, während die entsprechenden Chlormethylate in wäßrigem Alkohol löslich sind. Einwirkung von AgOH auf Jodmethylate führt nicht zum Hofmannschen Abbau, sondern liefert die freien Chinoline zurück.

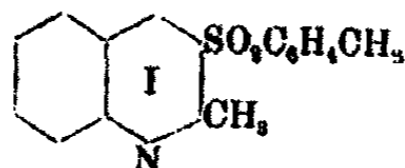
#### Experimenteller Teil.

Der zu den nachstehend beschriebenen Versuchen dienende *o*-Amidobenzaldehyd wurde nach der Vorschrift von P. Friedländer<sup>1)</sup> durch Reduktion von *o*-Nitrobenzaldehyd mit Ferrosulfat und Ammoniak bereitet. Da in der Arbeit von Besthorn und Geisselbrecht (a. a. O.), die doch neueren Datums ist, sich bezüglich der Darstellung des genannten Aldehyds die Angabe findet, man solle so lange den gebildeten Aldehyd mit Wasserdampf übertreiben, bis das Destillat nicht mehr gelb übergeht (gen. Autoren schreiben von 2,5—3 Liter Destillat auf 10 g angewandten Nitroaldehyd), so halten wir es für nicht unzweckmäßig, wenn wir in Kürze den Weg angeben, der uns genannten Aldehyd in kürzester Zeit in fester Form lieferte. Zu einer Lösung von 140 g Ferrosulfat in 240 ccm Wasser, die mit 6 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. HCl versetzt war, gibt man 8 g *o*-Nitrobenzaldehyd und fügt bei 90° in Portionen von 10—20 ccm, im ganzen nicht mehr als 55 ccm, 25 Prozent Ammoniak unter häufigem Umschütteln zu bis zum Farbenumschlag von Dunkelbraun in Gelb bzw. Grau. Ist die  $\text{NH}_3$ -Menge zu gering, so ist die Reduktion eine unvollständige, ist sie zu groß, so scheint ein Kondensationsprodukt zu entstehen. Hält man die richtigen Bedingungen ein, so vollzieht sich die Wasserdampfdestillation außerordentlich rasch, und bereits mit dem ersten Tropfen Wasser geht auch schon der feste Aldehyd über. Bei Anwendung von 10 g Nitroaldehyd kann man die Destillation, wenn etwa 500 ccm Destillat übergegangen sind, unterbrechen, da dann wesentliche Mengen Aldehyd im Destillationskolben nicht mehr enthalten sind. Im Destillat, das in einer mit Eis gekühlten Vorlage aufgefangen wird, scheidet sich der Aldehyd in silberglänzenden Schuppen aus. In die Vorlage haben wir

<sup>1)</sup> Ber. 15, 2572 (1882).

zur vollständigeren Abscheidung des Aldehyds festes Kochsalz gegeben und schließlich den spezifisch leichteren Aldehyd leicht von dem Kochsalz, das am Boden bleibt, trennen können. Da längere Zeit aufbewahrter *o*-Amidobenzaldehyd seine leichte Löslichkeit in Wasser, sowie seine Reaktionsfähigkeit einbüßt, so ist bei allen unseren Versuchen ein möglichst frisch bereitetes, aber auf jeden Fall ein nicht zu lange Zeit aufbewahrtes Präparat benutzt worden. Bevor wir an die Beschreibung der mittels des *o*-Amidobenzaldehyds dargestellten Chinolinderivate übergehen, möge ein Versuch hier vorausgeschickt sein, bei dem die Kondensation in anderem Sinne eingetreten war. *p*-Toluolsulfonaceton,  $C_7H_7SO_2CH_2COCH_3$ , ein Originalpräparat von R. Otto, der diese Verbindung zuerst beschrieben hatte, und das den vorgeschriebenen Schmp.  $51^\circ$  zeigte, war in wäßrig-alkoholischer Lösung in Gegenwart von etwas Natronlauge mit *o*-Amidobenzaldehyd zwecks Kondensation auf dem Wasserbade erhitzt worden. Hierbei resultierte eine bei  $125^\circ$  schmelzende krystallinische Verbindung von basischem Charakter, deren Platinsalz 18,6% Pt bei der Analyse ergab. Weder der Schmelzpunkt, noch der Platinegehalt sprechen für das nachstehend beschriebene Chinolinderivat, dessen Schmp.  $152^\circ$  ist, und dessen Platinsalz 19,4% Pt verlangt. Leider war mit diesem Versuche das Ottosche Präparat verbraucht und alle Versuche, mit selbst bereitetem Keton diese niedriger schmelzende Verbindung wieder zu erlangen, sind bisher resultatlos verlaufen. Vielleicht könnte es sich um das Platinsalz einer Verbindung handeln, die sich von dem Chinolinderivat um ein Plus von  $H_2O$  unterscheidet, also um ein Kondensationsprodukt, bei dem entweder die Aldehydgruppe mit der Methylengruppe oder die Amidogruppe mit der Ketogruppe sich kondensiert, aber nicht beide Reaktionen gleichzeitig erfolgt sind. Ein Pt-Salz von der Formel  $NH_2C_6H_4CH:C(SO_2C_6H_5)COCH_3$  oder  $C_7H_7SO_2CH_2.C(NC_6H_4COH)CH_3$  würde 18,7% Pt verlangen. Wenn tatsächlich die Kondensation ohne Bildung eines Chinolinringes erfolgt sein sollte, so würde die erste der beiden angeführten Formeln die größere Wahrscheinlichkeit für sich haben, da sie mit dem basischen Charakter des erhaltenen Produktes besser in Einklang zu bringen ist.

$\beta$ -p-Toluolsulfonchinaldin,  $C_{17}H_{16}NSO_2$  (Formel I).



In guter Ausbeute erhält man diese Verbindung, wenn man o-Amidobenzaldehyd (0,57 g) und p-Toluolsulfonaceton (1 g), in wenig Alkohol gelöst, nach Zusatz von 3 Tropfen 5 prozentiger wäßriger Natronlauge etwa 1 Tag lang bei Wasserbadtemperatur erhitzt, dann den Alkohol verdampft, den Rückstand mit kaltem Wasser behandelt und den in Wasser unlöslichen Anteil aus verdünntem Alkohol krystallisiert. Man erhält so die Verbindung in glänzenden, breiten Nadeln vom Schmp.  $152^\circ$ , die unter dem Mikroskop als kleine weiße, derbe Prismen erscheinen. Die Base ist löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

I.	0,1730 g	gaben	0,4861 g	$CO_2$	und	0,0821 g	$H_2O$ .
II.	0,2094 g	„	0,5258 g	$CO_2$	„	0,0985 g	$H_2O$ .
III.	0,1480 g	„	0,3734 g	$CO_2$	„	0,0697 g	$H_2O$ .
IV.	0,1500 g	„	6,5 ccm	N bei $19^\circ$	und	760 mm.	
V.	0,2726 g	„	11,4 ccm	N bei $20^\circ$	„	766 mm.	
VI.	0,1684 g	„	0,1299 g	$BaSO_4$ .			

Berechnet:		Gefunden:					
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	68,68	68,77	68,44	68,88	—	—	— %
H	5,05	5,31	5,26	5,27	—	—	— „
N	4,71	—	—	—	5,08	4,85	— „
S	10,77	—	—	—	—	—	10,6 „.

Zu derselben Base gelangt man auch auf kaltem Wege und in guter Ausbeute, wenn man o-Amidobenzaldehyd (0,28 g) in wenig heißem Wasser (30 ccm) löst, zu der erkalteten Aldehydlösung das p-Toluolsulfonaceton (0,5 g), in 2 ccm NaOH gelöst, hinzufügt und die Lösung 8 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen läßt. Nach Ablauf dieser Zeit ist eine reichliche Menge von grauweißen Krystallen abgeschieden, die nach dem Umkrystallisieren mit dem auf warmem Wege erhaltenen Produkte identisch sind. Wenn man von frisch bereitetem Aldehyd ausgeht, so ist die Ausbeute eine bessere als auf dem erstbeschriebenen Wege, allerdings auf Kosten der Zeit.

194 Träger u. Menzel:  $\beta$ -Arylsulfonierte Chinoline.

Beweis, daß in der Base vom Schmp.  $152^{\circ}$  ein Chinolinderivat vorliegt. Wenn auch die vorstehenden Analysenwerte keinen Zweifel zulassen, daß ein Ringschluß zu einem Chinolinkern erfolgt ist, so ist doch, um alle Zweifel in dieser Hinsicht zu beheben, noch eine Zinkstaubdestillation mit der Base ausgeführt worden. Die mit Zinkstaub vermischte Base wurde im H-Strome in einem schwer schmelzbaren Glasrohre erhitzt, und das alkalisch reagierende Destillat in einer mit Salzsäure beschickten Vorlage aufgefangen. Die mit Platinchlorid versetzte salzsaure Lösung gab bei hinreichendem Einengen ein orangerotes, krystallinisches Platinsalz, das nach dem Umkrystallisieren aus salzsäurehaltigem Wasser orangerote Nadeln lieferte, deren Schmp.  $220^{\circ}$  war. Daß ein Platinsalz des Chinolins vorliegt, wird durch die Analyse bestätigt.

0,1700 g des bei  $105^{\circ}$  getrockneten Salzes gaben 0,0499 g Pt.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	29,23	29,85 %.

Ein Platinsalz von Chinaldin würde  $28,02\%$  Pt verlangen. Ob ein solches vorliegt, kann nur durch die Analyse ermittelt werden, da die Schmelzpunkte der Platinsalze dieser beiden Basen sich wenig unterscheiden. Für dasjenige des Chinolins ist in der Literatur der Schmp.  $219-225^{\circ}$ , für dasjenige des Chinaldins der Schmp.  $226^{\circ}$  angegeben. Da bekanntlich die sehr kompliziert zusammengesetzten Alkaloide bei der Zinkstaubdestillation meist bis zum Pyridin-, Chinolin- oder Isochinolinkern abgebaut werden, so ist wohl auch im obigen Falle die Annahme berechtigt, daß beim Abbau der bei  $152^{\circ}$  schmelzenden Base nicht bloß die Sulfon-, sondern auch die  $\text{CH}_3$ -Gruppe verschwunden ist, wofür der gefundene Platengehalt spricht.

Chlorhydrat der Base,  $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{NSO}_2 \cdot \text{HCl}$ . Die Chinaldinbase löst sich in 25 Prozent. Salzsäure bereits in der Kälte auf, scheidet sich beim Verdünnen mit Wasser teilweise wieder ab, löst sich aber beim Erwärmen wieder auf. Um einer leicht eintretenden hydrolytischen Spaltung des Salzes vorzubeugen, darf man die Säurekonzentration nicht zu sehr herabsetzen. Aus der erkalteten klaren, salzsauren Lösung scheidet sich das Salz nach

Tröger u. Menzel:  $\beta$ -Arylsulfonierte Chinoline. 195

einigem Stehen in feinen weißen Krystallnadelchen ab, die bei  $150^{\circ}$  schmelzen. Es handelt sich hierbei um den Schmelzpunkt der freien Base, da, wie nachstehend gezeigt wird, das Chlorhydrat beim Erhitzen seine Salzsäure verliert. Daß die weißen Nadeln aber das gewünschte Chlorhydrat darstellen, beweisen die Analysen.

- I. 0,1821 g gaben 0,0589 g AgCl.  
 II. 0,1566 g „ 0,0660 g AgCl.

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
Cl	10,64	10,09	10,48 %.

Das Salzsäuremolekül haftet wenig fest an der Base, so daß es bereits bei einem Versuche, das Salz auf einen etwaigen Krystallwassergehalt zu prüfen, abgespalten wurde. 0,1738 g Salz, 10 Stunden auf  $105^{\circ}$  erhitzt, hatten, als Gewichtskonstanz eingetreten, 0,0186 g an Gewicht verloren, während das Produkt eine von teilweiser Zersetzung herrührende Gelbfärbung zeigte. Der theoretische Wert für ein Mol. abgespaltene HCl beträgt 0,0190 g.

Nitrat,  $C_{17}H_{15}NSO_3 \cdot HNO_3$ , wird analog dem Chlorhydrat unter Anwendung von mäßig konzentrierter Salpetersäure erhalten. Aus der heißen klaren Lösung scheidet sich das Salz in kräftigen, weißen Nadeln ab, die bei  $138^{\circ}$  schmelzen.

- I. 0,2290 g gaben 15 ccm N bei  $19^{\circ}$  und 758 mm.  
 II. 0,1816 g „ 12 ccm N bei  $20^{\circ}$  „ 762,5 mm.

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
N	7,77	7,68	7,70 %.

Auch dieses Salz verliert bereits beim Erhitzen auf  $105^{\circ}$  die angelagerte Säure und ist trotz der prächtig ausgebildeten Krystalle eine wasserfreie Verbindung. Ein quantitativer Versuch lehrte, daß bei  $105^{\circ}$  selbst beim mehrtägigen Erhitzen nur der größte Teil, der letzte Rest der Säure erst bei  $140^{\circ}$  abgespalten wurde. Die bei dieser höheren Temperatur abgespaltene Säuremenge entsprach genau einem Mol.  $HNO_3$ . Die abgespaltene Säure wurde bei dem Erhitzungsversuche aufgefangen und als  $HNO_3$  identifiziert. Der Erhitzungsrückstand färbt sich erst hellgelb, dann hellbraun, schließlich dunkelbraun.



196 Tröger u. Menzel:  $\beta$ -Arylsulfonierte Chinoline.

Sulfat,  $C_{17}H_{16}NSO_2 \cdot H_2SO_4$ . Es handelt sich in diesem Salze um ein saures Sulfat, dessen Darstellung sich schwierig gestaltet, da hierbei die hydrolytische Spaltung sich unangenehm bemerkbar macht. Am besten gelangt man zu diesem Salze, wenn man die Base mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure anreibt und dieses Gemisch durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure in Lösung bringt. Versetzt man eine so erhaltene Lösung mit der doppelten Menge heißen Wassers, so scheidet sich beim Erkalten das Salz in Form von kleinen glitzernden, rhombischen Kryställchen ab. Von diesem Salze wurde wegen seiner Schwerlöslichkeit nicht bloß der S-Gehalt der angelagerten Schwefelsäure, sondern gleich der Gesamtschwefel ermittelt.

I. 0,1658 g gaben 0,1935 g  $BaSO_4$ .  
 II. 0,1590 g „ 0,1815 g  $BaSO_4$ .

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
Gesamt-S	16,2	16,05	16,3 %

Das Sulfat verhält sich beim Erhitzen dem Chlorhydrat und Nitrat nicht völlig analog. Beim Erhitzen, das unter Dunkelfärbung eintritt, entspricht der Gewichtsverlust nicht der theoretischen Menge der angelagerten Schwefelsäure.

Oxalat,  $C_{17}H_{16}NSO_2(COOH)_2$ . Auch die Oxalsäure, die bekanntlich von gleicher Stärke in  $\frac{1}{10}$ -n. Lösung wie die Schwefelsäure ist, bildet ein saures Salz. Erhitzt man die Base mit einer konzentrierten wäßrigen Oxalsäurelösung etwa  $\frac{1}{4}$  Stunde über freiem Feuer bis zur vollständigen Lösung und verdünnt die Lösung mit heißem Wasser, so scheiden sich allmählich schöne weiße, kurze Prismen ab. Das Salz hat keinen einheitlichen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich bei  $145^\circ$  unter Dunkelfärbung.

0,2040 g gaben 0,4886 g  $CO_2$  und 0,0820 g  $H_2O$ .

	Berechnet:	Gefunden:
C	58,91	58,65 %
H	4,39	4,49 „

Auch zur Bildung von Doppelsalzen ist die Base befähigt. Von dem Platindoppelsalze ist eine vollständige Analyse ausgeführt, um auch auf chemischem Wege den einwandfreien Beweis für ein Chinolinderivat der neuen Base zu liefern.

Tröger u. Menzel:  $\beta$ -Arylsulfonierte Chinoline. 197

Platindoppelsalz,  $(C_{17}H_{15}NSO_3)_2H_2PtCl_6$ . Auch dieses Doppelsalz ist krystallwasserfrei. Es entsteht auf Zusatz von Platinchlorid zur Lösung des Chlorhydrats und bildet rötlichgelbe Krystalle, die bei  $216^\circ$  schmelzen und bei  $105^\circ$  keinen Gewichtsverlust erleiden. Somit erweist sich das Salz der komplexen Platinchloridchlorwasserstoffsäure beständiger als die Salze der Base mit Mineralsäuren.

- I. 0,1708 g gaben 0,0333 g Pt.  
 II. 0,1642 g „ 0,2454 g  $CO_2$ , 0,0484 g  $H_2O$  und 0,0317 g Pt.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
C	40,63	—	40,77 %
H	3,21	—	3,29 „
Pt	19,4	19,6	19,8 „

Golddoppelsalz,  $C_{17}H_{15}NSO_3 \cdot HAuCl_4$ . Dieses Salz erhält man am besten, wenn man die Base in konzentrierter Salzsäure löst und nach Zusatz der gleichen Menge Alkohol Goldchlorid zufügt, was zunächst die Abscheidung eines gelben, amorphen Niederschlages zur Folge hat. Erwärmt man dann, bis Lösung eingetreten ist, und verdünnt die Lösung mit der doppelten Menge heißen, salzsäurehaltigen Wassers, so scheidet sich das Salz nach mehrtägigem Stehen in Form eines feinkrystallinischen, hellgelben Niederschlages ab. Bei längerem Stehen konnten auch größere hellgelbe Krystalle erhalten werden, die unter dem Mikroskop als kurze derbe, an beiden Enden zugespitzte Nadelchen erscheinen. Es schmilzt bei  $194^\circ$  unter Gasentwicklung und Bräunung. Das Salz ist krystallwasserfrei, leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser und Salzsäure.

- I. 0,2322 g gaben 0,0722 g Au.  
 II. 0,2105 g „ 0,0649 g Au.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
Au	30,96	31,09	30,88 %

Quecksilberchloriddoppelsalz,  $(C_{17}H_{15}NSO_3 \cdot HCl)_2 HgCl_2$ . Beim Zufügen einer wäßrigen Quecksilberchloridlösung zu der in konzentrierter Salzsäure gelösten Base entsteht ein weißer, amorpher Niederschlag, der beim Erwärmen wieder in Lösung geht. Aus der mit heißem Wasser verdünnten Lösung

198 Träger u. Menzel:  $\beta$ -Arylsulfonierte Chinoline.

scheidet sich das Doppelsalz in kleinen weißen Nadeln ab, die bei  $148^\circ$  schmelzen und in konzentrierter Salzsäure leicht löslich sind. Bei der Analyse wurde das Quecksilber aus der wässrig salzsauren Lösung mit  $H_2S$  gefällt.

0,1004 g gaben 0,0469 g HgS.

	Berechnet:	Gefunden:
Hg	21,37	21,24 %.

Zinnchlorürdoppelsalz,  $(C_{17}H_{15}NSO_2 \cdot HCl)_2SnCl_2$ . Dasselbe entsteht bei langsamem Zusatz einer Lösung der Base in konzentrierter Salzsäure zu einer konzentrierten Zinnchlorürlösung als weiße amorphe Fällung, die beim Erwärmen wieder in Lösung geht und beim Erkalten kleine weiße, an beiden Enden zugespitzte Nadeln liefert. Bei  $230^\circ$  färbt sich das Salz dunkler, um bei  $235^\circ$  zu schmelzen. Zwecks Analyse wurde das Salz in Königswasser gelöst, die Lösung mit heißem Wasser verdünnt, das Zinn als  $SnS_2$  gefällt und schließlich als  $SnO_2$  gewogen.

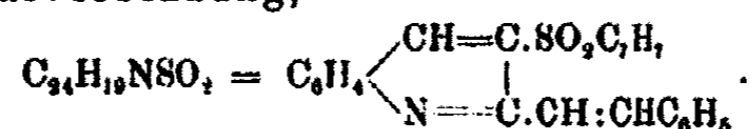
0,1276 g gaben 0,0226 g  $SnO_2$ .

	Berechnet:	Gefunden:
Sn	13,88	13,98 %.

Es war von Interesse, die Haftfestigkeit der in  $\beta$ -Stellung in dem Pyridinkern eingetretenen p-Toluolsulfongruppe zu ermitteln, da bekanntlich ein in  $\beta$ -Stellung eingetretenes Halogenatom beim Chinolin im Gegensatz zu einem solchen in  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Stellung eingetretenen Halogenatome eine außergewöhnlich feste Bindung zeigt und sich nicht durch andere Gruppen ersetzen läßt. Ein gleiches Verhalten ließ sich nun auch bei dem Arylsulfonderivat des Chinaldins ermitteln. Es gelang weder durch Einwirkung von wässriger Natronlauge verschiedener Konzentration (10, 40, 75 Prozent.) beim Erhitzen auf dem Wasserbade oder über freiem Feuer, noch durch Einwirkung von überhitztem Wasserdampf den  $C_7H_7SO_2$ -Rest abzuspalten. Auch als das Chinaldinderivat mit 75 Prozent. KOH geschmolzen und dann mit auf  $180^\circ$  erhitztem Wasserdampf behandelt wurde, konnte eine Abspaltung des genannten Restes nicht festgestellt werden. 48 stündiges Erhitzen der Base mit konzentrierter Salzsäure im Rohr bei Wasserbadtemperatur, sowie 12 stündiges Erhitzen im Rohr auf  $150^\circ$

bis 160° führten gleichfalls nicht zum Ziele. Im letzteren Falle ist sogar die unveränderte Base durch den Schmelzpunkt und eine Analyse ihres Platinsalzes erkannt worden (Schmp. 216°, Pt = 19,5%). Diese auffallend große Beständigkeit des  $\beta$ -p-Toluolsulfonchinaldins gegen Säuren und Basen ist um so merkwürdiger, da das von O. Stark<sup>1)</sup> aus Benzoylacetone und o-Amidobenzaldehyd in Gegenwart von Piperidin erhaltene  $\beta$ -Benzoylchinaldin bei der Kalischmelze glatt in Chinaldin und Benzoesäure gespalten wird. Eine genau den Angaben Starks mit dem  $\beta$ -p-Toluolsulfonchinaldin entsprechend ausgeführte Kalischmelze ließ dieses feste Chinolinderivat, sofern es nicht durch die Hitze verkohlt war, unangegriffen.

Benzalverbindung,



Diese Benzalverbindung sollte als Ausgangsmaterial für eine Oxydation dienen, welche die Überführung des  $\text{CH}_3$  in  $\text{COOH}$  bezweckte. Leider haben die in diesem Sinne ausgeführten Versuche nicht zu dem gewünschten Ziele geführt. Die bei Einwirkung von Benzaldehyd auf das Chinaldinderivat entstehende Seitenkette  $\text{CH}:\text{CHC}_6\text{H}_5$  erwies sich als besonders hartnäckig und hat sich allen bisher zu diesem Zwecke angewandten Oxydationsmitteln gegenüber nicht abbauen und in Carboxyl überführen lassen. Zu der Benzalverbindung gelangt man, wenn man molekulare Mengen des  $\beta$ -p-Toluolsulfonchinaldins und Benzaldehyds in einem Schwefelsäurebade 4–5 Stunden auf 140–150° unter zeitweiligem Eintragen von etwas Chlorzink erhitzt. Man hört mit dem Eintragen des Chlorzinks in die dunkelgelbe Schmelze auf, wenn keine Reaktion mehr eintritt. Nach dem Erkalten kocht man die zerkleinerte Schmelze mit konzentrierter Salzsäure aus, wobei das Chlorhydrat der Benzalverbindung mit citronengelber Farbe in Lösung geht. Besser gelut das sehr schwer lösliche Chlorhydrat beim längeren Kochen mit einem Gemisch von Alkohol und rauchender Salzsäure in Lösung. Aus der heiß filtrierte Flüssigkeit scheidet sich das Salz beim Erkalten in

<sup>1)</sup> Ber. 42, 715 (1909).

200 Tröger u. Menzel:  $\beta$ -Arylsulfonierte Chinoline.

kleinen gelben bis hellbraunen Nadeln ab. Digestion dieses Salzes mit wäßrigem Ammoniak in gelinder Wärme liefert die freie Benzalverbindung, die aus Alkohol in gelblichweißen Nadelchen vom Schmp.  $204^{\circ}$  erhalten wird.

0,1260 g gaben 0,3460 g  $\text{CO}_2$  und 0,0585 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Berechnet:	Gefunden:
C	74,80	74,91 %
H	4,97	5,19 „

Chlorhydrat,  $\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{NSO}_2\cdot\text{HCl}$ , gelbe bis hellbraune Nadeln, zuweilen auch wohl gelblichgrün erscheinend, Schmp.  $202^{\circ}$  unter  $\text{HCl}$ -Verlust.

I. 0,3080 g gaben 0,0998 g  $\text{AgCl}$ .

II. 0,2138 g „ 0,0721 g  $\text{AgCl}$ .

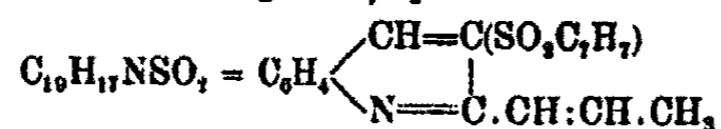
	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
Cl	8,41	8,00	8,34 %

Oxydationsversuche mit der bei  $204^{\circ}$  schmelzenden Benzalverbindung. Diese in der verschiedensten Weise abgeänderten Versuche haben zu einem positiven Ergebnisse nicht geführt. Dies liegt zum Teil an dem großen Widerstand, den die Benzalverbindung den verschiedenen Oxydationsmitteln gegenüber zeigt, zum Teil an dem sehr schwach basischen Charakter derselben, was leicht zu einer hydrolytischen Spaltung des bei der Oxydation als Ausgangsmaterial benutzten Salzes führen kann. Um letzteres zu verhüten, ist deshalb eine möglichst konzentrierte Säure zum Lösen der Benzalverbindung benutzt worden. Als 0,5 g der Benzalverbindung mit 10 g verdünnter Schwefelsäure (1:5) gelöst und mit 0,75 g  $\text{CrO}_3$  (in 3,5 g Wasser gelöst) unter weiterem Zusatz von 3,75 g konzentrierter Schwefelsäure 2 Tage lang auf  $150^{\circ}$  erhitzt wurden, ließ sich zwar nach einigen Stunden eine Grünfärbung erkennen, doch war gleichzeitig eine reichliche Menge eines gelben Bodenkörpers entstanden, so daß abermals noch einige ccm konzentrierter Schwefelsäure zugefügt wurden. Nach etwa 8 tägigem Erhitzen war schließlich der Bodenkörper verschwunden, und eine völlig klare dunkelgrüne Lösung entstanden, aus der nach dem Eingießen in Wasser, Entfernen des Chroms mittels Ammoniak und wiederholtem Ausziehen des Abdampf-

rückstandes mit Alkohol eine kleine Menge einer Säure nachgewiesen werden konnte, doch in so unbedeutender Menge, daß eine weitere Untersuchung dieses Produktes unterbleiben mußte. Bei einer anderen Versuchsreihe wurde eine Lösung von 1,2 g Benzalverbindung in 10 ccm 30prozent. Essigsäure mit einer Lösung von 1,8 g  $\text{CrO}_3$  in 10 ccm Wasser 24 Stunden bei Wasserbadtemperatur erhitzt. Es trat auch hier eine Grünfärbung der Lösung ein, doch war auch bei dieser Oxydation ein Reaktionsprodukt in nennenswerter Menge nicht zu erhalten. Bei einer dritten Versuchsreihe wurde 1 g der Benzalverbindung zunächst 80 Stunden mit verdünnter Salpetersäure und, da nach dieser Zeit ein Angriff nicht erfolgt zu sein schien, nach weiterem Zusatz von 5 ccm konzentrierter Salpetersäure nochmals 48 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Der schließlich nicht in Lösung gegangene Teil bestand aus Nitrat, während die Lösung außer gelöstem Nitrat kein anderes Produkt enthielt.

In der Erwartung, daß vielleicht andere aromatische Aldehyde (z. B. *o*- und *p*-Amidobenzaldehyd, *p*-Dimethylamidobenzaldehyd) Kondensationsprodukte mit der bei  $152^\circ$  schmelzenden Chinaldinbase liefern könnten, die leichter einer Oxydation zugänglich sein würden als die Benzalverbindung, sind auch mit genannten Aldehyden Kondensationen versucht worden. Da aber die Reinigungsversuche solcher Kondensationsprodukte große Schwierigkeiten boten, so sind die Versuche in dieser Richtung nicht fortgesetzt, sondern vielmehr auf Kondensationsprodukte mit Fettaldehyden ausgedehnt worden. Mit Par- und Acetaldehyd entsteht dieselbe Äthylidenverbindung, mit Formaldehyd, der in Form von Formalin und unter Druck zur Verwendung kam, konnte hingegen eine Methylenverbindung nicht erhalten werden.

Äthylidenverbindung des  $\beta$ -*p*-Toluolsulfonchinaldins,



entsteht, wenn man 0,74 g Chinaldinbase und 0,33 g Paraldehyd unter Zusatz von 0,2 g Chlorzink 3–4 Stunden im Schwefelsäurebade auf  $150$ – $160^\circ$  erhitzt. Die hierbei entstehende braune Masse löst sich nach vorherigem Auskochen

202 Träger u. Menzel:  $\beta$ -Arylsulfonierte Chinoline.

mit Wasser verhältnismäßig leicht in Salzsäure. Aus der salzsauren Lösung scheidet sich das Chlorhydrat der Äthylidenverbindung als feinkristallinischer hellbrauner Niederschlag ab. Umsetzen dieses Salzes mit Ammoniak und Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol liefert die freie Verbindung in schönen gelblichweißen Nadeln, die unter dem Mikroskope als kräftig ausgebildete Prismen erscheinen. Die Verbindung schmilzt bei  $165^\circ$ , ist in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, in konzentrierten Mineralsäuren und Alkohol löslich.

0,2724 g gaben 0,7002 g  $\text{CO}_2$  und 0,1322 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Berechnet:	Gefunden:
C	70,59	70,12 %
H	5,26	5,43 „

Chlorhydrat,  $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{NSO}_2\cdot\text{HCl}$ . Das aus der reinen Äthylidenverbindung bereitete Salz bildet kleine weiße Prismen, die bei  $160^\circ$  unter Blasenbildung schmelzen. Bei der Analyse benutzt man zur Chlorbestimmung am besten die ammoniakalische Digestion des Salzes.

0,2154 g gaben 0,0869 g  $\text{AgCl}$ .

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	9,86	9,98 %

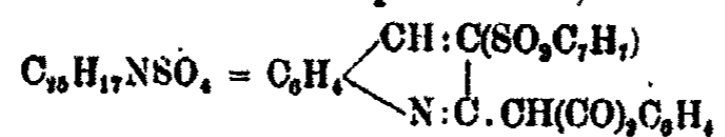
Auch die Äthylidenverbindung bietet bei der Oxydation dieselben Schwierigkeiten wie die Benzalverbindung. Eine Lösung in verdünnter Schwefelsäure, die mit etwas starker Schwefelsäure und  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  versetzt war, zeigte selbst nach längerem Erhitzen keinen für eine Oxydation sprechenden Farbumschlag. Ob diese Hartnäckigkeit, welche das in  $\alpha$ -Stellung befindliche Methyl der Oxydation entgegensetzt, durch die in  $\beta$ -Stellung befindliche  $\text{SO}_2\text{C}_7\text{H}_7$ -Gruppe beeinflusst wird, läßt sich vorderhand nicht entscheiden, denn nach Besthorn und Geisselbrecht (a. a. O.) gelingt es, in der Chinaldin- $\beta$ -sulfosäure das in  $\alpha$ -Stellung befindliche  $\text{CH}_3$  über die Benzalverbindung sowohl zu  $\text{COH}$  als auch zu  $\text{COOH}$  zu oxydieren. Eine Oxydation eines Arylsulfonchinaldins ohne Vermittlung eines Aldehydkondensationsproduktes ist, wie beim  $\beta$ -Benzolsulfonchinaldin gezeigt werden wird, auch versucht worden, gleichfalls ohne Erfolg.

So schwer diese  $\text{CH}_3$ -Gruppe für Oxydation zugänglich,

Tröger u. Menzel:  $\beta$ -Arylsulfonierte Chinoline. 203

um so reaktionsfähiger ist sie für Kondensationen, wofür die oben beschriebene Benzal- und Äthylidenverbindung, sowie das folgende Chinophthalon ein Beweis sind.

$\beta$ -p-Toluolsulfonchinophthalon,



Zur Bereitung dieser Verbindung erhitzt man 0,74 g der bei 152° schmelzenden Base mit 0,85 g Phthalsäureanhydrid unter Zusatz von wenig Chlorzink mehrere Stunden bis zum Schmelzen, kocht nach dem Erkalten die gelbbraune Masse mit Wasser aus und löst den Rückstand in heißem Alkohol. Aus der intensiv gelb gefärbten alkoholischen Lösung schied sich nach geringem Wasserzusatz beim Erkalten das Chinophthalon als gelber Niederschlag ab, der unter dem Mikroskope kleine zarte Prismen erkennen läßt. Die Verbindung schmilzt bei 147°.

0,1582 g gaben 0,4069 g CO<sub>2</sub> und 0,0602 g H<sub>2</sub>O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	70,26	70,17 %
H	3,98	4,25 „

Jodmethylat des  $\beta$ -p-Toluolsulfonchinaldins, C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>NSO<sub>2</sub>.CH<sub>3</sub>J. Auffallend an diesem, sowie an den weiter unten noch beschriebenen Jodmethylaten ist ihre Unlöslichkeit in Wasser. Die Schwerlöslichkeit der durch Anlagerung von Mineralsäuren an das Chinaldin gebildeten Salze wird bei dem Jodmethyladditionsprodukt der Chinaldinbase bis zur Wasserunlöslichkeit gesteigert, und die Beständigkeit gegen Wasser gleichzeitig gewaltig erhöht. Man erhält das Jodmethylat durch 1 tägliches Erhitzen der bei 152° schmelzenden Chinaldinbase mit Jodmethyl unter Zusatz von etwas Methylalkohol in einer Druckflasche bei Wasserbadtemperatur und wiederholtes Umkrystallisieren des Abdampfrückstandes aus Alkohol. Hellgelbe, unter dem Mikroskope als prismatische Nadeln erscheinende Krystalle vom Schmp. 146°.

0,1634 g gaben 0,0878 g AgJ.

	Berechnet:	Gefunden:
J	28,91	29,04 %



204 Träger u. Menzel:  $\beta$ -Arylsulfonierte Chinoline.

Chlormethylat,  $C_{17}H_{16}NSO_2 \cdot CH_2Cl$ . Zu diesem in prachtvollen langen weißen Nadeln krystallisierenden Produkte gelangt man sehr leicht, wenn man das Jodmethylat in mit etwas Wasser versetzter alkoholischer Lösung nach Zusatz von AgCl etwa 1 Stunde auf dem Wasserbade digeriert. Die heiß filtrierte Flüssigkeit liefert dann nach dem Einengen die beschriebenen Krystalle vom Schmp.  $156^\circ$ .

0,1462 g gaben 0,0595 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	10,2	10,07 %.

Im Anschluß an das  $\beta$ -p-Toluolsulfonchinaldin sind mittels des von R. und W. Otto beschriebenen Benzolsulfonacetons (Schmp.  $55^\circ$ ) und des bisher noch nicht bekannten p-Chlorbenzolsulfonacetons (Schmp.  $83^\circ$ ) die folgenden Chinolinderivate das  $\beta$ -Benzol- und das  $\beta$ -p-Chlorbenzolsulfonchinaldin dargestellt.

$\beta$ -Benzolsulfonchinaldin,  $C_{16}H_{13}NSO_2$ , entsteht aus Benzolsulfonaceton und o-Amidobenzaldehyd, wenn man die Lösung dieser beiden Komponenten in wenig Alkohol nach Zusatz von wenigen Tropfen Natronlauge längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Die grünlichgelbe Lösung liefert dann nach dem Eindampfen und Umkrystallisieren des Rückstandes aus verdünntem Alkohol die gesuchte Verbindung in gelblichweißen, spitzen, dünnen Nadelchen vom Schmp.  $144^\circ$ .

- I. 0,1515 g gaben 0,3759 g  $CO_2$  und 0,0654 g  $H_2O$ .
- II. 0,1112 g „ 0,2773 g  $CO_2$  „ 0,0481 g  $H_2O$ .
- III. 0,1775 g „ 7,7 ccm N bei  $18^\circ$  und 758 mm.
- IV. 0,1882 g „ 0,1483 g  $BaSO_4$ .

	Berechnet:	Gefunden:			
		I.	II.	III.	IV.
C	67,85	67,68	68,01	—	— %
H	4,59	4,88	4,86	—	— „
N	4,94	—	—	5,04	— „
S	11,30	—	—	—	11,12 „

Daß es sich um ein Chinolinderivat handelt, und nicht bloß eine halbseitige Kondensation eingetreten ist, ergibt schon die Elementaranalyse, da ein um ein  $H_2O$  reicheres Kondensationsprodukt folgende Werte: C = 63,79 %, H = 4,98 %, N = 4,65 %, S = 10,63 % verlangt.

Tröger u. Menzel:  $\beta$ -Arylsulfonierte Chinoline. 205

Chlorhydrat,  $C_{16}H_{13}NSO_2 \cdot HCl$ , erhält man am besten, wenn man die Base in wenig konzentrierter  $HCl$  löst, mit der etwa 5fachen Menge heißen Wassers verdünnt und stehen läßt. Man erhält so 2–3 mm große weiße, silberglänzende, federförmige Krystalle, die bereits bei  $105^\circ$  ihr  $HCl$ -Molekül wieder abgeben.

- I. 0,1246 g gaben 0,0564 g  $AgCl$ .  
 II. 0,1160 g „ 0,0518 g  $AgCl$ .

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
Cl	11,11	11,20	11,05 %.

Nitrat,  $C_{16}H_{13}NSO_2 \cdot HNO_3$ , analog dem Chlorhydrat bereitet, bildet es schneeweiße, lange kräftige Nadeln mit abgestumpften Enden. Es schmilzt bei  $126^\circ$  zu einer hellbraunen Masse zusammen. Bei  $105^\circ$  verliert es den größten Teil der Salpetersäure, den Rest bei  $130^\circ$ .

- I. 0,2090 g gaben 14 ccm  $N$  bei  $22^\circ$  und 760,5 mm.  
 II. 0,2060 g „ 14,4 ccm  $N$  bei  $18^\circ$  und 751 mm.

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
N	8,09	7,81	8,07 %.

Sulfat,  $C_{16}H_{13}NSO_2 \cdot H_2SO_4$ . Es handelt sich um ein wasserfreies, saures Sulfat, das analog dem Sulfat der Toluolverbindung erhalten wird. Es bildet kleine weiße, kurze Nadelchen ohne bestimmten Schmelzpunkt. In Wasser ist es schwer, in konzentrierter Salzsäure ziemlich leicht löslich. Bei  $150^\circ$  zeigt es starke Zersetzung.

- I. 0,1240 g gaben 0,1491 g  $BaSO_4$  (nach Liebig).  
 II. 0,1354 g „ 0,1646 g  $BaSO_4$  (nach Carius).

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
Gesamt-S	16,80	16,52	16,70 %.

Oxalat,  $C_{16}H_{13}NSO_2 \cdot (COOH)_2$ , analog der Toluolverbindung gewonnen, bildet es mittelgroße, an den Ecken abgestumpfte Würfel, ist krystallwasserfrei, zersetzt sich bei höherer Temperatur.

- 0,2215 g gaben 0,4689 g  $CO_2$  und 0,0820 g  $H_2O$ .

	Berechnet:	Gefunden:
C	57,91	57,74 %
H	4,02	4,14 „

206 Tröger u. Menzel:  $\beta$ -Arylsulfonierte Chinoline.

Platinsalz,  $(C_{16}H_{13}NSO_2)_2H_2PtCl_6$ , gibt aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisiert, dünne orangefarbene, wasserfreie Nadelchen.

0,2206 g gaben 0,3169 g  $CO_2$ , 0,0565 g  $H_2O$  und 0,0444 g Pt.

	Berechnet:	Gefunden:
C	39,84	39,18 %
H	2,87	2,86 "
Pt	19,99	20,12 "

Goldsalz,  $C_{16}H_{13}NSO_2 \cdot HAuCl_4$ , in salzsaurer, wäßrig-alkoholischer Lösung bereitet, gibt es beim längeren Stehen einen orangefarbenen, feinkrystallinischen Niederschlag. Es schmilzt bei  $186^\circ$  unter Zersetzung, ist in Alkohol leicht, in Wasser und Salzsäure schwer löslich.

- I. 0,2582 g gaben 0,0796 g Au.  
 II. 0,2010 g „ 0,0684 g Au.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
Au	31,64	31,36	31,54 %

Quecksilberchloriddoppelsalz,  $(C_{16}H_{13}NSO_2 \cdot HCl)_2 HgCl_2$ , kleine weiße, bei  $95^\circ$  schmelzende Nadeln.

0,1730 g gaben 0,0440 g  $HgS$ .

	Berechnet:	Gefunden:
Hg	22,03	21,92 %

Zinnchlorürdoppelsalz,  $(C_{16}H_{13}NSO_2 \cdot HCl)_2 SnCl_2$ , kleine weiße, silberglänzende Nadeln, die sich bei  $240^\circ$  dunkel färben und bei  $245^\circ$  schmelzen.

0,1434 g gaben 0,0260 g  $SnO_2$ .

	Berechnet:	Gefunden:
Sn	14,35	14,29 %

Benzalverbindung des  $\beta$ -Benzolsulfonchinaldins,  $C_{23}H_{17}NSO_2$ . Man erhitzt äquivalente Mengen von Base und Benzaldehyd unter Zusatz von Chlorzink 4—5 Stunden auf  $140$ — $150^\circ$ , behandelt die Schmelze mit Wasser und löst den Rückstand mit Alkohol und etwas rauchender Salzsäure in der Wärme. Die heiß filtrierte Lösung scheidet das gelbe krystallinische Chlorhydrat ab. Aus diesem gewinnt man durch Digestion mit Ammoniak und Krystallisieren aus Alkohol die freie Benzalverbindung, die unter dem Mikroskop

Tröger u. Menzel:  $\beta$ -Arylsulfonierte Chinoline. 207

in Form von dünnen spitzen Nadeln erscheint. Sie schmilzt bei  $195^{\circ}$ , ist in Wasser unlöslich, in heißem Alkohol nach längerem Erhitzen löslich.

0,1885 g gaben 0,4959 g  $\text{CO}_2$  und 0,0787 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Berechnet:	Gefunden:
C	74,86	78,72 %
H	4,59	4,79 „

Chlorhydrat,  $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{NSO}_2\cdot\text{HCl}$ , schöne gelbe, an beiden Enden zugespitzte Nadeln, die bei  $198^{\circ}$  schmelzen, in Wasser unlöslich, in heißem Alkohol schwer löslich sind.

I. 0,2146 g gaben 0,0722 g  $\text{AgCl}$ .

II. 0,2540 g „ 0,0885 g  $\text{AgCl}$ .

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
Cl	8,65	8,82	8,62 %

Äthylidenverbindung des  $\beta$ -Benzolsulfonchinaldins,  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{NSO}_2$ , aus Paraldehyd und der Base in Gegenwart von etwas Chlorzink beim 2—3 stündigen Erhitzen auf  $150^{\circ}$  erhalten. Über das Chlorhydrat gereinigt, bildet die aus verdünntem Alkohol umkrystallisierte Verbindung kleine würfelförmige bei  $154^{\circ}$  schmelzende Krystalle.

0,2150 g gaben 0,5496 g  $\text{CO}_2$  und 0,0964 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Berechnet:	Gefunden:
C	69,90	69,78 %
H	4,85	5,01 „

Chlorhydrat,  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{NSO}_2\cdot\text{HCl}$ , kleine rotbraune, würfelförmige Krystalle, aus salzsaurer Lösung.

0,1853 g gaben 0,0779 g  $\text{AgCl}$ .

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	10,26	10,40 %

Oxydationsversuch mit der Äthylidenverbindung. Als Oxydationsmittel wurde konzentrierte Salpetersäure bei Wasserbadtemperatur angewandt. Bildung von Stickoxyden trat nicht ein. Als auf freiem Feuer erhitzt wurde, erfolgte eine solche, aber es gelang nicht, bei Aufarbeitung eine organische Säure zu fassen.

Oxydationsversuch mit dem  $\beta$ -Benzolsulfonchinaldin. Dieselbe erfolgte in schwefelsaurer Lösung mit

208 Tröger u. Menzel:  $\beta$ -Arylsulfonierte Chinoline.

Kaliumpermanganat bei Wasserbadtemperatur. Man mußte bei dieser Versuchsanordnung mit einer eventuellen Zerstörung des Benzolkerns rechnen, die zu einer mehrbasischen Säure eines Pyridinderivates hätte führen können. Aber auch dieser Versuch lieferte außer nicht angegriffener Base keine wesentlichen Mengen eines Oxydationsproduktes.

$\beta$ -Benzolsulfonchinophtalon,  $C_{24}H_{16}NSO_4$ , aus Base und Phtalsäureanhydrid unter Zugabe von wenig Chlorzink bei  $160^\circ$  erhalten. Nach dem Auskochen der braunen Masse mit Wasser löst man das Reaktionsprodukt in mit wenig Wasser verdünntem Alkohol, aus dem es sich kleinkristallinisch und von orangegelber Farbe abscheidet. Aus viel verdünntem Alkohol umkristallisiert, liefert es hellgelbe, kleine dünne, an beiden Enden zugespitzte Nadeln vom Schmp.  $140^\circ$ .

0,1824 g gaben 0,4646 g  $CO_2$  und 0,0629 g  $H_2O$ .

	Berechnet:	Gefunden:
C	69,73	69,49 %
H	3,63	3,86 „

Jodmethylat des  $\beta$ -Benzolsulfonchinaldins,  $C_{17}H_{16}NSO_2J$ , analog der Toluolverbindung gewonnen. Gelbe bis hellbraune, an beiden Enden abgestumpfte prismatische Nadeln, aus verdünntem Alkohol, Schmp.  $135^\circ$ .

0,1858 g gaben 0,1019 g AgJ.

	Berechnet:	Gefunden:
J	29,86	29,71 %

Chlormethylat,  $C_{17}H_{16}NSO_2Cl$ , aus der wäßrig alkoholischen Lösung des Jodmethylats beim Digerieren mit AgCl in der Wärme erhalten. Prächtig ausgebildete, weiße, dünne lange, an beiden Enden abgestumpfte Nadeln vom Schmp.  $149^\circ$ .

0,1860 g gaben 0,0808 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	10,63	10,74 %

Ein Versuch, aus dem Jodmethylat in alkoholischer mit etwas Wasser versetzter Lösung durch Digestion mit der berechneten Menge feuchten Silberoxydes die Methylammoniumbase darzustellen, um mit dieser den Hofmannschen Abbau zu versuchen, gab neben einem geringen Silberspiegel ein vollständig neutral reagierendes Filtrat, aus dem die Chinaldin-

base zurückerhalten wurde. Wenn also die Methylammoniumbase als Zwischenprodukt aufgetreten sein sollte, so ist sie in das Benzolsulfonchinaldin und Methylalkohol zerfallen.

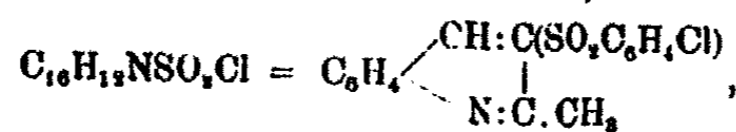
Um festzustellen, ob eine größere Belastung des Arylsulfonradikals irgend welchen Einfluß auf den Chinolinringschluß hat, sind noch weitere Versuche mit dem *p*-Chlorbenzolsulfonaceton und dem  $\beta$ -Naphthalinsulfonaceton ausgeführt worden.

Nach den bisher gemachten und in der Literatur niedergelegten Erfahrungen wird die Kondensation um so träger, je größer das Molekül des zur Synthese angewandten Ketons ist. So hat O. Stark (a. a. O.) gezeigt, daß *o*-Amidobenzaldehyd mit Acetylaceton in alkoholischer Lösung in Gegenwart von Piperidin beim 5 stündigen Erhitzen ein Chinolinderivat mit 92% Ausbeute, Benzoylaceton ein solches mit 79% Ausbeute erst nach 48 stündigem Erhitzen liefert, während der gleiche Aldehyd sich mit Dibenzoylmethan erst beim Erhitzen auf 200° im Rohr umsetzt.

Wie nachstehender Versuch lehrt, ist der weitere Eintritt eines Chloratoms in das Phenylradikal des Benzolsulfonacetons für den Chinolinringschluß nicht weiter störend.

Das als Ausgangsmaterial für diesen Versuch dienende *p*-Chlorbenzolsulfonaceton,  $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$  wurde durch Erhitzen von  $\beta$ -chlorbenzolsulfusurem Natrium mit Chloraceton erhalten. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert es in gelblichweißen, bei 83° schmelzenden Krystallnadeln.

$\beta$ -*p*-Chlorbenzolsulfonchinaldin,



aus jenem Keton und *o*-Amidobenzaldehyd beim 3—4 stündigen Erhitzen in wäßrig alkoholischer, mit einigen Tropfen Natronlauge versetzter Lösung gewonnen, bildet es rein weiße, seidenglänzende, lange, dünne, an beiden Enden abgestumpfte Nadeln vom Schmp. 155°. Es ist in Wasser unlöslich, in Alkohol leicht löslich.

- |      |          |       |          |                     |     |          |                   |         |
|------|----------|-------|----------|---------------------|-----|----------|-------------------|---------|
| I.   | 0,1717 g | gaben | 0,3814 g | CO <sub>2</sub>     | und | 0,0598 g | H <sub>2</sub> O. |         |
| II.  | 0,1560 g | „     | 0,3454 g | CO <sub>2</sub>     | „   | 0,0546 g | H <sub>2</sub> O. |         |
| III. | 0,2060 g | „     | 0,4570 g | CO <sub>2</sub>     | „   | 0,0707 g | H <sub>2</sub> O. |         |
| IV.  | 0,2605 g | „     | 10,5 ccm | N                   | bei | 22°      | und               | 753 mm. |
| V.   | 0,2043 g | „     | 0,1502 g | BaSO <sub>4</sub> . |     |          |                   |         |

210 Träger u. Menzel:  $\beta$ -Arylsulfonierte Chinoline.

Berechnet:		Gefunden:				
		I.	II.	III.	IV.	V.
C	60,49	60,60	60,41	60,53	—	— %
H	3,75	3,90	3,92	3,84	—	— „
N	4,41	—	—	—	4,62	— „
S	10,10	—	—	—	—	10,11 „

Chlorhydrat,  $C_{10}H_{13}NSO_2Cl.HCl$ . Die Base ist in Salzsäure bedeutend schwerer löslich als die früher beschriebene Chinaldinbase. Zur Darstellung des Chlorhydrates löst man sie unter starkem Erhitzen in konzentrierter Salzsäure auf und läßt die heiß filtrierte Lösung abkühlen. Das Chlorhydrat bildet weiße, dünne Nadeln, die sich bei  $185^\circ$  bräunen und bei  $200^\circ$  unter Blasenbildung schmelzen. Das Salz ist frei von Krystallwasser, die Salzsäure ist fester gebunden als bei den Chlorhydraten der beiden oben beschriebenen Chinaldinbasen, denn es erfolgt bei  $105^\circ$  keine Gewichtsabnahme. Durch Digerieren mit Ammoniak kann man den Chlorgehalt der Salzsäure feststellen, wenn man die ammoniakalische Digestion nach dem Ansäuern mit Salpetersäure mit Silbernitrat fällt. Das Gesamtchlor wurde nach Carius bestimmt.

- I. 0,2156 g gaben 0,1752 g AgCl (Gesamt-Cl).
- II. 0,1865 g „ 0,0758 g AgCl (Cl von HCl).

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
Gesamt-Cl	20,03	20,11	— %
Cl der HCl	10,01	—	10,05 „

Nitrat,  $C_{10}H_{12}NSO_2Cl.HNO_3$ . Man löst die Base mit konzentrierter Salpetersäure unter starkem Erhitzen und verdünnt die entstandene Lösung mit etwas heißem Wasser. Feinkrystallinischer Niederschlag, der aus langen dünnen, an beiden Enden abgestumpften Nadeln besteht. Das Salz schmilzt nach vorheriger Bräunung bei  $132^\circ$ . Die Haftfestigkeit der Säure ist hier viel geringer als bei dem Chlorhydrat und den früher beschriebenen Nitraten, da bei  $105^\circ$  fast die gesamte Säure abgespalten wird.

- I. 0,2101 g gaben 13 ccm N bei  $24^\circ$  und 760,5 mm.
- II. 0,2250 g „ 14,5 ccm N bei  $22^\circ$  und 756 mm.

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
N	7,36	7,11	7,46 %

Tröger u. Menzel:  $\beta$ -Arylsulfonierte Chinoline. 211

Sulfat,  $C_{16}H_{12}NSO_2Cl \cdot H_2SO_4$ . 0,5 g Base wurden mit 5 ccm verdünnter Schwefelsäure angerieben, das Ganze auf dem Wasserbade eingedampft, das Anreiben und Abdampfen wiederholt, und schließlich das gebildete Sulfat durch längeres Erhitzen mit Schwefelsäure in Lösung gebracht. Versetzt man die so erhaltene klare Lösung mit wenig heißem Wasser, so scheiden sich nach einigem Stehen lange dünne, weiße Nadeln ab.

- I. 0,1852 g gaben 0,2091 g  $BaSO_4$ .  
 II. 0,1546 g „ 0,1731 g  $BaSO_4$ .

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
Gesamt-S	15,43	15,51	15,38 %.

Oxalat,  $C_{16}H_{12}NSO_2Cl(COOH)_2$ . Man erhitzt die Base mit einer gesättigten wäßrigen Oxalsäurelösung  $\frac{1}{2}$  Stunde, bis Lösung eingetreten, und verdünnt die erhaltene klare Lösung mit wenig heißem Wasser. Kurze abgestumpfte Nadeln, die bei  $105^\circ$  keinen merklichen Gewichtsverlust zeigen.

0,1875 g gaben 0,3659 g  $CO_2$  und 0,0620 g  $H_2O$ .

Berechnet:		Gefunden:	
C	58,01		58,24 %
H	3,43		3,70 „

Platinsalz,  $(C_{16}H_{12}NSO_2Cl)_2H_2PtCl_6$ , entsteht, wenn man die heiße Lösung des Chlorhydrats mit  $PtCl_4$  versetzt. Orange-gelbe, dünne, spitze Nadeln aus alkoholischer Salzsäure.

0,1650 g gaben 0,0309 g Pt.

Berechnet:		Gefunden:	
Pt	18,68		18,75 %.

Goldsalz,  $C_{16}H_{12}NSO_2Cl \cdot HAuCl_4$ . In analoger Weise wie das Pt-Salz erhalten. Gelbe, kurze, bei  $180^\circ$  schmelzende Nadeln, aus alkoholischer Salzsäure.

0,1858 g gaben 0,0555 g Au.

Berechnet:		Gefunden:	
Au	29,99		29,87 %.

Quecksilberchloridsalz,  $(C_{16}H_{12}NSO_2Cl \cdot HCl)_2HgCl_2$ , direkt krystallinisch beim Fällen aus heißer Lösung gewonnen. Kleine weiße Nadeln, Schmp.  $195-198^\circ$ .



212 Träger u. Menzel:  $\beta$ -Arylsulfonierte Chinoline.

0,1925 g gaben 0,0454 g HgS.

	Berechnet:	Gefunden:
Hg	20,48	20,83 %.

Zinnchlorürsalz,  $(C_{10}H_{13}NSO_2Cl.HCl)_2SnCl_2$ . Nach Zusatz von  $SnCl_2$  verdünnt man mit etwas heißem Wasser und setzt einige Tropfen Alkohol zu. Silberglänzende, weiße, dünne Nadeln, die bei  $235^\circ$  unter Dunkelfärbung und Zersetzung schmelzen.

0,1586 g gaben 0,0268 g  $SnO_2$ .

	Berechnet:	Gefunden:
Sn	19,22	18,30 %.

Benzalverbindung,  $C_{23}H_{16}NSO_2Cl$ . Darstellung analog den oben beschriebenen Benzalverbindungen. Über das Chlorhydrat gereinigt. Die Benzalverbindung erhält man aus Alkohol, in dem sie schwer löslich ist, als schmutzig gelbgrünes Pulver, das aus feinen Nadeln besteht. Schmp.  $200^\circ$ .

I. 0,1738 g gaben 0,4844 g  $CO_2$  und 0,0636 g  $H_2O$ .  
 II. 0,2210 g „ 0,5499 g  $CO_2$  „ 0,0813 g  $H_2O$ .

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
C	68,06	68,20	67,88 %
H	3,94	4,09	4,10 „

Chlorhydrat,  $C_{23}H_{16}NSO_2Cl.HCl$ , feine, dünne, gelbe Nadeln, aus alkoholischer Salzsäure, in Wasser sehr schwer löslich. Bestimmt wurde nur die der HCl entsprechende Chlormenge.

0,2056 g gaben 0,0660 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl der HCl	8,02	7,95 %.

Äthylidenverbindung,  $C_{18}H_{14}NSO_2Cl$ , analog den schon beschriebenen Äthylidenverbindungen bereitet und über das Chlorhydrat gereinigt. Feine, gelblichweiße Nadeln, aus verdünntem Alkohol, Schmp.  $185^\circ$ .

0,1965 g gaben 0,4531 g  $CO_2$  und 0,0743 g  $H_2O$ .

	Berechnet:	Gefunden:
C	62,88	62,91 %
H	4,07	4,23 „

Tröger u. Menzel:  $\beta$ -Arylsulfonierte Chinoline. 213

Chlorhydrat,  $C_{16}H_{14}NSO_2Cl.HCl$ , hellbraune, warzenförmige Krystalle, die unter dem Mikroskope als hellgelbe Nadeln erscheinen.

0,1960 g gaben 0,0745 g AgCl (Cl der angelagerten HCl).

	Berechnet:	Gefunden:
Cl der HCl	9,38	9,41 %

Oxydationsversuche, die mit dieser Äthylidenverbindung ausgeführt wurden, haben ein positives Ergebnis nicht ergeben.

$\beta$ -p-Chlorbenzolsulfonchinophtalon,  $C_{24}H_{14}NSO_4Cl$ . Citronengelbe, kleine, rhombische Krystalle, aus verdünntem Alkohol, Schmp. 150°.

0,1797 g gaben 0,4285 g  $CO_2$  und 0,0536 g  $H_2O$ .

	Berechnet:	Gefunden:
C	64,86	64,29 %
H	3,12	3,34 %

Jodmethylat des p-Chlorbenzolsulfonchinaldins,  $C_{16}H_{12}NSO_2Cl.CH_3J$ . Spitze, hellgelbe Nadelchen, aus Alkohol, in dem es schwer löslich ist. Schmp. 150°. In Wasser unlöslich. Die Bestimmung des Chlors und Jods wurde nach der Methode von Baubigny und Chavannes ausgeführt, und zwar getrennt mit zwei verschiedenen Substanzmengen, da das Chlor bei dieser Methode zwar leicht eliminiert wurde, zur Zerstörung des jodhaltigen Rückstandes aber ein längeres Erhitzen erforderlich war.

I. 0,1544 g gaben 0,0491 g AgCl.

II. 0,2267 g „ 0,1163 g AgJ.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
J	27,64	—	27,73 %
Cl	7,71	7,87	— „

Chlormethylat,  $C_{16}H_{12}NSO_2Cl.CH_3Cl$ . Lange weiße, dünne Nadeln, aus verdünntem Alkohol, Schmp. 160°.

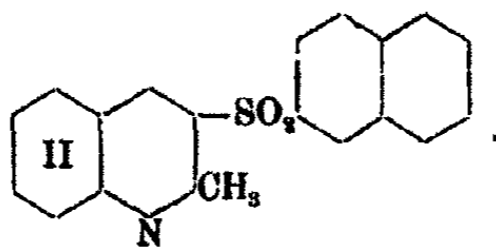
0,1754 g gaben 0,1875 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
Gesamt-Cl	19,27	19,39 %

Bei der Darstellung des für das folgende Chinaldinderivat nötigen  $\beta$ -Naphthalinsulfonacetons wurde nach J. Tröger und

und F. Bolm<sup>1)</sup> verfahren. Nur insofern sind wir von dieser Methode abgewichen, als wir das  $\beta$ -naphthalinsulfinsaure Natrium durch Schwefelentziehung aus dem  $\beta$ -naphthalinthiosulfonsauren Natrium mit Cyankaliumlösung bereiteten. Wir haben also das sulfinsaure Salz nicht aus dem Chlorid mit Zinkstaub in alkoholischer Suspension bereitet, sondern das aus dem Chlorid mit  $K_2S$ -Lösung bereitete thiosulfonsaure Salz mit Cyankaliumlösung entschweifelt, dann die Sulfinsäure mit HCl frei gemacht, die frei werdende Blausäure weggesaugt und die nochmals in Soda gelöste und mit Salzsäure wieder gefällte Sulfinsäure schließlich mit Soda neutralisiert und eingedampft. Diese für das sulfinsaure Salz noch nicht benutzte Methode lieferte relativ rasch ein sehr reines Produkt in guter Ausbeute.

$\beta$ -( $\beta$ )-Naphthalinsulfonchinaldin,  $C_{20}H_{15}NSO_2$  (Formel II).



Wird aus dem bei  $130^\circ$  schmelzenden  $\beta$ -Naphthalinsulfonaceton,  $C_{10}H_7SO_2CH_2COCH_3$ , mit *o*-Amidobenzaldehyd in verdünnt oder rein alkoholischer Lösung in Gegenwart von etwas Natronlauge nach längerem Erhitzen bei Wasserbadtemperatur erhalten. Man verdampft schließlich den Alkohol und krystallisiert den vorher mit kaltem Wasser behandelten Rückstand aus verdünntem Alkohol. So gewinnt man die Verbindung in prismatischen grauweißen, bei  $160^\circ$  schmelzenden Nadeln. In Wasser ist die Substanz unlöslich, in heißem Alkohol löslich. Von konzentrierten Säuren wird sie beim längeren Erhitzen gelöst. Scheinbar wird durch den am  $SO_2$  hängenden Naphthalinrest die Basizität dieses Chinaldins etwas vermindert. Daß es aber zur Salzbildung noch befähigt ist, lehrt das unten erwähnte Platinsalz.

0,1826 g gaben 0,4837 g  $CO_2$  und 0,0714 g  $H_2O$ .

	Berechnet:	Gefunden:
O	72,10	72,27 %
H	4,54	4,37 „

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 55, 399 (1897).

Tröger u. Menzel:  $\beta$ -Arylsulfonierte Chinoline. 215

Platindoppelsalz,  $(C_{20}H_{15}NSO_2)_2H_2PtCl_6$ , analog den früheren Pt-Salzen bereitet. Hellorangefarbene, prismatische Nadeln, aus alkoholischer Salzsäure. Schmp.  $228^\circ$  unter Dunkel- färbung und Zersetzung.

0,1642 g gaben 0,0900 g Pt.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	18,14	18,28 %.

$\beta$ -Benzolsulfon- $\alpha$ -phenylchinolin,  $C_{21}H_{15}NSO_2$ , p-Toluolsulfon- $\alpha$ -phenylchinolin,  $C_{22}H_{17}NSO_2$  und p-Chlorbenzolsulfon- $\alpha$ -phenylchinolin,  $C_{21}H_{14}NSO_2Cl$ , über deren Eigenschaften und Derivate in einer späteren Abhandlung berichtet werden soll, entstehen als hochschmelzende Produkte, wenn man äquivalente Mengen von Benzol-, p-Toluol- oder p-Chlorbenzolsulfonacetophenon und p-Amidobenzaldehyd im Rohr ohne jedes Lösungsmittel und ohne jeden Katalysator auf etwa  $200^\circ$  erhitzt. Trotz der in  $\alpha$ -Stellung des Chinolin-kerns eingetretenen Phenylgruppe zeigen diese Verbindungen noch basischen Charakter.

## Über Kohlenwasserstoff- und Kohlenstoffchloride. II.<sup>1)</sup>

### Zur Kenntnis des Sättigungscharakters des Di-, Tri- und Perchloräthylens.

Von

**B. M. Margosches und Richard Baru.**

[Aus dem Laboratorium für chemische Technologie I der deutschen  
Technischen Hochschule Brünn.]

(Eingegangen am 24. September 1921.)

Bei der Bestimmung der Jodzahl der Fette und Wachse werden die gesättigten Chlorkohlenwasserstoffe: Chloroform ( $\text{CHCl}_3$ ) und Tetrachlorkohlenstoff ( $\text{CCl}_4$ ) als Fettlösungsmittel verwendet.

Zum Lösen von Fetten und Wachsen bei der Durchführung der Jodzahlbestimmung hat A. v. Hübl<sup>2)</sup> (1884) Chloroform empfohlen, und lange Zeit hindurch wurde hauptsächlich dieses Lösungsmittel hierfür verwendet. Durch Hinzufügen des Chloroforms beim Leerversuch werden eventuelle Verunreinigungen dieses Produktes, die Halogen addieren, bei der Ermittlung der Jodzahl ausgeschaltet. J. J. A. Wijs<sup>3)</sup>, der im Jahre 1898 zur Jodzahlbestimmung eine Lösung von Jodmonochlorid in Eisessig an Stelle der alkoholischen Jod-Quecksilberchloridlösung, der Hüblschen Lösung, vorgeschlagen hatte, greift zum Tetrachlorkohlenstoff, da Chloroform unter Umständen alkoholhaltig ist. L. E. Levi und E. V. Manuel<sup>4)</sup> haben Versuche mit Penta-chloräthan vorgenommen, und man kann wohl für den gleichen Zweck auch das Tetrachloräthan heranziehen.

<sup>1)</sup> Vgl. B. M. Margosches, Über Kohlenwasserstoff- und Kohlenstoffchloride I, Chem.-Ztg. 37, 509 und 519 (1913).

<sup>2)</sup> A. v. Hübl, Eine allgemein anwendbare Methode zur Untersuchung der Fette, Dinglers polytechn. Journ. 253, 281 (1884).

<sup>3)</sup> J. J. A. Wijs, Zur Jodadditionsmethode, Ber. 31, 750 (1898); Derselbe, Die Jodzahlbestimmung mittels Jodmonochlorid-Eisessiglösung und die damit erzielten Ergebnisse, Z. f. Unters. der Nahrungs- u. Genußm. 5, 497 (1902).

<sup>4)</sup> Louis E. Levi u. E. V. Manuel, Die Jodzahl der Öle, Journ. of Americ. Leather Chemists Associat. 1908, Collegium 1909, 34; Chem. Zentralbl. 1909, I, 688.

Im Laufe der letzten Jahre bediente man sich bei der Hüblschen Jodzahlabstimmung neben dem Chloroform auch des Tetrachlorkohlenstoffs und bei der Durchführung der Wijsschen Methode des öfteren auch des Chloroforms.

K. Farnsteiner<sup>1)</sup> war es, der, anlässlich der Ausarbeitung einer Methode zur Trennung der ungesättigten Fettsäuren von den gesättigten, den theoretisch bedeutsamen Vorschlag gemacht hat, bei der Bestimmung der Jodzahl der Fette Benzol als Lösungsmittel zu verwenden. Es empfiehlt sich natürlich, ein thiophenfreies Produkt zu nehmen.

Die Bestimmung des JCl-Additionsvermögens gibt bekanntlich nur dort quantitativ befriedigende Resultate, wo sich stark positive Reste in der Nähe der Doppelbindung finden<sup>2)</sup>, und es erschien daher von Interesse, die ungesättigten Chlorkohlenwasserstoffe Di-, Tri-, Perchloräthylen, in denen negative Gruppen der Äthylenbindung benachbart sind, auf ihr Verhalten gegen Jodmonochlorid in der bei der Bestimmung der Jodzahl üblichen Weise zu untersuchen, da man ein eigenartiges Verhalten dieser ungesättigten Verbindungen voraussehen mußte.

Die genannten Chlorkohlenwasserstoffe der ungesättigten Reihe, in der Technik als „Di“, „Tri“ und „Per“ bezeichnet, sind unentzündliche Flüssigkeiten und besitzen ein großes Lösungsvermögen für Fette, Harze u. dgl.<sup>3)</sup> Trichloräthylen ( $\text{CHCl}:\text{CCl}_2$ ) findet wegen seines

<sup>1)</sup> K. Farnsteiner, Über die Verwendung von Benzol bei der Bestimmung der Jodzahl der Fette und des flüssigen Anteils der Fettsäuren, Z. f. Unters. der Nahrungs- u. Genußm. 1, 529 (1898).

<sup>2)</sup> Hans Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen, 3. Aufl. 1916. S. 935 Addition von Halogenen; S. 959 Quantitative Bestimmung der doppelten Bindung (insbesondere S. 961 bis 963 Addition von Chlorjod). Vgl. ferner A. Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, 1. Aufl. 1905, S. 38 (Die ungesättigte Bindung oder sogenannte Doppelbindung). 2. Aufl. 1909, S. 80. 3. Aufl. 1913, S. 69 (Der Affinitätswert der Lückenbindungen). A. Sonn in Houben-Weyls Methoden der organischen Chemie, 1. Band, Allgemeiner Teil 1921, S. 208, Ungesättigte Verbindungen (S. 209 Anlagerung von Chlorjod).

<sup>3)</sup> Ausführliche Mitteilungen über diese Chlorkohlenwasserstoffe siehe: M. Mugdan, Acetylenchloride in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie Bd. 1 (1914), S. 142—150; E. Galitzenstein, Unbrennbare Lösungs- und Extraktionsmittel, Ergänzungswerk zu Muspratts enzyklopädischem Handbuch der technischen Chemie, Bd. III. Chemische Technologie organischer Industriezweige, herausgegeben von A. Binz. Erster Halbband (1915), S. 327—340.

## 218 Margosches u. Baru: Über Kohlenwasserstoff- usw.

Siedepunktes (88°) Verwendung als Lösungs- und Extraktionsmittel. Das käufliche Dichloräthylen ( $C_2H_2Cl_2$ ) ist nach W. Herz und W. Rathmann<sup>1)</sup> ein Gemisch von symmetrischem Dichloräthylen ( $CHCl:CHCl$ ) (Sdp. 48,8°) und asymmetrischem Dichloräthylen ( $CH_2:CCl_2$ ) (Sdp. 50,8°), und wird infolge seines niedrigen Siedepunktes (55°) als Ätherersatz empfohlen. Perchloräthylen ( $CCl_2:CCl_2$ ) (Sdp. 119°) kommt wegen seiner geringeren Flüchtigkeit als Detachiermittel in Betracht.

Zur Durchführung der Halogenadditionsbestimmungen wurden die betreffenden Chlorkohlenwasserstoffe mittels einer Pipette aus den Vorratsgefäßen entnommen und das Gewicht auf Grund des ermittelten spezifischen Gewichts errechnet. Der Versuch wurde in der bei der Jodzahlbestimmung für „Leerversuche“ üblichen Weise nach den Methoden von Hübl (s. o.), Wijs (s. o.), Hildt<sup>2)</sup> und nach der von uns vorgeschlagenen Modifikation des Aschmanschen Verfahrens<sup>3)</sup> durchgeführt.

Die Versuchsreihen mit Hüblscher bzw. Wijscher Jodlösung wurden im Laufe des Jahres 1913 vorgenommen, während im laufenden Studienjahre Versuche mit den anderen „Jodlösungen“ nachgetragen worden sind.<sup>4)</sup> Die Ergebnisse sind aus folgender Übersicht (Tabelle A) zu entnehmen.

<sup>1)</sup> W. Herz u. W. Rathmann, Chem.-Ztg. 37, 621 (1918).

<sup>2)</sup> Eug. Hildt, Sur une modification de la liqueur de Wijs pour la détermination des indices d'iode, Revue des produits chim. 21, 254 (1918); vgl. auch A. Marshall, Die Jodzahl von Ölen, Journ. soc. chem. Ind. 19, 213 (1900); Chem. Zentralbl. 1900, I, 1039.

<sup>3)</sup> B. M. Margosches u. Richard Baru, Über eine Modifikation der Methode zur Bestimmung der Jodzahl nach Aschman. Chem. Umschau 28, 229 u. 245 (1921); vgl. C. Aschman, Zur Bestimmung der Jodzahl, Chem.-Ztg. 22, 59 und 71 (1898) und B. M. Margosches u. Richard Baru, Orientierende Versuche über die Anwendbarkeit der Methode zur Bestimmung der Jodzahl nach Aschman, Chem.-Ztg. 45, 898 (1921).

<sup>4)</sup> Die für die Versuche erforderlichen Chloräthylene sind im Jahre 1913 vom Konsortium für elektrochemische Industrie in Nürnberg und von der Bosnischen Elektrizitäts-Akt.-Ges. in Wien, dank dem lebenswürdigen Entgegenkommen der Herren Direktoren Dr. M. Mugdan (Nürnberg) und Dr. H. Koller (Wien), dem einen von uns (M.) zur Verfügung gestellt worden.

A. Jodzahleerversuche mit verschiedenen Lösungsmitteln.

	Lösungsmittel	Einwage in g	Verbr. cem $\frac{1}{10}$ -n. Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Jodzahl gefunden
1. Versuche mit Hübl-Lösung.				
„Jodlösung“ <sup>1)</sup> 20 cem; Einwirkungs- dauer 6 Stdn.	CCl <sub>4</sub>	16,010	keiner	keine
	CHCl <sub>3</sub> (Kahlbaum)	15,008	0,10	0,008
	CHCl <sub>3</sub> (aus Chloral)	15,008	0,14	0,01
	C <sub>2</sub> HCl <sub>3</sub>	16,850	keiner	keine
	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	16,015	0,24	0,01
	„Di“	12,780	1,02	0,11
	„Tri“	14,710	0,14	0,01
	„Per“	16,240	1,17	0,09
2. Versuche mit Wijs-Lösung.				
„Jodlösung“ 20 cem; Einwirkungs- dauer 2 Stdn.	CCl <sub>4</sub>	16,010	keiner	keine
	CHCl <sub>3</sub> (Kahlbaum)	15,008	0,49	0,04
	CHCl <sub>3</sub> (aus Chloral)	15,008	0,80	0,06
	C <sub>2</sub> HCl <sub>3</sub>	16,850	0,46	0,03
	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	16,015	0,40	0,03
	„Di“	12,780	4,11	0,4
	„Tri“	14,710	0,54	0,06
	„Per“	16,240	2,07	0,21
3. Versuche mit Hildt-Lösung.				
„Jodlösung“ 5 cem; Einwirkungs- dauer 2 Stdn.	CCl <sub>4</sub>	16,010	keiner	keine
	„Di“	12,780	1,00	0,1
	„Tri“	14,710	0,92	0,08
4. Versuche mit Aschman-Lösung, modifiziert von Margosches und Baru.				
„Jodlösung“ 10 cem; Einwirkungs- dauer 24 Stdn.	CCl <sub>4</sub>	16,010	keiner	keine
	CHCl <sub>3</sub> (Kahlbaum)	15,008	0,23	0,02
	„Di“	12,780	0,60	0,06
	„Tri“	14,710	0,53	0,05

<sup>1)</sup> Der Titer der für die Durchführung der einzelnen Versuche verwendeten „Jodlösungen“ ist in den tabellarischen Übersichten A und B nicht verzeichnet.



Aus den in der Tabelle A verzeichneten Versuchsreihen ist zu entnehmen, daß Di-, Tri- und Perchloräthylen beim Behandeln mit „Jodlösungen“ in der bei der Bestimmung der Jodzahl üblichen Weise kein Halogenadditionsvermögen aufweisen.

Die in nicht nennenswertem Maße des öfteren eingetretenen Halogenadditionen standen in keinem Verhältnisse zu einer Sättigung der Doppelbindung des genannten Chlorkohlenwasserstoffs durch Jodmonochlorid und mußten auf dem Lösungsmittel beigemengte Verunreinigungen, vielleicht auch beim Lagern des Lösungsmittels entstandene Zersetzungsprodukte, zurückgeführt werden. Die theoretischen Jodzahlen sind sehr hohe: Dichloräthylen 261,8, Trichloräthylen 193,1 und Perchloräthylen 153,0.

Die mitgeteilten Versuchsergebnisse stehen in vollem Einklang mit den in den Arbeiten von J. U. Nef<sup>1)</sup>, H. Ingle<sup>2)</sup> und Hugo Bauer<sup>3)</sup> aufgestellten Sätzen über die Beeinflussung der Additionsfähigkeit ungesättigter Verbindungen und bilden eine weitere Stütze für ihre Richtigkeit.

J. U. Nef hat bereits gegen Ende des vorigen Jahrhunderts die Ansicht ausgesprochen, daß „bei ungesättigten Körpern die Natur und das Molekulargewicht der im Moleküle vorhandenen Radikale oder Elemente einen bedeutenden Einfluß auf die Additionsfähigkeit ungesättigter Verbindungen ausüben“; eine Ansicht, die nach Hugo Bauer „sich immer mehr und mehr bestätigt“.

Eine mit unseren Versuchen in engerem Zusammenhange stehende Arbeit rührt von Harry Ingle<sup>2)</sup> her. Ingle fand, daß die Gegenwart aromatischer und negativer Gruppen, welche mit der Äthylenbindung ungesättigter Körper verbunden sind, die Aulagerungsfähigkeit von Jodmonochlorid vermindern, und zwar proportional dem negativen Charakter. Es verhindern schon schwach negative Gruppen die Absorption von Jodmonochlorid aus einer Lösung, welche Jodmonochlorid in schwacher Verbindung mit Chlorwasserstoff enthält (Hübl-Waller-Lösung); stark negative Gruppen verhindern die Absorption selbst aus Hübl- und Wijs-Lösung.

<sup>1)</sup> J. U. Nef, Über das zweiwertige Kohlenstoffatom (vierte Abhandlung). Die Chemie des Methylens. I. Über das Verhalten von ungesättigten Körpern, Ann. Chem. 298, 202 (1897).

<sup>2)</sup> H. Ingle, Die Jodzahl ungesättigter organischer Verbindungen (Styrol, Zimtsäure, Benzalacetone, Tolan). Journ. Soc. Chem. Ind. 23, 422 (1904); Chem. Zentralbl. 1904, II, 504.

<sup>3)</sup> Siehe die Fußnoten 1 und 2 der nächsten Seite.

Im gleichen Jahre mit Ingle hat Hugo Bauer<sup>1)</sup> eine systematische Zusammenstellung derjenigen Verbindungen mit Kohlenstoffdoppelbindung ausgeführt, denen die Fähigkeit, Brom zu addieren, abgeht, und ist dabei zunächst zu dem Schlusse gekommen, daß die Bromadditionsfähigkeit einer Kohlenstoffdoppelbindung eine Funktion der chemischen Konstitution der Verbindung ist.

Bauer fand nämlich allgemein, daß die Fähigkeit einer Kohlenstoffdoppelbindung, Brom zu addieren, vermindert wird durch eine Anhäufung von  $C_6H_5$ , COOR, Br, Cl oder CN an den beiden Kohlenstoffatomen (Alkyl kann im Verein mit diesen Gruppen auch im gleichen Sinne wirken). So sei nur erwähnt, daß z. B. Stilben,  $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$ , Methylstilben,  $C_6H_5 \cdot CCH_3:CH \cdot C_6H_5$ , und Bromstilben,  $C_6H_5 \cdot CBr:CH \cdot C_6H_5$ , Brom addieren, beim Dibromstilben,  $C_6H_5 \cdot CBr:CBr \cdot C_6H_5$ , dagegen keine Bromaddition stattfindet.

H. Bauer konnte auf Grund der gefundenen Tatsachen den Satz aufstellen, daß die Beeinflussung der Fähigkeit einer Kohlenstoffdoppelbindung, Brom zu addieren, durch die negativierende Wirkung der an die beiden Kohlenstoffatome gebundenen Radikale bedingt ist; ihre Wirkung ist um so stärker, je negativierender dieselben auch sonst wirken.

Bei seinen weiteren Untersuchungen zeigte Bauer<sup>2)</sup>, daß auch eine Anhäufung von Chloratomen die Fähigkeit einer Kohlenstoffdoppelbindung, Brom zu addieren, vermindert, so daß Tetrachloräthylen (Perchloräthylen) unter gewöhnlichen Umständen kein Brom addiert. Nach Bauer ist die Bromaddition ein reversibler Prozeß.

Das Verhalten der mehrfach chlorierten Chloräthylene steht somit, wie nochmals hervorgehoben werden soll, im vollen Einklange mit den in den genannten Arbeiten und Handbüchern (vgl. S. 217, Fußnote 2) festgelegten Tatsachen.<sup>3)</sup>

Bei dem vor kurzem vorgenommenen nochmaligen eingehenden Sichten des Schrifttums gewannen wir die Überzeugung, daß man das Verhalten des Perchloräthylens gegen Jodmonochlorid mit Bestimmtheit hätte voraussagen können. Das Verhalten gegen Brom und Chlor ist aus der in dieser Zeitschrift veröffentlichten Arbeit von Hugo Bauer zu entnehmen, und das Verhalten gegen Jod ist in Dammers Handbuch der anorganischen Chemie Bd. II, Erster Teil, S. 382, wonach Per-

<sup>1)</sup> Hugo Bauer, Zur Kenntnis der Kohlenstoffdoppelbindung: Addition von Brom, Ber. 37, 3317 (1904).

<sup>2)</sup> Hugo Bauer, Beitrag zur Natur der Kohlenstoffdoppelbindung, dies. Journ. [2] 72, 201 (1905); vgl. ferner K. Hugo Bauer, Über die Normierung der Jodzahl, Chem. Umschau 28, 163 (1921).

<sup>3)</sup> Die Mitteilungen von Hugo Bauer beziehen sich zwar nicht auf eine Jodmonochloridaddition (wie die von Ingle), sondern auf Bromadditionen, sind aber im übertragenen Sinne heranzuziehen.

## 222 Margosches u. Baru: Über Kohlenwasserstoff- usw.

chloräthylen Jod mit roter Farbe löst, ohne davon verändert zu werden, verzeichnet. Wir hätten aber auch, wenn ähnliche Mitteilungen über Di- und Trichloräthylen vorgefunden worden wären, es nicht unterlassen, unsere Versuchsergebnisse bekannt zu geben, da sie uns auch vom analytischen Standpunkte von Bedeutung erscheinen. Über das Verhalten der Chloräthylene gegen die Hübl-, Wijs-, Hübl-Waller, Hildt- und Aschman-Jodlösungen konnten wir im Schrifttum keine Angaben finden.

Die vorliegende Untersuchung, die hauptsächlich analytischen Charakters ist, wurde nicht weiter ausgedehnt, es wurde nur das Verhalten der Chloräthylene, die technisch von einiger Bedeutung sind, geprüft. Eine organisch-chemische Studie müßte natürlich auch das Monochloräthylen, welches, dem Bauerschen Ergebnisse Rechnung tragend, ein anderes Verhalten zeigen dürfte, in den Kreis der Betrachtung ziehen.

\*

Es lag nun auf Grund der obigen Versuchsergebnisse der Gedanke nahe Di-, Tri- und Perchloräthylen als Fettlösungsmittel bei der Bestimmung der Jodzahl anzuwenden.

Das angeführte Verhalten des Di-, Tri- und Perchloräthylens gegen die bei der Bestimmung der Jodzahl in Betracht kommenden „Jodlösungen“ bietet von vornherein nicht die Gewähr, daß die genannten Lösungsmittel sich auch bei der Durchführung der Jodzahlbestimmung von Fetten indifferent verhalten werden, da mit dem Additionsprozeß zwischen ungesättigter Fettsäure bzw. ungesättigtem Glycerid und JCl auch eine Nebenreaktion des Chloräthylenderivates ausgelöst werden könnte.

Es wurde daher auch die Bestimmung der Jodzahl von Fetten nach v. Hübl, Hübl-Waller<sup>1)</sup>, Wijs und Aschman

<sup>1)</sup> Waller, Über die Hüblische Chlorjodadditionsmethode und Vorschläge zu deren Verbesserung, Chem.-Ztg. 19, 1786 (1895); die Ausführung der „Hübl-Wallermethode“ siehe auch Holde, Untersuchung der Kohlenwasserstofföle und Fette 5. Aufl., 1918, S. 565, bzw. Marcussou in Ubbelohde-Goldschmidts Handbuch der Chemie und Technologie der Öle und Fette 1908, Bd. I, S. 211 ff.

— letztere in der von uns modifizierten Methode — unter Anwendung der ungesättigten Chlorkohlenwasserstoffe als Fettlösungsmittel durchgeführt. Zum Vergleiche sind auch Versuche mit verschiedenen gesättigten Chlorkohlenwasserstoffen angegeben.

Die Ergebnisse sind in folgender tabellarischer Übersicht (Tabelle B.) verzeichnet.

**B. Jodzahlbestimmungen  
unter Anwendung verschiedener Lösungsmittel.**

	Fett, bzw. Fettsäure	Ein- wage in g	10ccm Lö- sungs- mittel	Verbr. ccm $\frac{1}{10}$ -n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Halogen- überschuß in Proz. der angewandten Jodmenge	Jod- zahl
<b>1. Versuche mit Hübl-Lösung.</b>						
„Jod- lösung“ <sup>1)</sup> 20 ccm; Einwirkungs- dauer 6 Std.	Ölsäure	0,1602	$\text{CCl}_4$	11,34	67	89,85
	„	0,1486	„Di“	10,21	70	90,25
	„	0,1474	„Tri“	10,42	70	89,75
	Sesamöl	0,1625	$\text{CCl}_4$	13,69	61	107,1
	„	0,1613	„Di“	13,71	61	107,9
	„	0,1735	„Tri“	14,70	58	107,6
	Nigeröl	0,1578	$\text{CCl}_4$	16,14	54	130,3
	„	0,1783	„Di“	17,79	49	130,3
	„	0,1398	„Tri“	14,41	59	130,9
<b>2. Versuche mit Hübl-Waller-Lösung.</b>						
„Jod- lösung“ <sup>1)</sup> 20 ccm; Einwirkungs- dauer 18 Std.	Rüböl	0,1373	$\text{CCl}_4$	10,87	86	100,5
	„	0,1552	„Di“	12,42	84	101,6
	Sesamöl	0,1440	$\text{CCl}_4$	11,92	81	105,1
	„	0,1660	„Di“	14,20	81	108,6
	Nigeröl	0,1516	$\text{CCl}_4$	14,75	81	123,5
	„	0,1634	„Di“	16,08	79	124,9
	Soja- bohnenöl	0,1549	$\text{CCl}_4$	15,55	80	127,4
	„	0,1663	„Di“	16,89	78	128,9
	Hanföl	0,1608	$\text{CCl}_4$	17,69	77	139,7
„	0,1612	„Di“	18,86	77	142,4	

<sup>1)</sup> Vgl. Fußnote 1 der vorhergehenden tabellarischen Übersicht (A.).

224 Margosches u. Baru: Über Kohlenwasserstoff- usw.

	Fett, bzw. Fettsäure	Ein- wage in g	10 ccm Lö- sungs- mittel	Verbr. ccm $\frac{1}{10}$ -n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Halogen- überschuß in Proz. der angewandten Jodmenge	Jod- zahl
--	----------------------------	----------------------	-----------------------------------	---	--	--------------

3. Versuche mit Wijs-Lösung.

	Ricinusöl	0,1775	$\text{CCl}_4$	12,11	69	86,0
	"	0,1782	„Di“	11,99	69	86,3
	"	0,1772	„Tri“	12,00	69	86,0
„Jod- lösung“	Sesamöl	0,1045	$\text{CCl}_4$	9,04	77	109,8
20 ccm;	"	0,1114	„Di“	9,77	75	111,3
Einwirkungs- dauer 2 Std.	"	0,1267	„Tri“	10,56	72	108,8
	Nigeröl	0,1087	$\text{CCl}_4$	11,43	71	133,5
	"	0,1120	„Di“	11,90	70	134,9
	"	0,1094	„Tri“	11,60	70	134,6

4. Versuche mit Aschman-Lösung,  
modifiziert von Margosches und Baru.

	Ricinusöl	0,1783	$\text{CCl}_4$	12,12	71	86,3
	"	0,1759	„Di“	11,97	69	86,4
	"	0,1708	„Tri“	11,60	70	86,2
„Jod- lösung“	Leberöl	0,1088	$\text{CCl}_4$	12,43	67	147,8
10 ccm;	"	0,1090	„Di“	12,54	67	146,1
Einwirkungs- dauer 24 Std.	"	0,1089	„Tri“	12,34	67	146,6

Aus den Versuchsdaten der Tabelle B ist wohl zu entnehmen, daß bei der Bestimmung der Jodzahl der Fette auch die Chlorkohlenwasserstoffe Di-, Tri- und Perchloräthylen als Fettlösungsmittel benutzt werden könnten.<sup>1)</sup>

Unsere Vermutung, daß trotz Inaktivität des ungesättigten Chlorkohlenwasserstoffs beim Leerversuch, bei der Durchführung der Jodzahlbestimmung eine Nebenreaktion sich abspielen könnte, hat sich in einem Falle, nämlich bei der Bestimmung der Jodzahl mittels einer Lösung von Jodmonochlorid in Tetrachlorkohlenstoff, nach Hildt (bzw. Marshall), als zutreffend erwiesen.

<sup>1)</sup> Bei der „Jodzahl“ ist die zweite Dezimale wertlos, die erste unsicher [vgl. Fahrion, Chem. Umschau 26, 115 (1919)], es kann daher trotz nicht genügender Übereinstimmung mancher Jodzahlen der Tabelle B jener Schluß gezogen werden.

Wie wir an anderer Stelle mitgeteilt haben<sup>1)</sup> ist die Methode von Hildt bzw. von Marshall unter anderem auch wegen der bei der Versuchsdurchführung eintretenden Halogensubstitution praktisch bedeutungslos, und deswegen sind die Versuchsergebnisse nicht angeführt.

Die Leerversuche mit Hildtscher Lösung (vgl. Tabelle A 8) ergaben, daß die ungesättigten Chlorkohlenwasserstoffe unter den bekannten Versuchsbedingungen von dieser Lösung nicht angegriffen werden. Da die Hildtsche Lösung bei der Durchführung der Jodzahlbestimmung der Fette — unter Anwendung von Tetrachlorkohlenstoff als Fettlösungsmittel — nicht nur additiv, sondern auch substitutiv wirkt, so waren bei Anwendung des Di- und Trichloräthylens richtige Jodzahlen nicht zu erwarten. Auffallend war nur, daß die Zahlen im vorliegenden Falle meistens niedriger ausfielen als bei Anwendung von Tetrachlorkohlenstoff, was wohl auf intermediär sich abspielende Reaktionen unter Mitwirkung des sich bei der Substitution abspaltenden Chlorwasserstoffs zurückzuführen ist. Ölsäure gab mit Hildt-Lösung bei Anwendung von Tetrachlorkohlenstoff die Jodzahl 101,1, von Trichloräthylen 82,9, Ricinusöl 121,0 und 84,8 und Sesamöl bei Anwendung von Tetrachlorkohlenstoff die Jodzahl 124,7 und von Dichloräthylen 102,1. Es wurden allerdings bei Hildt-Versuchen manchmal auch höhere Werte mit den Chloräthylenen erhalten. So hat bei einem Versuch mit Dichloräthylen die oben bereits verzeichnete Ölsäure die Jodzahl 110,9 (mit  $\text{CCl}_4$  101,1) ergeben. Da die Hildt-Lösung analytisch bedeutungslos ist, haben wir das Verhalten nicht näher untersucht.

#### Zusammenfassung der Versuchsergebnisse.

Es wurde festgestellt, daß die ungesättigten Chlorkohlenwasserstoffe symmetrisches und asymmetrisches Dichloräthylen, Trichloräthylen und Perchloräthylen beim Behandeln mit Hübl-, Wijs- oder anderen „Jodlösungen“, die Jodmonochlorid als wirksames Agens enthalten, in der bei der Bestimmung der Jodzahl üblichen Weise kein Halogenadditionsvermögen aufweisen.

Dieser Befund bildet einen Beitrag zur Kenntnis des Sättigungscharakters der genannten Chloräthylene,

<sup>1)</sup> Vgl. B. M. Margosches und Richard Baru, Studien über Vorschläge zur Bestimmung der Jodzahl mittels einer Lösung von Jodmonochlorid in Tetrachlorkohlenstoff, Z. f. angew. Chemie 34, 454 (1921). Vgl. auch S. 218, Fußnote 2.

226 Margosches u. Baru: Über Kohlenwasserstoff- usw.

— allgemein zur Kenntnis der Natur der Lückenbindung —  
und eine weitere Stütze für die von J. U. Nef (1897), H. Ingle  
(1904), Hugo Bauer (1904) u. a. aufgestellten Sätze, betreffend  
die Beeinflussung der Additionsfähigkeit ungesättigter Ver-  
bindungen.

Von dem festgestellten Verhalten könnte durch Anwen-  
dung von Di-, Tri- oder Perchloräthylen als Fettlösungs-  
mittel bei der Bestimmung der Jodzahl praktisch Ge-  
brauch gemacht werden.

Gleichzeitige Reduktion und Oxydation.

Von

Arthur Kötz.

(Dritte Abhandlung.)<sup>1)</sup>

Überführungen von Halogenaldehyden über Ketene in Aldehyde und Säuren.

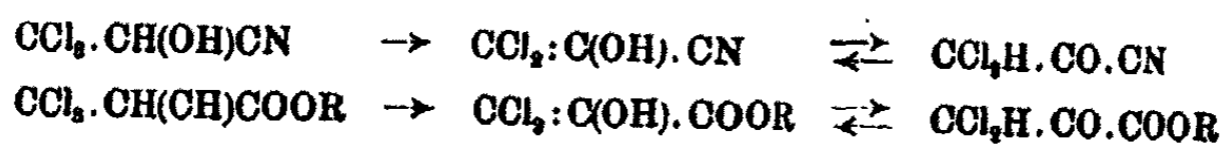
Von

A. Kötz und H. Rathert.

(Eingegangen am 24. September 1921.)

Nach den Bildungsweisen für die Ketene sind Halogenketene ( $\text{CHhlg:CO}$ ,  $\text{Chlg}_2:\text{CO}$ ) oder solche Abkömmlinge, die durch Addition an das Carbonyl entstanden gedacht werden können, bisher nicht erhalten worden.

Beobachtungen über die Bildung des Dichlorbrenztraubensäurenitrils bzw. des Dichlorbrenztraubensäureesters aus Trichlormilchsäurenitril bzw. -ester



lassen beim Ausgehen von Äthern oder Estern der angeführten Carbinole infolge der fehlenden Erscheinungen der Tautomerie das Auftreten halogenhaltiger Ketenabkömmlinge  $\text{CCl}_2 : \text{C}(\text{OR}) \cdot \text{CN}$  bzw.  $\text{CCl}_2 : \text{C}(\text{OR}) \cdot \text{COOR}$  erwarten, deren Beziehungen zu den ihnen zugrunde liegenden Ketenen unter anderem untersucht werden sollte.

Das Acetylcyanhydrin des Dichlorketens  $\text{CCl}_2 : \text{C}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CN}$  (I) und der  $\beta$ -Dichlor- $\alpha$ -oxäthylacrylsäureester (II)  $\text{CCl}_2 : \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$  wurden dargestellt und damit der

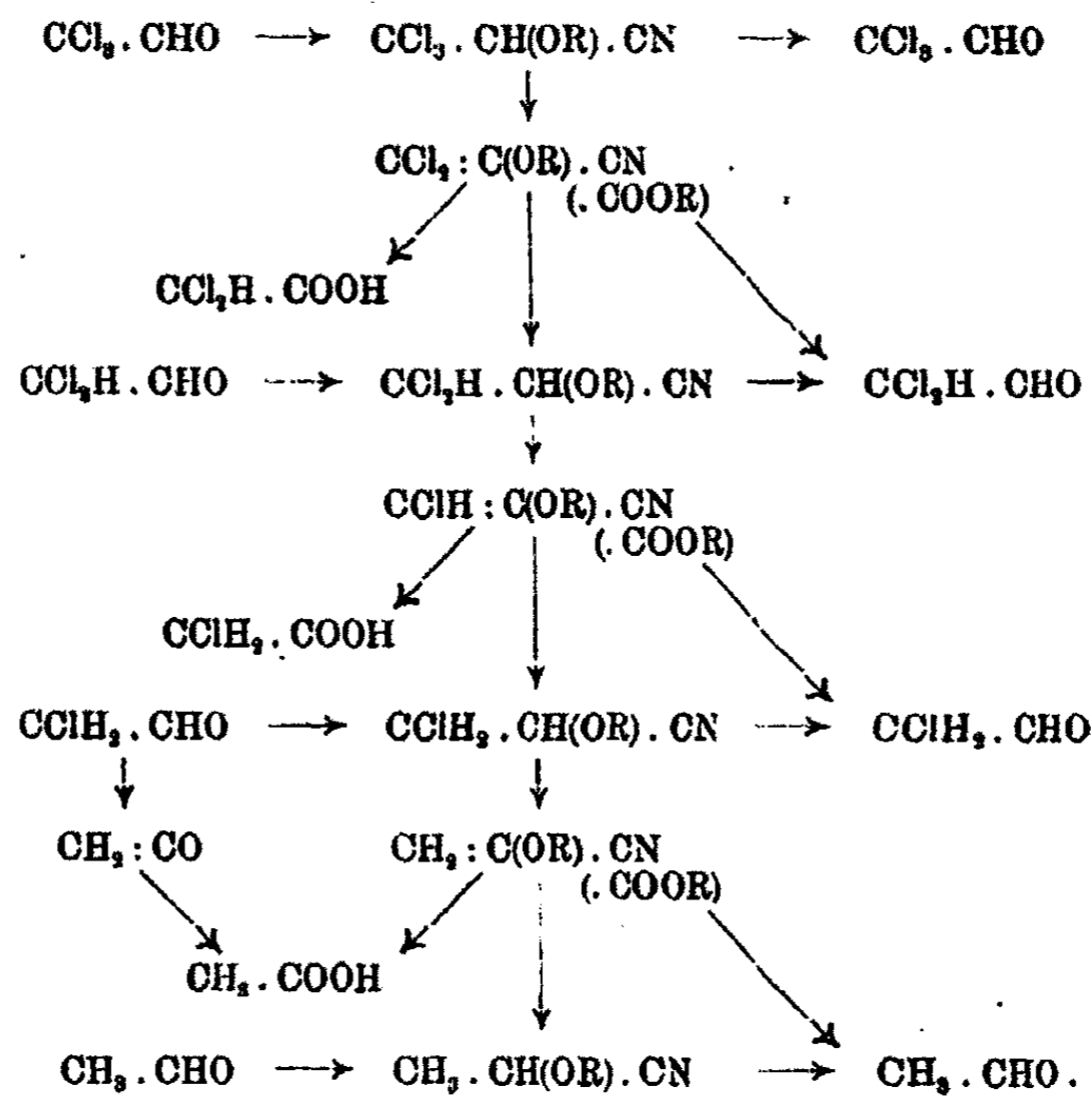
<sup>1)</sup> Erste Abhandlung: Dies. Journ. [2] 88, 531 (1913). Zweite Abhandlung: Dies. Journ. [2] 90, 297 (1914).



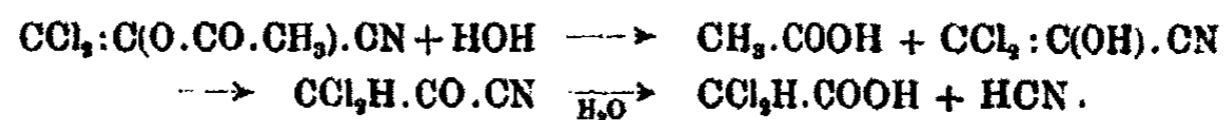
228 Kötzt: Gleichzeitige Reduktion und Oxydation.

Weg zur Gewinnung der entsprechenden monohalogen- und halogenfreien Verbindungen erschlossen.

Für die Ausgangsstoffe dazu, die Ester bzw. Äther der Carbinole: Dichlor- und Monochlormilchsäurenitril bzw. deren Ester, wurde eine neue Bildungsweise in der Reduktion der beiden ungesättigten Stoffe I und II zu Dichlormethyl-cyanacetylcarbinol,  $\text{CCl}_2\text{H} \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CN}$ , und Dichlormethyl-carboxäthyl-äthylcarbinol,  $\text{CCl}_2\text{H} \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ , gefunden, von denen aus durch Chlorwasserstoffabspaltung und Wasserstoffaddition mittels Abbau und Aufbau der Weg bis zu halogenfreien Keten- und  $\alpha$ -Ketoncarbonsäurederivaten führt:

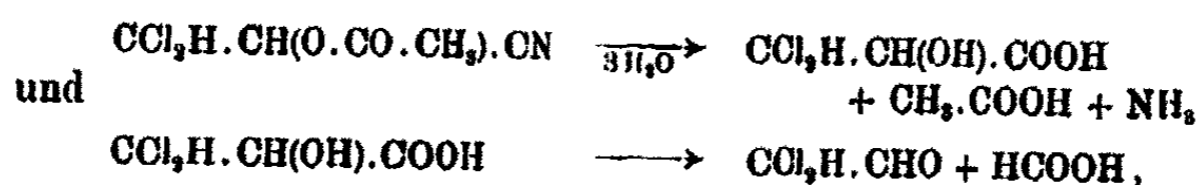


Der Verlauf der Untersuchungen zeigte, daß die Acetylcyanhydrine der Ketene sich über  $\alpha$ -Ketonäurenitrile in Säuren und Cyanwasserstoff überführen lassen:



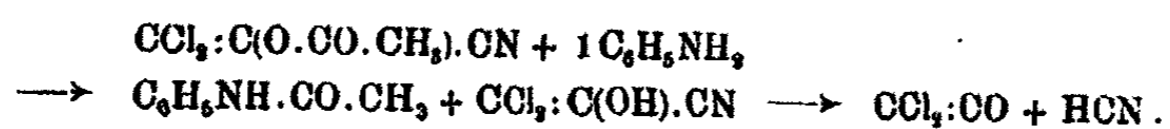
**Kötz: Gleichzeitige Reduktion und Oxydation. 229**

Da die Acetylcyanhydrine der Aldehyde, wie bereits bekannt ist, sich über die  $\alpha$ -Oxycarbonsäuren in Aldehyde und Ameisensäure zerlegen lassen:

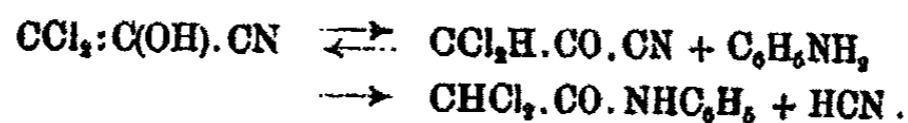


ist es möglich, von höher halogenierten Aldehyden durch Ab- und Aufbau zu niedriger halogenierten Aldehyden bzw. halogenfreien Aldehyden und zu den diesen entsprechenden Säuren bzw. ihren Derivaten zu gelangen.

Freie Ketone wurden bei den Umsetzungen der Acetylcyanhydrine nicht erhalten. Ihre Bildung wurde erwartet — da nach Staudinger Additionen an das Carbonyl der Ketone nicht beobachtet sind —, als z. B. das Acetylcyanhydrin des Dichlorketens mit 1 Mol. einer Base wie Anilin in Reaktion gebracht wurde:

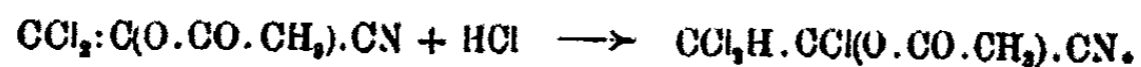


Es bildete sich neben dem Acetanilid und Cyanwasserstoff das Dichloracetanilid, das entweder aus Dichlorketen + Anilin durch Addition oder aus dem Dichlorketencyanhydrin bzw. seinen Tautomeren, dem Dichlorbrenztraubensäurenitril unter Entwicklung von Cyanwasserstoff entsteht:



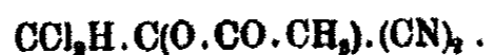
Außer mit Wasser, Alkohol, Anilin, d. h. Stoffen, die sowohl die Acetylgruppe abspalten, wie sich an die doppelte Bindung anlagern, bzw. mit dem Dichlorbrenztraubensäurenitril umsetzen können, wurden Stoffe, wie Chlorwasserstoff und Cyanwasserstoff, die nur auf die doppelte Bindung einwirken können, auf ihr Verhalten dem Acetylcyanhydrin des Dichlorketens gegenüber herangezogen.

Die Chlorwasserstoffaddition führte nicht zu dem Acetyltrichloracetaldehydcyanhydrin, sondern zu dem isomeren Chlor-acetylcyanhydrin des Dichloracetaldehyds:

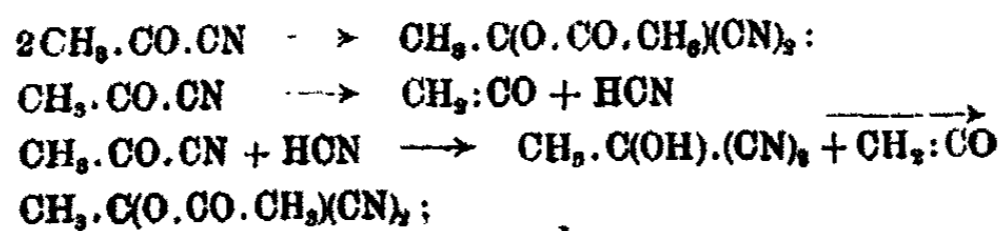


230 Kötz: Gleichzeitige Reduktion und Oxydation.

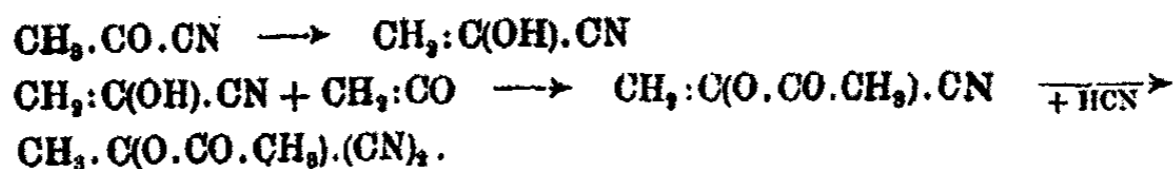
Der Verlauf der Chlorwasserstoffanlagerung ließ erwarten, daß sich Cyanwasserstoff in demselben Sinne anlagern, und dadurch Dichlormethyl-acetyl-tartronsäurenitril gebildet würde:



Eine Umsetzung genannter Art wäre eine experimentelle Stütze für die Annahme des Verlaufs der Polymerisation der Säurecyanide der Fettreihe zu Tartronsäurenitrilen:



oder:



Die bisher von uns angestellten Versuche zur Addition von Cyanwasserstoff an  $\text{CCl}_2\text{:C(O.CO.CH}_3\text{).CN}$  führten nicht zu seiner Aufnahme; damit steht die Beobachtung Staudingers, daß Diphenylketen keinen Cyanwasserstoff addiert, im Einklang.

Die Erfolge der Bildung von Dichlorketenabkömmlingen durch Chlorwasserstoffabspaltung aus Chloralcyanhydrin und Trichlormilchsäure und ihren Derivaten, Verbindungen, bei denen das für die Halogenwasserstoffbildung in Frage kommende Wasserstoffatom unter dem Einfluß einer reaktivierenden Gruppe steht, ermutigte zur Wiederholung von Versuchen, die Halogenwasserstoffabspaltung an Stoffen vorzunehmen, in denen das Wasserstoffatom nicht durch Gruppen genannter Art beeinflußt ist.

Kötz und Otto<sup>1)</sup> versuchten, aus Chloral mit schwachen und starken Basen unter den verschiedensten Bedingungen Chlorwasserstoff abzuspalten, jedoch ohne Erfolg. Das gleiche Resultat erzielte Staudinger bei Versuchen mit Bromal. Da Halogen am Kohlenstoff reaktionsfähiger ist in Gesellschaft von Wasserstoff anstatt anderer Halogenatome, und bromierte Stoffe sich leichter als chlorierte umsetzen, wählten

<sup>1)</sup> Diss. Göttingen 1912, S. 6.

wir für unsere Versuche den Monobromacetaldehyd und erschlossen durch Isolierung des Diketocyclobutans  $\begin{matrix} \text{CH}_2-\text{CO} \\ | \quad | \\ \text{CO}-\text{CH}_2 \end{matrix}$ , des Dimeren des Ketens  $\text{CH}_2=\text{CO}$ , einen neuen Weg für die Bildung der Ketene.

**Experimenteller Teil.**

Dichlorketenacetylcyanhydrin  $\rightarrow$   $\beta$ -Dichlor- $\alpha$ -acetyloxyacrylsäureamid,



Die Darstellung geschah in einer von Pinner und Fuchs<sup>1)</sup> für die Bildung des Acetyltrichlormilchsäureamids angegebenen Weise:

2 g des frisch destillierten Dichlorketenacetylcyanhydrins<sup>2)</sup> wurden in 3 g Eisessig gelöst und langsam mit der dreifachen Menge konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Erhebliche Wärmentwicklung bedingte Kühlung. Nach dreitägigem Stehen hatte sich die Masse in ein schwach gelb gefärbtes, dickflüssiges Öl verwandelt. Das Öl wurde mit Wasser versetzt, in dem es sich leicht löste, und die wäßrige Lösung mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat schieden sich bei langsamem Verdunsten des Lösungsmittels nadel-förmige Krystalle ab, die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Äther bei 122—123° schmolzen.

0,1954 g gaben 0,2165 g  $\text{CO}_2$  und 0,04086 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,2174 g „ 0,3136 g  $\text{AgCl}$ .

0,2821 g „ 17,1 ccm  $\text{N}_2$  bei 19° und 748 mm.

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3\text{NCl}_2$ :		Gefunden:
C	30,30	30,21 %
H	2,55	2,34 „
Cl	35,82	35,68 „
N	7,07	7,14 „

Dichlorketenacetylcyanhydrin + Wasser  $\rightarrow$   
 Dichloressigsäure + Essigsäure + Blausäure,  
 $\text{CCl}_2:\text{C}(\text{O}.\text{CO}.\text{CH}_3).\text{CN} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CCl}_2\text{H}.\text{COOH} + \text{CH}_3.\text{COOH} + \text{HCN}.$

5 g wurden mit 10 ccm Wasser in einem Rundkolben versetzt. Da der Stoff in der Kälte als ölige Flüssigkeit am

<sup>1)</sup> Ber. 10, 1060 (1877).

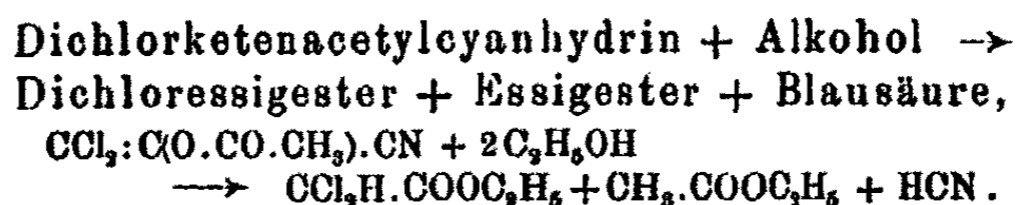
<sup>2)</sup> Kötz, dies. Journ. [2] 90, 306 (1914).

232 Kötzt: Gleichzeitige Reduktion und Oxydation.

Boden blieb und nur ein schwacher Geruch von Blausäure auftrat, wurde eine Stunde lang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Das Öl ging in Lösung unter schwacher Gelbfärbung; lebhaftere Blausäureentwicklung trat auf. Der ätherische Auszug wurde mit Natriumsulfat getrocknet und destilliert. Nach zweimaligem Destillieren konnte eine Fraktion bei 116—118°, eine zweite bei 186—188° aufgefangen werden. Die erste erwies sich als Essigsäure, die Analyse der zweiten ergab Werte für Dichloressigsäure.

0,1843 g gaben 0,1271 g CO<sub>2</sub> und 0,0259 g H<sub>2</sub>O.  
0,2023 g „ 0,4529 g AgCl.

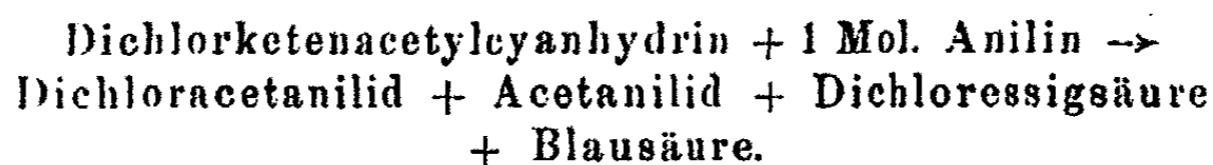
Berechnet für C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> :		Gefunden:
C	18,69	18,80 %
H	1,57	1,75 „
Cl	55,25	55,88 „ ..



5 g wurden mit der doppelt molekularen Menge (2,6 g) Äthylalkohol, der vorher über Ätzkalk destilliert war, im Bombenrohr eingeschlossen. Beim Schütteln vermischten sich die beiden Schichten ohne äußerlich erkennbare Reaktion und ohne Wärmeentwicklung. Die Bombe wurde allmählich auf 150° erwärmt und 1½ Stunden lang auf dieser Temperatur gelassen. Beim Öffnen der Bombe zeigte sich starker Druck und Blausäuregeruch. Zur Entfernung der Blausäure wurde die schwach braun gefärbte Flüssigkeit auf 35° erwärmt. Die Destillate von 77—78° und 156—158° erwiesen sich als Essigester und Dichloressigester.

0,1842 g gaben 0,2068 g CO<sub>2</sub> und 0,0627 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> CCl <sub>2</sub> :		Gefunden:
C	30,57	30,62 %
H	3,78	3,81 „ .



Zu 3 g wurde unter Kühlung mit Leitungswasser langsam und unter dauerndem Umschütteln die äquimolekulare Menge

Kötz: Gleichzeitige Reduktion und Oxydation. 233

(1,53 g) frisch destillierten Anilins zutropfen gelassen. Das Reaktionsgemisch erwärmte sich, färbte sich allmählich gelb, zum Schlusse rot, und nach 20 Minuten war der ganze Kolbeninhalt zu einer festen, weißgelben Krystallmasse erstarrt. Gleichzeitig trat Blausäuregeruch auf. Nach einer  $\frac{1}{2}$  Stunde wurden 20 ccm Wasser zugegeben und kurz zum Sieden erhitzt, wobei alles bis auf eine geringe Menge gelblichen Öles unter Auftreten von Blausäuregeruch in Lösung ging. Außer der heiß filtrierten wäßrigen Lösung schieden sich beim Abkühlen weiße Krystallblättchen ab, die nach dem Umkrystallisieren bei  $111^{\circ}$  schmolzen und reines Acetanilid darstellten.

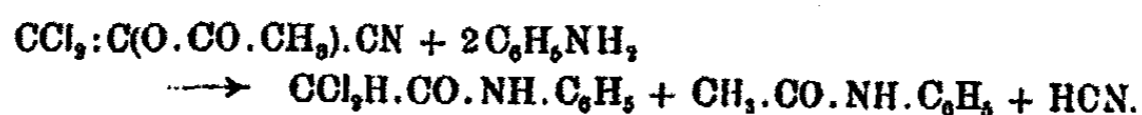
0,0728 g gaben 0,1901 g  $\text{CO}_2$  und 0,0493 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_9\text{ON}$ :		Gefunden:
C	71,11	71,22 %
H	6,72	6,66 „

In der wäßrigen Lösung wurde Dichloressigsäure als Natriumsalz und Silbersalz nachgewiesen.

Das oben erwähnte gelbliche Öl krystallisierte nach dem Erkalten. Die Krystalle lösten sich in Natronlauge und konnten daraus mittels Schwefelsäure wieder ausgefällt werden. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol wurde der Stoff durch seinen Schmp.  $116-117^{\circ}$  als Dichloracetanilid erkannt.

Dichlorketenacetylcyanhydrin + 2 Mol. Anilin  $\rightarrow$   
Dichloracetanilid + Acetanilid + Blausäure.



Unter gleichen Versuchsbedingungen wurden zu 3 g die doppelt molekulare Menge frisch destillierten Anilins zufließen gelassen. Die Reaktion verlief zuerst genau wie im vorhergehenden Versuch, jedoch später mit viel größerer Wärme- und stürmischer Blausäureentwicklung. Nach wenigen Minuten war das Ganze zu einer gelben Masse erstarrt, an deren Oberfläche sich warzenartige, rote Krystallgebilde zeigten, die sich beim Stehen an der Luft tiefer rot färbten.

Nach 6 Stunden wurde die Krystallmasse mit Wasser kurz zum Sieden erhitzt, um das Acetanilid in Lösung zu bringen,

234 Kötzt: Gleichzeitige Reduktion und Oxydation.

und nach dem Auskrystallisieren durch den Schmp.  $112^{\circ}$  zu charakterisieren.

Beim Aufkochen mit Wasser blieben ein wenig Öl und Krystalle ungelöst. Der Schmelzpunkt der Krystalle lag um  $100^{\circ}$  herum und ließ das Vorliegen eines Gemisches von Dichloracetanilid und Monochloracetanilid vermuten, das Pinner<sup>1)</sup> glaubte bei der Einwirkung von essigsaurem Anilin auf Chloralacetylanilid erhalten zu haben.

Fraktionierte Krystallisation führte zu Dichloracetanilid vom Schmp.  $117^{\circ}$ .

0,1953 g gaben 0,8381 g  $\text{CO}_2$  und 0,0585 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
0,2081 g „ 0,2838 g  $\text{AgCl}$ .

Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_7\text{Cl}_2\text{NO}$ :		Gefunden:
C	47,07	47,21 %
H	3,46	3,34 „
Cl	34,77	34,58 „

Der Schmelzpunkt des zweiten Stoffes schwankte zwischen  $80$ — $87^{\circ}$ ; aus dem nächsten Versuch geht hervor, daß es sich um unreines Acetanilid handelt.

Dichlorketenacetylcyanhydrin + 3 Mol. Anilin  $\rightarrow$   
Dichloracetanilid + Acetanilid + Blausäure.

In gleicher Versuchsanordnung wurden zu 3 g die dreifach molekularen Mengen Anilin gegeben. Die Reaktion nahm zuletzt unter starker Blausäureentwicklung explosionsartigen Verlauf.

In wenigen Minuten war die ganze dunkelrote Flüssigkeit zu einem rotgelben Krystallkuchen erstarrt, dessen Oberfläche mit den dunkelroten warzenähnlichen Gebilden besetzt war. Durch Kochen mit Wasser wurde Acetanilid herausgelöst; durch Lösen mit Natronlauge und Wiederausfällen mit Schwefelsäure gelang es das Dichloracetanilid rein zu erhalten.

Der in Natronlauge schwer lösliche Rückstand wollte nach häufigem Umkrystallisieren keinen scharfen Schmelzpunkt annehmen. Es zeigte sich, daß die Krystalle sich an der Luft dunkler färbten, eine Eigenschaft, die etwa noch vor-

<sup>1)</sup> Ber. 10, 1063 (1877).

handenem verharzten Anilin zugeschrieben wurde. Die Krystallmasse wurde der Dampfdestillation unterworfen, bis im Destillat kein Anilin mehr nachzuweisen war.

Die Krystalle hatten sich gelöst, und beim Erkalten der Lösung schieden sich blättrige Krystalle neben derben monoklinen Prismen ab. Die ersteren waren in heißem Wasser leicht löslich und schmolzen bei  $111^{\circ}$  (Acetanilid), die letzteren in heißem Wasser schwer, in wäßrigem Alkohol leicht löslich und schmolzen bei  $117^{\circ}$  (Dichloracetanilid).

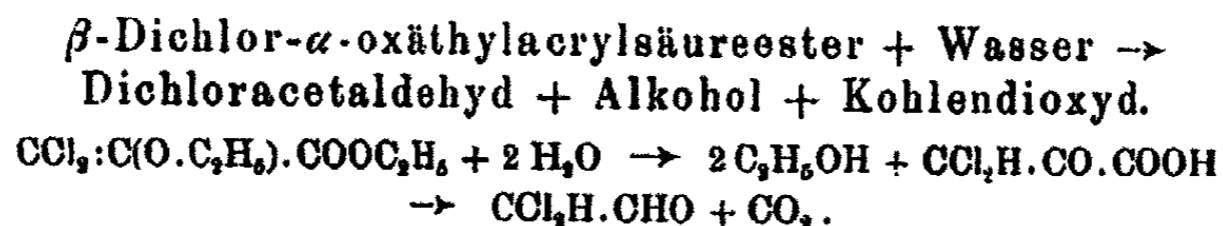
0,1743 g gaben 0,4538 g  $\text{CO}_2$  und 0,1040 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_7\text{ON}$ :		Gefunden:
C	71,11	71,00 %
H	6,72	6,87 „

0,1769 g gaben 0,3086 g  $\text{CO}_2$  und 0,0534 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,2114 g „ 0,2960 g  $\text{AgCl}$ .

Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_7\text{Cl}_2\text{NO}$ :		Gefunden:
C	47,07	47,27 %
H	3,46	3,88 „
Cl	34,77	34,64 „



6 g Ester wurden mit 20 ccm Wasser am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Der Ester ging unter langsamer Gasentwicklung in Lösung, nach  $1\frac{1}{4}$  Stunden war die Verseifung beendet. Kohlendioxyd wurde nachgewiesen und aus dem Geruch und dem Silberspiegel auf die Anwesenheit von Aldehyd geschlossen. Zu dessen näherer Charakterisierung wurde nach Pinner<sup>1)</sup> der Aldehyd mittels Hydroxylamin in das Glyoxim vom Schmp.  $177-178^{\circ}$  übergeführt.

0,1279 g gaben 0,1268 g  $\text{CO}_2$  und 0,0536 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,1346 g „ 38,2 ccm feuchten N bei  $19^{\circ}$  und 749 mm.

Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2$ :		Gefunden:
C	27,27	27,04 %
H	4,55	4,69 „
N	31,82	32,02 „

<sup>1)</sup> Ber. 17, 2000 (1884).



236 Kötzt: Gleichzeitige Reduktion und Oxydation.

Dichlorketenacetylcyhydrin  $\rightarrow$  Dichloracet-  
aldehydacetylcyhydrin (Dichlormethylcyanacetylcarbinol),  
 $\text{CCl}_2:\text{C}(\text{O}.\text{OC}.\text{CH}_3).\text{CN} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CCl}_2\text{H}.\text{CH}(\text{O}.\text{CO}.\text{CH}_3).\text{CN}.$

1. 5 g frisch bereitetes Dichlorketenacetylcyhydrin wurden in 10 ccm Äthylalkohol gelöst und nach Zusatz von 0,05 g kolloidalem Palladium der Reduktion unterworfen. Nach 16 Stunden waren 30 ccm Wasserstoff (ber. 622) aufgenommen. Der Versuch wurde abgebrochen; bei der Destillation im Hochvakuum wurden Spuren von Essigester und Alkohol verjagt, im übrigen unverändertes Ausgangsmaterial zurückgewonnen.

2. 5 g wurden in 10 ccm trockenem Äther gelöst und mit Platinmohr der Reduktion unterworfen. Nach anfangs schneller Absorption wurden in 9 Tagen 624,3 ccm (ber. 622) aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde filtriert und nach Vertreiben des Äthers im Hochvakuum fraktioniert. Nach zweimaligem Rektifizieren konnte eine farblose, leicht bewegliche, etwas stechend riechende Flüssigkeit vom Sdp. 42—43° bei 6 mm Druck aufgefangen werden (Dichlormethylcyanacetylcarbinol).

0,1147 g gaben 0,1396 g  $\text{CO}_2$  und 0,0303 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
0,1629 g „ 0,2549 g AgCl.

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{NCl}_2$ :		Gefunden:
C	32,92	33,19 %
H	2,77	2,95 „
Cl	36,96	36,71 „

Dichlorketenacetylcyhydrin + Chlorwasserstoff  $\rightarrow$   
Dichloracetaldehyd-chlor-acetylcyhydrin  
(Dichlormethyl-chlor-cyan-acetylcarbinol),  
 $\text{CCl}_2:\text{C}(\text{O}.\text{OC}.\text{CH}_3).\text{CN} + \text{HCl} \rightarrow \text{CCl}_2\text{H}.\text{CCl}(\text{O}.\text{CO}.\text{CH}_3).\text{CN}.$

In ein Gefäß mit 5 g Dichlorketenacetylcyhydrin wurde nach dem Verdrängen der Luft mittels trockenem Kohlendioxyd trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Kühlung war nötig, da die Absorption sehr heftig und unter erheblicher Wärmeentwicklung verlief. Es bildete sich eine dickflüssige Masse, die nicht zum Erstarren zu bringen war, auch nicht nach dem Impfen mit Chloralacetylcyhydrin. Bei der Destillation färbte sich der Kolbeninhalt bei Temperaturen über

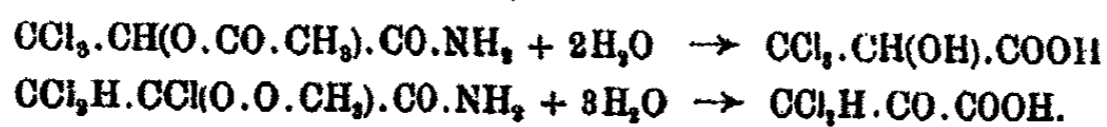
Kötz: Gleichzeitige Reduktion und Oxydation. 237

105° allmählich schwachrot, über 150° dunkelrot. Bei 163° begann die Destillation, und dann stieg das Thermometer sehr schnell auf 202°, wobei die Flüssigkeit bis auf kleine Mengen harziger Schmiere übergieng. Krystallisation konnte nicht erzielt werden.

0,1547 g gaben 0,1588 g CO<sub>2</sub> und 0,0282 g H<sub>2</sub>O.  
0,2203 g „ 0,4992 g AgCl.

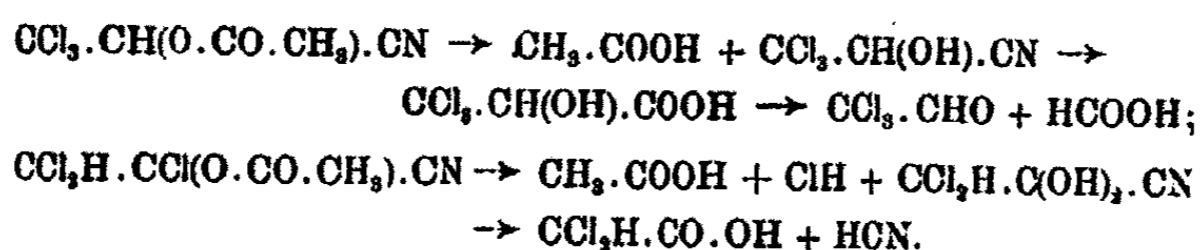
Berechnet für C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> NCl <sub>2</sub> :		Gefunden:
C	27,78	27,91 %
H	1,86	2,04 „
Cl	49,17	49,82 „

Ob Chloralacetylcyanhydrin (Schmp. 31°) oder das unbekannte Dichloracetaldehydchloracetylcyanhydrin vorliegt, sollte durch Herstellung der entsprechenden Säureamide und durch das Studium deren Hydrolyse ermittelt werden:



Trichlormilchsäure bzw. Dichlorbenztraubensäure müßten entstehen.

Einfacher erscheint aber die Behandlung des Chlorwasserstoffadditionsproduktes mit verdünnter Schwefelsäure, da dabei neben Essigsäure entweder Trichlormilchsäure und deren Abbauprodukte Trichloracetaldehyd und Ameisensäure oder Chlorwasserstoffsäure, Blausäure oder Dichloressigsäure auftreten.



Das Chlorwasserstoffadditionsprodukt wurde als

Dichloracetaldehyd-chlor-acetylcyanhydrin erkannt.

5 g wurden mit 10 ccm halogenfreier 33 prozent. Schwefelsäure eine Stunde lang zum gelinden Sieden erhitzt. Nach dem Verjagen der Blausäure im offenen Kolben wurde die wäßrige Lösung mit Äther extrahiert. Die Fraktion bei 118°

238 Kötze: Gleichzeitige Reduktion und Oxydation.

wurde als Essigsäure, die von 188—192° als Dichlor-essigsäure angesprochen. Zum Nachweis der Salzsäure neben der Blausäure wurde die wäßrige Lösung mit Salpetersäure angesäuert und mit Silbernitrat versetzt. Der Niederschlag, der Chlor- und Cyansilber nebeneinander enthalten konnte, wurde gut ausgewaschen und mit einem Gemisch gleicher Volumina konzentrierter Schwefelsäure und Wasser und einigen Tropfen Salpetersäure gekocht. Ein Teil ging in Lösung, das Ungelöste wurde nach Dekantieren der darüberstehenden Flüssigkeit abermals mit obengenannter Mischung gekocht. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt, der Niederschlag gut ausgewaschen und dann mit der zehnfachen Menge reiner Ammoniumcarbonatlösung geschüttelt. Alsdann wurde filtriert und dem Filtrat reines Bromkalium zugesetzt, das eine milchige Trübung verursachte, die bald Flocken von Bromsilber absetzte.

Dichlorketenacetylcyanhydrin → salzsaurer Imino-äther der α-Chlor-acetyl-β-β-Chlormilchsäure,  
 $\text{CCl}_2(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CN} \rightarrow \text{CCl}_2\text{H} \cdot \text{CCl}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot (\text{O} \cdot \text{C} \cdot \text{H}_3) \cdot \text{NH} \cdot \text{HCl}$ .

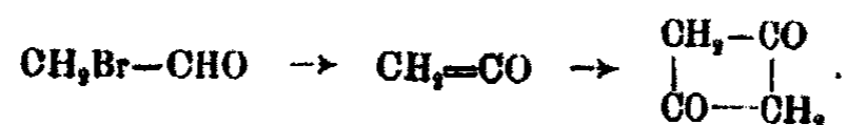
5 g wurden mit der molekularen Menge Äthylalkohol (1,3 g), der über Ätzkalk destilliert war, versetzt und unter starker Kühlung mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt. Erhebliche Wärmeentwicklung zeigte sich; nach 35 Minuten wurde das noch ölige Reaktionsprodukt, vor Luftfeuchtigkeit geschützt, im Eisschrank sich selbst überlassen. Innerhalb zweier Tage war die ganze Masse zu einem festen Krystallbrei erstarrt. Nach Verdunsten des Chlorwasserstoffes wurden die Krystalle mit trockenem Äther gewaschen und auf Ton gepreßt.

Beim Versuch, den Schmelzpunkt zu bestimmen, trat bei 93—94° Aufblähen unter Gasentwicklung ein. Das Gas war Chloräthyl.

0,1832 g gaben 0,1872 g  $\text{CO}_2$  und 0,0440 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 0,1878 g „ 0,2651 g  $\text{AgCl}$ .

Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_5\text{NCl}_4$ :		Gefunden:
C	28,19	28,33 %
H	3,40	3,69 „
C'	47,44	47,57 „

Monobromacetaldehyd  $\rightarrow$  Keten  $\rightarrow$   
Diketocyclobutan,



5 g Bromacetaldehyd wurden mit der  $1\frac{1}{2}$  molekularen Menge (6,2 g) Triäthylamin im Bombenrohr eingeschmolzen. Die Base wurde in einem besonderen Röhrchen zugegeben, so daß ein Mischen der beiden Flüssigkeiten bei entsprechender Stellung des Bombenofens in der Kälte vermieden wurde. Die Bombe wurde allmählich auf  $130-135^\circ$  erhitzt und 2 Stunden auf dieser Temperatur gehalten. Nach dem Erkalten zeigte sich eine sehr erhebliche Abscheidung brauner Krystalle und über derselben eine wasserhelle Flüssigkeit. Das Öffnen der Bombe erfolgte trotz vorheriger Abkühlung explosionsartig, und die Flüssigkeit verpuffte unter Verbreitung eines unangenehmen, Kopfschmerzen erregenden stechenden Geruches, was auf das Vorliegen von verflüssigtem Keten schließen ließ.

Die Untersuchung des ätherischen Auszuges des Bombeninhaltes ergab keine Aufklärung.

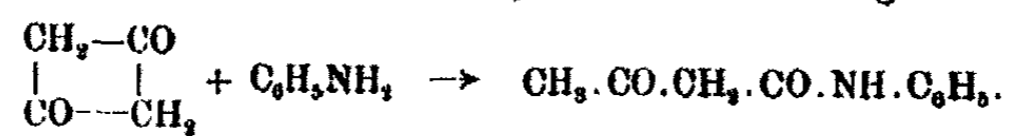
Aus der braunen Krystallmasse konnten durch Wasser 6,4 g (ber. 7,37) Triäthylaminbromhydrat herausgelöst werden.

Bei einem anderen Versuche wurden 5 g Aldehyd mit nur etwas mehr als der molekularen Menge Triäthylamin eingeschmolzen und in der gleichen Weise behandelt. Es hatte sich weniger klare Flüssigkeit über den Krystallen gebildet. Beim Öffnen der Bombe wurde das Gas über Wasser aufgefangen, von dem es sehr schnell absorbiert wurde. Die wäßrige Lösung zeigte deutlich saure Reaktion.

Die im Bombenrohr verbliebene Flüssigkeit hatte braune Farbe angenommen. Der ganze Bombeninhalt wurde mit Äther versetzt und  $1\frac{1}{2}$  Stunde lang am Rückflußkühler erwärmt. Der gelbbraune Auszug wurde auf dem Wasserbade stark eingeengt und dann destilliert. Nach zweimaligem Rektifizieren wurden 1,5 g klare Flüssigkeit vom Sdp.  $125-126^\circ$  des Diketocyclobutans erhalten. Mit der berechneten Menge frisch destillierten Anilins versetzt, bildeten sich wohl-

240 Kötzt: Gleichzeitige Reduktion und Oxydation.

ausgebildete Krystalle, die, aus Benzol umkrystallisiert, den Schmp. 84–85° des Acetessigsäureanilids zeigten.



0,1264 g gaben 0,3148 g CO<sub>2</sub> und 0,0713 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> N:		Gefunden:
C	67,76	67,93 %
H	6,26	6,81 „

Aus der Krystallmasse konnten 6,5 (ber. 7,37) g Triäthylaminbromhydrat gewonnen werden.

Göttingen, September 1921.

## Die Bedeutung der Atomkonstanten der Verbrennungswärme und der Molekularrefraktion.

Von

**Walter Hückel.**

[Aus dem allgemeinen chemischen Universitätslaboratorium Göttingen.]

(Eingegangen am 24. September 1921.)

Schon Brühl<sup>1)</sup> hat gefunden, daß die aus Kohlenstoffverbindungen abgeleiteten Atomkonstanten der Molekularrefraktion, die Atomrefraktionen, bei einer Anzahl von Elementen nahe mit den aus den freien Elementen erhaltenen Atomrefraktionen übereinstimmen. Kürzlich ist es nun v. Weinberg<sup>2)</sup> aufgefallen, daß die in entsprechender Weise berechneten Atomkonstanten der Verbrennungswärme für Kohlenstoff und Wasserstoff angenähert die Werte der Verbrennungswärme der freien Elemente darstellen. Die physikalische Bedeutung dieser auffallenden Übereinstimmungen ist bisher jedoch kaum erörtert worden, denn die Arbeiten v. Weinbergs<sup>3)</sup> gründen sich auf bereits von Fajans<sup>4)</sup> bestrittene Anschauungen über die physikalische Bedeutung der Atomkonstanten. In der vorliegenden Arbeit soll daher zunächst ganz allgemein diese Bedeutung festgelegt und sodann die Bedeutung der oben erwähnten auffallenden Übereinstimmungen besprochen werden.

### Atom- und Bindungskonstanten.

Gewöhnlich benutzt man zur Berechnung der Werte von Eigenschaften, die in ihren Grundzügen additiven Charakter zeigen, sogenannte Atomkonstanten. Diese erhält man aus den Werten bekannter Verbindungen unter der Annahme, daß jedes gleichartige Atom stets denselben Beitrag zur Eigenschaft

<sup>1)</sup> Ph. Ch. 7, 1 (1891).

<sup>2)</sup> Ber. 52, 1501 (1919).

<sup>3)</sup> Ber. 52, 1501 (1919); 53, 1347, 1519 (1920).

<sup>4)</sup> Ber. 53, 643 (1920).

liefert, eine Annahme, die in der Additivität der betreffenden Eigenschaft ihre Stütze zu finden scheint. Nun lassen sich aber in einer Verbindung ebenso wie gleichartige Atome die gleichartigen Bindungen zusammenzählen, und man kann darauf eine andere Berechnungsmethode gründen, die jeder Bindungsart einen bestimmten Beitrag zur Eigenschaft zuteilt, und erhält so für jede Bindungsart einen Wert, die Bindungskonstante. Diese Methode ist kürzlich von Steiger<sup>1)</sup> angewandt worden. Eine unmittelbare physikalische Bedeutung kommt von vornherein weder den Atom-, noch den Bindungskonstanten zu; diese sind vielmehr zunächst nur bequeme, an sich gleichberechtigte Rechenhilfsmittel. Im allgemeinen wird nämlich die Additivität einer Eigenschaft sowohl auf atomarer wie konstitutiver Grundlage beruhen. Beide Einflüsse auf den Zahlenwert der Eigenschaft lassen sich nur in besonderen Fällen trennen, nämlich nur dann, wenn besondere, neuartige Wege die Berechnung eines dieser beiden Einflüsse für jede Art der im Molekül vorkommenden Atome bzw. Bindungen ermöglichen. Eine solche Trennung hat Fajans<sup>2)</sup> bei der Zerlegung der Verbrennungswärmen durchgeführt: Hier führt die Kenntnis der Dissoziationswärme des  $H_2$  zur Kenntnis der Verbrennungswärme des atomaren  $H$ , und die angenäherte Kenntnis der Sublimationswärme des Diamants zur Verbrennungswärme des atomaren  $C$ . Daraus folgen weiter die Anteile der Bindungen an der Verbrennungswärme, nämlich die Energien der Bindungen  $C-C$  und  $C-H$ . Es soll hier noch einmal betont werden, daß diese Anteile nicht durch die Werte der Bindungskonstanten wiedergegeben werden, ebensowenig wie der Anteil der Atome an der Verbrennungswärme durch die Atomkonstanten wiedergegeben wird. In beiden Konstanten sind diese Anteile atomarer und konstitutiver Natur miteinander verquickt.

Ganz allgemein findet man nun in den Atomkonstanten den konstitutiven Anteil einer additiven Eigenschaft, der auf der Additivität gleichartiger Bindungen beruht, und umgekehrt in den Bindungskonstanten den atomaren Anteil, der auf der Additivität gleichartiger Atome beruht, wieder, wenn man

<sup>1)</sup> Ber. 54, 1381 (1921).

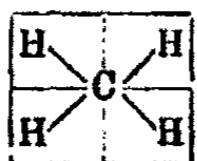
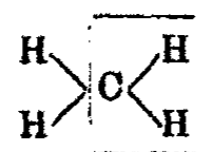
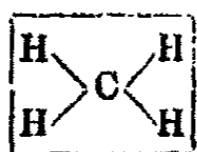
<sup>2)</sup> Ber. 53, 643 (1920).

zahlenmäßige Zerlegung nach beiden Konstanten vornimmt und die rechnerischen Zusammenhänge vergleicht, die sich aus den Verhältnissen Atomzahlen : Bindungszahlen ergibt. So steigen bei aliphatischen Kohlenwasserstoffen Zahl der C-Atome wie Zahl der C—C-Bindungen mit jedem Gliede um 1, Zahl der H-Atome wie der C—H-Bindungen um 2 an; das erste Glied der Reihe, CH<sub>4</sub>, hat 1C gegen 0C—C-Bindungen, 4H gegen 4C—H-Bindungen. Daraus folgen leicht folgende, von Steiger<sup>1)</sup> angegebenen Zusammenhänge, wenn (C) und (H) Atom-, (C—H) und (C—C) Bindungskonstanten bedeuten:

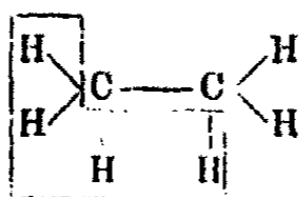
$$\begin{aligned} (C) &= 2(C-C) \\ 2(H) &= 2(C-H) - (C-C) \\ (C-H) &= \frac{1}{2}(C) \\ (C-C) &= \frac{(C)}{4} + (H). \end{aligned}$$

D. h. bei der Berechnung der Atomkonstanten 2(H) gehen in deren Wert die nur durch Bindung bedingten Werte der Eigenschaft mit ein, und zwar der Bindungswert der C—H-Bindung mit dem Faktor 2, der C—C-Bindung mit dem Faktor — 1. Umgekehrt besagt die Gleichung für (C—H), daß bei der Berechnung der Bindungskonstanten (C—H) die nur vom Atom bedingten Werte mit eingehen, und zwar die Werte von C und H mit den Faktoren  $\frac{1}{4}$  und 1.

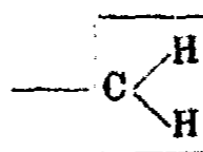
Folgende Bilder machen die Berechnungsweise der Atom- und der Bindungskonstanten anschaulich.



Atomkonstanten.



$$C_2H_6 - CH_4 = CH_4$$



$$CH_4 - CH_4 = 2(H)$$

Bindungskonstanten.

$$(C-H) = \frac{CH_4}{4}$$

<sup>1)</sup> A. u. O.



## 244 Hückel: Die Bedeutung der Atomkonstanten usw.

Die Buchstaben C und H bedeuten die Werte der Eigenschaft, die dem Atom zukommen (Atomwerte), die kurzen und langen Striche die durch die Bindung zwischen C- und H- bzw. C- und C-Atom bedingten Bindungswerte. Durch die Kästchen werden gleiche Werte der Eigenschaft herausgeschnitten. Man sieht, daß bei der Berechnung der Atomkonstanten 2 H nicht der Atomwert für diese 2 H-Atome allein übrig bleibt, sondern es bleiben noch der Wert für 2 C—H-Bindungen zuviel, und der Bindungswert für eine C—C-Bindung zuwenig außerhalb des Kästchens. Bei der Bindungskonstanten (C—H) ist in jedem der vier Kästchen der ganze Atomwert für 1 H, und der vierte Teil des Atomwertes für 1 C mit eingeschlossen.

### Die Atomkonstanten der Verbrennungswärme.

Die auf die angegebene Weise berechneten Atomkonstanten (C) und (H) der Verbrennungswärme scheinen mit der Verbrennungswärme des Diamants und des  $H_2$  vergleichbar zu sein.  $(C) = 96 \text{ Cal}$  ist nahe gleich der Verbrennungswärme des Diamants  $= 94,5 \text{ Cal}$ . Diese setzt sich, wie Fajans<sup>1)</sup> gezeigt hat, zusammen aus dem Energiewert zweier C—C-Bindungen, die gelöst werden, und der Verbrennungswärme des so entstandenen atomaren C, entspricht also der Atomkonstanten (C) nach der Gleichung  $(C) = 2(C—C)$  und ist daher mit ihr vergleichbar. Es läßt sich daraus also nichts auf den absoluten Energiewert der C—C-Bindung schließen, sondern nur, daß  $C—C_{\text{Diamant}}$  angenähert  $= C—C$  in aliphatischen Kohlenwasserstoffen ist.

Weiter ist  $2(H) = 60 \text{ Cal}$  angenähert gleich der Verbrennungswärme des  $H_2 = 67,5 \text{ Cal}$ . Letzterer setzt sich zusammen aus der Energie, die zur Lösung der H—H-Bindung nötig ist, und aus der Verbrennungswärme des atomaren H. Somit wird angenähert, ausgedrückt in Bindungskonstanten:

$$(H—H) = 2(C—H) - (C—C),$$

d. h. in Worten:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Auflösung } 1 \text{ H—H-Bdg.} \\ \text{Bildung } 1 \text{ H}_2\text{O} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Aufslg. } 2 \text{ C—H-Bdgn., Bildung } 1 \text{ C—C-} \\ \text{Bdg., Bindungswert in den Bindungs-} \\ \text{konstanten} \\ \text{Bildung } \frac{1}{2} \text{ CO}_2, 1 \text{ H}_2\text{O, Verschwinden von} \\ \frac{1}{2} \text{ CO}_2, \text{ Atomwert in den Bindungskon-} \\ \text{stanten.} \end{array} \right.$$

---

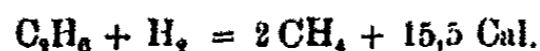

$$\text{Auflösung } 1 \text{ H—H-Bdg.} = \text{Aufslg. } 2 \text{ C—H-Bdgn., Bildung } 1 \text{ C—C-Bd.}$$

<sup>1)</sup> A. a. O.

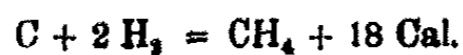
Die Bildungsenergie zweier C—H-Bindungen ist nahezu gleich der Bildungsenergie der H—H-Bindungen im H<sub>2</sub>-Molekül und der Bildungsenergie der C—C-Bindung in aliphatischen Kohlenwasserstoffen oder im Diamanten. Die Bildungsenergie einer C—H-Bindung kann man sich daher aus zwei Teilen zusammengesetzt denken:  $\frac{C-C}{2}$ , der dem C-Atom in gegenseitiger Bindung zukommt, und  $\frac{H-H}{2}$ , der dem H-Atom in gegenseitiger Bindung im H<sub>2</sub> eigen ist. C—C und H—H bedeuten hier im Gegensatz zu (C—C) und (H—H) die wahren Bindungsenergien.

Die Bedeutung der ungefähren energetischen Gleichwertigkeit zweier C—H mit einer C—C + einer H—H-Bindung liegt darin, daß sämtlichen aliphatischen Kohlenwasserstoffen ungefähr dieselbe Beständigkeit zukommen muß. Genau gilt freilich  $2C-H > H-H + C-C$ .

Das folgt auch ohne weiteres aus der aus calorimetrischen Messungen abgeleiteten Gleichung:



Eine ebenfalls geringe Wärmetönung findet bei der Bildung der Kohlenwasserstoffe aus den Elementen statt:



Man kann diese Gleichungen folgendermaßen lesen. 1. Die Hydrierungswärmen von Diamant und von aliphatischen Kohlenwasserstoffen sind nur wenig voneinander verschieden. Daraus folgt die ungefähre energetische Gleichwertigkeit der C—C-Bindung im Diamanten und in aliphatischen Kohlenwasserstoffen; aus der geringen Energiedifferenz der Hydrierungswärme ergibt sich ein Energieunterschied von 6,5 Cal. 2. Die Hydrierungswärmen von Diamant und Kohlenwasserstoffen sind klein. Daraus folgt ungefähre energetische Gleichwertigkeit zweier C—H- mit einer C—C- + H—H-Bindung, und damit auch, im Verein mit 1., die auffallende Annäherung der Werte der Atomkonstanten an die Werte der Verbrennungswärme der freien Elemente, indem sich bei deren Berechnung dieser geringe Energieunterschied noch auf beide Konstanten verteilt.

## Die Atomkonstanten der Molekularrefraktion.

Die nahe Übereinstimmung der aus Verbindungen errechneten mit den aus den Elementen abgeleiteten Atomrefraktionen findet sich beim Kohlenstoff (Diamant), Wasserstoff, Chlor und Brom. Die Zerlegung der Molekularrefraktion nach Bindungskonstanten, denen nach Steiger<sup>1)</sup> eine unmittelbare physikalische Bedeutung in Kohlenwasserstoffen zukommt, während den Atomrefraktionen eine solche abzusprechen ist, läßt diese auffällige Übereinstimmung nicht mehr unmittelbar hervortreten; sie führt aber auch auf neue zahlenmäßige Zusammenhänge, die weiter unten erwähnt werden sollen.

Die wahre Bedeutung der Atomrefraktionen (C) und (H) ergibt sich aus den eingangs erläuterten rechnerischen Zusammenhängen. Die Bedeutung der Bindungskonstanten (C—H) und (C—C) hat bereits v. Steiger<sup>1)</sup> dargelegt. Danach ist wieder

$$(H) = (C-H) - \frac{1}{2}(C-C)$$

nahezu

$$= \frac{1}{2}(H_2) = \frac{1}{2}(H-H).$$

Also kann man bei der Molekularrefraktion den Bindungsrefraktionswert der C—H-Bindung als aus zwei Teilen zusammengesetzt auffassen, aus einem, der dem C-Atom in der C—C-Bindung des Diamants (und in aliphatischen Kohlenwasserstoffen, vgl. Steiger; a. a. O.), und einem zweiten, der dem H-Atom in der Bindung des Wasserstoffmoleküls zukommt. Das ist beachtenswert, weil die Werte C—C und H—H, an zwei verschiedenen Elementen beobachtet, ganz unabhängig voneinander sind.

Um die physikalische Bedeutung dieser Zerlegungsmöglichkeit der Bindungsrefraktion C—H — die hier, wie Steiger gezeigt hat, mit dem wahren Bindungswert der Molekularrefraktion zusammenfällt und deshalb ohne Klammern geschrieben werden darf — in zwei Summanden zu verstehen, muß man auf die theoretische Ableitung des Ausdrucks für die Molekularrefraktion zurückgehen. Es ist unter der Annahme quasi-elastisch gebundener Elektronen im Molekül und unter der

<sup>1)</sup> A. a. O.

Voraussetzung, daß die Frequenz  $s^2$  des gebrochenen Lichtes klein ist gegen die Eigenfrequenz  $s_0^2$  der Elektronen:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} \frac{e^2}{m} N \sum \frac{1}{s_0^2 - s^2}.$$

Darin bedeuten  $e$  Ladung,  $m$  Masse des Elektrons,  $N$  Anzahl der Moleküle im ccm =  $\frac{d}{M} \cdot N$  ( $N$  = Loschmidtsche Zahl =  $6,06 \cdot 10^{23}$ ). Die Summation ist zu erstrecken über die Frequenzen sämtlicher Elektronen.

Die Möglichkeit der Zusammensetzung der Bindungsrefraktion 2 C—H aus den Summanden C—C und H—H besagt also, daß

$$\sum \frac{1}{s_{\text{C-H}}^2 - s^2} = \sum \frac{1}{s_{\text{C-C}}^2 - s^2} + \sum \frac{1}{s_{\text{H-H}}^2 - s^2}.$$

Da in der Bindung H—H beide Atome als gleichwertig und damit wahrscheinlich auch beide an der Bindung beteiligten Elektronen als gleichwertig anzusehen sind, und das gleiche für die Bindung C—C gilt, so kann man für eine C—H-Bindung schreiben:

$$\sum \frac{1}{s_{\text{C-H}}^2 - s^2} = \frac{1}{s_{\text{C}}^2 - s^2} + \frac{1}{s_{\text{H}}^2 - s^2},$$

worin  $s_{\text{C}}$  und  $s_{\text{H}}$  die Frequenzen eines Elektrons im Diamant bzw. im  $\text{H}_2$  bedeuten. An der Bindung C—H sind zwei Elektronen beteiligt. Obwohl aus der Möglichkeit, die Glieder mit  $s_{\text{C}}^2$  und  $s_{\text{H}}^2$  im Sinne der obigen Gleichung zu addieren, noch nicht eindeutig geschlossen werden kann, daß die beiden Summanden, aus denen sich  $\sum \frac{1}{s_{\text{C-H}}^2 - s^2}$  zusammensetzt,

tatsächlich  $\frac{1}{s_{\text{C}}^2 - s^2}$  und  $\frac{1}{s_{\text{H}}^2 - s^2}$  sind, wird man doch mit der Möglichkeit rechnen können, daß die Frequenzen, die den Elektronen zukommen, die die Bindung zwischen zwei C-Atomen und die zwischen zwei H-Atomen bewerkstelligen, in der C—H-Bindung erhalten geblieben sind.

Bei Chlor und Brom kann man nicht mehr von Bindungsfractionen in dem Sinne sprechen, daß diese gleichbedeutend mit den Refraktionswerten der Bindungselektronen sind. Denn

hier werden, wie Steiger hervorhebt, bei der großen Anzahl der Elektronen im Atom auch nicht unmittelbar an der Bindung beteiligte Elektronen lichtbrechend wirken, und ihr Beitrag zur Refraktion wird als Atomwert in den errechneten Wert der Bindungskonstante (C—Cl) eingehen. Kennt man hier nun auch nicht den wahren Refraktionswert der Bindungselektronen, der für einen Vergleich mit den Zahlenwerten der C—C- und C—H-Bindungsrefraktionen erforderlich wäre, so kann man doch aus der Tatsache, daß die aus Verbindungen errechneten Atomrefraktionswerte nahe mit denen der Elemente übereinstimmen, entsprechende Schlüsse ziehen wie bei der C—H-Bindung. Auch hier kann man sich die Bindung zwischen C und Cl so vorstellen, daß in ihr die Frequenz des dem C in der C—C-Bindung zugehörigen Elektrons erhalten geblieben ist, und ebenso die Frequenzen der dem Cl-Atom im Chlormolekül zugehörigen Elektronen. Das scheint darauf hinzuweisen, daß sich die Bindung C—Cl ihrem Wesen nach wenig von der Cl—Cl-Bindung unterscheidet.

Zwischen den Bindungsrefraktionen der verschiedenen Bindungen bestehen möglicherweise noch weitere zahlenmäßige Zusammenhänge, für die eine theoretische Begründung vorläufig noch nicht zu geben ist. So ist die Refraktion für die C—C-Bindung im Diamant 1,05 genau gleich der Hälfte der Refraktion für die H—H-Bindung im  $H_2$  2,10. Die unter der Voraussetzung, daß die Refraktionswerte der C—H-Bindung in ungesättigten Kohlenwasserstoffen gleich denen in gesättigten sind — eine Voraussetzung, die sicher nur angenähert erfüllt ist —, berechnete Refraktion der C=C-Doppelbindung 4,10<sup>1)</sup> ergibt sich gleich der Bindungsrefraktion der O=O-Bindung im  $O_2$  4,08.<sup>2)</sup> Diese Tatsache erlaubt eine theoretische Deutung, wenn man voraussetzt, daß im  $O_2$  nur die unmittelbar an der Bindung beteiligten Elektronen einen Einfluß auf die Lichtbrechung haben. Dann könnten nämlich C=C- und O=O-Bindung als gleichartig angesehen werden.

<sup>1)</sup> Steiger, a. a. O.

<sup>2)</sup> Ph. Ch. 7, 1 (1891).

## Neue Synthese von hydroxylierten Benzoyl- ameisensäuren.

Von

**H. Finger und Lina Eirich.**

(Vorläufige Mitteilung.)

[Aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule  
Darmstadt.]

(Eingegangen am 25. Oktober 1921.)

Durch eine Abänderung der Gattermannschen Aldehydsynthese sind unter Anwendung von Nitrilen<sup>1)</sup> und Cyanessigester statt der Blausäure hydroxylierte Ketone und Ketoncarbonsäuren erhalten worden. In neuester Zeit hat Karrer<sup>2)</sup> das Cyan zu analogen Synthesen verwendet. Schon vor dem Erscheinen der Karrerschen Arbeit haben wir die Einwirkung des Cyankohlensäureesters<sup>3)</sup> und der Salzsäure auf Phenole studiert. Es hat sich gezeigt, daß eine bequeme Methode zur Darstellung hydroxylierter Benzoylameisensäuren und Naphtoylameisensäuren vorliegt, die weiter zu verfolgen beabsichtigt ist. Die Reaktion verläuft jedenfalls in der Weise, daß sich zunächst das Imid des betreffenden Ketoncarbonsäureesters bildet. Wir haben, ohne diesen zu isolieren, das Reaktionsprodukt mit kaltem Wasser zum Ketoncarbonsäureester hydrolysiert; kochendes Wasser verseift in den meisten Fällen auch die Estergruppe leicht.

Bei Anwendung von Pyrogallol gestaltet sich der Versuch beispielsweise folgendermaßen:

12,6 g Pyrogallol, 8,5 g Cyankohlensäuremethylester und 5 g fein gepulvertes Chlorzink werden in 100 ccm Äther gelöst.

<sup>1)</sup> Hösch, Ber. 48, 1122 (1915); Sonn, Ber. 50, 1292 (1917).

<sup>2)</sup> Karrer, Helvet. Chim. Act. 4, 203 (1921).

<sup>3)</sup> Für die Überlassung des Cyankohlensäureesters sind wir Herrn Dir. Dr. Pflieger zu Dank verpflichtet.

250 Finger u. Eirich: Neue Synthese usw.

Beim Durchleiten eines lebhaften Salzsäurestromes bis zur vollständigen Sättigung wird die Lösung unter Trübung dunkelrot und teilt sich in zwei Schichten, deren untere zunächst ein dunkelgefärbtes Öl darstellt, das allmählich zu einer zähflüssigen Masse erstarrt. Man gießt die überstehende hellere Ätherschicht ab; sie enthält etwas Ester und freie Säure. Der zähflüssige Rückstand wird beim Schütteln mit etwa 100 ccm Wasser in eine Masse feiner, weicher, schwachgelber Nadeln verwandelt. Bei längerem Stehen mit Wasser oder beim Erhitzen mit diesem wird der so erhaltene Ester zur freien Säure hydrolysiert. Zum Zweck der Analyse kann der Ester aus Äther-Ligroin umkrystallisiert werden, der Schmelzpunkt liegt dann bei 115°. Die Analyse ergab gut stimmende Werte. Die durch Kochen mit Wasser unter Abspaltung von Methylalkohol erhaltene freie Säure krystallisiert beim Erkalten in oft zentimeterlangen, rotgelben Spießen, die 2 Mol. Krystallwasser enthalten. Der Schmelzpunkt der bei 110° getrockneten wasserfreien Säure liegt bei 171°.

0,1217 g gaben 0,2169 g CO<sub>2</sub> und 0,0804 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub> (198):		Gefunden:
C	48,48	48,60 %
H	2,96	2,80 „

Die Säure ist Beizenfarbstoff für chromgebeizte Wolle. Zur Darstellung des Natriumsalzes werden 1,98 g Säure mit einer konzentrierten Lösung von  $\frac{1}{100}$  Mol. Natriumacetat verrieben. Aus der entstehenden farblosen Lösung scheidet sich das Natriumsalz rasch in weichen, farblosen Nadeln ab. Zum Umkrystallisieren dient Wasser unter Zugabe von Alkohol. Eine Natriumbestimmung entspricht der Zusammensetzung C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>Na.

Ein normales Anilinsalz läßt sich leicht als farblose, krystalline Masse vom Schmp. 138° erhalten, wenn man ätherische Lösungen der Säure und des Anilins zusammengibt.

Erhitzt man die Säure mit Anilin, so beginnt bei etwa 135° eine Kohlensäureentwicklung, nach deren Beendigung aus dem Rückstand mit Benzol eine Substanz herausgelöst wird, die nach dem Fällen mit Ligroin und nach Umkrystallisieren aus heißem Benzol kleine, rote Prismen vom Zersetzungspunkt

198° darstellt; sie ist identisch mit dem schon durch Dimroth<sup>1)</sup> und Gattermann<sup>2)</sup> bekannt gewordenen Trioxybenzylidenanilin der Stellung  $\overset{1}{\text{O}}\overset{2}{\text{H}}\overset{3}{\text{O}}\overset{4}{\text{H}}\text{CH}=\text{NC}_6\text{H}_3$ . Durch diesen Befund ist auch die Konstitution der Trioxybenzoylameisensäure bestimmt.

Ein p-Nitrophenylhydrazon der Säure wird durch Kondensation der Komponenten in Eisessiglösung unter Hinzufügen einiger Tropfen Salzsäure in der Hitze, ein Semicarbazon in kalter, wäßrig-alkoholischer Lösung unter Hinzufügen von Natriumacetat leicht erhalten.

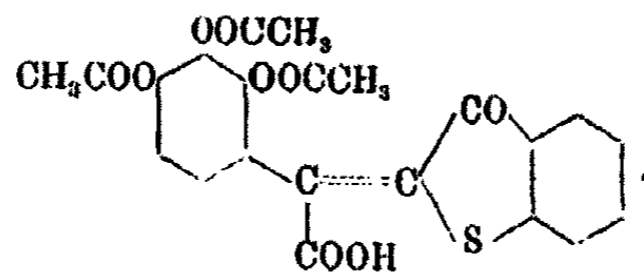
Das Nitrophenylhydrazon,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3\text{C}-\text{COOH}$ , bildet, aus



Alkohol krystallisiert, rotgelbe Nadeln, die zwischen 230° und 240° unter Zersetzung schmelzen.

Die farblosen, aus verdünntem Alkohol erhaltenen Nadelchen des Semicarbazons zersetzen sich bei 230° unter Braunfärbung. Stickstoffbestimmungen ergaben für beide Derivate normale Werte.

Erhitzt man äquimolekulare Mengen der Säure und des Oxythionaphthens in Essigsäureanhydridlösung unter Hinzufügen einiger Tropfen Salzsäure, so scheidet sich rasch ein Kondensationsprodukt ab, das nach Waschen mit Äther und Umkrystallisieren aus Benzol scharf abgeschnittene, flache, gelbrote Prismen ohne scharfen Schmelzpunkt bildet. Es liegt das Triacetylderivat des Kondensationsproduktes mit Oxythionaphthen vor:



Da aus der nach unserem Verfahren aus Resorcin leicht herstellbaren, schon bekannten Dioxybenzoylameisensäure ein analoges diacetyliertes Derivat entsteht, für das wir eine Total-

<sup>1)</sup> Ber. 35, 997 (1902).

<sup>2)</sup> Ann. Chem. 357, 844 (1907).



analyse ausgeführt haben, erschien eine Schwefelbestimmung ausreichend, die mit 7,38% S an den theoretischen Wert 7,02% nahe heranreicht.

Mit Benzoldiazoniumchlorid läßt sich Trioxybenzoylameisensäure leicht zu einem Azofarbstoff kuppeln, der kein besonderes Interesse bietet. Es sei hier bemerkt, daß die aus Resorcin erhaltene Dioxybenzoylameisensäure in sodaalkalischer Lösung mit Benzoldiazoniumchlorid auch dann einen Disazofarbstoff bildet, wenn äquimolekulare Mengen verwendet werden. Die Untersuchung wird nach verschiedenen Richtungen hin fortgesetzt.

## Über die Einwirkung schwefligsaurer Salze auf aromatische Amino- und Hydroxylverbindungen.

9. Mitteilung:

Über das Verhalten der 2,5,1-Aminonaphtolsulfonsäure  
(A-Säure) bei den Sulfitreaktionen.

Von

Hans Th. Bucherer und Rudolf Wahl†.<sup>1)</sup>

(Eingegangen am 31. August 1921.)

### A. Theoretischer Teil.

Die Anwendung der Sulfitreaktionen<sup>2)</sup> auf die A-Säure und die 2,5,1,7-Aminonaphtoldisulfonsäure lieferte in mancher Hinsicht bemerkenswerte Resultate, während die 2,1,5-Naphtylamindisulfonsäure äußerst träge reagiert.

#### 1. Einwirkung von Bisulfit auf die 2,1,5-Naphtylamindisulfonsäure.

##### a) Versuch einer Umkochung mittels Bisulfit.

Nach den Untersuchungen von Bucherer<sup>3)</sup> gelingt es, die 2,1-Naphtylaminsulfonsäure mit Hilfe der Bisulfitkochung in die 2,1-Naphtolsulfonsäure überzuführen. Hingegen hebt sich die 2,5-Naphtylaminsulfonsäure durch ihr eigentümliches Verhalten aus der Reihe ihrer Isomeren heraus. Sie reagiert auch mit großem Überschuss an Bisulfit nur sehr träge und zum Teil in Richtung der Dinaphtylaminkondensation.

<sup>1)</sup> Vgl. die Bemerkungen dies. Journ. [2] 103, 129 (1921).

<sup>2)</sup> Vgl. dies. Journ. [2] 69, 49–91; 70, 345 ff. (1904); 71, 433 ff. (1905); 75, 249 ff. (1907); 77, 403 ff. (1908); 79, 369 ff. (1909); 81, 1 ff. (1919); D.R.P. Nr. 121688, 122570, 125589; Zeitschr. f. Farbenchemie u. Textilchemie III, 57, 77.

<sup>3)</sup> Dies. Journ. 69, 73 (1904).

Die 2,1,5-Naphtylamindisulfonsäure konnte auch durch 40-stündiges Kochen mit der zehnfachen Menge Bisulfit nicht in den entsprechenden Naphtolschwefligsäureester übergeführt werden. Der Einfluß der Sulfogruppe in 5 wird hier offenbar noch durch die o-ständige Sulfogruppe verstärkt, die auch einer Dinaphtylaminbildung hinderlich zu sein scheint.

b) Versuch einer Arylierung mit Anilin und Bisulfit.

Häufig erhält die Sulfitreaktion einen Geschwindigkeitszuwachs, wenn man von der einfachen Amidierung zur Alkylierung bzw. Arylierung übergeht. Die schweflige Säure scheint in Gegenwart von Aminen energischer einzugreifen, da das Veresterungsgleichgewicht durch die Überführung von Schwefligsäureestern in die entsprechenden substituierten Aminoderivate im Sinne der Alkylierung gestört wird.

Die 2,1,5-Naphtylamindisulfonsäure verhält sich auch hier fast indifferent. Nach 75-stündigem Kochen mit Anilin und Bisulfit war in einer gezogenen Probe im Tone der Kupplung mit p-Nitranilin auch nicht der geringste Unterschied gegenüber dem Farbstoff der Ausgangssäure zu bemerken. Erst beim näheren Prüfen von Krystallen, die sich nach wochenlangem Stehen aus der Mutterlauge ausgeschieden hatten, zeigte sich eine geringe Nuancenverschiebung des Farbstoffes nach Violett. Durch mehrfaches Umkrystallisieren gelang es, die vermutliche Phenylaminonaphtalindisulfonsäure so weit anzureichern, daß aus den Farbreaktionen unzweideutig ihre Anwesenheit hervorging. Zu isolieren war sie bei den geringen Mengen nicht.

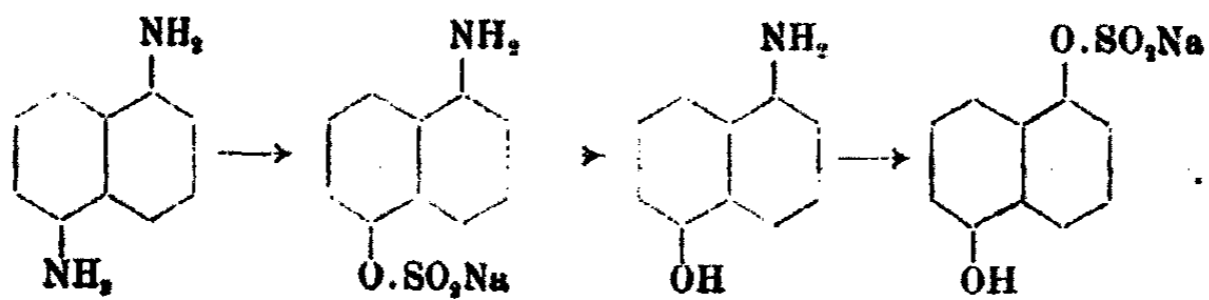
2. Anwendung der Sulfitreaktionen auf die A-Säure.

a) Umkochung der A-Säure mit Bisulfit.

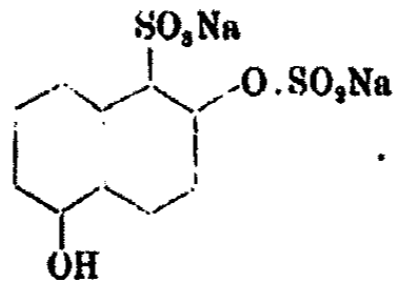
Es war nicht von vornherein vorauszusehen, ob die Umkochung der A-Säure zur Dioxynaphtalinsulfonsäure überhaupt stattfinden würde. An und für sich reagiert sowohl die 2,1-Naphtylaminsulfonsäure als auch die 1,5-Naphtolsulfonsäure unter Bildung der betreffenden Naphtolschwefligsäureester. Ließ sich nun in diesem Falle die 5-Hydroxylgruppe leichter verestern als die 2-Aminogruppe, so lag nach den Erfahrungen über die Umkochung von Verbindungen mit zwei Auxochromen

die Wahrscheinlichkeit nahe, daß eine Umkochen der Aminogruppe nicht oder doch nur äußerst langsam eintreten würde.

H. Bucherer<sup>1)</sup> fand nämlich, daß z. B. aus 1,5-Naphtylen-diamin hauptsächlich der 1,5-Aminonaphtolschwefligsäureester entsteht; die Bildung des in geringer Menge auftretenden Dioxynaphtalinschwefligsäureesters erklärt sich durch die Annahme, daß infolge hydrolytischer Spaltung des ersten Esters freies Aminonaphtol geschaffen wird. Dieses unterliegt seinerseits dem Angriff des Bisulfit und liefert den Dioxynaphtalinmonoschwefligsäureester:



Trat hingegen bei der A-Säure die Aminogruppe zuerst in Reaktion, so wurde primär ein Ester folgender Konstitution gebildet:



Dieser müßte mit Alkali leicht die Dioxysulfonsäure liefern.

Die J-Säure läßt sich in diesem Falle nicht zum Vergleich heranziehen. Ihr Hydroxyl ist durch die m-ständige Sulfo-Gruppe vor der Veresterung geschützt<sup>2)</sup>, und die Umwandlung der Aminogruppe durch Bisulfit in die SO<sub>2</sub>-Estergruppe ist daher durchaus normal.

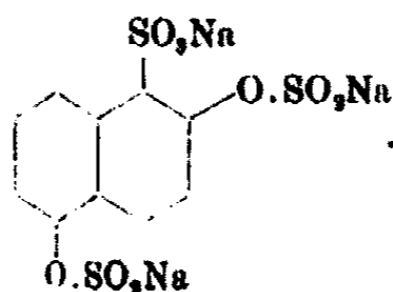
Ein Versuch mit der A-Säure zeigte, daß Entamidierung eingetreten war. In einer alkalisch-sauer aufgearbeiteten Probe ließ sich Dioxysulfonsäure, aber auch Dioxynaphtalin nachweisen. Es ging daraus hervor, daß die 1-Sulfo-Gruppe durch die Bisulfitumkochen, d. h. durch die Esterbildung, noch labiler geworden war als in der A-Säure. Das Sauerkochen mußte

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 69, 57 (1904).

<sup>2)</sup> Dies. Journ. [2] 69, 73 (1904).

also vermieden werden. Es wurde deshalb die Schweflige Säure mit  $\text{CaCl}_2$  in der Hitze gefällt und das Reaktionsprodukt vom ausgeschiedenen  $\text{CaSO}_3$  abgesaugt. Aus dem erkaltenden Filtrat schied sich ein gallertiger Körper aus, dessen Fällung durch geringen Sodazusatz und Aussalzen vervollständigt wurde. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus wenig heißem Wasser fiel er in blendend weißen, seidigen Nadeln aus. Die Mutterlauge zeigte zwar starke Kupplungsfähigkeit, der Körper selbst jedoch kuppelte erst nach längerem Stehen der sodaalkalischen Lösung. Da er, „alkalisch-sauer“ gekocht, sowohl deutliche  $\text{SO}_2$ -Entwicklung als auch mit diazotiertem p-Toluidin den intensiv orangeroten Farbstoff der Dioxysulfonsäure lieferte, lag die übliche Deutung dieser Säure als Monoschwefligsäureester nahe.

Ganz überraschenderweise ergab jedoch die Analyse, und zwar Natrium- und Schwefelbestimmung, unzweideutig Resultate, die für folgende Konstitution stimmten:



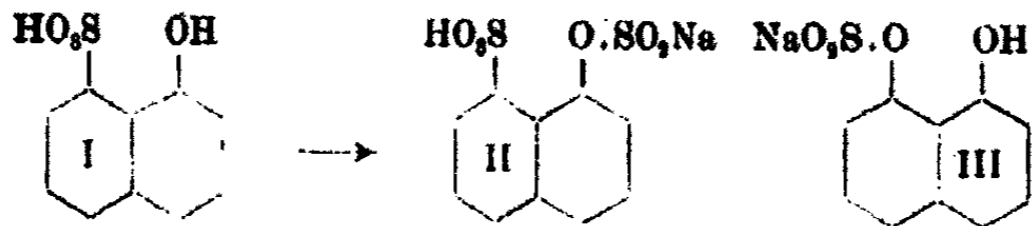
Es wäre dies der erste Fall, in dem ein Dischwefligsäureester eines Dioxynaphthalinabkömmlings gefunden worden ist. Nach den bisherigen Annahmen hätte eine Veresterung der zweiten Hydroxylgruppe in 5-Stellung nur nach vorheriger hydrolytischer Spaltung des erstgebildeten Esters eintreten können; Di-Ester der Naphthalinreihe<sup>1)</sup> waren bisher unbekannt.

Welches die Gründe für dieses abweichende Verhalten sind, oder ob dieser Fall das normale, die bisher zur Analyse gebrachten hingegen das infolge irgendwelcher Hinderungen schon abnorme Bild des Reaktionsganges darstellen, müßten weitergehende Versuche aufklären.

Es wären dazu die Ester derjenigen Dioxy- oder Amino-oxy-naphthaline zu untersuchen, die die Auxochrome nicht in der peri-, ortho- oder meta-Stellung zueinander enthalten, da mög-

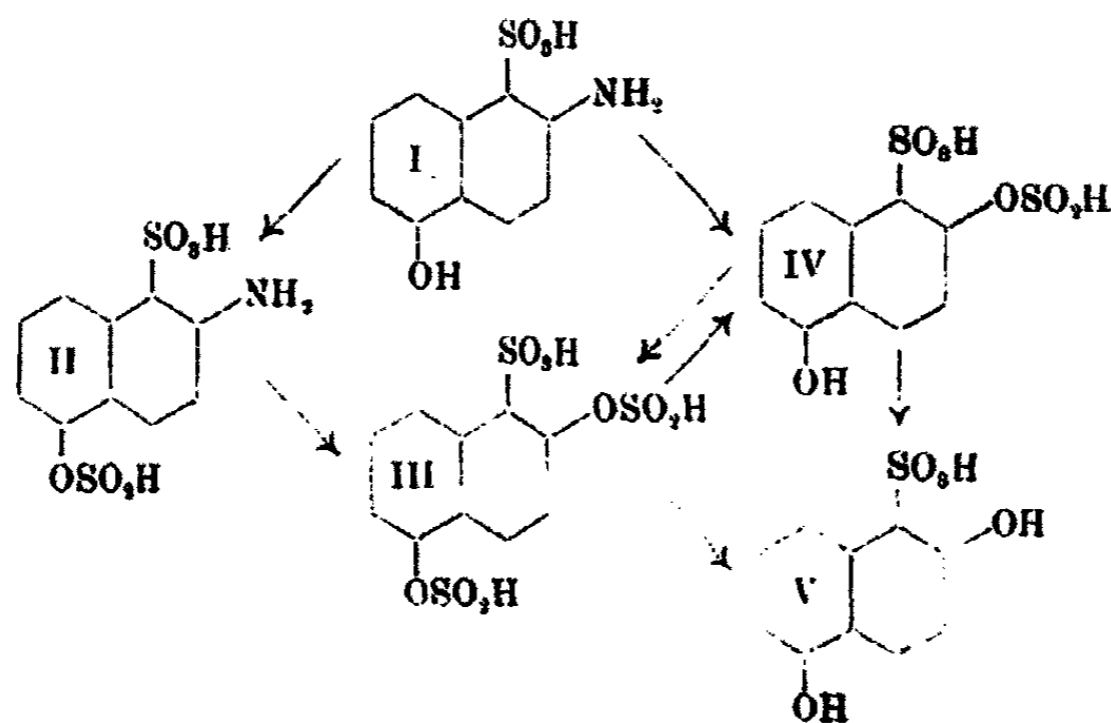
<sup>1)</sup> Vgl. dagegen den Dischwefligsäureester des Resorcins, Z. f. angew. Chem. 17, 1073 (1904) und neuerdings Walter Fuchs u. Benno Elsner, Ber. 53, 886 (1920).

licherweise ein in diese Stellung eintretender Schwefligsäure-  
rest einen ähnlichen, wenn nicht sogar stärker hemmenden  
Einfluß auf weitere Veresterung ausübt als die Sulfogruppe.  
Vermag doch die 1,8-Naphtolsulfonsäure (I) den Ester (II) zu  
bilden, während der isomere Schwefligsäureester des 1,8-Di-  
oxynaphtalins (III) gegen weitere Einwirkung von Bisulfit un-  
empfindlich ist.



Durch die Bildung des Dischwefligsäureesters wurde nun  
eine neue Frage aufgeworfen: Erfolgt zuerst die Veresterung  
des Hydroxyls und dann die Umkochung der Aminogruppe,  
oder ist die Reihenfolge umgekehrt, oder findet schließlich ein  
gleichzeitiger Eingriff in beide Auxochrome statt? Mit  
anderen Worten: Ist

1. der Aminonaphtolsulfonsäuremonoschwefligsäureester (II)  
in einer unterbrochenen Umkochung festzustellen; oder  
findet sich
2. der Dioxynaphtalinsulfonsäuremonoschwefligsäureester  
(IV) in nennenswertem Betrage neben noch unveränderter  
A-Säure (I) und dem Di-Ester (III); oder läßt
3. die Anwesenheit der Körper I bis IV auf ein Neben-  
einanderherlaufen beider Fälle schließen? .



Die qualitative und quantitative Untersuchung dieser Verhältnisse liefert den Beweis, daß der Vorgang von I über II nach III verläuft, und daß die Körper IV oder gar V während der Umkochung nur durch Verseifung bzw. Hydrolyse von III entstehen.

Die Beweisführung war folgende:

a) Von einer nach 8 Stunden unterbrochenen Umkochung wurden 10 ccm durch allmählichen Säurezusatz und Aufkochen von der  $\text{SO}_2$  befreit, in der Kälte mit Natriumacetat und wenig Sodalösung versetzt und mit  $\frac{1}{10}$ -n. Diazotoluollösung titriert. Es kuppeln I, IV und V. Verbrauch:

1,62 ccm

Darauf wurde der leicht lösliche Farbstoff ausgesalzen und abfiltriert, die Mutterlauge angesäuert und mit  $\frac{1}{10}$ -n. Nitrit titriert. Es reagiert II. Verbrauch:

4,24 „

Da die Verbindungen mit freien Hydroxylgruppen schon herausgeschafft waren, so kam die Entstehung einer Nitroverbindung nicht mehr in Betracht. Die Diazoniumverbindung wurde durch Kupplung mit  $\alpha$ -Naphthylamin zu einem Azofarbstoff gebunden und alsdann die ganze Lösung behufs Verseifung des vorhandenen Esters alkalisch gekocht, wobei der vorher nicht aussalzbare Farbstoff ausfiel. Er stimmte nun in Löslichkeit und Ton mit dem zum Vergleich hergestellten A-Säure-diazo- $\alpha$ -Naphthylaminfarbstoff überein. Die von ihm abfiltrierte Lösung verbrauchte, sauer gekocht und alkalisch mit diazotiertem p-Toluidin titriert (III reagiert infolge Verseifung als V):

15,06 „

b) Eine gleich sauer gekochte Probe verbrauchte an Nitrit für I, II, IV und V:

5,84 „

Nach dem Abstumpfen mit Acetat wurden 24,3 ccm einer  $\alpha$ -Naphthylaminlösung gebunden, die 1,287 g in 500 ccm enthielt, entsprechend:

4,37 „

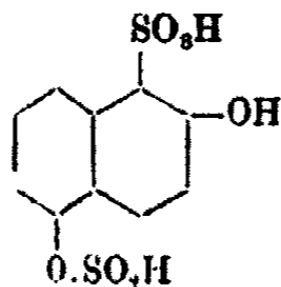
$\frac{1}{10}$ -n. Lösung. Es entstand ein völlig und leicht löslicher Farbstoff, so daß dadurch die Anwesenheit erheblicher Mengen von I, das einen unlöslichen  $\alpha$ -Naphthylaminfarbstoff liefert, ausgeschlossen war.

Demzufolge fallen auf die Nitrosoverbindungen von IV oder V: 1,47 cem

Auch im Falle a) ist demnach der erste Kupplungswert 1,62 wohl fast ausschließlich auf Rechnung von IV und V zu setzen. Nach dem Alkalischkochen zur Spaltung der Ester fiel auf Ansäuern der schwerlösliche  $\alpha$ -Naphtylaminfarbstoff aus; die Mutterlauge verbrauchte, alkalisch mit p-Toluidin gekuppelt, noch 15,10 ..

Daraus ergibt sich, daß nach 8-stündigem Umkochen so gut wie keine unveränderte A-Säure mehr vorhanden ist; daß ferner  $20\frac{1}{2}\%$  noch auf Stufe II stehen, während von den übrigen  $79\frac{1}{2}\%$  Dioxynaphtalinsulfonsäurediester  $7\frac{1}{2}\%$  hydrolytisch gespalten sind, und zwar vermutlich unmittelbar zur Dioxysulfonsäure, während der Monoester IV überhaupt nicht in nennenswertem Betrage in der Lösung vorhanden ist. Darauf deutet schon die leichte Kupplung und der orangefarbene Ton, sowie die leichte Aussalzbarkeit des p-Toluidinazofarbstoffes von a. Der Monoester IV würde wahrscheinlich träger kuppeln und einen gelberer und schwerer aussalzbaren Farbstoff liefern.

Es käme theoretisch noch ein weiterer Monoester in Betracht, der durch Hydrolyse des Diesters entstehen könnte:

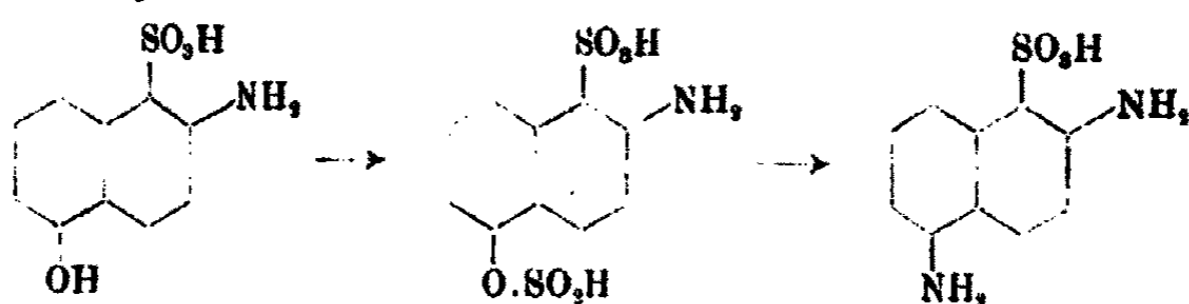


Es wurde aber davon abgesehen, diesen Körper mit in den Kreis der Betrachtungen zu ziehen, da es einmal unwahrscheinlich ist, daß die in o-Stellung zur Sulfogruppe befindliche veresterte Hydroxylgruppe reaktionsfähiger ist als die in 5, und dieser Monoester würde ja doch gegenüber Diazoniumverbindungen gerade so reagieren wie der Diester, weil eine alkalische Kupplung mit einer schwachen Diazoverbindung, wie p-Toluoldiazoniumchlorid, an der 1-Sulfogruppe scheitern würde.



## b) Amidierung der A-Säure.

Einen glatten Verlauf nahm die Amidierung mit Ammon-sulfit und Ammoniak. Nach 8-stündigem Erhitzen mit etwas mehr als den molekularen Mengen auf 120° im Einschlußrohr fiel eine alkalische Kupplungsprobe negativ aus. Die Um-



setzung war quantitativ verlaufen; Naphtylendiamin hatte sich nicht gebildet, ein weiterer Beweis dafür, daß das Hydroxyl in 5-Stellung leicht verestert wird.

## c) Arylierung der A-Säure.

Nach den Beobachtungen Bucherers<sup>1)</sup> werden  $\alpha$ -Naphtole und -Naphtylamine durch Umkochen mit Bisulfit und einem primären aromatischen Amin nicht in die entsprechenden aryl-substituierten Naphtylaminderivate übergeführt. Dieser Vorgang beschränkt sich vielmehr auf die  $\beta$ -Derivate. Für den mehr oder weniger quantitativen Verlauf der Alkylierung und Arylierung mittels Bisulfit ist eine Eigenschaft des entstehenden Produktes von Wichtigkeit, die Löslichkeit. Schwer lösliche Körper scheiden, wenn sie ausfallen, aus dem Gleichgewicht aus und entziehen sich dadurch der rückläufigen Verwandlung, der Aminabspaltung. Man kommt im Falle der Leichtlöslichkeit der Reaktionsprodukte dem Ziele durch Erhöhung der Aminmenge und Steigerung der Temperatur oder durch Zugabe von NaCl und dergl. mitunter näher.

Bei der A-Säure führte auch der fünffache Überschuß an Anilin die Reaktion nicht zu Ende. Da sich aus der Flüssigkeit nichts ausschied, hatte sich offenbar ein Gleichgewicht zwischen den Schweflgsäureestern der 2,5,1-Dioxynaphtalin-sulfonsäure und der phenylierten A-Säure eingestellt, an dem

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 71, 441 (1905).

auch längeres Kochen nichts änderte. Jedenfalls waren bei der Aufarbeitung alle vier Reaktionsprodukte zu finden, die die Überlegung verlangte:

2,5,1-Dioxynaphtalinsulfonsäure (wenig),

2,5,1-Phenylaminonaphtolsulfonsäure (ziemlich reichlich),

und die daraus, durch Abspaltung der Sulfogruppe in 1-Stellung, entstehenden Körper:

2,5(= 1,6)-Dioxynaphtalin (wenig),

2,5-Phenylaminonaphtol (in der Hauptsache).

Auffällig ist die weitgehende Bildung des letztgenannten Körpers. Ob dies der wesentlich längeren Dauer der Bisulfit-einwirkung oder einer besonders großen Lockerung der Sulfogruppe infolge der o-ständigen Anilino-Gruppe zuzuschreiben ist, läßt sich mit Sicherheit nicht entscheiden. Beim Versuch, die freie Phenylaminonaphtolsulfonsäure zu erhalten, traten immer wieder merkliche Mengen von ätherlöslichem Phenylaminonaphtol auf. Auch war sie von den Resten der Dioxysulfonsäure nicht zu trennen, deren Anwesenheit die Unmöglichkeit erklärt, eine auch nur einigermaßen farblose Lösung zu bekommen.

Das Phenylaminonaphtol wurde als Monobenzoylverbindung isoliert und zur Analyse gebracht.

#### d) Kondensation mit Phenylhydrazin und Bisulfit.

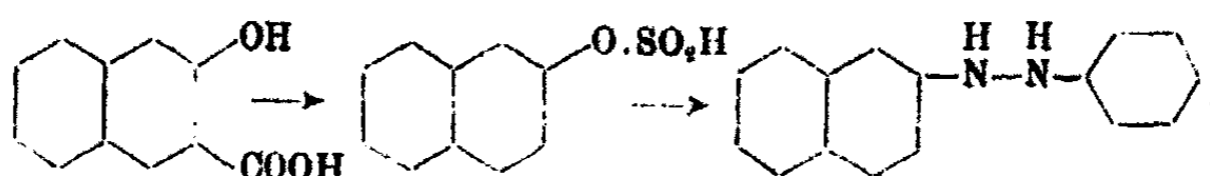
Die Kondensation von aromatischen Schwefligsäureestern mit Phenylhydrazin und Bisulfit, die zuerst von Bucherer und Seyde<sup>1)</sup> vorgenommen und in ihrem Reaktionsmechanismus studiert worden ist, verläuft in einer ganzen Anzahl von Fällen wesentlich verschieden von der mit Hydrazin selbst vorgenommenen Kondensation. Die letztere Reaktion soll, wie Franzen<sup>2)</sup> angibt, unter Vermittlung der Hydrazinsalze des Naphtolschwefligsäureesters ausschließlich zu Naphtylhydrazinen führen. Dies wäre ein der Amidierung mit Ammonsulfit ganz analoger Vorgang.

Bucherer und Seyde hingegen stießen bei ihren Untersuchungen gelegentlich der Anwendung von Phenylhydrazin

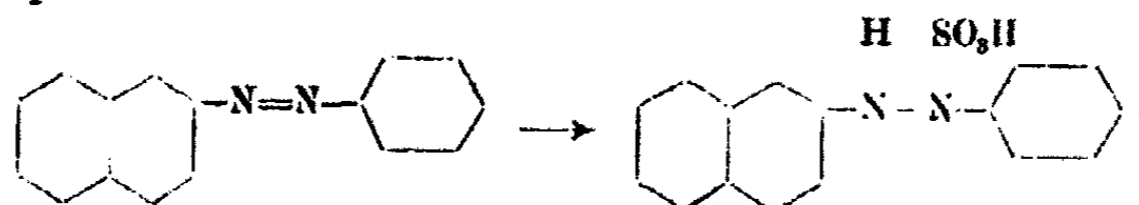
<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 77, 409 (1908).

<sup>2)</sup> Habil., Heidelberg 1904.

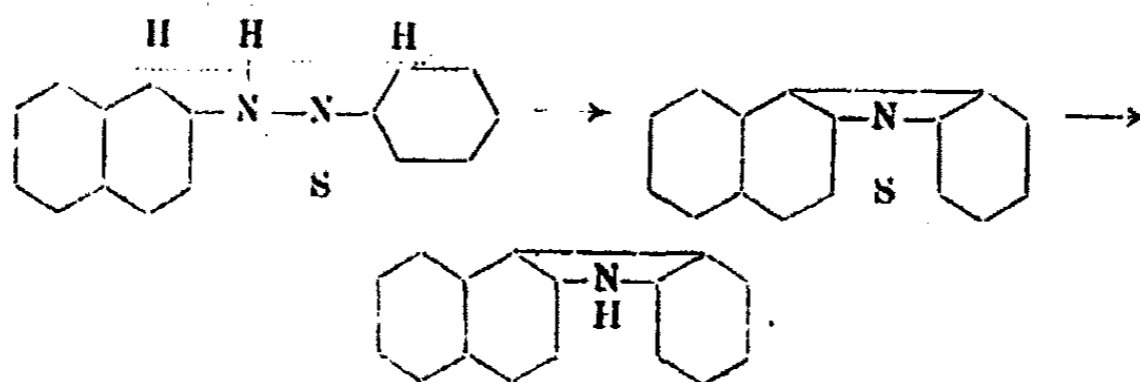
auf einen außerordentlich komplizierten Verlauf. Welche Fülle von Zwischenkörpern angenommen werden mußten, um die Reaktion schrittweise zu erklären, zeigt das Beispiel der  $\beta$ -Oxy-naphtoessäure, die sich unter Abspaltung der Carboxylgruppe über den Schwefligsäureester mit Phenylhydrazin zum Phenyl-naphtylhydrazin kondensiert.



Dieses lagert unter vorübergehender Oxydation zum Azokörper Bisulfit an:



Unter Ammoniakabspaltung geht diese Phenylnaphtylhydrazin-N-sulfonsäure endlich in eine Carbazol-N-sulfonsäure über, die unter der Einwirkung von Alkalien oder Säuren das freie Carbazol liefert:



Während die Kondensation mit aromatischen primären Aminen bei  $\alpha$ -Naphtolschwefligsäureestern versagt<sup>1)</sup>, konnten Bucherer<sup>2)</sup> und Sonnenburg konstatieren, daß Phenylhydrazin auch in der  $\alpha$ -Reihe leicht im Sinne der Erklärung von Bucherer und Seyde reagiert. Allerdings bleibt häufig — wie es den Anschein hat, besonders infolge einer Hinderung durch para- und periständige Sulfogruppen — die Reaktion in der Phase der hypothetischen Hydrazo-N-sulfonsäure stehen.

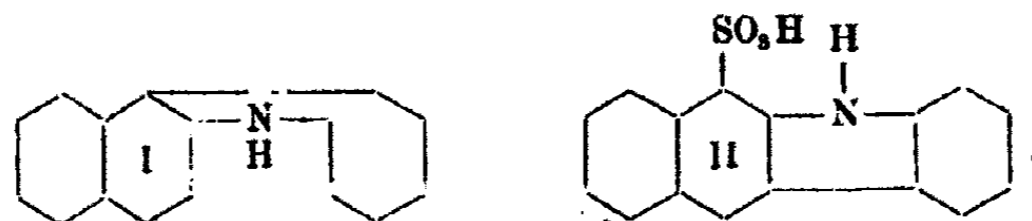
<sup>1)</sup> Bucherer, dies. Journ. [2] 71, 483 (1906).

<sup>2)</sup> Dies. Journ. [2] 81, 3 ff. (1910).

In der  $\beta$ -Reihe sind die Zwischenprodukte schwerer zu erhalten gewesen, doch weist das Auffinden verschiedener Amino- bzw. Diaminokörper auf Hydrazoverbindungen hin, die unter dem Einfluß von Bisulfit eine Benzidin- oder Semidinumlagerung erlitten haben.<sup>1)</sup>

Die Carbazolbildung erfolgt, wenn die 1-Stellung frei ist, stets nach dieser Richtung. Ist sie z. B. durch eine Sulfo-Gruppe besetzt, so sind zwei Fälle möglich. Es wird entweder die durch das o-ständige Auxochrom von vornherein bedeutend gelockerte 1-Sulfo-Gruppe bei der Bildung eines der zum Carbazol führenden Zwischenprodukte bzw. beim Ringschluß selbst, verdrängt, so daß ein 2,1-Phenonaphtocarbazolderivat entsteht, oder die Sulfo-Gruppe behauptet ihren Platz und veranlaßt dadurch die Bildung eines 2,3-Phenonaphtocarbazolderivats.

Daß beide Reaktionen, die erste allerdings in geringem Maße, eintreten, haben Bucherer und Sonnenburg bei der Einwirkung von Phenylhydrazin und Bisulfit auf die 2,1-Naphthylaminsulfonsäure gezeigt. Es gelang ihnen, das 2,1-Phenonaphtocarbazol (I) zu isolieren. In der Hauptsache war 2,3-Phenonaphtocarbazol-1-sulfonsäure (II) entstanden, die übrigens eine merkliche Haftfestigkeit der Sulfo-Gruppe erkennen ließ.



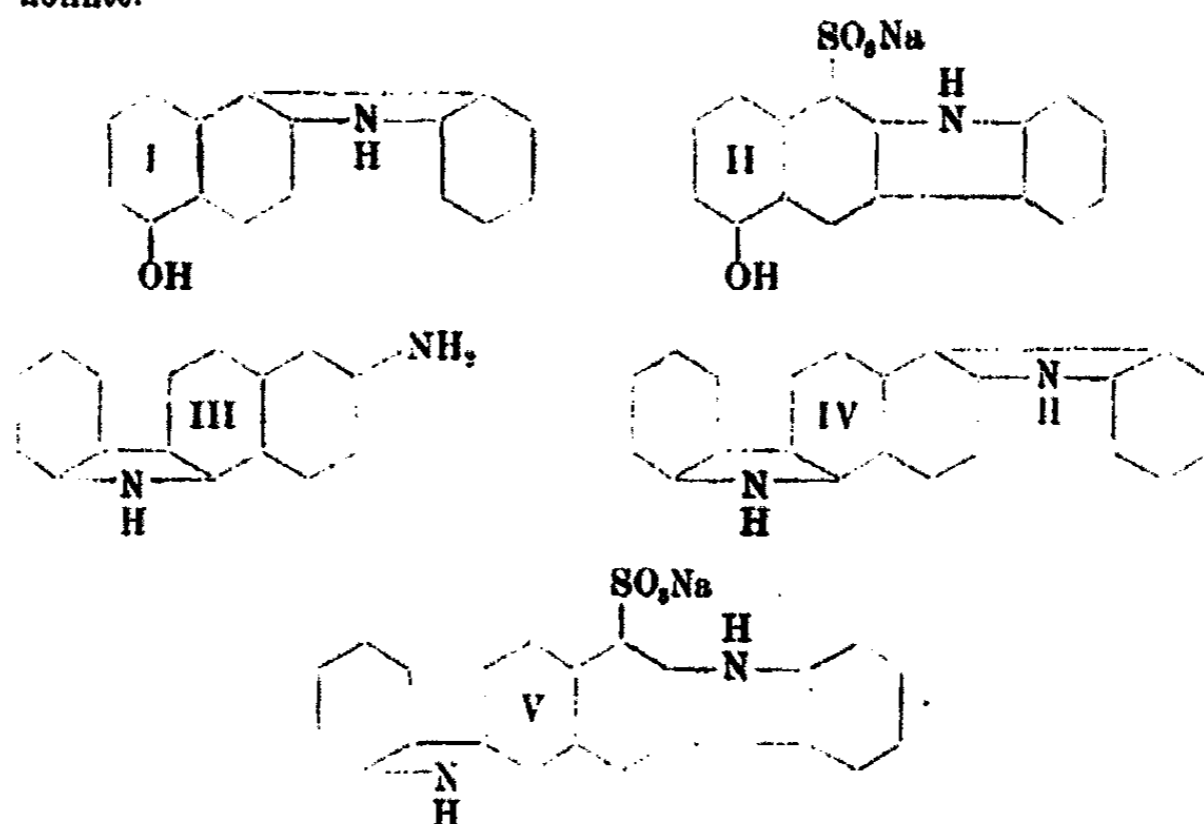
a) Carbazolbildung aus der A-Säure.

Entsprechend den von Bucherer<sup>2)</sup> und Sonnenburg gemachten Beobachtungen konnte man erwarten, daß bei der Einwirkung von Phenylhydrazin und Bisulfit auf die A-Säure sowohl ein 5-Oxy-2,1-Phenonaphtocarbazol (I) als auch die 5-Oxy-2,3-Phenonaphtocarbazol-1-sulfonsäure (II) entstehen würde. Doch mußte man infolge der Anwesenheit der reaktionsfähigen  $\alpha$ -Hydroxylgruppe in 5-Stellung eine weitere Komplikation des Verlaufs gewärtigen, die sich in der Bildung eines

<sup>1)</sup> Vgl. H. Bucherer u. M. Schmidt, dies. Journ. [2] 79, 386 u. 412 (1909).

<sup>2)</sup> A. a. O.

2-Amino-5,6-Phenonaphtocarbazols (III) bzw. seiner 1-Sulfonsäure, ferner eines 2,1-5,6-Diphenonaphtodicarbazols (IV) und der 2,3-5,6-Diphenonaphtodicarbazol-1-sulfonsäure (V) äußern konnte.



Außerdem hatte man noch damit zu rechnen, daß die an der 5-Stellung eingreifende Kondensation auf der Stufe der Hydrazoverbindungen stehen geblieben sein, und diese Körper die erwähnte Semidin- oder Benzidinumlagerung erlitten haben konnten.

Da der Versuch nur in kleinerem Maßstab ausgeführt worden war, mußten sich die Untersuchungen auf die qualitative Feststellung des Reaktionsverlaufs beschränken. —

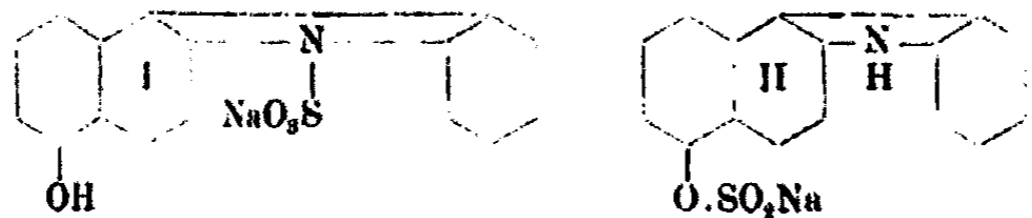
Es ließen sich nun aus der bis zur beginnenden SO<sub>2</sub>-Entwicklung angesäuerten Reaktionsflüssigkeit sowohl direkt, als auch nach dem „Alkalisch-sauerkochen“ drei ätherlösliche Körper isolieren.

1. Ein Oxyphenonaphtocarbazol (I) vom Schmp. 215°; es ist in NaOH mit grüner Fluorescenz löslich, fällt auf Säurezusatz aus und kuppelt alkalisch mit p-Toluidin zu einem blautichig braunroten, schwer löslichen Farbstoff; Nitrit liefert eine Nitrosoverbindung. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit schwach gelber Farbe, die auf Zusatz eines Tropfens verdünnter HNO<sub>3</sub> in Braun umschlägt.

2. Ein basischer, hydroxylfreier Körper, der ein schwer lösliches Sulfat bildet, alkalisch nicht kuppelt, jedoch diazotierbar ist. Da ihn Kochen mit Alkalien nicht verändert, scheidet die Auffassung als Aminonaphtylphenylhydrazin aus. Vermutlicherweise liegt Körper III vor.

3. Geringe Mengen einer ätherlöslichen, alkali- und säureunlöslichen Substanz vom Schmp. 209°, die die Carbazolreaktion — vorübergehende Grünfärbung einer Lösung in konzentrierter Schwefelsäure durch Zusatz von wenig verdünnter Salpetersäure — liefert. Es erscheint daher die Auffassung dieser Verbindung als 2,1—5,6-Diphenonaphtodicarbazol berechtigt.

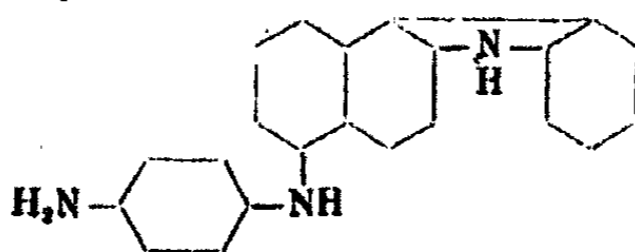
Außer in freiem Zustand liegen die erwähnten drei Körper, wie aus ihrem erneuten Auftreten nach dem „Alkalisch-sauerkochen“ hervorgeht, vor dieser Operation auch in einer Form vor, die einen durch Alkalien leicht abspaltbaren Säurerest enthält. Dieser Bedingung entsprechen sowohl die N-Sulfonsäuren, z. B. I, als auch die Naphtolschwefligsäureester, z. B. II.



In der wässrigen Mutterlauge, die nach dem Alkalischkochen keine Farbenveränderung bemerken ließ, also frei war von Benzolazonaphtalinderivaten, die bei dieser Operation aus Phenylnaphtylhydrazin-N-sulfonsäuren gebildet werden, befanden sich neben Dioxynaphtalinsulfonsäure spärliche Mengen eines Körpers, der mit p-Toluidin einen etwas schwerer löslichen Farbstoff lieferte als jene Dioxysäure. Da seine Ausfärbung auf Baumwolle, im Gegensatz zu den gelbroten Dioxysäurefarbstoffen, einen blauroten Ton zeigte, auch seine große Affinität zur Faser deutlich hervortrat, so dürfte man berechtigt sein, daraus auf das Vorliegen der 5-Oxy-2,8-phenonaphtocarbazol-1-sulfonsäure (II von S. 264) zu schließen.

Wenn man aus den genannten Reaktionsprodukten Schlüsse auf den Verlauf der Carbazolierung zieht, so fällt vor allem bei einem Vergleich mit der Umkochen der A-Säure durch Sulfit die überwiegende Reaktionsfähigkeit der Aminogruppe auf. Sieht man von der noch sehr hypothetischen Deutung

des diazotierbaren Körpers als (III) ab, dessen Eigenschaften übrigens auch durch das Formelbild eines 5-p-Aminophenyl-amino-2,1-naphthophenocarbazols



zu erklären wären, so spricht alles dafür, daß eine Kondensation mit der 5-Hydroxylgruppe erst nach der Carbazolbildung in 2 eintritt.

β) Carbazolbildung aus der 2,5,1,7-Aminonaphtholdisulfonsäure.

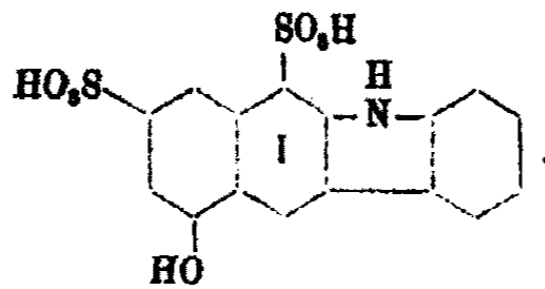
Der Zersplitterung der Reaktion, die die Carbazolierung der eigenartig konstituierten A-Säure erkennen ließ, steht bei der Behandlung der 2,5,7-Aminonaphtholsulfonsäure J mit Phenylhydrazin und Bisulfit infolge der zur Hydroxylgruppe m-ständigen schützenden  $\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppe ein ziemlich einheitliches Resultat gegenüber. Es war daher von großem Interesse, zu erfahren, ob die um eine Sulfogruppe reichere 2,5,1,7-Aminonaphtholdisulfonsäure, die gleichzeitig ein Derivat der A- und der J-Säure ist, bei der Carbazolierung in die 5-Oxy-2,3-phenonaphthocarbazol-1,7-disulfonsäure übergehen, oder ob, unter Abspaltung der 1-Sulfogruppe, die „Carbazol-J-säure“ gebildet werden würde.

Der analytische Befund ließ nun erkennen, daß im Reaktionsgemisch Carbazolsäuren mit einem und mit 2 Atomen Schwefel vorhanden waren.

Ein gelber krystallinischer Niederschlag, der sich aus dem Reaktionsgemisch ausschied, zeigte folgende, für die Aufklärung seiner Konstitution wichtige Eigenschaften: Alkalischkochen veränderte sein Aussehen nicht, darauffolgendes Ansäuern war nur von verschwindender  $\text{SO}_3$ -Entwicklung begleitet, die von Verunreinigungen durch Natriumsulfit oder Phenylhydrazin-N-Sulfonsäure herrühren konnte. Dagegen war der Ton der Ausfärbung des Toluidinazofarbstoffes auf Baumwolle nach dem Alkalischkochen der Abscheidung etwas klarer als der des aus dem Rohprodukt gewonnenen Farbstoffs. Der Farbstoff selbst besaß in beiden Fällen große Löslichkeit neben einer leichten

Fällbarkeit durch Salze und zog gut auf ungebeizte Baumwolle. Im Einklang mit der Löslichkeit steht das Analysenergebnis, das die Anwesenheit von zwei Sulfogruppen in der isolierten Carbazolsäure anzeigte. Auch hier scheint die Carbazolbildung eine Festigung der 1-Sulfogruppe herbeizuführen; wenigstens unterschied sich der Farbstoff aus einer mit starker Salzsäure gekochten Probe des gelben Körpers in seiner Löslichkeit nicht von dem ursprünglich erhaltenen.

Vielleicht läßt sich neben den angeführten Eigenschaften auch noch die gelbe Färbung des Körpers zu seiner Deutung als 2,3-Carbazolderivat (I) heranziehen.<sup>1)</sup>



Nach dem Gesagten steht somit für den fraglichen Körper die Konstitution einer 5-Oxy-2,3-Phenonaphthocarbazol-1,7-Disulfonsäure I wohl außer Zweifel.

Aus der Reaktionsflüssigkeit ließ sich durch Ansäuern bis zur Bläuung von Kongopapier ein Niederschlag erhalten, der sich zu einem in Natronlauge leicht löslichen Harz zusammenballte. Dieses wurde aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure zum Teil wieder ausgeflockt und lieferte mit p-Toluidin einen Farbstoff, der mit trübem, blaurotem Ton auf Baumwolle zog. Nach dem Alkalischkochen kuppelte die Lösung des Harzes jedoch zu einem Azokörper, der den gleichen klaren Ton und dieselbe Löslichkeit aufwies, wie der aus (I) gewonnene.

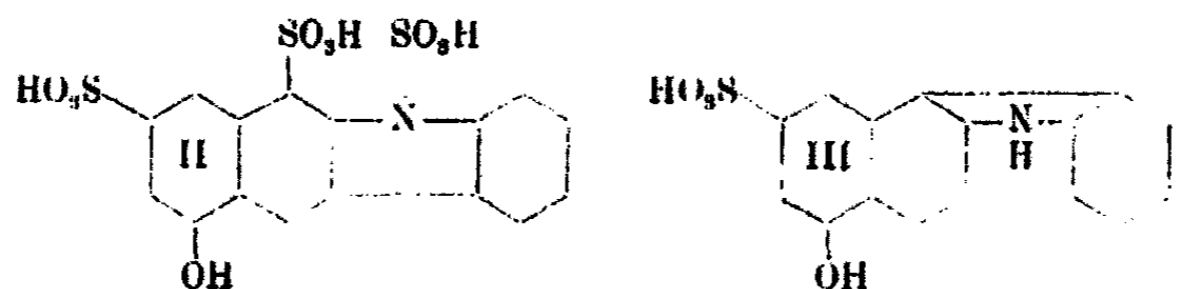
Diese Nuancenänderung deutete auf die durch das Alkalischkochen erfolgte Abspaltung einer N-Sulfogruppe hin, so daß in dem Harz, das infolge seiner großen Löslichkeit nicht zu reinigen war, die 5-Oxy-2,3-Phenonaphthocarbazol-1,7,N-Tri-sulfonsäure (II) vorgelegen haben dürfte.

Es fand sich jedoch in der Mutterlauge nach dem „Alkalisch-sauerkochen“ auch eine Carbazolsäure, deren p-Toluidin-

<sup>1)</sup> Vgl. Bucherer u. Sonnenburg, dies. Journ. [2] 81, 29 (1910).



Farbstoff, im Gegensatz zu dem oben erwähnten, aus I dargestellten, vor allem in der Kälte eine außerordentlich geringe Löslichkeit besaß. Er zeigte im Ton der Ausfärbung und im Verhalten gegen verdünnte und konzentrierte Säuren, in der Krystallform seines aus der heißen alkalischen Lösung ausfallenden Dinatriumsalzes die weitestgehende Übereinstimmung mit dem entsprechenden Farbstoff der Carbazol-J-Säure, so daß man genötigt ist, da auch die Analyse die gleiche Zusammensetzung lieferte, der zugrunde liegenden Säure die Konstitution einer 5-Oxy-2,1-phenonaphtocarbazol-7-sulfonsäure (III) zuzuschreiben.



### B. Experimenteller Teil.

#### 1. Anwendung der Sulfreaktionen auf die 2,1,5-Naphtylamin-disulfonsäure.

##### a) Versuch einer Umkochung.

10 g 2,1,5-Naphtylamin-disulfonsäure wurden mit 80 g Bisulfit von 40% mehrere Tage zum Sieden erhitzt. Von Zeit zu Zeit wurde eine Probe nach dem Alkalisch-sauerkochen sodaalkalisch mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid versetzt. Da auch nach 40-stündigem Erhitzen noch keine Spur einer Farbstoffbildung dabei eintrat, mußte man annehmen, daß die Disulfonsäure einer Umkochung noch weniger zugänglich ist als die Dahlsche Monosulfonsäure.

##### b) Versuch einer Arylierung.

10 g 2,1,5-Naphtylamin-disulfonsäure wurden mit 5 g Anilin und 50 g Bisulfit von 40% am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Auch nach 70 Stunden schien keine Arylierung eingetreten zu sein. Beim Stehen der Reaktionsflüssigkeit hatten sich nach einigen Tagen farblose Nadeln abgeschieden, die, im

Gegensatz zur Mutterlauge, mit diazot. p-Nitranilin einen etwas blaustichigeren Farbstoff zu liefern schienen. Durch wiederholtes Umkrystallisieren ließ sich in den schwer löslichen Anteilen deutlich eine Verbindung erkennen, die zur Bildung eines blauroten p-Nitranilinfarbstoffes befähigt war, doch mißglückten infolge der geringen Menge alle Versuche, ihn zu isolieren.

2. Anwendung der Sulfreaktionen auf die A-Säure.

a) Umkochen der A-Säure zur 2,5-Dioxynaphtalin-1-sulfonsäure.

10 g A-Säure wurden mit 75 g Bisulfitlauge von 40% so lange zum Sieden erhitzt, bis eine alkalisch-sauer gekochte Probe keine Diazoverbindung mehr lieferte. Nach 18 Stunden waren nur noch Spuren der Ausgangssäure auf diesem Wege nachzuweisen. Da Sauerkochen, wie Vorversuche ergeben hatten, auch bei geringem Überschuß verdünnter Mineralsäure, Dioxynaphtalin entstehen ließ, wurde die Schweflige Säure mit  $\text{CaCl}_2$  gefällt,  $\text{CaSO}_3$  abgesaugt und aus der Mutterlauge durch Soda unter Vermeidung eines Alkaliüberschusses der Kalk gefällt. Beim Filtrieren des Kalkschlammes erstarrte die Mutterlauge zu einem gelatinösen Brei, der sich in heißem Wasser leicht löste. Auf Kochsalzzusatz fiel bei langsamem Erkalten ein voluminöser Körper, der in langen, reinweißen Nadeln krystallisierte. Er wurde abgesaugt, aus wenig Wasser heiß umgelöst und getrocknet. Da noch nicht alkalisch gekocht war, lag vermutlich das Alkalisalz des Schwefligsäureesters der Dioxysulfonsäure vor. Aus den Analysen ging die Konstitution eines Dischwefligsäureesters deutlich hervor:

0,2637 g gaben 0,4260 g  $\text{BaSO}_4$ .

0,5064 g „ 0,2441 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Berechnet für  $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{S}_2\text{O}_6\text{Na}_2$ :

S 22,18  
Na 15,90

Gefunden:

22,18 %  
15,62 „

Der Ester kuppelte, wenn man zu seiner Lösung sofort nach dem Alkalisigmachen mit Soda eine Diazokomponente gab, nicht; die nach einigem Stehen eintretende, oft schwache, aber doch deutliche Farbstoffbildung verriet die eingetretene Verseifung. Da die Mutterlauge stets kuppelten, so war wohl

beim Umlösen des Esters aus heißem Wasser, wenigstens teilweise, Hydrolyse eingetreten. Nach dem Alkalischkochen lieferte der Ester alle Reaktionen der Dioxynaphtalinsulfonsäure. Bemühungen, die Dioxysulfonsäure als solche oder in Gestalt ihrer Salze zu isolieren, waren von keinem Erfolg begleitet. Die Säure ist außerordentlich leicht löslich; dazu unterliegt sie einer sie tief färbenden Zersetzung, so daß auch aus äußerst konzentrierten Lösungen nur schwarzbraune Flocken ausgesalzen werden können.

Auch aus der Diazo-A-Säure erhält man an ihrer Stelle hauptsächlich das Dioxynaphtalin, da das Umkochen der ziemlich beständigen Diazoniumverbindung in der Wärme und mit starken Säuren erfolgen muß. In schwachsaurer Lösung tritt, wie zu erwarten, Kupplung mit entstandener Dioxyverbindung ein.

b) Phenylierung der A-Säure zu 2-Phenylamino-5-naphtol-1-sulfonsäure.

Wie schon erwähnt, verläuft die Phenylierung der A-Säure beim Kochen mit Bisulfit und Anilin nicht einheitlich. Das nebenher entstehende Dioxynaphtalin und seine Sulfonsäure erschweren die Gewinnung der arylierten Produkte in reiner Form ganz erheblich. Fast vollständig trat dagegen die Phenylierung ein beim Arbeiten im Einschlußrohr. Es wurden 7 g A-Säure mit 20 ccm 40% igem Bisulfit und 7 g Anilin 8 Stunden auf 103—107° erhitzt. Eine von Anilin befreite Probe zeigte nur noch Spuren einer diazotierbaren Substanz. Die Reaktionsflüssigkeit, aus der sich, abgesehen von einer verschwindenden Menge schwarzen Harzes nichts ausgeschieden hatte, wurde zur Zerstörung des SO<sub>2</sub>-Esters alkalisch gemacht, und das Anilin mit Wasserdampf abgetrieben. Darauf wurde die Lösung mit konzentrierter Salzsäure angesäuert. Unter Abscheidung reichlicher heller Flocken färbte sich die Lösung gelb. Beim Absaugen erhielt man ein dunkelgefärbtes Harz. Die Mutterlauge entfärbte sich beim Verjagen der SO<sub>2</sub> und schied weitere Mengen eines zähen Harzes ab. Die Niederschläge (ca. 4 g) wurden vereinigt und mit Äther ausgekocht, wobei sich bis auf einen geringen Rest alles mit blauvioletter Fluoreszenz löste. Mit Ligroin fielen aus der eingeeengten

Lösung klebrige Flocken, die unlöslich in Soda und verdünnter Salzsäure, löslich in NaOH waren, mit Nitrit keine Diazoverbindung lieferten, jedoch alkalisch und sauer zu Azokörpern kuppelten, die denen des 2,5-Aminonaphtols sehr ähnelten, doch meist einen etwas bläulicheren Ton aufwiesen.

Da die klebrige Beschaffenheit des Niederschlages auch nach mehrmaligem Umlösen unter Zusatz von Tierkohle nicht schwand, wurden 2 g Phenylaminonaphtol in der zehnfachen Menge 10% iger Natronlauge gelöst und unter Eiszusatz nach Schotten-Baumann benzoyliert. Das ausgeschiedene, schwach braungefärbte Produkt (2,7 g) wurde mit Ligroin mehrfach ausgekocht und die Lösung in der Kälte stehen gelassen. Dabei schied sich das Benzoylphenylaminonaphtol in kleinen Drusen schwach gelbgefärbter Krystallnadeln aus.

Es ist leicht löslich in Äther, Alkohol, etwas weniger in Eisessig und Benzol, schwer in kaltem Ligroin, unlöslich in Wasser. Beim Eingießen der Eisessiglösung in Wasser tritt eine milchige Trübung ein, aus der bei längerem Stehen farblose dünne Nadeln anschießen. Schmp. 128,5°.

0,1752 g gaben 0,5196 g CO<sub>2</sub> und 0,0788 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N:

C 81,39  
H 5,04

Gefunden:

81,10%  
5,00 „

Die Mutterlauge, aus der weder durch Aussalzen noch Ansäuern die Phenylaminonaphtolsulfonsäure erhalten werden konnte, wurde schwach schwefelsauer auf dem Wasserbade zur Hälfte eingedampft. Dabei entstanden unter Abspaltung einer Sulfogruppe und weiterer Hydrolyse Dioxynaphtalin und Anilin, die durch Schmelzpunkt und Kupplungsreaktionen als solche erkannt wurden.

c) Amidierung der A-Säure zur 2,5-Naphtylendiamin-1-sulfonsäure (= 1,6,5).

5 g A-Säure wurden mit 10 g 35% iger Ammoniaklösung und 10 g 40% iger Ammonsulfidlösung 8 Stunden auf 120° erhitzt. Aus der hellbraunen Lösung schied sich auf Ansäuern ein fast weißer Niederschlag der 2,5-Naphtylendiamin-1-sulfonsäure aus, der aus verwachsenen prismatischen Krystallen und rechtwinkligen Tafeln bestand (4,5 g).

Aus Wasser umkrystallisiert lieferte die Säure flache Tafeln mit Winkeln von 90 und 45°. Zugleich wurde eine Löslichkeits- und Wassergehaltsbestimmung vorgenommen. Aus 230 ccm heiß gesättigter Lösung schieden sich 0,2082 g Säure aus, die beim Trocknen auf 105° 0,0135 g Gewichtsverlust zeigten, was nahezu 1 Mol. H<sub>2</sub>O entspricht. Im Liter waren demnach in der Hitze 0,913 g mehr gelöst als in der Kälte; die Mutterlauge ergab auf 150 ccm einen Verbrauch von 5,50 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Nitritlösung, auf 1000 ccm 36,7 ccm = 0,436 g Naphtylendiaminsulfonsäure. Demnach sind im Liter kalt 0,436 g, heiß 1,349 g gelöst.

0,1896 g gaben 19,10 ccm N<sub>2</sub> bei 18,0° und 747.1 mm Hg.

Berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> :		Gefunden:
N	11,76	11,80 %.

Die Diaminosäure liefert mit diazotiertem p-Toluidin einen braunroten Niederschlag, der heiß in Alkalien löslich ist. Er zieht gelbrot auf Baumwolle, schlägt aber mit Säuren nach Blaurot um. Die wäßrige Lösung der Säure färbt sich auf Nitritzusatz orange-gelb; sie enthält, da 1 Mol. Säure 2 Mol. Nitrit verbraucht, die entsprechende Tetrazoverbindung. Kochen mit Mineralsäuren läßt das 1,6 (= 2,5)-Naphtylendiamin vom Schmp. 77,5° entstehen.

d) Einwirkung von Phenylhydrazin und Bisulfit auf die A-Säure.

3,0 g A-Säure wurden mit 25 g Bisulfit und 2,5 g Phenylhydrazin am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Die anfangs klare Lösung schied nach einigen Stunden ein dunkel gefärbtes Öl ab, das sich im weiteren Verlauf zum Teil wieder löste. Nach 25 Stunden, als sich keine Aminogruppe mehr nachweisen ließ, oder doch nur in geringer Menge, wurde die dunkel gefärbte Lösung mehrfach ausgeäthert. Der Extrakt wurde mit NaOH durchgeschüttelt, die wäßrige Schicht angesäuert und der entstandene graue Niederschlag von 5-Oxy-2,1-Phenonaphtocarbazol abgesaugt. Nach dem Umkrystallisieren aus Äther und Ligroin zeigte er den Schmp. 215°.

Bei weiterem Ausschütteln des ätherischen Auszuges mit verdünnter Schwefelsäure sammelten sich in der wäßrig-sauren

Lösung krystallinische Flocken, die in Wasser sehr schwer löslich waren. Sie wurden abgesaugt und zeigten folgende Reaktionen: Nitrit lieferte einen löslichen gelben Körper, der mit R-Salz kuppelte; Kochen mit Natronlauge veränderte den Körper nicht. Aus der Anwesenheit einer basischen, dem Fehlen einer sauren (OH) Gruppe und der Diazotierbarkeit wurde auf ein 2-Amino-5,6-carbazol geschlossen.

Die von alkali- und säurelöslichen Substanzen befreite ätherische Lösung wurde eingedampft, das zurückbleibende, halbflüssige, dunkelgefärbte Produkt mit Alkohol aufgenommen, mit Tierkohle gekocht und nach annähernder Entfärbung und Filtration aus der eingeeengten Lösung mit Ligroin gefällt. Es bildete ein hellbraunes, bei 209° schmelzendes Pulver, das sich gelb in konzentrierter Schwefelsäure löste und mit einem Tropfen verdünnter Salpetersäure die für Carbazole charakteristische, schnell verschwindende Grünfärbung lieferte (2,1-5,6-Diphenonaphtho-Dicarbazol?).

Die Mutterlauge schied nach dem Alkalischauswaschen harzige Produkte aus, die beim Ausschütteln mit Äther von diesem aufgenommen und mit NaOH und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in die drei eben erwähnten Körper zerlegt wurden. Die ausgeätherte wäßrige Lösung schied bei der sodaalkalischen Kupplung mit p-Toluoldiazoniumchlorid einen orangeroten Farbstoff aus. Er wurde abgesaugt und in heißem Wasser gelöst. Dabei blieb ein dunkelrotbrauner Niederschlag zurück, der auch in salzfreiem Wasser eine geringere Löslichkeit aufwies, als der Farbstoff der Dioxysulfonsäure. Ganz auffällig unterschieden sich beide Farbstoffe beim Ausfärben auf Baumwolle. Während sie der letztere nur schwach orangerot färbte, zog der schwerer lösliche Farbstoff mit einem etwas trüben blauroten Ton gut auf die Faser.

Diese Tatsache bildet bisher den einzigen Anhalt für die Annahme der Anwesenheit der in freier Form nicht isolierbaren 5-Oxy-2,3-Phenonaphthocarbazol-1-sulfonsäure.

e) Einwirkung von Phenylhydrazin und Bisulfit auf die 2,5,1,7-Aminonaphtholdisulfonsäure.

40 g Na-Salz der 2,5,1,7-Aminonaphtholdisulfonsäure wurden mit 200 g Bisulfit und 12 g Phenylhydrazin bis zum annähernden

Verschwinden der Diazotierbarkeit gekocht. Die tieforange gelbe Lösung schied im Laufe der 17-stündigen Einwirkung einen krystallinischen Körper aus, dessen Menge sich beim Stehenlassen des Reaktionsgemisches in der Kälte noch vermehrte. Er wurde abgesaugt, mit wenig kochsalzhaltigem Wasser gewaschen und aus möglichst wenig Wasser umkrystallisiert. Der Körper löste sich unter Verschwinden der gelben Farbe mit violetter Fluoreszenz; Alkali rief Gelbfärbung mit intensiv grüner Fluoreszenz hervor. Die schwach gefärbte konzentrierte heiße Lösung seines Natriumsalzes erstarrte beim Abkühlen zu einem Brei gelber Nadeln (2,1 g).

0,2036 g gaben 0,1992 g  $\text{BaSO}_4$ .

Berechnet für: $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{NS}_2\text{O}_7\text{Na}_2$	Gefunden:
S 13,9	13,4 %.

Das Filtrat schied auf Sättigen mit Kochsalz noch weitere Mengen des gelben Körpers aus, die ebenfalls abgesaugt wurden, aber stark durch anorganische Salze verunreinigt waren. Aus der nun erhaltenen Mutterlauge fielen auf Ansäuern mit konzentrierter Salzsäure bis zur beginnenden  $\text{SO}_2$ -Entwicklung braune Flocken, die sich beim Absaugen zu einem Harz zusammenballten, vermutlich die 5-Oxy-2,3-Phenonaphthocarbazol-1,7,N-trisulfonsäure.

Aus der Gesamtmutterlauge ließ sich weder durch Ausfällen, noch durch Ansäuern ein weiterer Körper isolieren. Sie wurde deshalb auf p-Toluidinazofarbstoffe verarbeitet. Neben einem leicht löslichen Farbstoff, der alle Eigenschaften des aus dem zuerst isolierten gelben Körper erhältlichen p-Toluidinazofarbstoffes zeigte und der sich wegen der Schwierigkeit, ihn von Kochsalz zu befreien, nicht zur Analyse bringen ließ, gelang es, einen schwer löslichen Farbstoff zu isolieren, der sich aus verdünnter Natronlauge, in der er bei Siedehitze mäßig löslich ist, in mikrokristallinen Flocken fast völlig ausschied und durch Auswaschen mit Wasser leicht rein zu erhalten war, vermutlich der p-Toluidinazofarbstoff der Carbazol-J-säure.

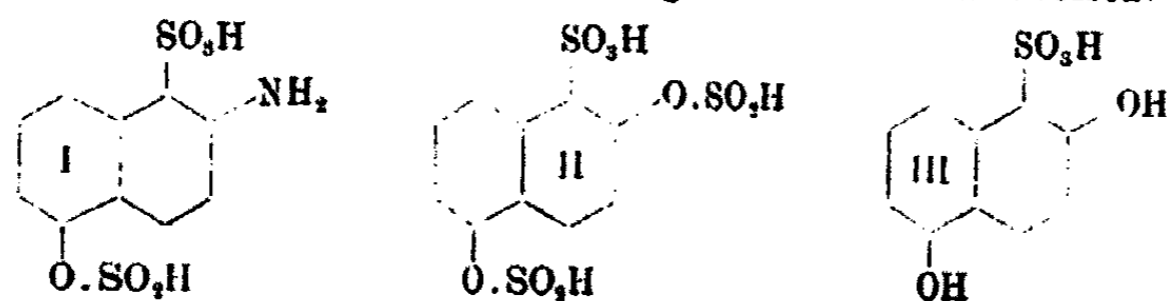
0,1196 g gaben 0,0586 g  $\text{BaSO}_4$ .

Berechnet für: $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{SO}_4\text{Na}_2$	Gefunden:
S 6,73	6,78 %.

Vergleiche mit einem aus Eisessig umkrystallisierten, reinen Farbstoff zeigten zwar zunächst deutliche Unterschiede in der Löslichkeit, jedoch schwanden diese nach der Überführung des Vergleichsfarbstoffes, der ein Mononatriumsalz darstellte, in das Dinatriumsalz. Beide Körper lösten sich in konzentrierter Schwefelsäure violettrot, beim Verdünnen veränderten die ausfallenden Niederschläge in gleicher Weise ihre Farbe von Braun über Blau nach Rot. Auch die Affinität zur Baumwollfaser ließ ebensowenig wie die Unempfindlichkeit gegen verdünnte Säuren einen Unterschied feststellen. Man ist also berechtigt, bei der Carbazolierung der 2,5,1,7-Aminonaphtoldisulfonsäure, infolge einer Abspaltung der Sulfogruppe in der 1-Stellung, neben der in der Hauptsache entstehenden 2,3-Carbazoldisulfonsäure auch die Entstehung derjenigen Carbazolmonosulfonsäure anzunehmen, die bei der Einwirkung von Phenylhydrazin und Bisulfit auf die J-Säure gebildet wird.

**Zusammenfassung der Ergebnisse.**

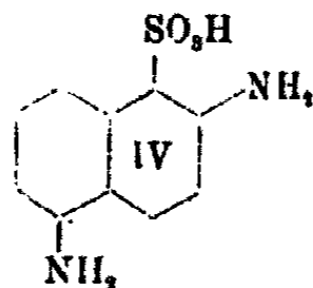
1. Bei der Umkochung der 2,5,1-Aminonaphtolsulfonsäure mit Bisulfit lassen sich folgende Phasen nachweisen:



Hervorzuheben ist das Auftreten des Dischwefligsäureesters (II).

Aus der A-Säure entstehen ferner

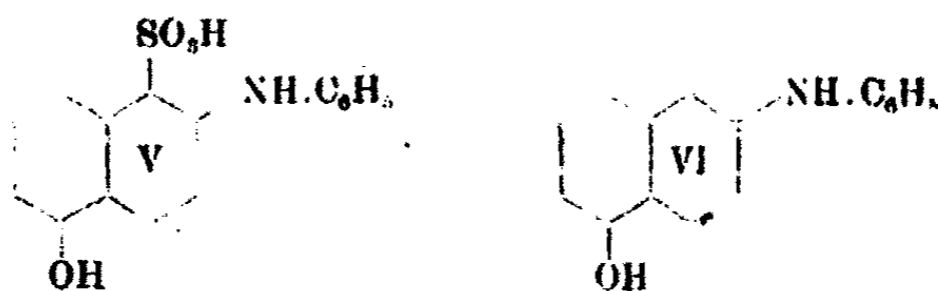
2. durch Amidieren mit Ammonsulfit und Ammoniak die 2,5-Naphtylendiaminsulfonsäure:



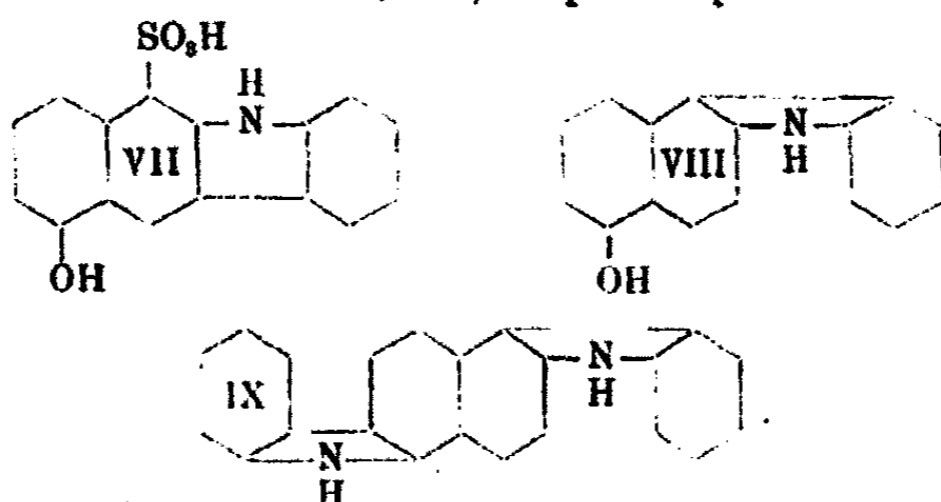
und aus dieser durch Abspaltung der Sulfogruppe das 2,5 (= 1,6)-Naphtylendiamin.



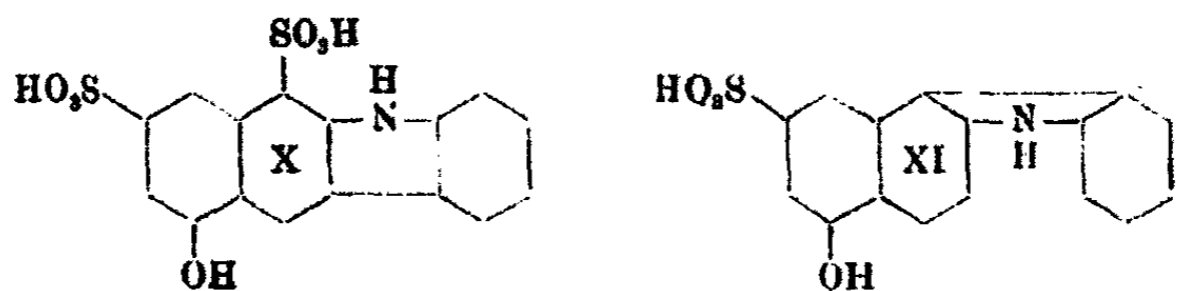
3. Durch Arylieren mit Anilin und Bisulfit bildet sich zwar zunächst vermutlich die 2-Phenylamino-5-naphtol-1-sulfonsäure (V); jedoch läßt sich nur das 2-Phenylamino-5-naphtol (VI) mit Bestimmtheit nachweisen:



4. Durch Kondensation der A-Säure mit Phenylhydrazin und Bisulfit erhält man neben der 5-Oxy-2,3-Phenonaphtocarbazol-1-sulfonsäure (VII) das 5-Oxy-2,1-Phenonaphtocarbazol (VIII) und vermutlich ein 2,1-5,6-Diphenonaphtodicarbazol (IX):



5. Ebenso wie mit A-Säure liefert auch die Kondensation von Phenylhydrazin und Bisulfit mit der 2,5,1,7-Aminonaphtoldisulfonsäure die Bestätigung früherer Ergebnisse, wonach  $\beta$ -Naphtylamin-(Naphtol)-derivate mit einer durch eine  $\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppe besetzten 1-Stellung sowohl ein 2,3- als auch, unter Eliminierung des Substituenten in 1, ein 2,1-Carbazol zu liefern imstande sind. Demgemäß entsteht aus der oben genannten Disulfonsäure neben der 5-Oxy-2,3-Phenonaphtocarbazol-1,7-disulfonsäure (X) zum geringen Teil auch die 5-Oxy-2,1-Phenonaphtocarbazol-7-sulfonsäure (XI):



Über die Einwirkung schwefligsaurer Salze  
auf aromatische Amino- und Hydroxylverbindungen.

10. Mitteilung:

Über das Verhalten des Phenylhydrazin-  
Bisulfitgemisches, insbesondere gegenüber Amino-  
naphtholsulfonsäuren und Azofarbstoffen.

Von

Hans Th. Bucherer und Walther Zimmermann.<sup>1)</sup>

(Eingegangen am 31. August 1921.)

A. Theoretischer Teil.

Im Anschluß an die früheren Veröffentlichungen<sup>2)</sup> über die Einwirkung des Phenylhydrazinbisulfitgemisches auf Naphtol- und Naphtylaminsulfonsäuren sowie einzelne Azofarbstoffe war es von großem Interesse, diese Untersuchungen fortzusetzen und auf die technisch wichtigen Aminonaphtolsulfonsäuren auszudehnen, und zwar wurde zunächst die Einwirkung von Phenylhydrazin und Bisulfit auf

$\gamma$ -Säure = 2-Amino-8-naphtol-6-sulfonsäure,  
J-Säure = 2-Amino-5-naphtol-7-sulfonsäure,  
M-Säure = 1-Amino-5-naphtol-7-sulfonsäure,  
S-Säure = 1-Amino-8-naphtol-4-sulfonsäure,  
K-Säure = 1-Amino-8-naphtol-4,6-disulfonsäure

erforscht.

<sup>1)</sup> Die vorliegende Arbeit wurde Anfang 1918 in dem damals von mir geleiteten Laboratorium für Farbenchemie und Färbereitechnik der Dresdner Technischen Hochschule abgeschlossen; ihre verzögerte Veröffentlichung ist auf rein äußerliche Gründe zurückzuführen. Bucherer.

<sup>2)</sup> Vgl. H. Bucherer u. F. Seyde, dies. Journ. [2] 77, 403 ff. (1908); H. Bucherer u. M. Schmidt, dies. Journ. [2] 79, 369 ff. (1909); H. Bucherer u. E. Sonnenburg, dies. Journ. [2] 81, 1 ff. (1910).

Neben diesen Aminonaphtolsulfonsäuren wurden noch die Croceinsäure = 2,8-Naphtolsulfonsäure und die 1,7-Naphtylaminsulfonsäure mit Phenylhydrazin und Bisulfit umgekocht.

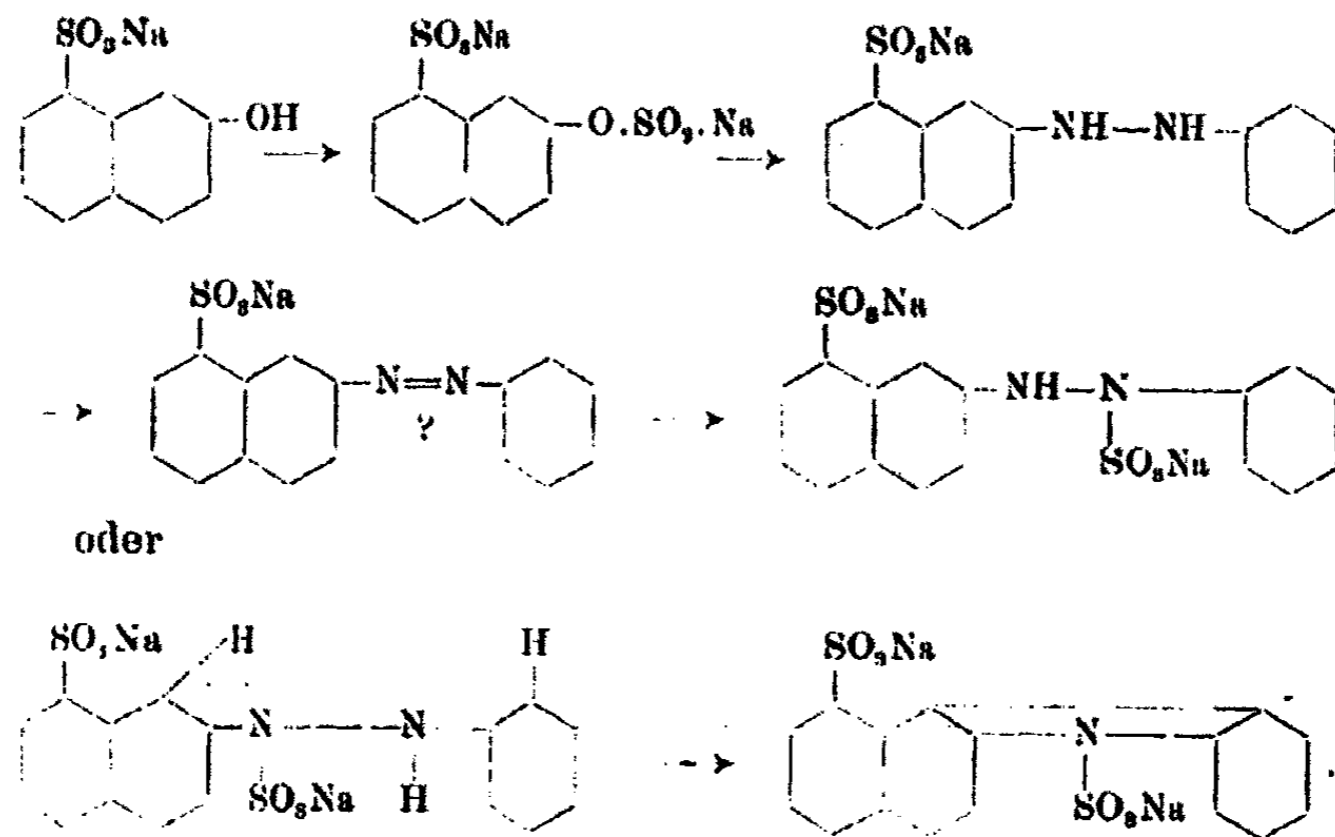
Die Reaktion verläuft bei fast allen untersuchten Säuren sofort bis zur Carbazolbildung; eine Ausnahmestellung nehmen die 1,8,4-Aminonaphtolmonosulfonsäure und die 1,8,4,6-Aminonaphtoldisulfonsäure ein. Dies ist vielleicht dadurch zu erklären, daß die für die Carbazolbildung in Betracht kommende Stellung 2 durch die metaständige Sulfogruppe in 4-Stellung sterisch beeinflußt wird. Die Reaktion bleibt bei diesen beiden Säuren auf der Hydrazostufe stehen. Bei der  $\gamma$ -, J- und M-Säure schreitet die Reaktion sofort bis zur Bildung der entsprechenden Carbazol-N-sulfonsäure vor, wenn auch ein geringer Teil des Ausgangsproduktes bei der M-Säure sich nur bis zum Hydrazokörper umkocht. Die in 8- bzw. 5-Stellung befindlichen Hydroxylgruppen der  $\gamma$ -, J-, und M-Säure sind, den früheren Erfahrungen gemäß, durch die metaständigen Sulfogruppen in 6- bzw. 7-Stellung gegen die Einwirkung des Bisulfits geschützt; es war also nicht möglich, ein zweites Molekül Phenylhydrazin zur Einwirkung zu bringen.

Aus den Carbazol-N-sulfonsäuren<sup>1)</sup> konnte dann durch Kochen mit Mineralsäuren die am Stickstoff sitzende Sulfo-  
gruppe abgespalten werden.

#### I. Einwirkung von Phenylhydrazin und Bisulfit auf 2,8-Naphtolsulfonsäure.

Die Einwirkung von Phenylhydrazin und Bisulfit auf 2,8-Naphtolsulfonsäure verläuft anscheinend ganz nach dem von Bucherer und Seyde aufgestellten Reaktionsschema. Unter Vermittlung des Naphtolschwefligsäureesters bildet sich zunächst eine Diarylhydrazoverbindung und aus dieser, unter der weiteren Einwirkung des Sulfits, eine Hydrazo-N-sulfonsäure, die unter Abspaltung von Ammoniak eine Carbazol-N-sulfonsäure liefert:

<sup>1)</sup> Über die tatsächliche Natur der hypothetischen N-Sulfonsäuren vgl. H. Bucherer u. F. Seyde, a. a. O. S. 409ff., sowie H. Bucherer u. M. Schmidt, a. a. O. S. 414; ferner P. Friedländer, Ber. 54, 620 (1921).



Die auf diese Weise entstehende Carbazoldisulfonsäure konnte isoliert und aus etwa 80% igem Alkohol umkrystallisiert werden. Durch Kochen mit Salzsäure entstand nun nicht etwa die  $\beta$ -Phenonaphtocarbazol-8-sulfonsäure, sondern es schied sich ein in Äther und Benzol löslicher Körper ab, der durch seinen Schmelzpunkt und durch sein Acetylprodukt als das von Schöpf<sup>1)</sup> zuerst dargestellte Phenonaphtocarbazol erkannt wurde. Beim Kochen mit Mineralsäure hatte sich also neben der N-Sulfogruppe auch die Kernsulfogruppe abgespalten. Dies Verfahren dürfte bei der leichten Zugänglichkeit der 2,8-Naphtolsulfonsäure (durch einfaches Sulfonieren des  $\beta$ -Naphthols mit konzentrierter Schwefelsäure) für technische Zwecke geeignet sein, wenn es sich um die Darstellung des 2-Phenonaphtocarbazols handelt.

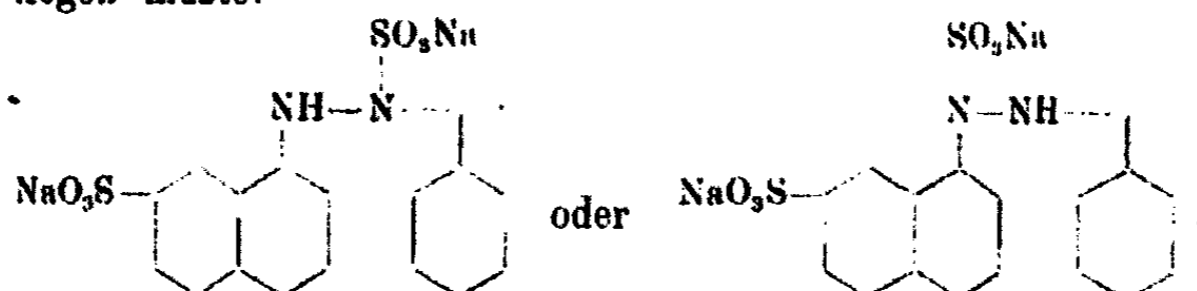
Bei der Isolierung der Reaktionsprodukte erwies sich hier, wie später bei allen Kondensationen, die in der Reaktionsflüssigkeit enthaltene Phenylhydrazin-N-sulfonsäure,  $C_6H_5.NH.NH.SO_3Na$ , die durch die Einwirkung des Sulfit auf Phenylhydrazin entsteht<sup>2)</sup>, als äußerst störend.

<sup>1)</sup> Journ. Chem. Soc. 83, 267 (1903).

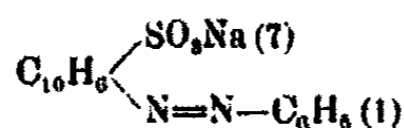
<sup>2)</sup> Vgl. H. Bucherer u. M. Schmidt, a. a. O. S. 402f.

## II. Einwirkung von Phenylhydrazin und Bisulfit auf 1,7-Naphtylaminsulfonsäure.

Die Umkocung der 1,7-Naphtylaminsulfonsäure mit Phenylhydrazin und Bisulfit verläuft ähnlich wie bei der von Bucherer und Sonnenburg untersuchten 1,6-Naphtylaminsulfonsäure. Das Reaktionsprodukt ließ sich auch hier schwer von der Phenylhydrazin-N-sulfonsäure trennen. Durch sein Verhalten Alkalien und Säuren gegenüber war zu erkennen, daß im Reaktionsprodukt u. a. eine Diarylhydrazin-N-sulfonsäure vorliegen mußte:



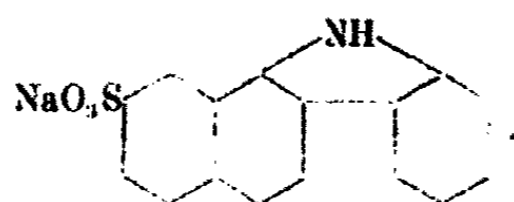
Durch Behandeln dieser Diarylhydrazin-N-sulfonsäure mit Alkali erhält man einen Azokörper, der als 1-Benzolazonaphthalin-7-sulfonsäure von der Konstitution:



aufzufassen ist.

Bucherer und Sonnenburg haben durch Kondensation der 1,6-Naphtylaminsulfonsäure mit Phenylhydrazin und Bisulfit nach dem alkalischen Kochen eine isomere Verbindung, nämlich die 1-Benzolazonaphthalin-6-sulfonsäure, dargestellt. Da die im vorliegenden Falle erhaltene Verbindung analoge Eigenschaften (Krystallform, Farbe, Verhalten konzentrierter Schwefelsäure gegenüber, Löslichkeit in Wasser und Alkohol) aufwies, dürfte die obige Annahme, daß es sich um die entsprechende 1-Benzolazonaphthalin-7-sulfonsäure handelt, berechtigt sein.

Durch Kochen des Reaktionsproduktes mit Salzsäure wurde die Pheno-1,2-Naphtocarbazol-7-sulfonsäure erhalten:



Ob diese „Carbazolsäure“ hierbei erst aus der Diarylhydrazin-N-sulfonsäure entstanden ist, oder ob sie im Reaktionsprodukt in Form ihrer N-Sulfonsäure vorhanden war, konnte noch nicht mit genügender Sicherheit festgestellt werden.

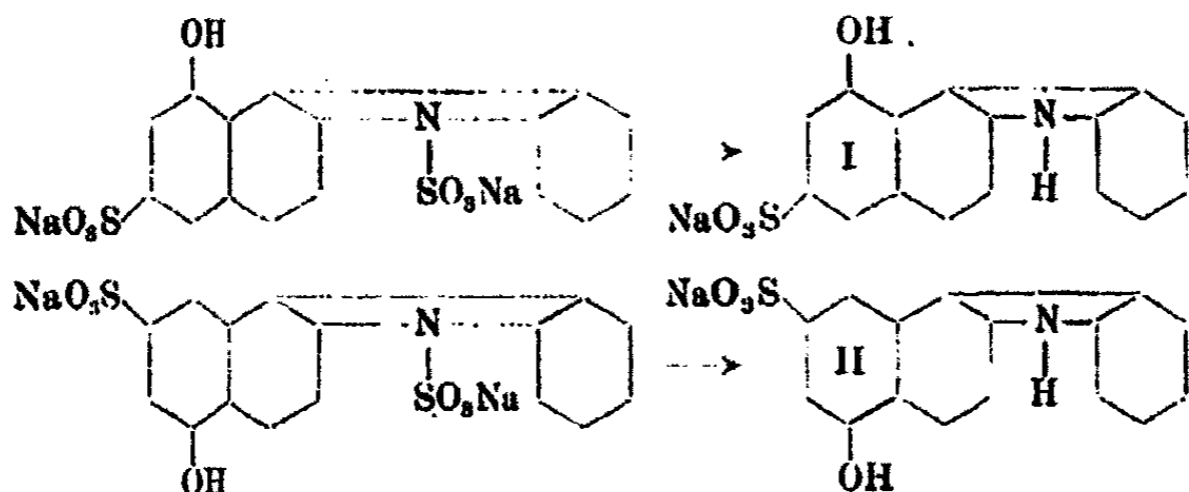
Dasselbe ausgeschiedene Reaktionsprodukt, das mit Alkali den Azokörper und mit Säure die Carbazolsulfonsäure gab, zeigte mit konzentrierter Schwefelsäure und verdünnter Salpetersäure die charakteristische Grünfärbung der Carbazole.

### III. Einwirkung von Phenylhydrazin und Bisulfit auf Aminonaphtolsulfonsäuren.

#### 1. Kondensation der 2,8,6- und der 2,5,7-Aminonaphtolsulfonsäure.

Die als  $\gamma$ - und J-Säure bekannten Aminonaphtolsulfonsäuren sind wohl als die für die Bauwollfarbstofffabrikation technisch wichtigsten Säuren der Naphtalinreihe anzusehen. Es lag daher nahe, das Verhalten der  $\gamma$ - und J-Säure gegenüber Phenylhydrazin und Bisulfit zu erforschen.

Wie aus den Patenten Nr. 228959 und 234338 ersichtlich ist, geht die Kondensation der  $\gamma$ - und J-Säure mit Phenylhydrazin und Bisulfit bis zur Carbazolbildung. Als Endprodukte dürften anzusehen sein die „Carbazol- $\gamma$ -säure“ (I) und „Carbazol-J-säure“ (II):



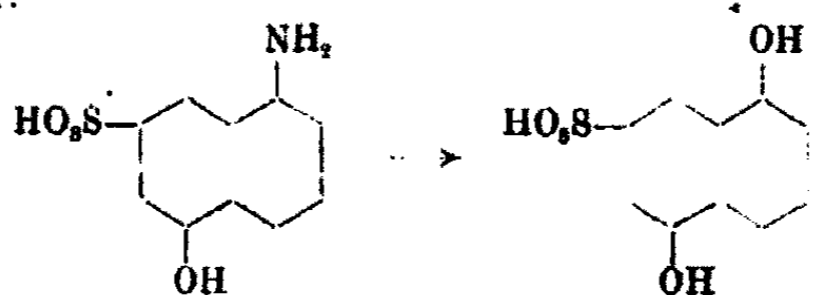
In dieser Arbeit wurde u. a. der Hauptwert darauf gelegt, die bei der Reaktion entstehenden Carbazol-N-sulfonsäuren, deren Anwesenheit durch qualitative Proben nachgewiesen werden konnte, zu fassen. Infolge ihrer Leichtlöslichkeit schlugen jedoch alle Versuche fehl, diese Carbazol-N-sulfon-

sturen vollständig von der sehr störenden Phenylhydrazin-N-sulfonsäure zu trennen, so daß es bisher nicht gelungen ist, diese Carbazol-N-sulfonsäuren in Form von Salzen oder von Farbstoffen zu gewinnen. Auch die „Carbazol- $\gamma$ -säure“ und „Carbazol-J-Säure“ konnten infolge ihrer Leichtlöslichkeit nicht in fester Form erhalten werden. Von der Carbazol-J-Säure, die über ihren mittels p-Toluolsulfochlorid erhältlichen Ester gereinigt wurde, ist das p-Toluidinsalz und der p-Toluidinazofarbstoff dargestellt worden. Von der Carbazol- $\gamma$ -säure wurde ebenfalls nur der p-Toluidinazofarbstoff gewonnen.

Die 2,8,6-Aminonaphtolsulfonsäure wurde auch mit p-Tolylhydrazin<sup>1)</sup> und Bisulfit kondensiert. Die Reaktion verläuft in ähnlicher Weise, und als Endprodukt ist die p-Tolu-8-oxynaphto-2,1-carbazol-6-sulfonsäure anzusehen. Der aus dieser Carbazolsulfonsäure gebildete p-Toluidinazofarbstoff war in Wasser schwerer löslich als der Toluidinazofarbstoff der entsprechenden Phenooxynaphtocarbazolsulfonsäure.

## 2. Kondensation der 1,5,7-Aminonaphtolsulfonsäure.

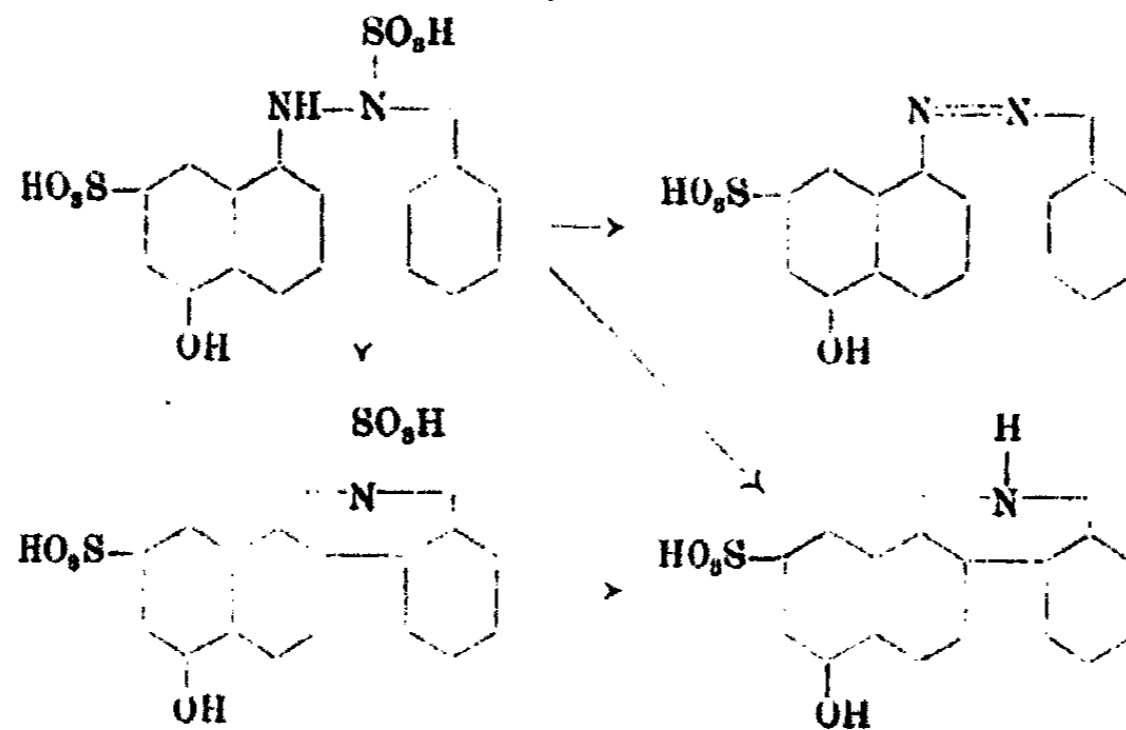
Diese allgemein unter dem Namen „M-Säure“ bekannte Aminonaphtolsulfonsäure wurde zunächst nur mit Bisulfit umgekocht und durch „alkalisch-sauer Kochen“ die Dioxy-M-säure hergestellt:



Die Kondensation der M-Säure mit Phenylhydrazin und Bisulfit ergab ein Reaktionsprodukt, in dem sich (neben der Phenylhydrazin-N-sulfonsäure) eine Diarylhydrazin-N-sulfonsäure und eine Carbazol-N-sulfonsäure nachweisen ließen. Durch Kochen des Reaktionsproduktes mit Alkali wurde ein Azokörper erhalten, der sehr leicht löslich war. Wurde das Reaktionsprodukt jedoch auf dem Wasserbade längere Zeit mit verdünnter Säure erhitzt, so schied sich die „Carbazol-

<sup>1)</sup> Vgl. H. Bucherer u. F. Seyde, a. a. O. S. 413.

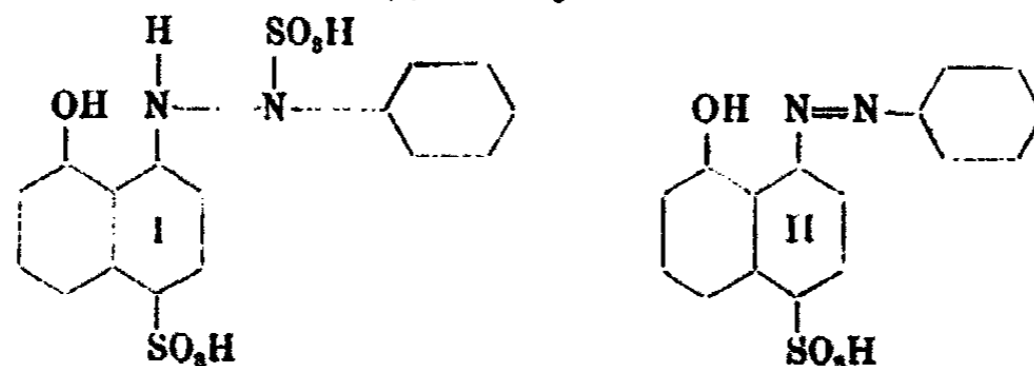
M-säure“ aus, die sich zufolge ihrer Schwerlöslichkeit aus verdünnter Kochsalzlösung leicht rein erhalten ließ. Die Reaktion war also vermutlich nach folgendem Schema verlaufen:



Die in 5-Stellung befindliche Hydroxylgruppe der „Carbazol-M-säure“ konnte acetyliert werden. Das Acetylprodukt wurde jedoch sehr leicht wieder verseift.

### 3. Kondensation der 1,8-Aminonaphtol-4-sulfonsäure (S-Säure).

Die Kondensation ist hier, ähnlich wie bei der von Bucherer und Sonnenburg untersuchten 1,4-Naphtylamin- und 1,4-Naphtolsulfonsäure, offenbar infolge des eigenartigen Einflusses der Sulfogruppe in p-Stellung, nur bis zur Bildung des Hydrazinokörpers gegangen. Aus der Reaktionsflüssigkeit konnte durch wenig konzentrierte Salzsäure ein gelbes Reaktionsprodukt gewonnen werden, das vermutlich als die Diarylhydrazin-N-sulfonsäure (I) anzusprechen ist.



Beim Behandeln des primären Reaktionsproduktes I mit Alkali erhält man leicht den Azokörper II. Die Bildung

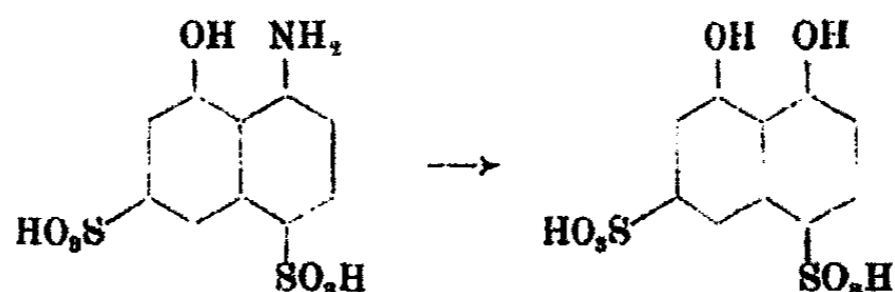


dieses Azokörpers wurde in Gegenwart von Alkali durch den Luftsauerstoff wesentlich beschleunigt, wie durch Tüpfelproben einwandfrei nachgewiesen werden konnte. Dieser Azokörper, der leicht rein zu erhalten ist, stellt wohl auch einen der ersten Oxyazofarbstoffe vor, bei denen sich die Hydroxyl- und die Azogruppe nicht in o- oder p-Stellung zueinander befinden, sondern sich auf beide Kerne verteilen.

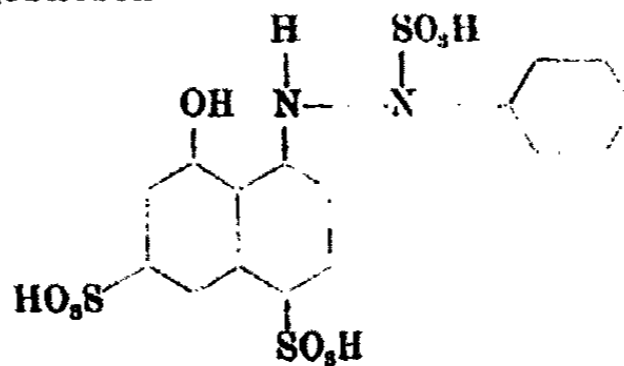
#### 4. Kondensation der 1,8-Aminonaphthol-4,6-disulfonsäure (K-Säure).

Die 1,8-Aminonaphthol-4,6-disulfonsäure wurde zunächst nur mit Bisulfit umgekocht. Man erhielt leicht die zu erwartende „Dioxy-K-säure“. Da diese Säure schon auf anderem Wege dargestellt ist<sup>1)</sup>, wurde das Reaktionsprodukt nur durch qualitative Proben identifiziert.

Während also eine Umkochen der K-Säure mit Bisulfit leicht möglich ist, erweist sich die ihr nahe stehende H-Säure, 1,8-Aminonaphthol-3,6-disulfonsäure, gegen Bisulfit vollkommen beständig. Auf Grund dieser Verschiedenheit läßt sich die Sulfitreaktion benutzen zur quantitativen Bestimmung der K- und H-Säure in technischen Gemischen der beiden Säuren.

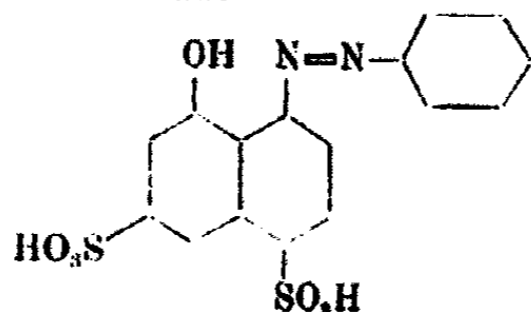


Die Umkochen der K-Säure mit Phenylhydrazin und Bisulfit zeigte auch hier wieder das beachtenswerte Resultat, daß eine Carbazolbildung nicht eingetreten war. Die Reaktion war vielmehr bei der entsprechenden Diarylhydrazin-N-sulfonsäure stehen geblieben:



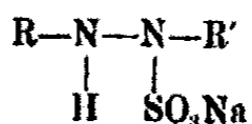
<sup>1)</sup> DRP. 80741; Täuber-Norman Nr. 220.

Das Reaktionsprodukt ging beim Erhitzen mit Alkali in einen Oxyazofarbstoff über, der sich jedoch infolge seiner Leichtlöslichkeit nicht isolieren ließ. Vermutlich kommt ihm die folgende Konstitution zu:

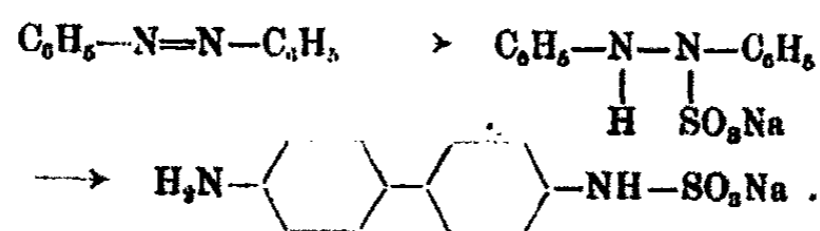


V. Einwirkung von Phenylhydrazin und Bisulfit auf Azofarbstoffe.

Azofarbstoffe geben mit Bisulfit Anlagerungsprodukte. Dies wurde fast gleichzeitig von Prud'homme<sup>1)</sup> und von Spiegel<sup>2)</sup> gefunden. Spiegel nimmt nun, wie Zincke<sup>3)</sup>, an, daß die Bindung der Bestandteile des Bisulfits durch die beiden dreiwertigen Stickstoffatome erfolgt, und formuliert sein Additionsprodukt als Hydrazin-N-sulfonsäure:



Als Beweis für seine Anschauung benutzt Spiegel die Beobachtung, daß Azobenzol unter der Einwirkung von Bisulfit in Benzidin-N-sulfonsäure verwandelt wird, gemäß folgendem Schema:



Bucherer und Sonnenburg<sup>4)</sup> glückte es ebenfalls, diese Benzidin-N-sulfonsäure zu fassen, und sie schlossen sich daher der Spiegelschen Anschauung an.

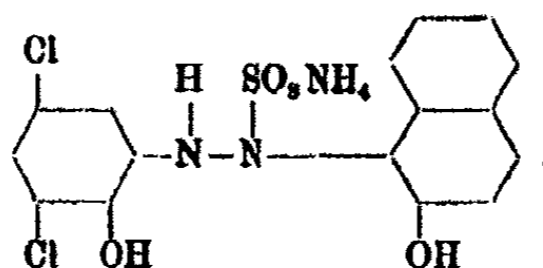
Derartige Additionsprodukte sind auch als Farbstoffe im Handel, so z. B. das Azarin S:

<sup>1)</sup> Mont. Scient. 1886, 819.

<sup>2)</sup> Ber. 18, 1479.

<sup>3)</sup> Ber. 18, 3140; 32, 3091; 33, 1812.

<sup>4)</sup> Dies. Journ. [2] 81, 82 (1910).



Im Gegensatz zu Spiegel und Bucherer nimmt aber Woroshtzow<sup>1)</sup> an, daß die freie Hydroxylgruppe der Azofarbstoffe beim Anlagern von Bisulfit in Mitleidenschaft gezogen wird, wobei aber wohl dem unterschiedlichen Verhalten der Naphtole und der Phenole gegenüber Bisulfit nicht genügend Rechnung getragen wird. Auch Möhlau<sup>2)</sup> glaubt, daß die Woroshtzowsche Vermutung über die Entstehung der Schwefligsäureester aus Naphtolazoverbindungen noch nicht hinreichend experimentell begründet ist.

Daß die Hydroxylgruppe der Azofarbstoffe der Naphtalinreihe unter gewissen Voraussetzungen durch Bisulfit und Phenylhydrazin in Mitleidenschaft gezogen wird, ist eine Annahme, die schon von Bucherer und Sonnenburg stammt. Hierüber wird im Verlaufe vorliegender Arbeit noch berichtet werden.

Neben der Einwirkung von Bisulfit hat man aber auch schon das Verhalten des Phenylhydrazins gegen Azokörper untersucht. So hat u. a. v. Walther<sup>3)</sup> beim Erhitzen von Azobenzol mit Phenylhydrazin unter Ausschluß von Wasser Hydrazobenzol erhalten. Dies dürfte wohl lediglich auf die reduzierende Wirkung des Phenylhydrazins zurückzuführen sein. Später haben Bucherer und Schmidt<sup>4)</sup> gezeigt, daß eine Reduktion eines Azokörpers zum Hydrazokörper durch Phenylhydrazin auch in wäßriger Bisulfitlösung als sehr wahrscheinlich angesehen werden darf.

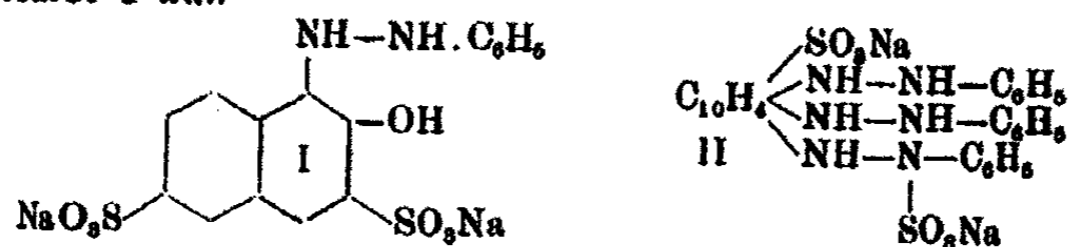
In der Naphtalinreihe wurde die Einwirkung von Phenylhydrazin und Bisulfit auf Azofarbstoffe zuerst von Bucherer und Sonnenburg<sup>5)</sup> studiert. Sie unterwarfen den leicht zugänglichen Monoazofarbstoff aus diazotiertem Anilin und R-Salz der gelinden Einwirkung von Phenylhydrazin und Bisulfit und erhielten zunächst einen gelben, sehr leicht löslichen Körper,

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 84, 514 (1911).    <sup>2)</sup> Dies. Journ. [2] 84, 520 (1911).

<sup>3)</sup> Dies. Journ. [2] 52, 141 (1895).    <sup>4)</sup> Dies. Journ. [2] 79, 412 (1909).

<sup>5)</sup> Dies. Journ. [2] 81, 14 und 38 ff. (1910).

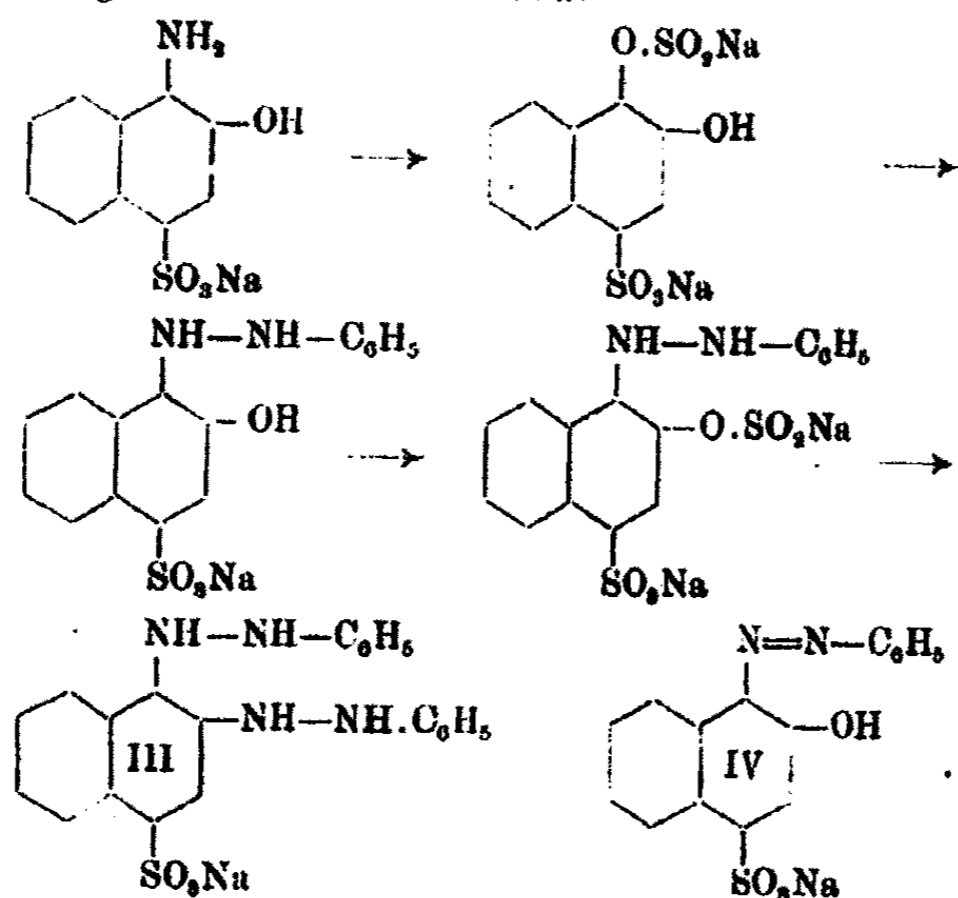
der mit Alkalien, aber auch schon beim längeren Erhitzen der wäßrigen oder alkoholischen Lösung, den angewandten roten Farbstoff zurück lieferte. Als sie das Phenylhydrazin durch Hydrazin ersetzten, gelang es ihnen, das Reaktionsprodukt zu fassen, und auf Grund der Elementaranalyse stellten sie die Formel I auf.



Derselbe Versuch mit Phenylhydrazin und Bisulfit wurde an dem Farbstoff aus (diazotiertem) Anilin und Schäffersalz wiederholt und führte zu einem schönen krystallinischen, gelben Körper, dem man irrtümlicherweise (s. u.) die Konstitution II zuschrieb.

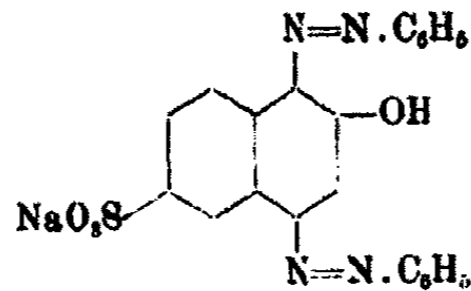
Durch Behandeln mit Alkali verwandelte sich das gelbe Reaktionsprodukt nachher in einen roten Farbstoff.

Der gelbe sowie der rote Körper zeigten weitgehende Übereinstimmung mit den Reaktionsprodukten aus 1,2,4-Aminonaphtholsulfonsäure, Phenylhydrazin und Bisulfit, für die die Konstitutionsformeln III und IV in Betracht gezogen wurden gemäß folgendem Reaktionsschema:



Beim Behandeln mit Alkali wurde aus dem Dihydrazin-körper (III) ein schwer löslicher roter Farbstoff (IV) erhalten, wobei also die Abspaltung einer Phenylhydrazingruppe und Ersatz derselben durch eine Hydroxylgruppe angenommen wird.

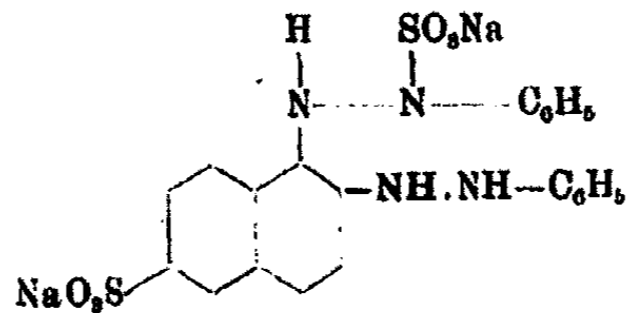
Dementsprechend wurde für den roten Körper aus diazo-tiertem Anilin und Schöffersalz folgende Formel aufgestellt:



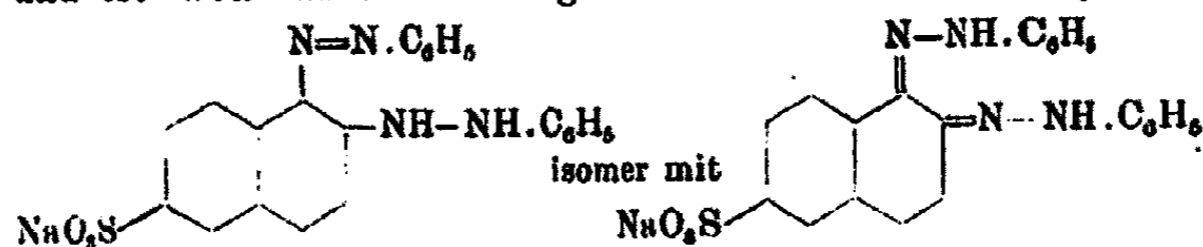
1. Einwirkung von Phenylhydrazin und Bisulfid auf Croceinorange (Anilindiazo-Schöffersalz).

Bei der Wiederholung dieser Versuche ergab sich folgendes:

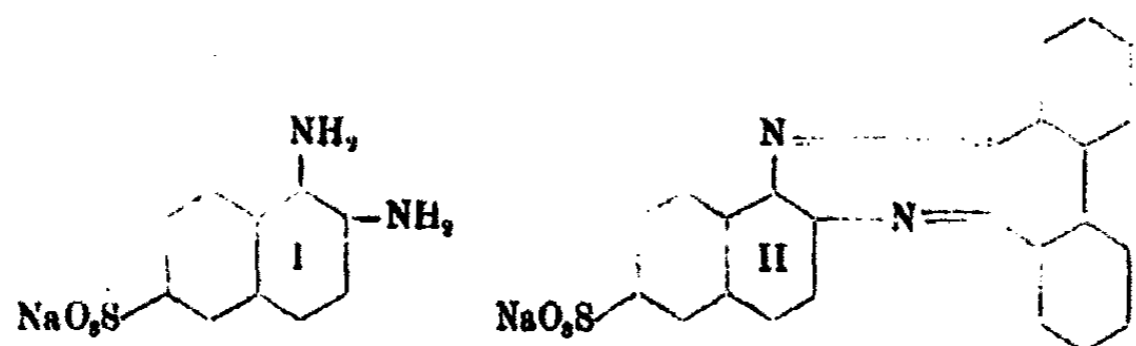
Der von Bucherer und Sonnenburg aus Croceinorange hergestellte gelbe Körper enthielt zwei Phenylhydrazinogruppen am Kern und außerdem ein Molekül Phenylhydrazin an die Sulfogruppe gebunden. Auf Grund später anzuführender Versuche kommt aber dem gelben phenylhydrazinfreien Körper wahrscheinlich die folgende Konstitution zu:



Durch Behandeln mit Alkali geht dieser gelbe Dihydrazino-körper in einen roten, schwer löslichen Farbstoff über, wobei vermutlich die N-Sulfogruppe unter Bildung der Azogruppe abgespalten wird. Im Filtrat des roten Körpers kann durch Ansäuern Schwefligsäure erhalten werden. Die Konstitution des roten Körpers wurde durch die folgenden Versuche ermittelt und ist wohl durch das folgende Formelbild wiederzugeben:



Bei der Reduktion gab der rote Hydrazinokörper neben Anilin die zuerst von O. N. Witt<sup>1)</sup> beschriebene 1,2-Naphtylen-diamin-6-sulfonsäure (I). Daß es sich in der Tat um diese handelte, konnte durch ihre Krystallform, durch die Elementaranalyse und durch ihre Fähigkeit, sich mit Phenanthrenchinon zur Naphtophenanthrazinmonosulfonsäure (II) zu kondensieren,

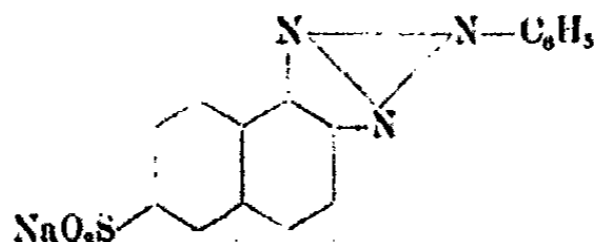


nachgewiesen werden. Ferner wurde diese 1,2-Naphtylen-diamin-6-sulfonsäure acetyliert und lieferte dabei ein Imidazol. Mit p-Toluidindiazolösung gab dieses einen bläulich-roten Azofarbstoff, der mit konzentrierter Schwefelsäure einen sehr charakteristischen Umschlag nach Rotviolett zeigte. Zur Prüfung auf die Richtigkeit dieser Versuche wurde die 1,2-Naphtylen-diamin-6-sulfonsäure nach Witt durch Reduktion des Farbstoffes Anilindiazo-2,6-Naphtylaminsulfonsäure dargestellt; die so gewonnene Säure lieferte dieselben Resultate.

Der oben erwähnte, aus (diazotiertem) Anilin und 2,6-Säure hergestellte Azofarbstoff wurde ferner mit Phenylhydrazin und Bisulfit in analoger Weise wie Croceinorange behandelt; er ergab hierbei denselben gelben Körper und daraus den roten Farbstoff, wie bei der Einwirkung von Phenylhydrazin und Bisulfit auf Croceinorange. Durch die angeführten Versuche war also in entscheidender Weise bewiesen, daß der rote Körper nicht ein Oxydisazofarbstoff sein kann, sondern daß ihm wahrscheinlich die bereits angeführte Konstitution als Hydrazinoazokörper zukommen muß. Anfangs wurde angenommen, daß beim Behandeln mit Alkali beide Phenylhydrazinogruppen zu Azogruppen oxydiert würden. Doch diese Annahme mußte fallen gelassen werden, wie die unten folgenden Versuche zeigen werden.

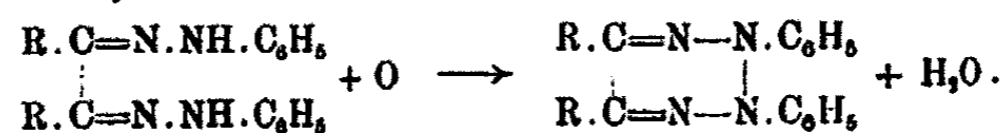
<sup>1)</sup> Ber. 21, 3485 (1888).

Der rote Körper zeigte Salpetriger Säure gegenüber ein überraschendes Verhalten: Bei dem Versuche, diesen roten Hydrazinoazokörper zu diazotieren, spaltete sich ein Molekül Anilin in Form der Diazoniumverbindung ab, und zu gleicher Zeit schied sich ein schwer löslicher, farbloser Körper aus, der fast gegen alle chemischen Reagenzien indifferent war. Dieser weiße Körper mußte seinem ganzen Verhalten nach als ein Phenylpseudoazimid angesehen werden, und die Analyse ergab ziemlich gut dazu stimmende Werte.

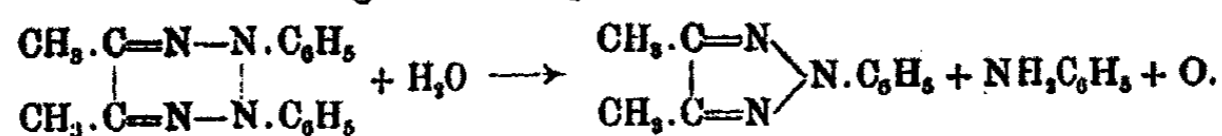


Die Bildung dieser  $\psi$ -Azimidverbindung<sup>1)</sup> läßt die Annahme als richtige erscheinen, daß im roten Körper nicht zwei Azogruppen, sondern eine Hydrazino- und eine Azogruppe vorhanden ist.

Den  $\psi$ -Aziminverbindungen ähnliche Körper hat v. Pechmann<sup>2)</sup> gefunden. Er machte die Beobachtung, daß die sogenannten Osazone leicht unter Austritt von 2 Wasserstoffatomen oxydiert werden können:



Setzt man die so entstehenden ringförmigen Verbindungen (Osotetrazone) der Einwirkung von verdünnten Mineralsäuren aus, so spalten sie einen Anilinrest ab, und der Sechsring geht in einen beständigen Fünfring der Osotriazole über:

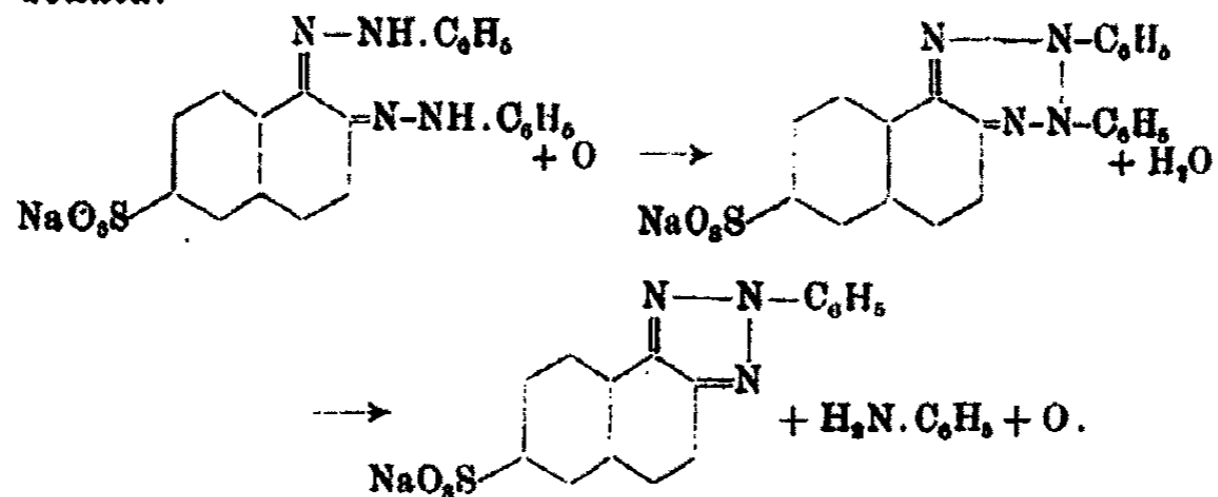


Der hierbei entstehende Sauerstoff entweicht jedoch nicht, sondern oxydiert einen Teil des Materials, wodurch unter Harzbildung Verringerung der Ausbeute erfolgt.

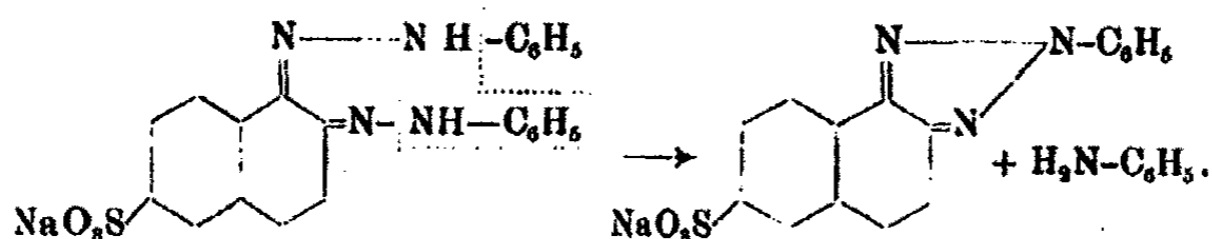
<sup>1)</sup> Über Azimidverbindungen s. Näheres A. W. Hofmann, Ann. Chem. 115, 249 (1860); Griess, Ber. 15, 1878 (1885); Kekulé, Lehrbuch II, 739 u. Ber. 9, 221 (1876); Zincke, Ann. Chem. 240, 110 (1887); 249, 350 (1888); 255, 399 (1889); 291, 313 (1896); Ber. 18, 3132 (1885).

<sup>2)</sup> Ber. 21, 2753 (1888).

Die Bildung des oben erwähnten farblosen Körpers könnte man sich also auch analog der Pechmannschen Reaktion denken:

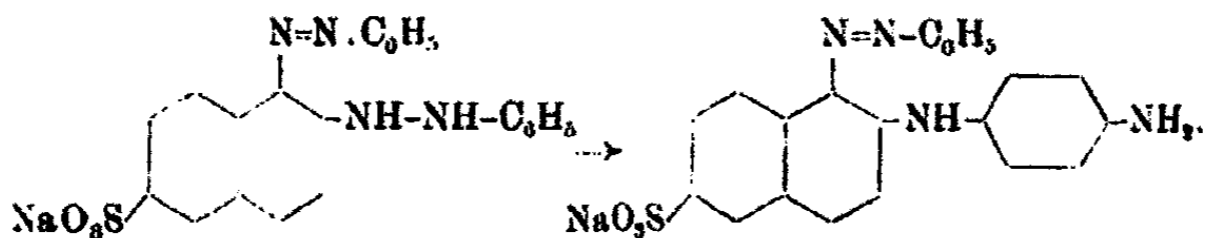


Summarisch lassen sich die beiden Vorgänge zusammenfassen durch das Schema:



Die Annahme bezüglich der Analogie mit der von Pechmann beobachteten Reaktion fand eine weitere Stütze darin, daß der rote Körper auch durch andere Oxydationsmittel gespalten werden konnte.

Beim Stehenlassen des roten Hydrazoazokörpers mit konzentrierter Salzsäure findet anscheinend eine p-Semidinumlagerung statt:



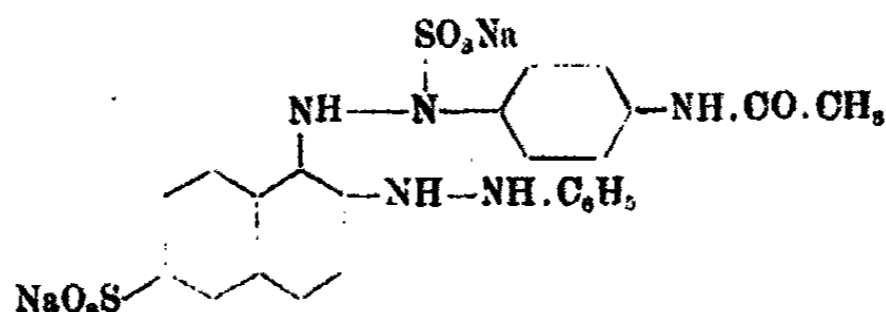
Die dabei entstehende violette Farbstoffsäure ist in Wasser nahezu unlöslich. Die Umlagerung verläuft fast quantitativ; nur zu einem ganz geringen Teil schien eine Spaltung des Farbstoffmoleküls eingetreten zu sein, denn beim Alkalischkochen des Filtrats vom violetten Körper waren nur Spuren von Anilin nachzuweisen.



### 2. Einwirkung von Phenylhydrazin und Bisulfit auf den Farbstoff aus p-Aminoacetanilid + Brönners-Säure.

Um die bei der oben erwähnten Reaktion eingetretene Umwandlung genauer verfolgen zu können, wurde die Einwirkung von Phenylhydrazin und Bisulfit auch auf den Azofarbstoff aus p-Aminoacetanilid (diazotiert) und 2,6-Naphtylaminsulfonsäure ausgedehnt.

Durch mehrstündiges Erhitzen des Brönnersäurefarbstoffes mit Phenylhydrazin und Bisulfit wurde ebenfalls ein gelber krystallinischer Körper erhalten, der sich leicht reinigen ließ und durch Analyse als Dihydrazinoverbindung folgender Konstitution:



erkannt wurde. Durch Alkali wurde auch hier bei gelindem Erwärmen ein roter Farbstoff erhalten. Im Filtrat konnte Schweflige Säure nachgewiesen werden, was auf die Abspaltung von Bisulfit aus einer Hydrazin-N-sulfonsäure schließen läßt. Der rote Farbstoff, der demnach als Hydrazinoazokörper anzusehen ist, war jedoch eine Mischung von verseiftem und unverseiftem Farbstoff. Um die Acetylgruppe vollständig zu verseifen und dadurch ein einheitliches Produkt zu erhalten, wäre längeres alkalisches Kochen erforderlich gewesen. Es trat aber hierbei eine allmähliche Zersetzung des Farbstoffes ein, so daß die Versuche aus diesem Grunde vorläufig abgebrochen wurden.

### 3. Einwirkung von Phenylhydrazin und Bisulfit auf Naphtolblauschwarz.

Im Anschluß an die vorhergehenden Untersuchungen wurden noch Versuche über das Verhalten des Naphtolblauschwarz gegenüber Phenylhydrazin und Bisulfit ausgeführt, behufs Aufklärung der hierüber von Bucherer und Sonnenburg<sup>1)</sup> mitgeteilten Beobachtungen.

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 81, 17 f. und 45 f. (1910).



## B. Experimenteller Teil.

### 1. Kondensation der 2,8-Naphtolsulfonsäure mit Phenylhydrazin und Bisulfit.

28 g Croceinsäure wurden mit 12 g Phenylhydrazin und 200 g Bisulfitlösung von 36° Bé am Rückflußkühler erhitzt. Nach 10 Stunden wurden, da mit Benzaldehyd kein freies Phenylhydrazin mehr nachgewiesen werden konnte, noch 2 g Phenylhydrazin zugegeben; nach 26 Std. war alle 2,8-Naphtolsulfonsäure verschwunden. Der Verlauf der Reaktion wurde durch mehrmalige Probeentnahme verfolgt, und die Umkochung als beendet angesehen, wenn in den „alkalisch-sauer“ gekochten Proben mit Diazolösung keine Farbstoffbildung mehr eintrat. Aus der Reaktionsflüssigkeit schied sich beim Erkalten ein schwach gelblicher Körper ab, der jedoch zum weitaus größten Teile aus Phenylhydrazin-N-sulfonsäure bestand.

Das Volumen der Reaktionsflüssigkeit betrug nach beendeter Umkochung 250 ccm. Es wurde halbiert.

Teil 1 ( $\frac{1}{20}$  Mol.) wurde, um ihn vom Sulfit frei zu machen, mit Ammoniak und einem Überschuß von Chlorcalcium versetzt. Die alsdann vom Calciumsulfit abfiltrierte Lösung wurde zur Entfernung des Kalks mit Soda versetzt. Die vom Calciumcarbonat abfiltrierte Lösung enthält außer den Reaktionsprodukten der 2,8-Naphtolsulfonsäure noch Phenylhydrazin-N-sulfonsäure. Um diesen Körper zu zerstören, wurde längere Zeit stark alkalisch gekocht und alsdann, um die Zersetzungsprodukte neben dem eventuell noch überschüssigen freien Phenylhydrazin zu entfernen, mit Wasserdampf destilliert. Die stark alkalische Lösung wurde neutralisiert und zur Trockne eingedampft. Aus der Trockensubstanz wurde durch Extrahieren mit 80%igem Alkohol ein weißer, in schönen langen Nadelchen krystallisierender Körper erhalten, der nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol analysiert wurde. Beim Sauerkochen spaltete dieser Körper neben Schwefliger Säure eine ölige Substanz ab, die beim Erkalten erstarrte, aus Alkohol sich umkrystallisieren ließ und durch ihren Schmelzpunkt als Pheno-2,1-naphtocarbazol erkannt wurde.

Die Analyse des weißen, in Nadelchen krystallisierenden Körpers ergab folgende Werte:

I.	0,8055 g	gaben	0,0995 g	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .
II.	0,2820 g	„	0,0938 g	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .
	0,1488 g	„	0,1640 g	BaSO <sub>4</sub> .

Berechnet für		Gefunden:	
C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> N(SO <sub>2</sub> Na) <sub>2</sub> (Mol. 421):		I.	II.
Na	10,92	10,85	10,79 %
S	15,2	14,95	— „

Der weiße Körper war demnach als N,8-Disulfonsäure des Pheno-2,1-naphtocarbazols anzusehen.

Der zweite Teil des Reaktionsgemisches wurde nochmals halbiert und zwar in T 2' und T 2''. T 2' wurde stark „alkalisch-sauer“ gekocht und schied hierbei einen öligen Körper ab, der beim Erkalten größtenteils erstarrte. Derselbe wurde in Alkohol gelöst und mit Wasser wieder gefällt. Man erhielt sodann 5 g eines ziemlich weißen, bei 132° schmelzenden Körpers, der alle Reaktionen, u. a. mit konzentrierter Schwefelsäure und verdünnter Salpetersäure, des Pheno-2,1-naphtocarbazols zeigte. Um ihn genauer zu identifizieren, wurde sein Acetylprodukt hergestellt. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol wurde das Acetylcarbazol in schönen krystallinischen Blättchen erhalten, die den von Schöpff und auch von Bucherer und Seyde angegebenen Schmp. 149° zeigten. Mit Pikrinsäure gab das Carbazol ein aus Benzol in roten Nadeln krystallisierendes Pikrat, welches jedoch trotz wiederholten Umkrystallisierens aus Benzol keinen scharfen Schmelzpunkt gab; auch war in der Literatur keine Angabe hierüber zu finden.

Zur Kontrolle und behufs Bestimmung der Ausbeute wurde T 2'' (= 1/40 Mol. Ausgangssäure) stark sauer gekocht und schied hierbei ebenfalls 5,3 g Rohcarbazol aus; das Rohprodukt wurde, um es von den anhaftenden harzigen Substanzen zu befreien, mit Sodalösung ausgekocht und gab 4,6 g gereinigtes Produkt. Dies entspricht aber einer Ausbeute von etwa 85%.

## 2. Kondensation der 1,7-Naphtylaminsulfonsäure mit Phenylhydrazin und Bisulfit.

1/5 Mol. (50 g) 1,7-Naphtylaminsulfonsäure wurden mit 24 g Phenylhydrazin und 250 ccm Bisulfit 86° B<sub>é</sub> umgekocht.

Nach 26-stündigem Erhitzen war immer noch diazotierbare Substanz vorhanden. (Das bei der Diazotierungsprobe störende Phenylhydrazin, das im Reaktionsgemisch als Phenylhydrazin-N-sulfonsäure oder eventuell als freies Phenylhydrazin vorhanden war, wurde selbstverständlich vorher entfernt). Es wurde demnach noch 5 Stunden weiter am Rückflußkühler erhitzt. Aber auch dann war noch diazotierbare Substanz im Reaktionsgemisch nachzuweisen. Der beim Diazotieren und nachherigen Kuppeln mit R-Salz entstandene Farbstoff war aber wesentlich verschieden von dem R-Salz-Farbstoff der 1,7-Naphtylaminsulfonsäure. Beim Umkochen mußte also wohl infolge Umlagerung ein neuer Aminokörper entstanden sein.

Das beim Erkalten sich ausscheidende Reaktionsprodukt wurde mit verdünnter Kochsalzlösung ausgewaschen. Es enthielt jedoch auch dann noch erhebliche Mengen von Phenylhydrazin-N-sulfonsäure.

Ein Teil des Reaktionsproduktes wurde nunmehr stark sauer gekocht, bis alle Schweflige Säure vertrieben war. Es schied sich dann eine sehr schwer lösliche, in feinen Nadelchen krystallisierende Carbazolsulfonsäure aus. Ihr Natriumsalz war ebenfalls schwer löslich; durch verdünnte Kochsalzlösung konnte es fast vollständig aus seiner Lösung ausgeschieden werden.

Eine Analyse des Natriumsalzes ergab folgenden Wert:

0,2918 g gaben 10,7 ccm N bei 22° und 760 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{10}NSO_3Na$ (Mol 319):	Gefunden:
N	4,38
	4,13 %.

Wurde das Reaktionsprodukt, statt es sauer zu kochen, mit starkem Alkali erhitzt, so trat Bildung eines Azokörpers ein. Durchleiten von Luft durch die alkalische Lösung beschleunigt die Farbstoffbildung. Seiner Löslichkeit und seinen sonstigen Eigenschaften zufolge konnte es sich nur um die 1-Benzolazonaphtalin-7-sulfonsäure handeln. Ihr Na-Salz schied sich in Form gelber Kryställchen (feine, gelbe Blättchen) ab, die sich aus verdünntem Alkohol umkrystallisieren ließen. In konzentrierter Schwefelsäure lösten sie sich mit karminroter Farbe. In heißem Wasser sind sie leicht löslich, in kaltem Wasser dagegen schwer.

Die aus verdünntem Alkohol umkrystallisierte Substanz wurde analysiert. Die Menge der vorhandenen Substanz war sehr gering, so daß nur eine Stickstoffbestimmung ausgeführt werden konnte.

0,1276 g gaben 9,8 ccm N bei 25° und 759 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{11}N_2SO_2Na$ (Mol. 334):	Gefunden:
N	8,88
	8,08 %.

### 3. Kondensation der 2-Amino-8-naphtol-6-sulfonsäure mit Phenylhydrazin und Bisulfit.

Die zur Umkochung benutzte 2-Amino-8-naphtol-6-sulfonsäure ( $\gamma$ -Säure) wurde zwecks Reinigung in Alkali gelöst und mit Eisessig wieder ausgefällt.

20 g der so gereinigten  $\gamma$ -Säure wurden mit 12 g Phenylhydrazin und 200 ccm Bisulfit am Rückflußkühler erhitzt. Da nach 7-stündigem Umkochen kein freies Phenylhydrazin mit Benzaldehyd mehr nachzuweisen, wohl aber noch Ausgangsmaterial vorhanden war, wurden noch 2 g Phenylhydrazin zugesetzt.

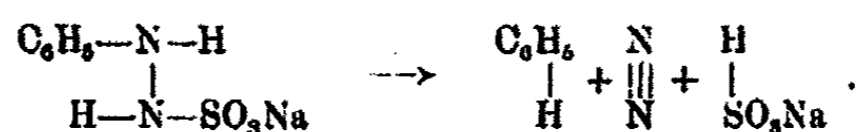
Nach weiterem 5-stündigem Kochen ergab eine Probe, „alkalisch-sauer“ aufgearbeitet, in mineralsaurer Lösung diazotiert und mit R-Salz gekuppelt, eine schwach bordeauxrote Färbung. Eine zweite Probe wurde sodaalkalisch mit diazotiertem p-Toluidin gekuppelt und gab einen Farbstoff von korinthfarbigem Ton, der vom entsprechenden  $\gamma$ -Säurefarbstoff wesentlich abwich, denn er war bedeutend bläustichiger. Es war somit keine oder nur wenig  $\gamma$ -Säure im Reaktionsgemisch vorhanden, und die Umkochung konnte abgebrochen werden.

Die Reaktionsflüssigkeit, die grün fluoreszierte, wurde stark alkalisch und alsdann sauer (Congo) gekocht.

Die Reaktionsflüssigkeit enthielt nunmehr nur „Carbazol- $\gamma$ -säure“, die auffälligerweise, im Gegensatz zur  $\gamma$ -Säure und der ihr nahestehenden Phenyl- $\gamma$ -säure, von der sie sich nur durch einen Mindergehalt von 2 H-Atomen unterscheidet, in Wasser sehr leicht löslich ist und sich daher in fester Form weder als freie Säure, noch als Natriumsalz gewinnen ließ. Beim Eindampfen der neutralen Flüssigkeit konnte nur eine dunkle, harzige Masse erhalten werden.

Die Versuche, die „Carbazol- $\gamma$ -säure“, nach ihrer Veresterung mit Toluolsulfochlorid, als Toluidin- oder als Benzidinsalz zu gewinnen, führten zu einem negativen Resultat. Demzufolge wurde ein Azofarbstoff der „Carbazol- $\gamma$ -säure“ hergestellt, indem die sodaalkalische Lösung der „Carbazol- $\gamma$ -säure“ mit diazotiertem p-Toluidin gekuppelt wurde; der Farbstoff war ziemlich leicht löslich und wurde mit Kochsalz ausgefällt.

Ein zweiter Ansatz ( $1/10$  Mol.) hatte nach beendetem Umkochen 3 g einer schwach gelbgrau gefärbten Masse abgeschieden, Diese zeigte mit konzentrierter Schwefelsäure und verdünnter Salpetersäure die charakteristische grüne Carbazolfärbung und ist deshalb wohl als ein Carbazolderivat der  $\gamma$ -Säure anzusprechen; es konnte aber von der ihr beigemischten Phenylhydrazin-N-sulfonsäure nicht getrennt werden. Das Filtrat dieses Ansatzes wurde durch Chlorcalcium vom Sulfit befreit und alsdann stark alkalisch gekocht, bis die Phenylhydrazin-N-sulfonsäure vollständig zerstört war. Beim hierauf folgenden Sauerkochen war wieder Schweflige Säure festzustellen. Das Auftreten derselben dürfte zum Teil wohl auf Abspaltung der N-Sulfogruppe eines im Reaktionsgemisch vorhanden gewesenen  $\gamma$ -Säurederivates, zu einem anderen Teil aber auf Zersetzung von Phenylhydrazin-N-sulfonsäure zurückzuführen sein:



#### 4. Kondensation der Säure mit p-Tolylhydrazin und Bisulfit.

25 g  $\gamma$ -Säure, 12,5 g p-Tolylhydrazin und 200 ccm Bisulfit wurden analog der vorhergehenden Kondensation längere Zeit am Rückflußkühler erhitzt. Nach 25-stündigem Umkochen war die Reaktion als beendet anzusehen.

Die Reaktionsflüssigkeit wurde, da es nicht gelang, eine Carbazol-N-sulfonsäure zu isolieren, „alkalisch-sauer“ aufgearbeitet. Die durch die Kondensation entstandene Carbazol-säure wurde in Form des entsprechenden Toluidinazofarbstoffes gewonnen, nachdem alle Versuche, sie als solche oder als Salz zu erhalten, infolge ihrer großen Löslichkeit fehlgeschlagen waren.

Der p-Toluidinazofarbstoff der Tolu-8-oxy-2,1-naphtocarbazol-6-sulfonsäure war schwerer löslich als der entsprechende Farbstoff der Pheno-8-oxy-2,1-naphtocarbazol-6-sulfonsäure; auch war er etwas blaustichiger.

Auf Baumwolle ziehen die Farbstoffe der Säure schlechter als die entsprechenden Toluidinazofarbstoffe der „Carbazol-J-Säure“.

**5. Kondensation der 2-Amino-5-naphtol-7-sulfonsäure (J-Säure).**

48 g ( $\frac{1}{6}$  Mol.) J-Säure wurden mit 24 g Phenylhydrazin und 400 g Bisulfitlösung von 36° B $\acute{e}$  17 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Es war dann kein freies Phenylhydrazin mehr nachzuweisen, aber noch Ausgangssäure vorhanden. Es wurde deshalb, nach Zufügung von noch 2 g Phenylhydrazin, weitere 5 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Eine dem Reaktionsgemisch entnommene Probe wurde „alkalisch-sauer“ aufgearbeitet, und es zeigte sich, daß keine diazotierbare Substanz, also keine J-Säure, mehr in dem Gemisch vorhanden war. Durch Aussalzen einer Probe konnte aus dem Reaktionsgemisch kein festes Produkt erhalten werden. Das Volumen der Reaktionsflüssigkeit war 400 ccm.

200 ccm wurden in der auf S. 298 geschilderten Weise von Sulfit befreit. Im Reaktionsgemisch war nunmehr die „Carbazol-N-sulfonsäure“, die „Carbazol-J-säure“ und die Phenylhydrazin-N-sulfonsäure. Beim „Alkalischsauerkochen“ trat nochmals Schweflige Säure auf.<sup>1)</sup> Die demzufolge im Reaktionsgemisch vermutete Carbazol-N-sulfonsäure konnte jedoch wegen ihrer großen Leichtlöslichkeit nicht isoliert werden. Die Flüssigkeit enthält nur noch „Carbazol-J-säure“.

Um die Ausbeute zu bestimmen, wurden 50 ccm der Reaktionsflüssigkeit „alkalisch-sauer“ aufgearbeitet. Das Volumen wurde alsdann auf 100 ccm gebracht und 25 ccm hiervon mit  $\frac{1}{10}$ -n. Diazolösung titriert.

Mittelwerte aus drei Titrationsen:

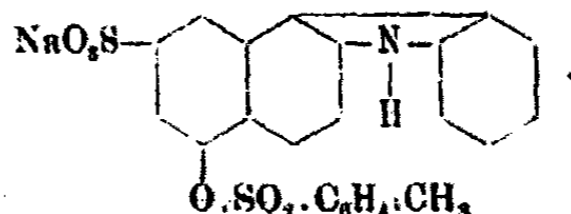
25 ccm =  $\frac{1}{100}$  Mol. = 6,25 ccm Reaktionsflüssigkeit  
erforderten 56,5 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Diazolösung;  
also beträgt die Ausbeute an Carbazol-J-säure 90,4%.

<sup>1)</sup> Vgl. auch S. 298.



Diese „Carbazol-J-säure“ war jedoch sehr leicht löslich; auch durch Aussalzen konnte sie nicht in fester Form erhalten werden. Durch Eindampfen der sodaalkalischen Lösung wurde nur eine dunkle zähe Masse erhalten, die sich durch keinerlei Agenzien in eine krystallinische Form überführen ließ.

Eine gewisse Reinigung der sodaalkalischen Lösung wurde erreicht durch p-Toluolsulfochlorid. Der Ester aus „Carbazol-J-säure“ und p-Toluolsulfochlorid bildet sich in sodaalkalischer Lösung leicht und scheidet sich als dunkel gefärbtes Harz ab.



Beim Behandeln des Esters aus „Carbazol-J-säure“ und Toluolsulfochlorid, der infolge seiner Sulfogruppe ätherunlöslich ist, mit Äther konnten verschiedene Verunreinigungen entfernt werden. Beim Kochen des Esters mit verdünntem Alkali spaltete dieser sich leicht in seine Komponenten. Die auf diese Weise gereinigte Lösung der „Carbazol-J-säure“ wurde weiter verarbeitet.

Der p-Toluidinazofarbstoff war leicht durch Kuppeln der sodaalkalischen Lösung mit diazotiertem p-Toluidin zu erhalten. Er war ziemlich schwer in Wasser, leicht in Alkohol löslich und wurde durch Umkrystallisieren aus Eisessig in schönen krystallinischen, grünlich glänzenden Nadeln erhalten. Auf Baumwolle ausgefärbt gibt dieser Farbstoff ein helleuchtendes Rot, das gegen verdünnte Essigsäure unempfindlich ist, durch verdünnte Mineralsäure jedoch etwas bläulich wird.

Der aus Eisessig umkrystallisierte Farbstoff war analysenrein. Er wurde, um allen ihm anhaftenden Eisessig zu entfernen, mehrere Tage über Kalk stehen gelassen und alsdann einige Stunden auf 120° bis zur Gewichtskonstanz erhitzt. Die Analyse ergab folgende Werte:

I.	0,1230 g	gaben	10,4 ccm N	bei 19°	und	756 mm.
II.	0,1785 g	„	14,2 ccm N	bei 19°	und	767 mm.
	0,1383 g	„	0,0682 g	BaSO <sub>4</sub> .		

Berechnet für		Gefunden:	
C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> ON <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> Na (Mol. 453):		I.	II.
N	9,27	9,60	9,20%
S	7,06	6,77	— „

Außer diesem p-Toluidinazofarbstoff der „Carbazol-J-säure“ wurde noch ihr p-Toluidinsalz hergestellt. Zu der schwach sodaalkalischen Lösung der „Carbazol-J-säure“ wurde fraktionsweise die äquivalente Menge von salzsaurem Toluidin zugegeben. Anfangs fiel eine schwärzlich harzige Masse aus. Von dieser wurde abfiltriert. Dem klaren Filtrat wurde weiter Toluidinchlorhydrat zugegeben, und nunmehr schied sich ein krystallinischer Niederschlag aus. Es waren fast ausschließlich kleine gelblichgrüne Nadelchen, die sich jedoch nicht umkrystallisieren ließen und deshalb nicht zur Analyse gebracht wurden.

#### 6. Umkochung und Kondensation der 1-Amino-5-naphthol-7-sulfonsäure (M-Säure).

a) Die 1,5-Aminonaphthol-7-sulfonsäure wurde zunächst nur mit Bisulfit umgekocht.

$\frac{1}{10}$  Mol. M-Säure (27 g) wurden mit 250 g Bisulfit am Rückflußkühler erhitzt. Nach 23 Stunden war die Reaktion beendet, denn es ließ sich keine diazotierbare Substanz mehr nachweisen. Es wurde nunmehr stark alkalisch gekocht und hierauf mit konzentrierter Salzsäure angesäuert und erhitzt, bis keine Schweflige Säure mehr entwich. Beim Erkalten schied sich die durch das Umkochen entstandene „Dioxy-M-säure“ als grauweiße Masse ab. Ihr Natriumsalz war leicht löslich.

Diese „Dioxy-M-säure“ gab mit Essigsäureanhydrid eine schwer lösliche Acetylverbindung, die in schönen, langen Nadelchen krystallisierte. Eine nähere Untersuchung dieser Acetylverbindung war nicht möglich, da dieselbe beim Umkrystallisieren sehr leicht verseift wurde.

Mit diazotiertem p-Toluidin gab die „Dioxy-M-säure“ einen blaustichigen roten Azofarbstoff, der in Wasser ziemlich schwer löslich war.

b) Um die M-Säure mit Phenylhydrazin und Bisulfit zu kondensieren, wurden 58 g M-Säure ( $\frac{1}{6}$  Mol.) mit 22 g Phenylhydrazin und 350 ccm Bisulfit 23 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Beim Erkalten hatten sich aus der Reaktionsmasse 50 g eines krystallinischen Rohproduktes in kleinen Nadelchen ausgeschieden, das nicht mehr diazotierbar war. Aus ver-

302 Bucherer u. Zimmermann: Einw. schweflgs. Salze.

dünner Natriumacetatlösung konnte es leicht in schönen opalisierenden Blättchen erhalten werden. Es war das Natriumsalz der „Carbazol-M-säure“. Eine Analyse ergab folgende Werte:

0,2808 g gaben 10,5 ccm N bei 22° und 753 mm.

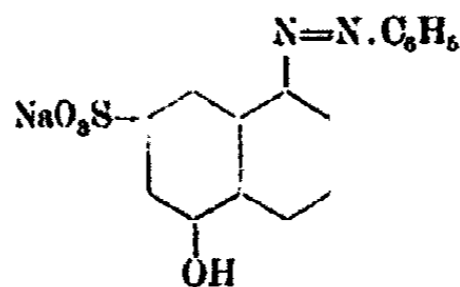
Berechnet für $C_{16}H_{16}NO_5Na$ (Mol. 335):		Gefunden:
N	4,18	4,18 %.

Die sodaalkalische Lösung des Natriumsalzes der „Carbazol-M-säure“, die blauviolette Fluoreszenz zeigte, wurde mit Essigsäureanhydrid versetzt. Es schied sich fast sofort das Acetylprodukt, das mit diazotiertem p-Toluidin keine Kupplung mehr gab, in Form von langen, verfilzten Nadelchen aus, die sich jedoch äußerst leicht wieder verseifen.

Mit diazotiertem p-Toluidin gab die „Carbazol-M-säure“, in sodaalkalischer Lösung gekuppelt, einen schwer löslichen, rotvioletten Farbstoff. Beim Kuppeln mit Benzidin (tetrazot.) wurde ein schwarzblauer, sehr schwer löslicher Farbstoff erhalten.

Ein zweiter Ansatz von M-Säure ( $\frac{1}{10}$  Mol.) gab 20 g Reaktionsprodukt, das mit Kochsalzlösung gut ausgewaschen und so vom Sulfit wohl vollständig befreit wurde. Beim Sauerkochen dieses Reaktionsproduktes entwich gleichwohl Schweflige Säure, und es schied sich die „Carbazol-M-säure“ aus. Es dürfte demnach neben der „Carbazol-M-säure“ auch die entsprechende Carbazol-N-sulfonsäure im Reaktionsgemisch vorhanden gewesen sein.

Das Filtrat von der sauer gekochten Ausscheidung wurde alkalisch gekocht. Hierbei trat alsbald Azofarbstoffbildung auf, die durch den Luftsauerstoff wesentlich beschleunigt wurde. Da der Azokörper sehr leicht löslich war, konnte er nicht in fester Form gewonnen werden. Es ist ihm aber wohl folgende Konstitution zuzuschreiben:

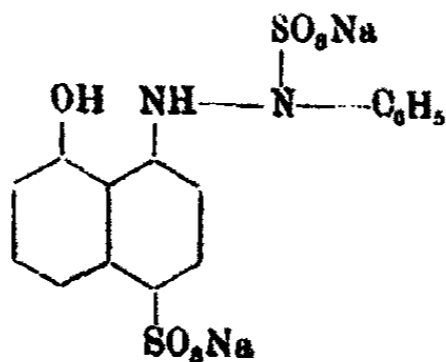


Mit Benzoylchlorid wurde dieser Azofarbstoff nach Schotten-Baumann benzoyliert. Das Benzoylprodukt war von brauner Farbe und lieferte beim Erhitzen mit Alkali den Azofarbstoff zurück.

7. Kondensation der 1,8-Aminonaphtol-4-sulfonsäure (S-Säure).

30 g 1,8-Aminonaphtol-4-sulfonsäure wurden mit 12 g Phenylhydrazin und 250 g Bisulfit am Rückflußkühler umgekocht. Da bereits nach 6-stündigem Erhitzen freies Phenylhydrazin mit Benzaldehyd nicht mehr nachzuweisen war, wurden noch 2 g Phenylhydrazin zugegeben. Nach 25-stündigem Erhitzen zeigten die üblichen Proben die Beendigung der Reaktion an. Beim Erkalten der Reaktionsflüssigkeit hatte sich kein Niederschlag ausgeschieden. Auch durch Aussalzen war keine Ausscheidung zu bewirken.

Die Reaktionsflüssigkeit wurde nunmehr mit wenig konzentrierter Salzsäure versetzt, aber nicht bis zur kongosauren Reaktion. Es wurde dadurch die Ausscheidung eines hellgelb gefärbten Körpers bewirkt, der abfiltriert und mit Kochsalzlösung gut ausgewaschen wurde. Er ist wahrscheinlich als die Hydrazino-N-sulfonsäure



anzusehen.

Es gelang jedoch nicht, diese Diarylhydrazin-N-sulfonsäure in analysenreine Form zu bringen. Mit Alkali ging sie in einen Azokörper über, der sich beim Neutralisieren der alkalischen Lösung in roten Nadelchen ausschied. Im Filtrat des Azokörpers wurde durch Ansäuern Schweflige Säure entwickelt, ein Beweis dafür, daß im gelben Hydrazokörper eine N-Sulfogruppe enthalten ist.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Vgl. S. 298.

Der rote Azokörper konnte durch Umkrystallisieren aus verdünnter Sodalösung leicht rein erhalten werden. Die Analyse ergab folgende Werte:

0,1423 g gaben 10,5 ccm N bei 23° und 746 mm.  
0,1625 g „ 0,1115 g BaSO<sub>4</sub>.

Berechnet für C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> OSO <sub>3</sub> Na (Mol. 334):		Gefunden:
N	8,3	8,12 %
S	9,58	9,42 „

Dies Ergebnis ist von Interesse auch deshalb, weil aus ihm hervorgeht, daß die Reaktion sich nur an der Aminogruppe der „S-Säure“ vollzieht, während die Hydroxylgruppe in 8-Stellung unverändert bleibt.

#### 8. Umkochung und Kondensation der 1,8-Aminonaphthol-4,6-disulfonsäure (K-Säure).

a) 38 g K-Säure wurden mit 300 g Bisulfit 20 Stunden lang am Rückflußkühler erhitzt. Es konnte dann keine diazotierbare Substanz mehr nachgewiesen werden. Die Umkochung war also eine vollständige. Durch „Alkalisch-sauerkochen“ wurde die „Dioxy-K-säure“ in guter Ausbeute als grauweiße Masse gewonnen. Nach D.R.P. Nr. 80741 kann man diese „Dioxy-K-säure“ auch durch Erhitzen der 1,8-Aminonaphthol-4,6-disulfonsäure mit wäßrigen Alkalien auf 220° erhalten. Die in diesem Patent angegebenen Eigenschaften der „Dioxy-K-säure“ wurden bestätigt gefunden. Das saure Natriumsalz der „Dioxy-K-säure“ war sehr leicht löslich. Die Lösung desselben fluorescierte schwach blau. Mit diazotiertem p-Toluidin wurde ein schöner, in Wasser schwer löslicher Azofarbstoff von carminrotem Ton gewonnen.

Durch langes Kochen der „Dioxy-K-säure“ mit konzentrierter Salzsäure konnte die in 4-Stellung sitzende Sulfo-Gruppe abgespalten werden, wodurch man die 1,8-Dioxy-naphthalin-3(=6)-sulfonsäure erhält. Auch diese 1,8-Dioxy-3(=6)-sulfonsäure ist schon bekannt.<sup>1)</sup> Sie ist durch Erhitzen der 1,8-Aminonaphthol-3-sulfonsäure mit Alkalien bei 220–250° dargestellt worden, oder laut D.R.P. Nr. 82422 durch Verschmelzen der 1-Oxynaphthalin-3(oder 6),8-disulfonsäure mit Al-

<sup>1)</sup> Täuber-Norman, Nr. 208.

kalien bei 160–210°. Die in der Literatur angegebenen Eigenschaften (Löslichkeit des Natriumsalzes, Fluorescenzerscheinung und das Verhalten gegen Chlorkalk und Eisenchlorid) wurden gleichfalls im vorliegenden Falle bestätigt gefunden.

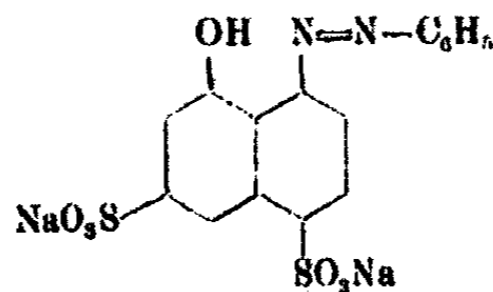
Analog dem Verfahren des D.R.P. Nr. 77552 wurde aus dem oben erwähnten sauren Natriumsalz der „Dioxy-K-säure“ durch Oxydation mit Kaliumbichromat auf der Wollfaser ein Farbstoff erzeugt, der dem auf gleiche Weise aus der Chromotropsäure (1,8-Dioxynaphtalin-3,6-disulfonsäure) erzeugten Farbstoff ähnlich war.

8 g Wolle wurden in einem Bado von 300 ccm Wasser, 0,4 g „Dioxy-K-säure“, 0,8 g Glaubersalz und 0,3 g Schwefelsäure von 66° B $\frac{3}{4}$  Stunden lang gekocht. Dann wurden 0,2 g Kaliumbichromat, in etwa 200 ccm Wasser gelöst, der ersten Lösung zugefügt und  $\frac{3}{4}$  Stunden weiter gekocht. Auf diese Weise wurde ein echter Wollfarbstoff von brauner Farbe erhalten, etwas gelbstichiger als der aus der Chromotropsäure dargestellte Farbstoff.

b) 38 g K-Säure wurden mit 12 g Phenylhydrazin und 250 ccm Bisulfit 20 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Da jedoch noch K-Säure im Reaktionsprodukt vorhanden war, wurden noch 2 g Phenylhydrazin zugesetzt. Nach weiterem 5-stündigen Erhitzen war dann keine Ausgangssäure mehr vorhanden, obwohl sich noch diazotierbare Substanz nachweisen ließ. Diese diazotierbare Substanz aber gab mit R-Salz einen wesentlich anderen Farbstoff als die K-Säure. Es muß also auch hier bei der Kondensation durch Umlagerung ein neuer Aminokörper entstanden sein.

Beim Erkalten der Reaktionsflüssigkeit schied sich kein Reaktionsprodukt aus, auch nicht auf Zusatz von Kochsalz. Ein Teil der Reaktionsflüssigkeit wurde alkalisch gekocht. Es trat hierbei Azofarbstoffbildung auf, die wesentlich gefördert wurde, wenn man durch die Reaktionsflüssigkeit einen schwachen Luftstrom durchleitete. Der beim alkalischen Kochen entstandene Azofarbstoff war sehr leicht löslich. Auch das nach Schotten-Baumann dargestellte Benzoylprodukt konnte infolge seiner Leichtlöslichkeit nur schwer isoliert werden.

Dem durch Alkalischkochen gebildeten Azokörper ist wohl die folgende Konstitution zuzuschreiben:

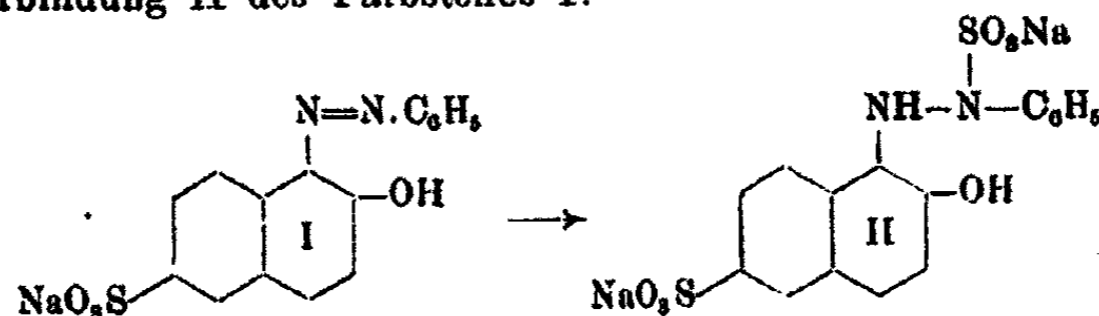


Ein zweiter Teil der ursprünglichen Reaktionsflüssigkeit wurde stark sauer gekocht, bis keine Schwefligsäure mehr entwich. Beim hierauf folgenden Alkalischkochen wurde auch hier Azofarbstoff gebildet. Beim Ansäuern trat nochmals Schweflige Säure auf. Dies läßt wohl darauf schließen, daß im Reaktionsgemisch eine Diarylhydrazin-N-sulfonsäure vorhanden gewesen ist. Ein Carbazolderivat ließ sich auch hier, wie bei der 1,8,4-Säure, nicht nachweisen.

#### 9. Einwirkung von Phenylhydrazin und Bisulfit auf Azofarbstoffe.

Zur Untersuchung gelangte zunächst der aus Schäffersalz und diazotiertem Anilin dargestellte Azofarbstoff, der als Croceïnorange B im Handel ist.

Eine Probe dieses Farbstoffes wurde zunächst mit Bisulfit auf dem Wasserbade erwärmt. Schon nach kurzer Zeit trat Lösung und fast gleichzeitig Ausscheidung gelber, krystallinischer Nadelchen ein. Es war dies wahrscheinlich die Bisulfitverbindung II des Farbstoffes I:



Nunmehr wurden 20 g Farbstoff mit 7 g Phenylhydrazin und 150 ccm Bisulfit kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Es trat ebenfalls bald Lösung und nach kurzer Zeit Ausscheidung eines gelben, krystallinischen Niederschlages ein. Dieser gelbe Körper lieferte jedoch, im Gegensatz zu obigem Anlagerungsprodukt, mit verdünntem Alkali nicht den Ausgangsfarbstoff zurück. Aus verdünntem Alkohol wurde dieser gelbe Körper mehrfach umkrystallisiert; er konnte hierdurch

jedoch nicht phenylhydrazinfrei erhalten werden. Das Phenylhydrazin wurde deshalb aus der schwach acetatisch-wäßrigen Lösung als Benzylidenhydrason gefällt. Dieses wurde abfiltriert, der gelbe Farbstoff aus verdünntem Alkohol mehrmals umkrystallisiert und dadurch in Form gelber Nadelchen gewonnen. Aus der Menge des Benzylidenhydrasons mußte geschlossen werden, daß das Phenylhydrazin kein mechanisch anhaftendes war, sondern daß teilweise ein Phenylhydrazinsalz des gelben Farbstoffes vorgelegen hatte. Bei dieser Annahme stimmen alsdann die von Bucherer und Sonnenburg angegebenen Analysenwerte des gelben Körpers.

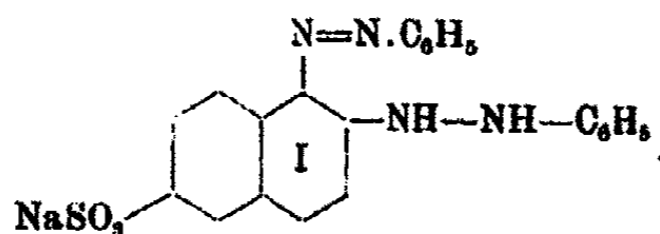
Unsere Analysen ergaben folgende Werte:

0,2269 g gaben 20,4 ccm N bei 18° und 748 mm.  
0,1797 g „ 0,1529 g BaSO<sub>4</sub>.

Berechnet für C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>(SO<sub>3</sub>Na)<sub>2</sub>  
(Formel s. S. 288, Mol. 544):

N	10,29	Gefunden:	10,17%
S	11,76		11,68 „

Dieser gelbe Dihydrasinokörper wurde mit Natronlauge so lange erhitzt, bis eine Tüpfelprobe keinen gelben Auslauf des primären Kondensationsproduktes mehr zeigte.<sup>1)</sup> Es schied sich schon beim Erwärmen mit Alkali ein schwer löslicher, roter Körper aus, der in langen Nadelchen krystallisierte und aus etwa 80% igem Alkohol leicht analysenrein erhalten werden konnte. Die Analyse gab auf die Konstitutionsformel I stimmende Werte:



0,1565 g gaben 17,6 ccm N bei 22° und 752 mm.  
0,1539 g gaben 0,0819 g BaSO<sub>4</sub>.

Berechnet für C <sub>21</sub> H <sub>17</sub> N <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> Na (Mol. 440):	Gefunden:	
N	12,7	12,54%
S	7,27	7,80 „

<sup>1)</sup> In Gegenwart von Phenylhydrazin führt längeres Erhitzen mit Alkali zu einer teilweisen Verharzung, vgl. H. Bucherer u. E. Sonnenburg, dies. Journ. [2] 81, 42 (1910).



308 Bucherer u Zimmermann: Einw. schweflgs. Salze.

(Auch die von Bucherer und Sonnenburg<sup>1)</sup> angegebenen Analysenzahlen stimmen leidlich mit der oben angegebenen Konstitutionsformel überein.)

Versuche zur Konstitutionsermittlung des roten Körpers.

Der rote Körper, von der Zusammensetzung eines Hydrazinoazokörpers, wurde in schwach kochsalzhaltiger Suspension mit Zinkstaub reduziert. Es trat hierbei Abspaltung von Anilin ein, das aus schwach alkalischer Lösung abdestilliert wurde. Aus dem fast farblosen Destillationsrückstand schied sich beim Ansäuern mit Essigsäure ein weißer, krystallinischer Körper aus, der leicht gereinigt werden konnte. Die Analyse ergab folgende Werte:

0,1011 g gaben 10,8 ccm N bei 21° und 754 mm.

Berechnet für  $C_{10}H_{10}SO_3N_2$

(s. Formel S. 288, Mol. 238):

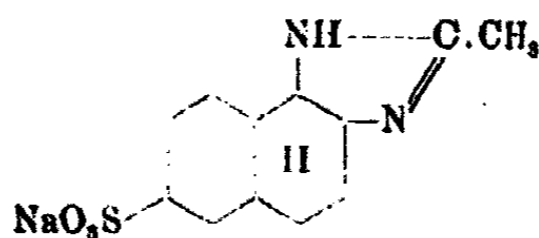
N 11,7

Gefunden:

11,45 %.

Die Verbindung zeigte alle von O. N. Witt<sup>2)</sup> für die 1,2-Naphtylendiamin-6-sulfonsäure angegebenen Eigenschaften, wie auch durch einen Vergleich mit der nach Witt dargestellten Diaminosäure noch eigens bekräftigt wurde. Mit Phenanthrenchinon wurde sie in Bisulfitlösung kondensiert. Das Reaktionsprodukt war von gelber Farbe und krystallisierte in gelben Nadelchen.

Die 1,2-Naphtylendiamin-6-sulfonsäure wurde ferner noch acetyliert und lieferte hierbei ein Imidazol (II), das mit Diazo-



lösung zu einem schwer löslichen, rotvioletten Farbstoff kuppelte, der mit konzentrierter Schwefelsäure einen sehr charakteristischen Umschlag nach Blauviolett zeigte.

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 81, 42 (1910).

<sup>2)</sup> Ber. 21, 3484 (1888).

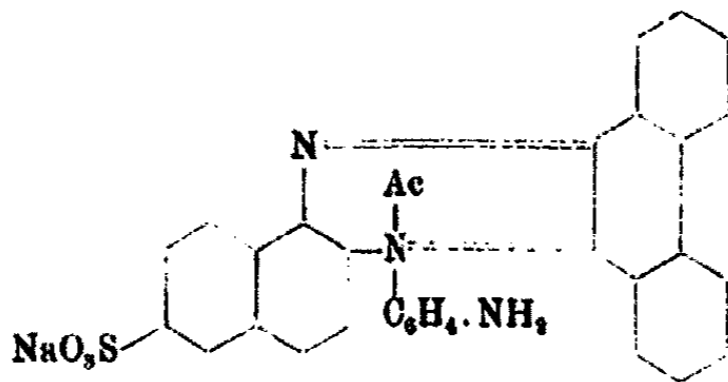
Umlagerung des roten Körpers.

Der rote Körper lagerte sich beim Stehenlassen mit konzentrierter Salzsäure in einen violetten Körper um. Das Natriumsalz der violetten Sulfonsäure hingegen ist gelbstichiger als das des Ausgangskörpers. Die freie Farbsäure ist in Wasser fast unlöslich. Durch wiederholtes Umfällen des Natriumsalzes mit Säure konnte der Farbstoff nahezu rein erhalten werden. Das Natriumsalz krystallisiert in langen, feinen Nadelchen, die sich aus verdünnter Sodalösung umkrystallisieren lassen. Die Analyse des Natriumsalzes ergab die folgenden Werte:

- I. 0,2580 g gaben 48,4 cem N bei 22° und 750 mm.
- II. 0,1751 g „ 19,4 cem N bei 22° „ 759 mm.
- 0,1664 g „ 0,0085 g BaSO<sub>4</sub>.

Berechnet für		Gefunden:	
C <sub>22</sub> H <sub>17</sub> N <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> Na (Mol. 440):		I.	II.
N	12,7	12,5	12,46 %
S	7,27	7,01	— „

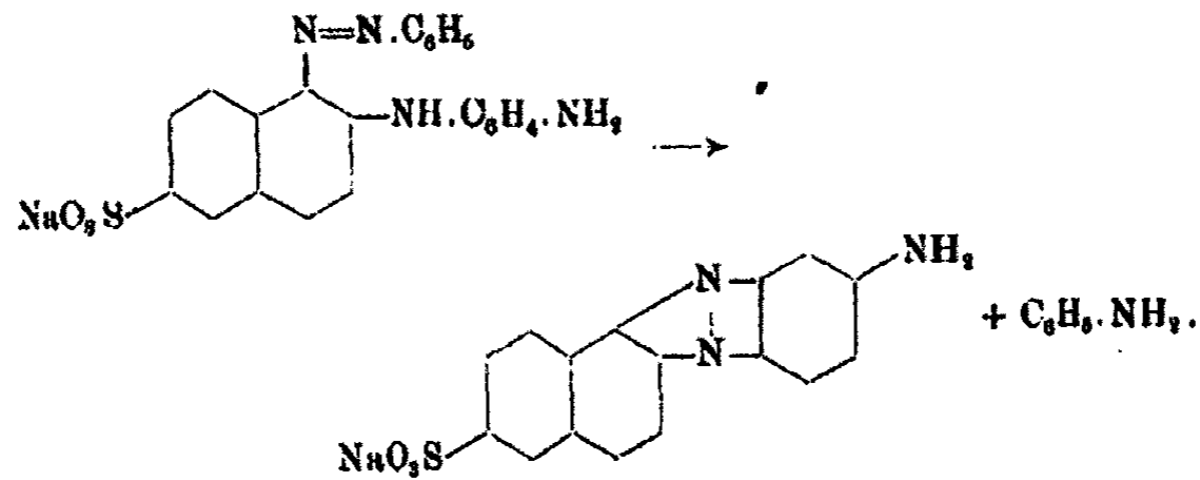
Bei der Reduktion dieses Umlagerungsproduktes<sup>1)</sup> wurde Anilin abgespalten. Nach dem Verkothen des Anilins konnte die entstandene Diaminosäure mit Phenanthrenchinon kondensiert werden zu einem Azinfarbstoff von der vermutlichen Konstitution:



Beim längeren Sauerkothen des umgelagerten violetten Körpers trat teilweise Lösung ein, und die Flüssigkeit war nicht mehr violett, sondern carminrot. Zu demselben Farbstoff gelangt man aber auch, wenn man den roten Hydrazinoazokörper mehrere Stunden mit verdünnter Säure kocht. Man

<sup>1)</sup> Formel s. S. 291.

kommt hierdurch zu der Vermutung, daß der violette Umlagerungskörper nur ein Zwischenprodukt der Reaktion ist:



Die Versuche hierüber sollen fortgesetzt und später nachgetragen werden.

#### Diazotierungsversuch des roten Körpers.

Bei dem Versuch, den roten Hydrazinoazokörper zu diazotieren, wurde überraschenderweise Anilin abgespalten, die Lösung entfärbt und ein rein weißer Körper ausgeschieden. Dieser weiße Körper wurde abfiltriert und mit Kochsalzlösung gut ausgewaschen, so daß ihm keine Diazolösung mehr anhaftete. Aus Wasser konnte dieser als Pseudoazimid anzusehende Körper umkrystallisiert werden. Das Natriumsalz krystallisierte in feinen spitzen Nadelchen, die sich zu Sternchen gruppiert hatten. Die zur Analyse gebrachte Substanz ergab folgende Werte:

0,1760 g gaben 18,6 ccm N bei 23° und 755 mm.  
0,1380 g „ 0,0913 g  $\text{BaSO}_4$ .

Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_3\text{SO}_3\text{Na}$ (Mol. 347):		Gefunden:
N	12,1	11,83 %
S	9,2	9,05 „

Dieses Pseudoazimid ließ sich durch Zinkstaub nicht reduzieren.

#### 10. Einwirkung von Phenylhydrazin und Bisulfit auf p-Aminoacetanilid-diazo-Brönnersäure.

Der durch Kuppeln des diazotierten p-Aminoacetanilids mit Brönnersäure erhaltene Azofarbstoff wurde mit Phenyl-

hydrazin und Bisulfit längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Der Ansatz war in wiederholten Fällen der folgende: 10 g Farbstoff, 3,5 g Phenylhydrazin und 100 ccm Bisulfitlösung 86° B6.

Nach längerem Erhitzen auf dem Wasserbade hatte sich ein gelber, krystallinischer Körper abgeschieden. Das ihm eventuell anhaftende Phenylhydrazin wurde in acetatischer Lösung durch Benzaldehyd als Benzylidenhydrazon ausgefällt und der so gereinigte gelbe Körper aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Die feinen gelben Nadelchen ergaben folgende Analysenwerte:

0,1072 g gaben 11,6 ccm N bei 27° und 757 mm.  
0,1525 g „ 0,1184 g BaSO<sub>4</sub>.

Berechnet für C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> O(SO <sub>2</sub> Na) <sub>2</sub> (Mol. 599):			Gefunden:
N	11,68		11,8 %
S	10,68		10,68 „

Es wurde nunmehr versucht, diesen gelben Farbstoff mit Alkali in den entsprechenden roten Hydrazinoazofarbstoff überzuführen. Es wurde auch ein roter Farbstoff erhalten, und aus dem Filtrat entwich beim Ansäuern Schweflige Säure, deren Auftreten wohl durch die Abspaltung einer am Stickstoff sitzenden Sulfogruppe zu erklären ist. (Weiteres siehe im theoretischen Teil unter V, 3.)

#### 11. Einwirkung von Phenylhydrazin und Bisulfit auf Naphtolblauschwarz.

Zunächst wurden 5 g Naphtolblauschwarz mit 50 ccm Bisulfit von 86° B6 und 50 ccm Wasser etwa 1 1/2 Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt. Der Naphtolblauschwarzfarbstoff war verschwunden und die Lösung hatte eine rotviolette Farbe angenommen. Der Auslauf auf Filterpapier zeigte einen schwachgelben Rand. Beim Erkalten hatten sich aus der Reaktionsflüssigkeit graugrüne Nadelchen abgeschieden, die nach der Reinigung an ihrem konstanten Schmp. 146° als p-Nitranilin erkannt wurden. Das Filtrat wurde mit Salzsäure bis zur kongosauren Reaktion versetzt. Es schied sich hierbei ein blautichig roter Farbstoff aus, der durch wiederholtes

### 312 Bucherer u. Zimmermann: Einw. schwefligs. Salze.

Lösen in Soda und Ausfällen mit Salzsäure in analysenreiner Form erhalten werden konnte:

0,1865 g gaben 13,3 ccm N bei 19° und 767 mm.

0,1095 g „ 0,1051 g BaSO<sub>4</sub>.

Berechnet für C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O(SO <sub>2</sub> Na) <sub>2</sub> (Mol. 482):		Gefunden:
N	11,4	11,25 %
S	13,2	13,14 „

Über die Übereinstimmung dieser Werte mit den von Bucherer und Sonnenburg<sup>1)</sup> gefundenen Werten vgl. im theoretischen Teil unter V, 3.

Der blau-rote Farbstoff wurde zum Nachweis der beiden o-ständigen Aminogruppen in Wasser gelöst, mit Acetat und Essigsäure versetzt und das Phenanthrenchinon als Bisulfitverbindung zugegeben. Nach zweistündigem Erwärmen auf dem Wasserbade war Kondensation eingetreten. Beim Erkalten hatten sich kleine rötliche Nadelchen ausgeschieden, die sich in Natronlauge mit roter Farbe lösten und auf Zusatz von Mineralsäure nach Gelb umschlugen.

Das Kondensationsprodukt ließ sich aus Alkohol leicht umkrystallisieren. Eine Analyse desselben ergab den folgenden Wert:

0,0843 g gaben 0,0605 g BaSO<sub>4</sub>.

Berechnet für C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O(SO<sub>2</sub>Na)<sub>2</sub>  
(Formel s. S. 293, Mol 654):

S 9,78

Gefunden:  
9,88 %.

#### Zusammenfassung der Ergebnisse.

I. Die von Bucherer und Seyde gefundene Carbazolreaktion wurde ausgedehnt auf die 1,7-Naphtylamin- und 2,8-Naphtolsulfonsäure sowie auf die technisch wichtigen Aminonaphtolsulfonsäuren  $\gamma$ , J, M, S und K. Dabei wurde gefunden, daß

1. bei der 2,8-Naphtolsulfonsäure, der 2-Amino-8-naphtol-6-sulfonsäure ( $\gamma$ -Säure) und der 2-Amino-5-naphtol-7-sulfonsäure (J-Säure) die Reaktion sofort bis zu den entsprechenden Carbazol-N-sulfonsäuren geht:

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 81, 46 (1910).

2. bei dem Sauerkochen der Carbazol-N-sulfonsäure aus der 2,8-Naphtolsulfonsäure neben der N-Sulfogruppe auch die Kernsulfogruppe in 8-Stellung abgespalten wird, was die Entstehung des Pheno-2,1-naphtocarbazols zur Folge hat;

3. bei der 1,5-Aminonaphtol-7-sulfonsäure (M-Säure) und bei der 1,7-Naphtylaminsulfonsäure die Reaktion nur zum größten Teil bis zur Bildung der entsprechenden Carbazol-N-sulfonsäure verläuft, während ein geringer Teil des Ausgangsproduktes nur bis zur Bildung der entsprechenden Diarylhydrazin-N-sulfonsäure kondensiert wird;

4. bei der 1,8-Aminonaphtol-4-sulfonsäure (S-Säure) und der 1,8-Aminonaphtol-4,6-Disulfonsäure (K-Säure) die Kondensation bei der entsprechenden Diarylhydrazin-N-sulfonsäure stehen bleibt. Es findet hier also keine nachweisbare Carbazolbildung statt.

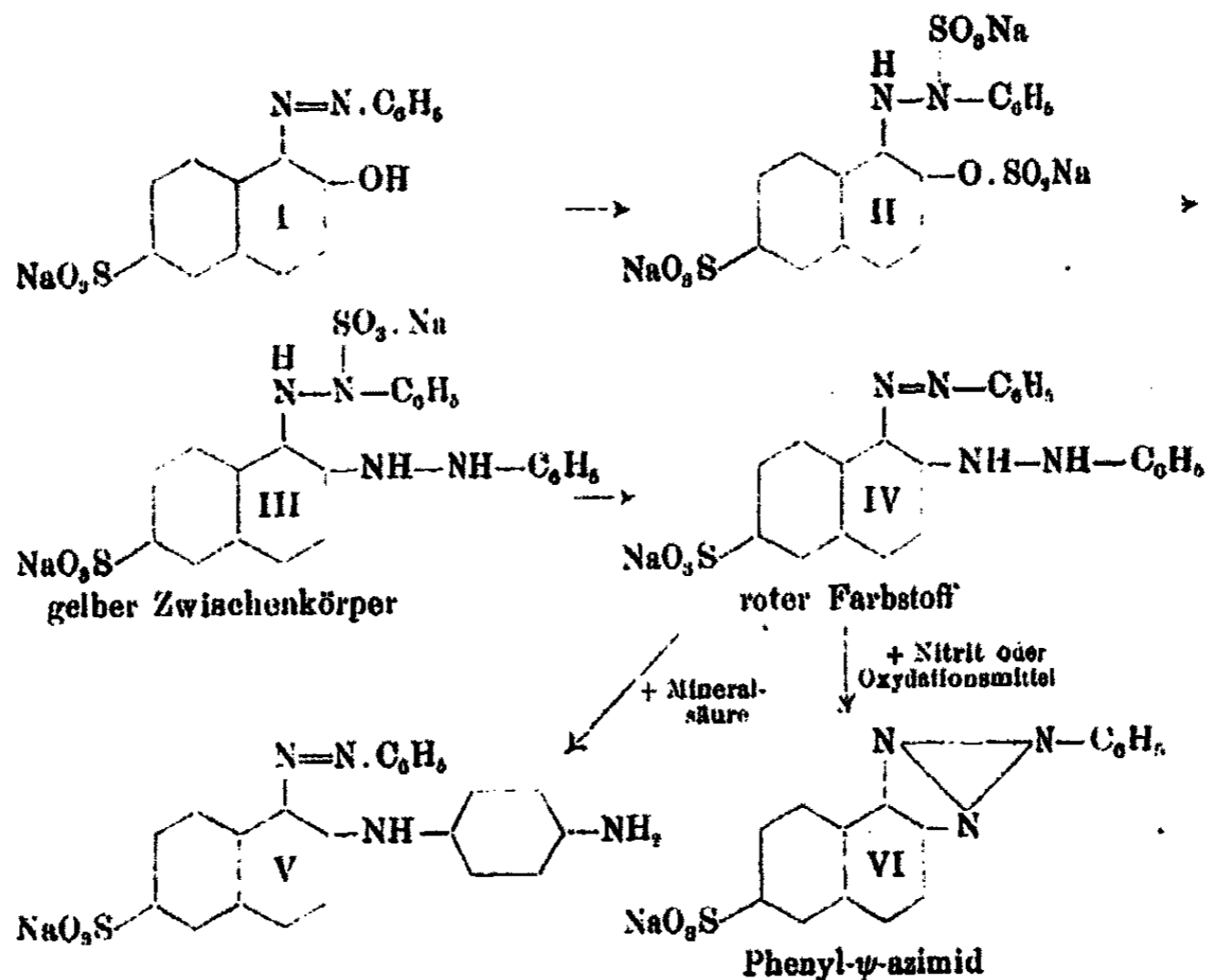
5. Aus der Diaryl-N-sulfonsäure der 1,8-Aminonaphtol-4-sulfonsäure konnte durch Alkali ein Oxyazofarbstoff isoliert werden, bei dem die Azo- und die Hydroxylgruppe nicht, wie bei den gewöhnlichen Azofarbstoffen, in p- oder o-, sondern in peri-Stellung zu einander stehen. Auch die Diarylhydrazin-N-sulfonsäuren der 1,7-Naphtylaminsulfonsäure sowie der M- und der K-Säure konnten durch Behandeln mit Alkali in die entsprechenden Azokörper übergeführt werden. Die Azokörper in analysenreiner Form zu isolieren, ist jedoch nur bei denjenigen aus der 1,7-Naphtylaminsulfonsäure und der 1,8-Aminonaphtol-4-sulfonsäure gelungen.

II. Die Sulfitreaktion ist benutzt worden behufs Darstellung zweier Dioxysulfonsäuren, und zwar wurden durch Umkochen der entsprechenden Aminonaphtolsulfonsäuren mit Bisulfit die 1,8-Dioxynaphtalin-4,6-Disulfonsäure („Dioxy-K-säure“) und die 1,5-Dioxynaphtalin-7-sulfonsäure („Dioxy-M-säure“) gewonnen.

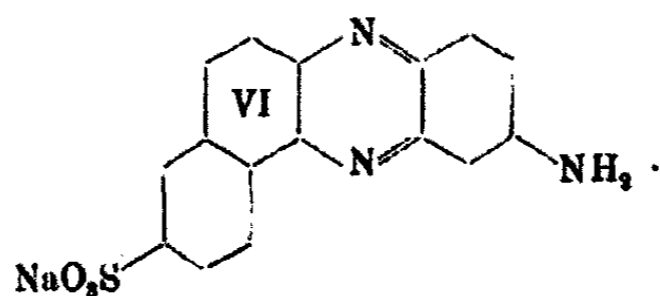
III. Die von Bucherer und Sonnenburg ausgeführten Versuche über die Einwirkung von Phenylhydrazin und Bisulfit auf Azofarbstoffe wurden zum Teil wiederholt. Die Konstitution der aus dem Croceinorange gewonnenen Kondensations- und Umwandlungsprodukte wurde endgültig festgelegt.

314 Bucherer u. Zimmermann: Einw. schwefl. Salze.

Die bei der Kondensation des Croceinoranges mit Phenylhydrazin und Bisulfit und bei den weiteren Umwandlungen unter der Einwirkung von Nitrit oder Oxydationsmitteln und von Mineralsäuren sich vollziehenden Reaktionen lassen sich durch das folgende Schema kurz wiedergeben:

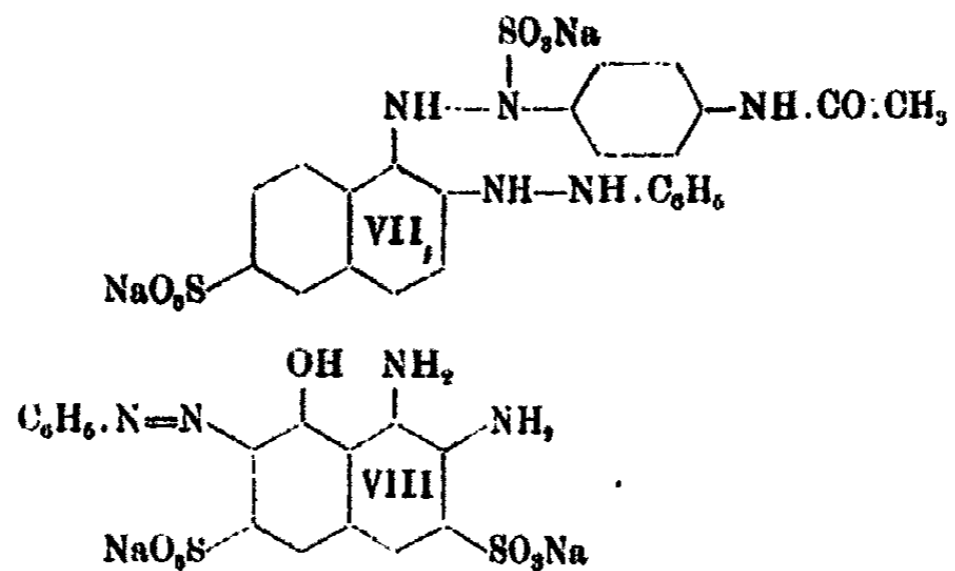


Durch längeres Erhitzen mit Mineralsäure lagert sich der Azofarbstoff der p-Aminophenyl-Brönner-Säure schließlich in das Phenonaphteurhodin VI um.



IV. Der aus diazotiertem p-Aminoacetanilid und Brönner-Säure dargestellte Azofarbstoff liefert in analoger Weise bei der Kondensation mit Phenylhydrazin und Bisulfit als primäres

Kondensationsprodukt einen gelben krystallinischen Körper, dem die Konstitution VII zukommt.



V. Der primäre Disazofarbstoff Naphtolblauschwarz wird durch Bisulfit, auch in Abwesenheit von Phenylhydrazin, zunächst (unter Abspaltung von p-Nitranilin) zu einem Monoazofarbstoff VIII reduziert.



Mitteilungen aus dem chemischen Institut der  
Universität Heidelberg.

161. Zwei spannungsfreie Cycloheptanmodelle.

Von

Ernst Mohr.

(Eingegangen am 15. November 1921.)

Die Verbrennungswärme des Cycloheptans zeigt<sup>1)</sup>, daß die Spannung im gesättigten, siebengliedrigen Kohlenstoffring sich nicht wesentlich von der im fünf- oder sechsgliedrigen Ringe herrschenden unterscheidet. Mit Rücksicht auf die Baeyersche Spannungstheorie ist also die Frage nach der Möglichkeit des Aufbaues spannungsfreier Cycloheptanmodelle aus Kekulé'schen Atommodellen zu diskutieren. Werner hat in seinem Lehrbuche der Stereochemie (1904) auf S. 359 ohne nähere Angaben mitgeteilt, daß es spannungsfreie, nicht ebene Formen des Cycloheptans gibt. Bei der Besprechung spannungsfreier Formen komplizierter Polycycloparaffine beschrieben kürzlich Windaus und Hückel<sup>2)</sup> ein Cycloheptanmodell, welches fast frei von Spannung ist; denn jede an der Ringbildung beteiligte Valenz ist nach der Berechnung der genannten Autoren nur um 8,7' aus ihrer normalen Lage abgelenkt. Vor einiger Zeit hatte ich die Vermutung ausgesprochen<sup>3)</sup>, daß die Konstruktion vollkommen spannungsfreier Formen von Cycloparaffinmodellen mit ungerader Anzahl der Ringatome vielleicht nicht möglich sei, wohl aber Anordnungen, die weniger gespannt sind, als die ebene. Kurze Zeit nach der Veröffentlichung jener Mitteilung bin ich dieser Frage weiter nachgegangen und habe

<sup>1)</sup> W. Hückel, Ber. 53, 1281 (1920).

<sup>2)</sup> Nachrichten der K. Ges. der Wiss. zu Göttingen; math.-physik. Klasse; 1921, S. 15—16.

<sup>3)</sup> Dies. Journ. [2] 98, 352 (1918—1919).

zwei vollkommen spannungsfreie Cycloheptanmodelle gefunden, die ich jetzt beschreiben möchte. Der Aufbau derselben kommt auf die Lösung der geometrischen Aufgabe hinaus, gleichseitige und gleichwinkelige Raumsiebenecke zu konstruieren, in denen jeder Winkel gleich dem Oktaederflächenwinkel  $\alpha = 2 \cdot \arctan \sqrt{2} = 109^\circ 28' 16''$  ist. Die Schwerpunkte der Kekulé'schen Kohlenstoffatommodelle sind die Ecken des Polygons, die an der Ringbildung beteiligten Valenzstäbe die Seiten. Bezeichnet man die Seitenlänge mit  $a$ , dann ist der Abstand  $b$  eines jeden Eckpunktes von jedem der beiden übernächsten Eckpunkte  $b = 2a \cdot \sin \frac{\alpha}{2} = 2a \sqrt{\frac{2}{3}}$ . Jedes der beiden hier zu besprechenden Raumsiebenecke hat nur ein einziges Symmetrielement, nämlich eine Symmetrieebene<sup>1)</sup>, ist also ein Gebilde, dessen Symmetrie die der domatischen Klasse<sup>2)</sup> ist. Die Ecken des einen Raumsiebenecks sollen mit  $C_1, C_2, \dots, C_7$  bezeichnet werden. Das andere Raumsiebeneck hat mit dem ersteren die Ecken  $C_2$  bis  $C_7$  gemeinsam, die achte Ecke soll  $C_8$  heißen. Nur  $C_1$  und  $C_8$  liegen in der Symmetrieebene  $S$ , die hier als vertikal stehend, parallel der Würfeläche (100) der Krystallographen, angenommen wird. Die sechs Kekulé'schen Atommodelle  $C_2$  bis  $C_7$  sollen zunächst in der bekannten, vollkommen spannungsfreien Form angeordnet sein, bei der alle sechs Atommodellenschwerpunkte in der Grundrißebene (Ebene des Papiers der Abb. 2) auf der Peripherie eines hier nicht eingezeichneten Kreises in den Punkten  $A, C_2, C_4, C_6, C_8$  und  $B$  liegen ( $C_2$  im Punkte  $A$ ,  $C_7$  im Punkte  $B$ ). Es ist also  $AC_2 = C_2C_4 = C_4C_6 = C_6C_8 = C_8B = a$

<sup>1)</sup> Betreffs vollkommen asymmetrischer, spannungsfreier Cycloheptanmodelle vgl. die Nachschrift auf S. 328.

<sup>2)</sup> Hiermit soll natürlich nicht gesagt werden, daß das Cycloheptan monoklin-hemiedrisch kristallisieren müsse; die Bezeichnungen „rhombisch-pyramidales“ und „ditrigonal-skalenoedrisches Cyclohexanmodell“ [dies. Journ. [2] 98, 317 (1918—1919)] sollen ja auch nichts über die Symmetrie der Cyclohexankristalle aussagen. Ich habe leider versäumt, in der soeben erwähnten Mitteilung (a. a. O., S. 315) hervorzuheben, daß ich die Anregung zur Benennung der Symmetrie der verschiedenen Molekülmodelle mit den in der Symmetriellehre und besonders in der Krystallographie üblichen Namen Herrn Geheimrat E. A. Wülfing verdanke.

318 Mohr: Zwei spannungsfreie Cycloheptanmodelle.

und  $\sphericalangle AC_3C_4 = \sphericalangle C_3C_4C_5 = \sphericalangle C_4C_5C_6 = \sphericalangle C_5C_6B = \alpha$ .  
 Ferner ist  $AC_4 = C_3C_5 = C_4C_6 = C_5B = b = 2a \cdot \sin \frac{\alpha}{2}$ . Die  
 Symmetrieebene  $S$  steht senkrecht auf der Grundrißebene und  
 schneidet sie in der mit  $SS$  bezeichneten Geraden. Die Atom-  
 modelle  $C_4$  und  $C_5$  und die Modellschwerpunkte  $C_3$  und  $C_6$   
 sollen dauernd in der soeben beschriebenen Lage verharren.

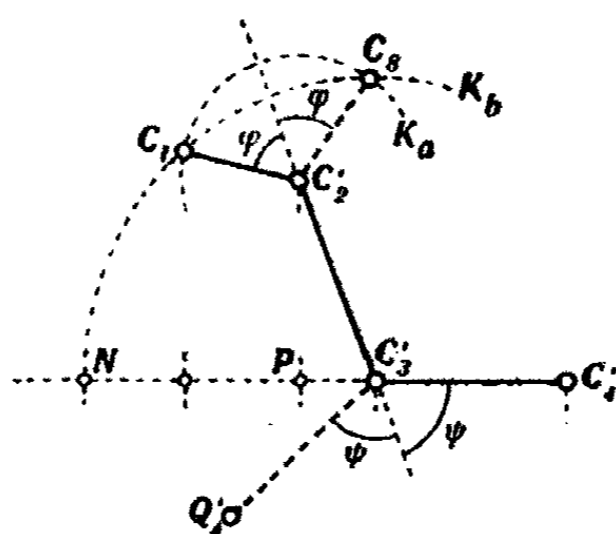


Abb. 1.

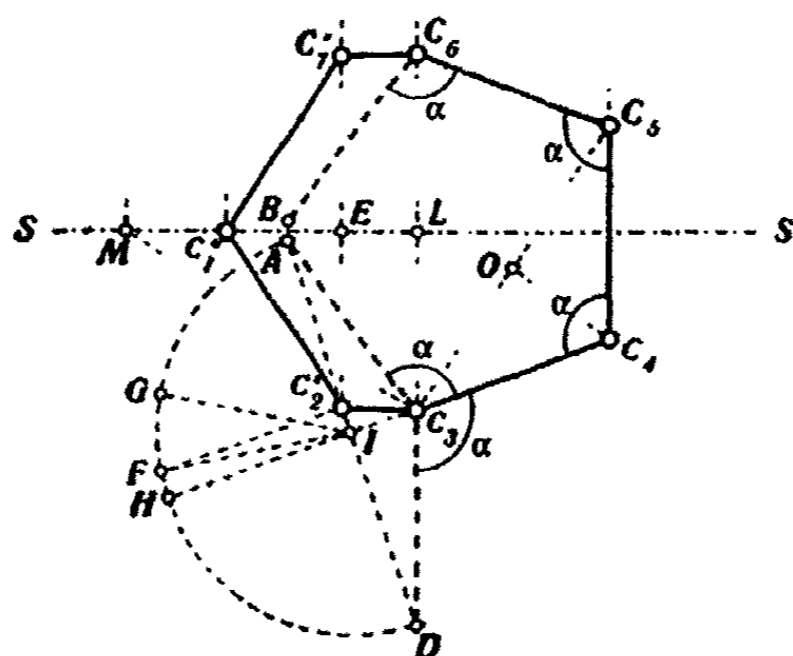


Abb. 2.

Nun müssen die Atommodellschwerpunkte  $C_2$  und  $C_7$ , die sich  
 in den Punkten  $A$  und  $B$  viel zu nahe stehen, in eine solche  
 Lage gebracht werden, daß ihr gegenseitiger Abstand gleich  
 $b = 2a \cdot \sin \frac{\alpha}{2}$  wird. Zu diesem Zwecke werden die beiden  
 dauernd spannungsfrei miteinander verbundenen Modelle  $C_3$   
 und  $C_6$  um die Gerade  $C_3C_4$  langsam gedreht derart, daß der  
 Winkel  $C_2C_3C_4 = \alpha$  seine Größe nicht ändert. Im Grundrisse  
 wandert bei dieser Drehung die Projektion des Modellschwer-

punktes  $C_2$  auf der Geraden  $AD$ , die auf  $C_3C_4$  senkrecht steht, von  $A$  in der Richtung nach  $D$  hin und würde bis  $D$  gelangen, wenn man den Drehwinkel die Größe  $180^\circ$  erreichen ließe. Bis zu diesem Punkte wird indessen die Drehung nicht fortgesetzt, sondern nur so weit, bis der Abstand  $C_3''E$  des Modellschwerpunktes  $C_3$  von der Ebene  $S$  gleich  $\frac{b}{2} = a \cdot \sin \frac{\alpha}{2}$  geworden ist. Das ist der Fall, wenn im Grundriß die Projektion von  $C_2$  nach  $C_2''$  gelangt ist. Bringt man dann  $C_7$  durch Drehung um die Achse  $C_6C_5$  in spiegelbildliche Lage zu  $C_3$  hinsichtlich der Symmetrieebene  $S$ , so wandert die Grundrißprojektion des Atomschwerpunktes  $C_7$  von  $B$  nach  $C_7''$ . Die Abstände der Punkte  $C_2''$  und  $C_7''$  von  $SS$  sind nun also so bemessen, daß die Strecke  $C_2''C_7'' = C_3C_6 = b = 2a\sqrt{\frac{2}{3}} = a \cdot 1,63299$  ist. Sie ist also fast genau so groß, wie die Strecke  $C_3C_6$ , die gleich  $a(1 - 2 \cos \alpha) = \frac{5}{8}a = a \cdot 1,66\dots$  ist. Abb. 1 ist der Aufriß, d. i. die Projektion des Raumpolygons auf die Symmetrieebene  $S$ . In diesem Aufriß fallen die Projektionen  $C_6'$  und  $C_5'$  der Atommodellschwerpunkte  $C_6$  und  $C_5$  mit den Punkten  $C_4'$  bzw.  $C_3'$  zusammen. Die Lage der Projektion  $C_2'$  des Atommodellschwerpunktes  $C_2$  (und  $C_7$ ) im Aufriß findet man auf folgende Weise. Zunächst ist klar, daß  $C_2'$  senkrecht über dem Punkte  $P$  liegen muß, da  $PC_2' = EL$  ist. Die Strecke  $PC_2'$  ist gleich der Strecke  $FC_2''$  (vgl. den Grundriß; Abb. 2). Der Halbkreis  $AGPHD$  in der Abb. 2 hat nämlich folgende Bedeutung. Bei der oben erwähnten halben Drehung der Geraden  $C_2C_3$  um  $C_3C_4$  als Achse beschreibt  $C_2$  im Raum einen Halbkreis vom Halbmesser  $AI$ ; die Projektion dieses Halbkreises auf die Grundrißebene ist die Gerade  $AD$ . Klappt man diesen Halbkreis, der über der Grundrißebene liegen möge, um  $AD$  nach links in die Grundrißebene nieder, so erhält man den Halbkreis  $AGPHD$ . Bei dieser Niederklappung wandert der Punkt  $C_2$  nach  $F$ . Man ersieht hieraus, daß der Punkt  $C_2$  im Abstände  $FC_2''$  über der Grundrißebene liegt. Demnach ist  $FC_2''$  diejenige Strecke, die man im Aufriß von  $P$  aus senkrecht nach oben auftragen muß, um  $C_2'$  zu finden.

Die Lage von  $C_1$  ergibt sich auf Grund der Überlegung, daß die Strecken  $C_3C_1$  und  $C_6C_1$  gleich  $b$  und die Strecken  $C_2C_1$

### 320 Mohr: Zwei spannungsfreie Cycloheptanmodelle.

und  $C_7C_1$  gleich  $a$  sein müssen. Der Punkt  $C_1$  muß also erstens in der Symmetrieebene  $S$  liegen, zweitens auf demjenigen Kreise  $K_b$ , in dem sich die beiden um die Mittelpunkte  $C_3$  und  $C_6$  mit dem Halbmesser  $b$  beschriebenen Kugeln schneiden, und drittens auf demjenigen Kreise  $K_a$ , in dem sich die um die Mittelpunkte  $C_2$  und  $C_7$  mit dem Halbmesser  $a$  beschriebenen Kugeln schneiden. Die beiden Kreise  $K_a$  und  $K_b$  liegen natürlich in der Symmetrieebene  $S$ , d. h. in der Bildebene der Abb. 1. Ihre Mittelpunkte sind die Punkte  $C_3'$  und  $C_6'$  der Abb. 1. Der Halbmesser von  $K_a$  ist  $a \cdot \cos \frac{\alpha}{2}$ , d. i. in Abb. 2 die Strecke  $OC_4$  und in Abb. 1 die Strecke  $C_3'C_1$ . Der Halbmesser von  $K_b$  ist in Abb. 2 die Strecke  $LM$ , da  $C_3M = C_6C_5 = b$  ist; in Abb. 1 ist er gleich  $C_3'N$ , da  $C_3'N = LM$  ist. Die Kreise  $K_a$  und  $K_b$  schneiden sich in den beiden Punkten  $C_1$  und  $C_6$ . Zwecks besserer Übersichtlichkeit ist in den Grundriß (Abb. 2) nur der Linienzug  $C_7''C_1''C_3''$ , aber nicht  $C_7''C_6''C_2''$  eingezeichnet. Hiermit ist die geometrische Konstruktion der beiden spannungsfreien Cycloheptanmodelle beendet.<sup>1)</sup> Man kann zwar die Atommodelle  $C_4$  und  $C_6$  noch in eine andere, spannungsfreie Lage bringen, die in Abb. 1 durch den Punkt  $Q_4'$  und in der perspektivischen Abbildung (Abb. 3) durch die Punkte  $Q_4$  und  $Q_6$  dargestellt ist. Hierdurch entstehen aber keine neuen Formen des spannungsfreien Cycloheptans. In Abb. 3 sind mit  $E_1, E_1', E_2, E_3$  und  $E_3'$  Ebenen bezeichnet, die senkrecht auf der Symmetrieebene  $S$  stehen und je 3 oder 4 Atom-

<sup>1)</sup> Diese beiden Modelle sind jenen beiden sehr ähnlich, die man nach der von Windaus und Hückel gegebenen Vorschrift (a. a. O., S. 16 unten) dadurch erhält, daß man die beiden Enden einer ebenen, spannungsfreien Kette von 3 Kohlenstoffatomen an die Enden einer ebenen, spannungsfreien Kette von 4 Kohlenstoffatomen anbaut. Während man aber nach dieser Vorschrift die Kettenenden durch geringe Verbiegungen der Valenzen zur Berührung bringt, werden beim Aufbau der beiden hier beschriebenen, vollkommen spannungsfreien Modelle die an den Enden der 3- und der 4-gliedrigen Kette vorhandenen geringen Abstands- und Richtungsunterschiede der Valenzen durch geringe Verdrehungen einiger (nicht aller) Atommodelle im Sinne des Prinzips der freien Drehbarkeit zum Verschwinden gebracht. Figur 9 in der Abhandlung von Windaus und Hückel (a. a. O., S. 15) zeigt fast genau die gleiche Stellung der 7 Kohlenstoffatommodelle wie das Raumpolygon  $C_1C_2 \dots C_7$  in Abb. 3 dieser Mitteilung.

schwerpunkte enthalten. In den strichpunktierten Linien schneiden sich diese Ebenen mit  $\delta$ . Nur in der Ebene  $E_1'$  ist die Schnittlinie weggelassen, da sie die Abbildung unübersichtlich machen würde. Die Lage der Ebenen  $E_1, E_1', E_2$  usw. zueinander ist durch die beiden Flächenwinkel  $\varphi$  und  $\psi$  definiert, wie aus Abb. 1 zu ersehen ist. Die ganz elementare, aber etwas weitläufige Berechnung dieser beiden Winkel ergibt sich aus dem oben Gesagten ohne weitere Erläuterung; es genügt daher, hier das Rechnungsergebnis mitzuteilen; es ist

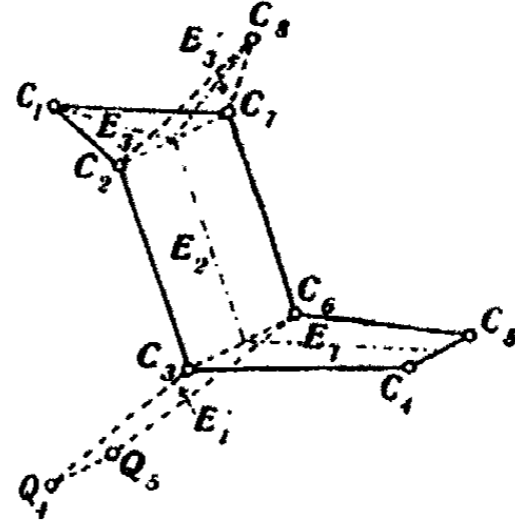


Abb. 3.

$$\varphi = \arccos \frac{6\sqrt{3} - 5\sqrt{2}}{\sqrt{20\sqrt{6} - 18}} = 56^\circ 23'$$

und

$$\psi = \arccos \frac{11\sqrt{2} - 4\sqrt{3}}{4\sqrt{20\sqrt{6} - 18}} = 68^\circ 56'.$$

Auch durch die Atomschwerpunkte der beiden früher besprochenen, spannungsfreien Formen des Cyclohexans<sup>1)</sup> kann man ähnlich wie beim Cycloheptan drei Ebenen  $E_1, E_2$  und  $E_3$  legen. Doch sind hier die von diesen Ebenen ein-

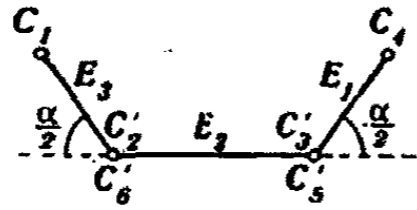


Abb. 4.

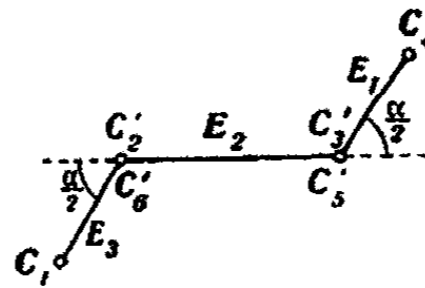


Abb. 5.

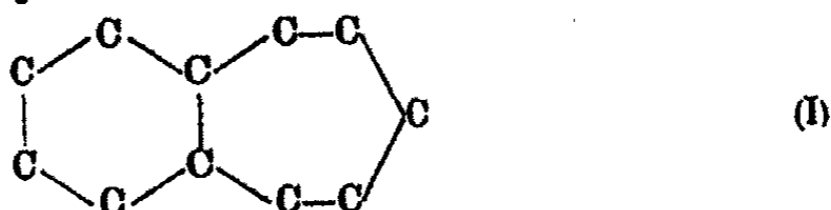
geschlossenen Flächenwinkel einander gleich und zwar gleich  $\frac{\alpha}{2} = 54^\circ 44'$ ; vgl. hierzu den Aufriß des rhombisch-pyramidalen Cyclohexanmodells (Abb. 4) und den des ditrigonal-skalenoedrischen (Abb. 5).

<sup>1)</sup> Dies. Journ. 98, 315ff. (1918—1919). Auf S. 317 muß es übrigens statt „trigonal-skalenoedrisch“ „ditrigonal-skalenoedrisch“ heißen.

## 322 Mohr: Zwei spannungsfreie Cycloheptanmodelle.

Man kann die beiden spannungslosen Cycloheptanmodelle leicht dazu bringen, ihre Form zu wechseln und zwar durch einen Vorgang, der in jeder Hinsicht demjenigen sehr ähnlich ist, welcher beim Cyclohexan in diesem Journal (98, 816) durch die Abb. 1 und 2 illustriert ist und den man unter Benutzung einer Sachs'schen Bezeichnung eine partielle Version nennen kann. Es ist nämlich möglich, ohne dauernde Änderung der Lage der Atommodellschwerpunkte  $C_3$ ,  $C_5$ ,  $C_6$  und  $C_7$  schon mittels sehr geringen Energieaufwandes  $C_1$  nach  $C_3$  bringen oder  $C_4$  und  $C_2$  nach  $C_5$  und  $C_6$ . Man darf daher aus dem Nachweis der zwei spannungsfreien Cycloheptanmodelle nicht die theoretische Forderung herleiten, daß es zwei isomere Cycloheptane geben müsse. Die beiden Modelle sind weiter nichts als verschiedene Abbildungen eines und desselben Moleküls in verschiedenen Bewegungsstadien, die es infolge der Zusammenstöße mit anderen Molekülen durchläuft. Natürlich sind außer den hier angedeuteten Änderungen der Molekülform noch außerordentlich viele andere möglich; so ist es z. B. durchaus unwahrscheinlich, daß die Atome  $C_4$  und  $C_2$  dauernd spiegelbildlich zu einander stehen. Es ist gewiß ein nur recht geringer Energieaufwand<sup>1)</sup> dazu nötig, unter stetigen kleinen Änderungen der Molekülform allmählich auch irgend ein anderes Paar benachbarter Atome, z. B.  $C_5$  und  $C_6$  oder  $C_6$  und  $C_7$  usw., in spiegelbildliche Lage zu bringen. Im flüssigen oder gasförmigen Cycloheptan ist die Form der Moleküle andauernd unregelmäßigem Wechsel unterworfen. Über die analogen Vorgänge im kristallisierten Cycloheptan kann man aber wohl noch nichts hinreichend sicheres aussagen.

Windaus und Hückel haben ferner gezeigt, daß fast spannungsfreie Cycloparaffinmodelle von der Konstitutionsformel



konstruiert werden können, und daß Cistransisomerie hier möglich ist. Zum Beweise, daß auch diese bicyclischen Modelle vollkommen frei von Spannung aufgebaut werden

<sup>1)</sup> Der Energieaufwand ist unter Umständen gleich Null; vgl. Nachschrift auf S. 328.

können, muß man zunächst die Richtung aller Valenzen in den spannungsfreien Cycloheptanmodellen bestimmen. Da die beiden Atommodelle  $C_4$  und  $C_5$  spiegelbildlich zueinander stehen (dies. Journ. 98, S. 335, Fußnote 1), so ist die Richtung aller Valenzen dieser beiden Atommodelle vollständig bekannt. Da ferner nach dem oben Gesagten die Geraden  $C_2 C_3$  und  $C_5 C_7$  einander nahezu parallel sind, muß  $C_1$  (und ebenso  $C_6$ ) zu  $C_2$  und zu  $C_7$  fast genau invers stehen (vgl. hierzu die analogen Verhältnisse im rhombisch-pyramidalen und im ditrigonal-skalenoedrischen Cyclohexanmodell; dies. Journ. 98, S. 316—317). Zur genauen Beschreibung der Richtung der Valenzen an den Atommodellen  $C_1$  (bzw.  $C_6$ ),  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_5$  und  $C_7$  führt folgende einfache Art der Bezeichnung. Zwei Kekulé'sche Atommodelle  $C_a$  und  $C_b$ , die einem spannungsfreien Cycloparaffinmodell angehören und weder invers noch spiegelbildlich zu einander stehen, geben bei der in diesem Journal 98, S. 335—336, Fußnote 1, beschriebenen Projektion ein Bild gleich oder ähnlich der Abb. 6. Die Stäbe  $H_a, I_a, K_a$  stellen die hier sichtbaren Valenzen des dem Betrachter zunächst liegenden Atommodells  $C_a$  dar,  $H_b, I_b$  und  $K_b$  die Valenzen von  $C_b$ .  $H_a$  und  $H_b$  mögen die beiden dem Cycloparaffinring angehörenden Valenzen darstellen. Die hier abgebildete Stellung von  $C_a$  zu  $C_b$  soll nun aus derjenigen spiegelbildlichen Stellung von  $C_a$  zu  $C_b$  hergeleitet werden, bei der  $H_a$  das Spiegelbild von  $H_b$  ist. Hierzu ist eine Drehung des dem Beschauer zunächst liegenden Atommodells  $C_a$  um  $+\omega_{a,b}$  erforderlich. Das positive Vorzeichen des Verdrehungswinkels zeigt an, daß der Drehsinn der der Uhrzeigerbewegung ist. Dieser Winkel  $+\omega_{a,b}$  kennzeichnet die Lage von  $C_a$  zu  $C_b$  vollkommen eindeutig. Denn auch dann, wenn man das System in der entgegengesetzten Richtung, d. h. von  $C_b$  nach  $C_a$  blickend, betrachtet, muß man zur Erreichung des oben definierten Effekts das dem Betrachter zunächst liegende Atommodell (jetzt  $C_b$ ) um  $+\omega_{a,b}$  drehen, wovon man sich am Modell leicht überzeugen kann.

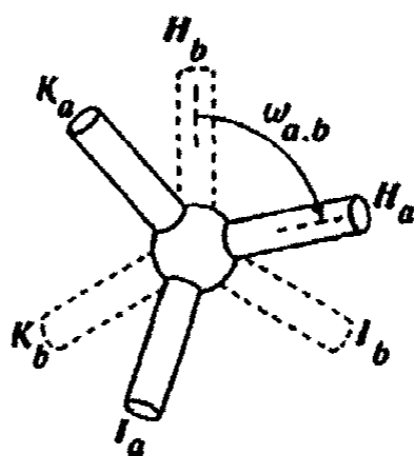


Abb. 6.



### 324 Mohr: Zwei spannungsfreie Cycloheptanmodelle.

Im Cycloheptanmodell  $C_1 C_2 \dots C_7$  ist  $\omega_{4,5} = \pm 0$ ; ferner ist mit Rücksicht auf die Symmetrieebene  $S$   $\omega_{1,2} = -\omega_{1,7}$ ;  $\omega_{2,3} = -\omega_{7,6}$  und  $\omega_{3,4} = -\omega_{6,5}$ . Zur Beschreibung des anderen Cycloheptanmodells ( $C_2 C_3 \dots C_8$ ) ist noch die Kenntnis des Winkels  $\omega'_{2,3} = -\omega'_{7,6}$  nötig; betreffs der übrigen Winkel dieses Modells gelten die Gleichungen  $\omega'_{4,5} = \pm 0$ ;  $\omega'_{3,4} = \omega_{3,4}$  und schließlich  $\omega'_{8,2} = -\omega'_{8,7} = -\omega_{1,2}$ , denn  $C_8$  und  $C_1$  liegen spiegelbildlich zu einander hinsichtlich der Ebene  $E_2$  (Abb. 3). Im ganzen muß man also vier Winkel ausmessen oder berechnen, nämlich  $\omega_{1,2}$ ,  $\omega_{2,3}$ ,  $\omega_{3,4}$  und  $\omega'_{2,3}$ , deren Größe man entweder graphisch oder rechnerisch ermitteln kann. Die Vorzeichen bestimmt man entweder an der Hand der unten zu besprechenden Zeichnungen oder durch Betrachtungen am Modell.

Der auf S. 319 bereits erwähnte Halbkreis  $AGFHD$  (in Abb. 2) zeigt, das  $C_3$  gegen  $C_4$  um den Winkel  $\omega_{3,4} = \sphericalangle AIF$  im Sinne der Uhrzeigerbewegung gedreht werden muß, damit  $C_3$  aus der zu  $C_4$  spiegelbildlichen Lage (charakterisiert durch die Modellanordnung  $AC_3 C_4 C_5$ ) in die für den Aufbau der Cycloheptanmodelle erforderliche Lage gelangt. In dem Halbkreis sind zur Orientierung die Winkel  $\sphericalangle AIG = 60^\circ$  und  $\sphericalangle AIH = 90^\circ$  eingezeichnet. Der Augenschein zeigt, daß  $\omega_{3,4} = \text{ca. } +80^\circ$  ist; die Ausmessung der Strecken  $AI$  und  $AF'$  (in einer in etwas größerem Maßstab angeführten Zeichnung) ergab  $\omega_{3,4} = +82^\circ 18'$ . Die Berechnung, deren Gang sich aus den hier mitgeteilten Abbildungen ohne weitere Erläuterungen ergibt, liefert den Wert  $\omega_{3,4} = +81^\circ 43'$ . Zur graphischen oder rechnerischen Bestimmung der Winkel  $\omega_{1,2}$ ,  $\omega_{2,3}$  und  $\omega'_{2,3}$  muß man das Cycloheptanmodell oder Teile desselben auf die Ebenen  $E_2$  und  $E_3$  (Abb. 3) projizieren. Zwecks Raumersparnis sollen hier nur die Ergebnisse der Berechnungen mitgeteilt werden:

$$\begin{aligned}\omega_{1,2} &= +62^\circ 2' \\ \omega_{2,3} &= -99^\circ 35' \\ \omega'_{2,3} &= -38^\circ 16'.\end{aligned}$$

Die graphisch ermittelten Werte wichen in diesen Fällen von den berechneten um  $0^\circ 16'$  bis  $0^\circ 57'$  ab. Die Genauigkeit der graphischen Methode genügt also in denjenigen Fällen, wo Unsicherheiten von  $1^\circ$  oder  $2^\circ$  keine Rolle spielen.

Im rhombisch-pyramidalen Cyclohexanmodell [dies. Journ. [2] 98, 316 (1918/19); Abb. 1] ist  $\omega_{1,2} = \omega_{4,5} = +60^\circ$ ,  $\omega_{2,3} = \omega_{5,6} = -60^\circ$  und  $\omega_{3,4} = \omega_{6,1} = \pm 0^\circ$ ; im ditrigonal-skalenoedrischen Modell (a. a. O., Abb. 3) ist  $\omega$  abwechselnd  $+60^\circ$  und  $-60^\circ$ . Das unsymmetrische Modell (a. a. O., S. 317, Z. 2 v. o. und Fußnote), das wegen der zweizähligen Symmetrieachse zweckmäßiger das sphenoidische Modell genannt wird (denn es hat die Symmetrie der monoklinen Hemimorphie), entsteht aus dem rhombisch-pyramidalen dadurch, daß (a. a. O., Abb. 1) z. B. die Atommodelle 3 und 6 unter gleichzeitiger Änderung aller Verdrehungswinkel sich gleich schnell heben. Infolgedessen bleibt nur die in der Schnittlinie der beiden Symmetrieebenen  $E_1$  und  $E_2$  liegende zweizählige Achse erhalten, die Symmetrieebenen selbst verschwinden. Das Ende dieser Formänderung, bei der der Ring andauernd spannungsfrei bleibt, ist wiederum ein rhombisch-pyramidales Modell, aber in veränderter Aufstellung. Denn jetzt liegen die vier Atommodelle 1, 3, 4 und 6 im oberen Niveau, 2 und 5 jedoch im unteren; ferner ist jetzt  $\omega_{1,2} = \omega_{4,5} = +60^\circ$ ,  $\omega_{2,3} = \omega_{5,6} = -60^\circ$  und  $\omega_{3,4} = \omega_{6,1} = \pm 0^\circ$ . Diese Formänderungen, bei denen immer ein rhombisch-pyramidales Modell sich durch eine Reihe sphenoidischer Modelle wieder in ein rhombisch-pyramidales Modell verwandelt, und zwar unter dauernder Erhaltung des vollkommen spannungsfreien Zustandes, können weiter fortgesetzt werden, z. B. in der Weise, daß man zunächst die Atommodelle 1 und 6 aus dem oberen Niveau ins untere, dann das 2. und 5. aus dem unteren ins obere steigen läßt u. s. f. Doch würde die genaue Beschreibung aller dieser Einzelheiten zu weit führen. Das Wesentliche ist, daß die bei diesen Formänderungen entstehenden, sphenoidischen, spannungsfreien Cyclohexanmodelle Verdrehungswinkel aufweisen, deren Größe alle beliebigen Werte zwischen  $+60^\circ$  und  $-60^\circ$  aufweisen, an einigen Stellen sogar solche, welche die Grenzen  $+60^\circ$  und  $-60^\circ$  um einen gewissen Betrag überschreiten.

Wir kommen nun wieder auf die Erörterung der von Windaus und Hückel behandelten Frage nach der Spannung in dem bicyclischen Modell von der Konstitutionsformel I zurück. Es ist klar, daß man in jedem der beiden spannungsfreien Cycloheptanmodelle an die spiegelbildlich zueinander

### 326 Mohr: Zwei spannungsfreie Cycloheptanmodelle.

stehenden Atommodelle  $C_a$  und  $C_b$  vier weitere Atommodelle anbauen kann derart, daß ein spannungsfreier, rhombisch-pyramidaler Cyclohexanring entsteht; denn dieser enthält je zwei Paare spiegelbildlich zueinander stehender Atommodelle. Da an den anderen Stellen der Cycloheptanmodelle die Verdrehungswinkel von  $0^\circ$ ,  $+60^\circ$  und  $-60^\circ$  verschieden sind, so können hier nur sphenoidische, aber nicht rhombisch-pyramidale oder ditrigonal-skalenoedrische Cyclohexanmodelle spannungsfrei angefügt werden. In Abb. 7 sind zwei Atommodelle  $C_a$  und  $C_b$  eines spannungsfreien Cycloheptanmodells in derselben Weise dargestellt, wie in Abb. 6. Der Verdrehungswinkel  $\omega_p$  möge hier irgendeine beliebig gewählte Größe zwischen den

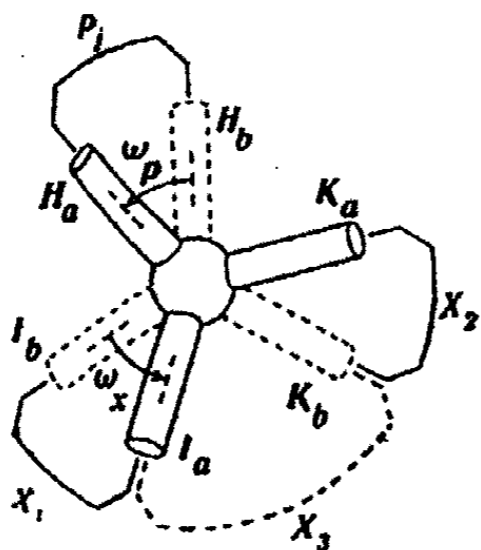


Abb. 7.

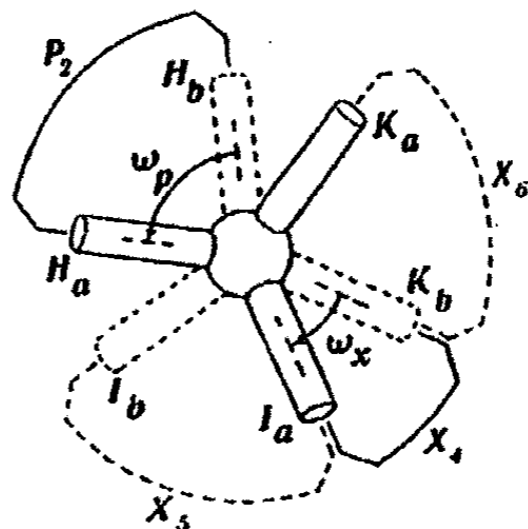


Abb. 8.

Grenzen  $+60^\circ$  und  $-60^\circ$  haben. Die Kette der fünf übrigen Atommodelle, die zusammen mit  $C_a$  und  $C_b$  den siebengliedrigen Ring bilden, ist hier durch den Linienzug  $P_1$  angedeutet, der  $H_a$  mit  $H_b$  verbindet. Verbindet man dann  $I_a$  mit  $I_b$  oder  $K_a$  mit  $K_b$  durch eine Kette  $X_1$  (bzw.  $X_2$ ) von vier Atommodellen, so kann man aus  $C_a$ ,  $C_b$  und  $X_1$  (bzw.  $X_2$ ) ohne Änderung von  $\omega_p$  einen spannungsfreien, sphenoidischen Cyclohexanring formen ganz unabhängig davon, welchen Wert  $\omega_p$  (innerhalb der oben angegebenen Grenzen) hat. Man ersieht aus dieser Abbildung ferner, daß hier jeder der beiden Cyclohexanringe  $X_1$  und  $X_2$  zum Cycloheptanring die Cisstellung einnimmt. Denn wenn man  $C_a$  gegen  $C_b$  unter geringer Vergewaltigung der Ringe so verdreht, daß  $H_a$  mit  $H_b$  zur Deckung

kommt, kommen auch  $I_a$  und  $I_b$  bzw.  $K_a$  und  $K_b$  paarweise miteinander zur Deckung.

In Abb. 8 ist der Fall dargestellt, daß der Verdrehungswinkel  $\omega_p$  der beiden dem Cycloheptanring  $P_2$  angehörenden Atommodelle  $C_a$  und  $C_b$  zwischen  $-60^\circ$  und  $-120^\circ$  liegt. Verbindet man hier  $I_a$  mit  $K_b$  durch die aus vier Atommodellen bestehende Kette  $X_4$ , so kann man aus  $C_a$ ,  $C_b$  und  $X_4$  einen spannungsfreien, sphenoidischen Cyclohexanring formen, in dem der für den Cyclohexanring maßgebende Verdrehungswinkel  $\omega_s$  der Atommodelle  $C_a$  und  $C_b$  kleiner als  $60^\circ$  ist; denn ohne Rücksicht auf die Vorzeichen von  $\omega_p$  und  $\omega_s$  ist  $\omega_p + \omega_s = 120^\circ$ . Die beiden Ringe haben hier die Transstellung, was man sofort erkennt, wenn man  $H_a$  mit  $H_b$  oder  $I_a$  mit  $K_b$  zur Deckung bringt.

Es wurde bereits erwähnt, daß in den spannungsfreien, sphenoidischen Cyclohexanmodellen auch solche Verdrehungswinkel vorkommen, die größer als  $60^\circ$  sind. In gewissen Fällen ist also die Möglichkeit vorhanden, an den sieben-gliedrigen Ring  $C_a C_b P_1$  der Abb. 7 einen Cyclohexanring  $X_3$  in Transstellung unter Benutzung von  $I_a$  und  $K_b$ , und in Abb. 8 an  $C_a C_b P_2$  zwei Cyclohexanringe  $X_5$  und  $X_6$  (und zwar beide in Cisstellung) spannungsfrei anzubauen. In welchen Fällen diese Möglichkeit tatsächlich realisiert werden kann, hängt davon ab, wie groß das Maximum der Verdrehung im spannungsfreien, sphenoidischen Cyclohexanmodell ist. Die Größe dieses Maximums habe ich noch nicht bestimmt. Die graphische Untersuchung eines bestimmten sphenoidischen Cyclohexanringes, deren Besprechung hier zu weit führen würde, ergab, daß in diesem Falle an zwei Stellen der Verdrehungswinkel die Größe von etwa  $72^\circ$  erreichen und vielleicht sogar überschreiten kann. Demnach ist der in Abb. 8 dargestellte Fall an den Stellen  $C_1 C_3$ ,  $C_1 C_7$ ,  $C_5 C_2$  und  $C_5 C_7$  der beiden oben beschriebenen, spannungsfreien Cycloheptanmodelle sicher realisierbar, denn die hier vorhandenen Verdrehungswinkel sind gleich  $+62^\circ 2'$  bzw.  $-62^\circ 2'$ .

Durch diese Betrachtungen ist der Nachweis erbracht, daß erstens das durch die Konstitutionsformel I gekennzeichnete bicyclische Modell in verschiedenen Formen vollkommen spannungsfrei aufgebaut werden

### 328 Mohr: Zwei spannungsfreie Cycloheptanmodelle.

kann, und daß zweitens an jeder Stelle der beiden spannungsfreien Cycloheptanmodelle ein Cyclohexanring spannungsfrei angebaut werden kann, an einigen Stellen in Cis-, an anderen in Transstellung, an einigen sogar nach Belieben sowohl in Cis- als auch in Transstellung.

Windaus und Hückel haben ferner darauf hingewiesen (a. a. O., S. 17), daß auf Grund ihrer Überlegungen der Aufbau eines fast spannungsfreien Cyclononanmodells keine Schwierigkeiten bereitet. Schon vor 3 Jahren habe ich mich durch einige noch unfertige Berechnungen davon überzeugt, daß auch vollkommen spannungsfreie Cyclononanmodelle möglich sind. Mitteilung hierüber wird später folgen.

---

Nachschrift. Nach der Drucklegung dieser Mitteilung zeigte mir Herr Geheimrat E. A. Wülfing, Direktor des hiesigen mineralogisch-petrographischen Instituts, sehr schöne Modelle des spannungsfreien Cyclohexans und Cycloheptans, die nach seinen Angaben und unter seiner Leitung angefertigt waren. Die Bauart dieser sehr genau ausgeführten Modelle gestattet in sehr vollkommener Weise jede beliebige Verdrehung eines jeden der Ringkohlenstoffatommodelle gegen jeden seiner Nachbarn, soweit diese Verdrehungen ohne Änderung des Winkels  $\alpha = 109^{\circ} 28'$  und ohne Zerreißen des Ringes geometrisch möglich sind. Das Cycloheptanmodell zeigt deutlich, daß die domatische Form, bei welcher  $C_1$  in der Symmetrieebene liegt (Abb. 3), ohne Aufhebung des spannungsfreien Zustandes durch eine stetige Reihe vollkommen asymmetrischer Formen in diejenige domatische Form übergeführt werden kann, bei der  $C_2$  in der Symmetrieebene liegt. Genauere Besprechung folgt später. Herrn Geheimrat Wülfing spreche ich für sein freundliches Interesse und für die Förderung dieser Untersuchungen auch hier nochmals meinen wärmsten Dank aus. M.

## Über Pyrogallol-dimethyläther-1,3.

Von

**K. Brand und H. Collischonn.**

(1. Mitteilung)

(Eingegangen am 7. Dezember 1921.)

Der symmetrische Pyrogallol-dimethyläther, der 1,3-Dimethyläther des 1,2,3-Trioxybenzols, findet sich neben seinen Homologen, den 1,3-Dimethyläthern des 1,2,3-Trioxy-5-methylbenzols und des 1,2,3-Trioxy-5-propylbenzols, im Buchenholzteer, aus dem er zum ersten Male über seinen bei 118° schmelzenden Benzoesäureester von A. W. von Hofmann<sup>1)</sup> in reinem Zustande abgeschieden wurde. Längere Zeit vorher hatte schon Baron von Reichenbach<sup>2)</sup> aus dem Buchenholzteer ein Oxydationsprodukt des Pyrogallol-dimethyläthers-1,3 erhalten, das er Cedriret nannte. Liebermann<sup>3)</sup> hat später dieselbe Verbindung aus dem Buchenholzteer dargestellt; er nannte sie Coerulignon und erkannte sie als 3,5,3',5'-Tetramethoxy-diphenchinon-4,4'. Zuerst wies C. Marx<sup>4)</sup> auf die Identität des Liebermannschen Coerulignons mit dem Reichenbachschen Cedriret hin, und A. W. von Hofmann<sup>5)</sup> und auch Liebermann<sup>6)</sup> schlossen sich dieser Auffassung an. Die Neigung des Pyrogallol-dimethyläthers-1,3, in Coerulignon überzugehen, ist sehr groß und erfolgt nach den Untersuchungen von Meyerfeld<sup>7)</sup> schon durch recht schwache Oxydations-

<sup>1)</sup> Ber. 7, 78 (1874); 8, 66 (1875); 11, 329 (1878).

<sup>2)</sup> Berzel. Jahresbericht XV, 408 (1836).

<sup>3)</sup> Ber. 5, 746 (1872); Ann. Chem. 169, 221 (1873).

<sup>4)</sup> Württemberg. Gewerbebl. 1, Nr. 8, S. 85 (1874); Wagner, Jahresber. 1873, 827.

<sup>5)</sup> Ber. 8, 66 (1875).

<sup>6)</sup> Ber. 8, 69 (1875).

<sup>7)</sup> Chem.-Ztg. 34, 948; Chem. Zentralbl. 1910, II, 1166.

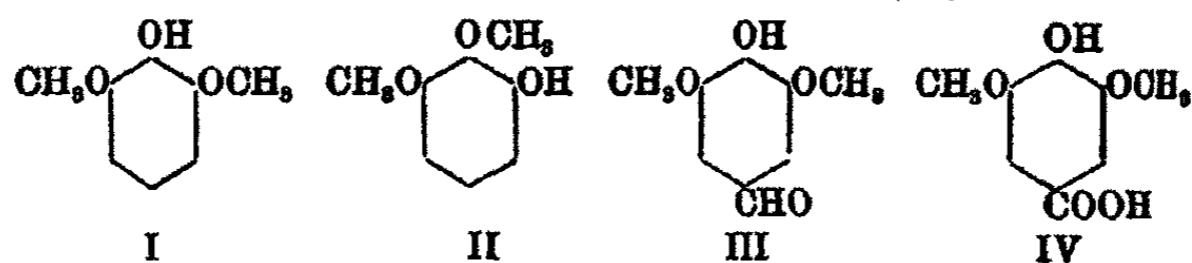
### 330 Brand u. Collischonn: Pyrogallol-dimethyläther.

mittel. Sie erlaubt, schon geringe Mengen des Pyrogallol-dimethyläthers-1,3 mit Sicherheit zu erkennen.

Fr. Frank und Gnädinger<sup>1)</sup> fanden Pyrogallol- und Methyl-pyrogallol-dimethyläther-1,3 in dem bei der trockenen Destillation der Holzteile der Urukurifrüchte — der Palme *Attalea excelsa* — erhaltenen Teer und Teerwasser und nach P. Jeancard und C. Satie<sup>2)</sup> enthält auch das Scheihöl, das Destillat einer algerischen Pflanze, Pyrogallol-dimethyläther-1,3.

A. W. von Hofmann<sup>3)</sup> hat sich längere Zeit mit dem Pyrogallol-dimethyläther-1,3 beschäftigt. Er konnte den Äther mit Chlorwasserstoff in Chlormethyl und Pyrogallol spalten und damit die Beziehungen des Äthers zum Pyrogallol dartun. Bei der Oxydation des Acetyl-pyrogallol-dimethyläthers mit kräftigen Oxydationsmitteln erhielt er das 2,6-Dimethoxybenzochinon. Die Stellung der beiden Methoxygruppen wurde aber erst später durch die Untersuchungen von Will<sup>4)</sup>, von G. Ciamician und P. Silber<sup>5)</sup> und von O. Hesse<sup>6)</sup> sicher ermittelt. Es kommt also dem aus Buchenholzteer gewonnenen Pyrogallol-dimethyläther die Formel I, dem von A. W. von Hofmann<sup>7)</sup> und später von Herzig und Pollak<sup>8)</sup> aus Pyrogallol hergestellten flüssigen Pyrogallol-dimethyläther die Formel II zu.

Ferner führte A. W. von Hofmann<sup>9)</sup> den Pyrogallol-dimethyläther nach der Methode von Reimer und Tiemann mit Chloroform in Syringaaldehyd (III) und mit Tetrachlorkohlenstoff in eine Säure, wohl Syringasäure (IV) über.



<sup>1)</sup> Gummi-Zeitg. 24, 1328 (1910); Chem. Zentralbl. 1911, I, 401.

<sup>2)</sup> Bl. [8] 31, 478; Chem. Zentralbl. 1904, I, 1518.

<sup>3)</sup> Ber. 7, 78 (1874); 8, 66 (1875); 11, 329 (1878).

<sup>4)</sup> Ber. 21, 602, 2020 (1888).

<sup>5)</sup> Ber. 26, 784 (1893).

<sup>6)</sup> Ann. Chem. 276, 330 (1893).

<sup>7)</sup> Ber. 12, 1371 (1879).

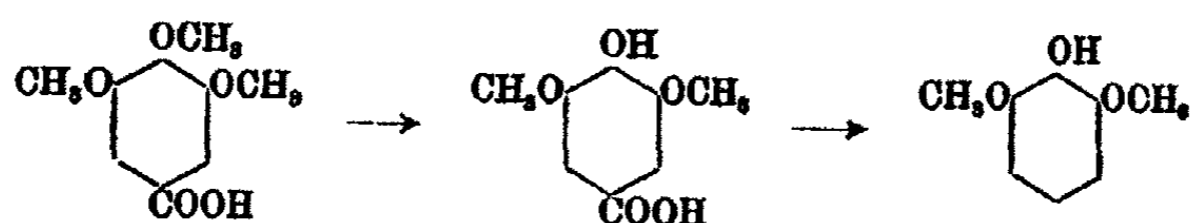
<sup>8)</sup> Ber. 36, 660 (1903).

<sup>9)</sup> Ber. 11, 1455 (1878); s. a. Graebe u. Martz, Ber. 36, 1031 (1908).

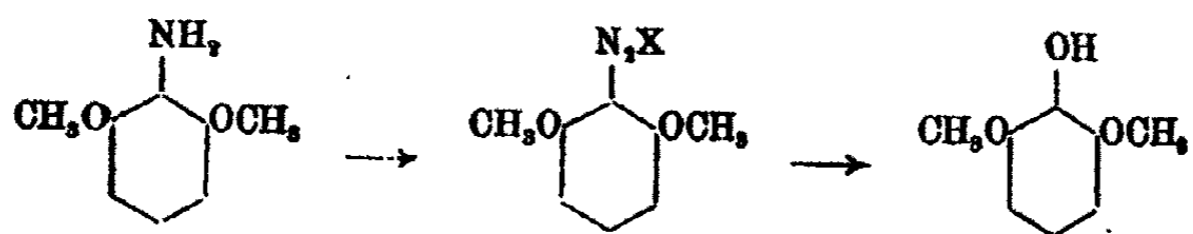
Brand u. Collischonn: Pyrogallol-dimethyläther. 331

Auf die Überführung von Pyrogallol-dimethyläther-1,3 in die Liebermannsche Eupittonsäure, das Reichenbachsche Pittakall, sei hier nur hingewiesen, es wird an anderer Stelle darauf näher eingegangen werden.<sup>1)</sup>

In neuerer Zeit ist noch über verschiedene Bildungsweisen des Pyrogallol-dimethyläthers-1,3 berichtet worden. Graebe und Hess<sup>2)</sup> fanden den Pyrogallol-dimethyläther-1,3 unter den Einwirkungsprodukten von Dimethylsulfat auf Pyrogallol und Krauss und Crede<sup>3)</sup> erhielten ihn durch teilweise Methylierung von Pyrogallol mit Natriummethylat und Brommethyl. Graebe und Martz<sup>4)</sup> entmethylierten Gallussäure-trimethyläther zu Syringasäure<sup>5)</sup> und spalteten aus dieser durch Erhitzen auf 240—270° Kohlensäure ab:



Die Basler Chemische Fabrik<sup>6)</sup> erhitzt zur Darstellung des Pyrogallol-dimethyläthers-1,3 Trimethyl-gallussäuremethyl-ester, Trimethyl-gallussäure oder Trimethyl-pyrogallol mit Ätzalkalien oder Erdalkalien in alkoholischer oder wässriger Lösung unter Druck und E. E. Turner<sup>7)</sup> führte 2-Amino-resorcin-dimethyläther-1,3 über die Diazoniumverbindung in Pyrogallol-dimethyläther über:



<sup>1)</sup> Schweigg. Journ. 68, 1; Berzel. Jahresber. XIV, 358; Ann. Chem. 8, 228 (1833); Ber. 9, 334 (1876).

<sup>2)</sup> Ann. Chem. 340, 292 (1905).

<sup>3)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. 39, 1431 (1917); Chem. Zentralbl. 1918, I, 22; s. a. A. W. von Hofmann, Ber. 12, 1371 (1879).

<sup>4)</sup> Ann. Chem. 340, 220 (1905); Ber. 36, 215 (1903).

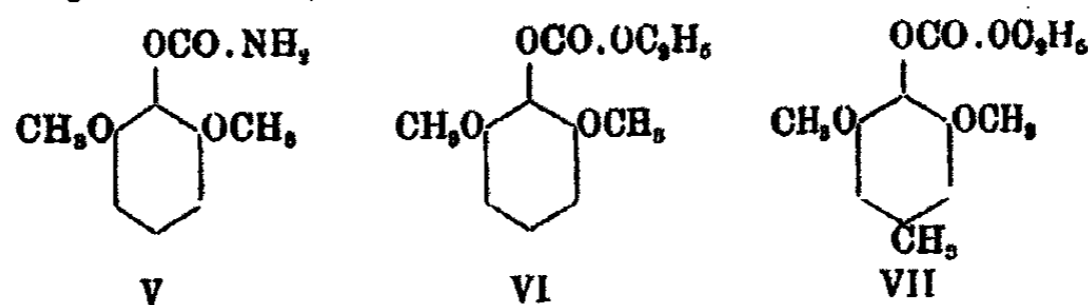
<sup>5)</sup> Syringasäure wurde auch aus Syringin [Körner, Ber. 22, R. 108 (1889)], sowie aus Sinapinsäure [Gadamer, Ber. 30, 2330 (1897)] erhalten.

<sup>6)</sup> D.R.P. Nr. 162658 (1903); Chem. Zentralbl. 1905, II, 1061.

<sup>7)</sup> Soc. 107, 469; Chem. Zentralbl. 1915, II, 182.



Alle diese Verfahren dürften aber für die Herstellung größerer Mengen von Pyrogallol-dimethyläther-1,3 nicht geeignet sein. Wie zur Zeit Hofmanns ist auch heute noch der Buchenholzteer die einzige Quelle, die erhebliche Mengen Pyrogallol-dimethyläther spendet. Von neuen Abkömmlingen des Pyrogallol-dimethyläthers-1,3 sind in den letzten Jahrzehnten nur recht wenige hergestellt worden. Die Basler Chemische Fabrik<sup>1)</sup> erhielt aus Pyrogallol-dimethyläther-1,3 und Carbaminsäurechlorid das antituberkulös wirkende Carbamat (V), Otto Rosauer<sup>2)</sup> führte zur Trennung des Pyrogallol-dimethyläthers vom Methyl-pyrogallol-dimethyläther beide in die entsprechenden Äthylkohlen säureester (VI) (Schmp. 63–65°) und VII (Schmp. 111–113°) über:



und Krauss und Crede<sup>3)</sup> gelang die Herstellung der Pyrogallol-dimethyläther-sulfosäure, der Dibrom-pyrogallol-dimethyläther-sulfosäure und des Dibrom-pyrogallol-dimethyläthers. Wir haben das Studium des Pyrogallol-dimethyläthers-1,3 vor einigen Semestern aufgenommen und teilen im folgenden die bisher gewonnenen Resultate mit.

#### Allgemeiner Teil.

Da die Nitroverbindungen des Pyrogallol-dimethyläthers-1,3 bisher noch nicht beschrieben sind, so wandten wir uns zunächst deren Darstellung zu, und zwar gingen wir vom Acetyl-Pyrogallol-dimethyläther-1,3 aus, welcher durch Erhitzen von Pyrogallol-dimethyläther-1,3 mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure bereitet werden sollte. Wider Erwarten erhielten wir als Hauptprodukt

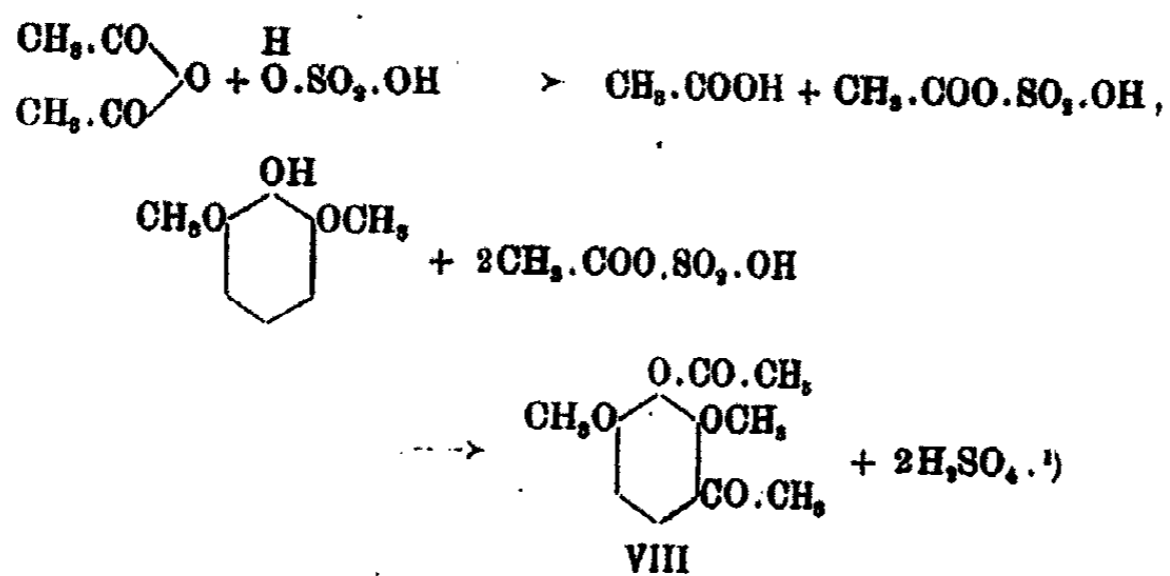
<sup>1)</sup> D.R.P. Nr. 181598 (1905); Chem. Zentralbl. 1907, I, 1231.

<sup>2)</sup> Monatsh. f. Chemie 19, 557 (1898); Chem. Zentralbl. 1899, I, 424.

<sup>3)</sup> Journ. Am. Chem. Soc. 39, 1431 (1917); Chem. Zentralbl. 1918, I, 22.

Brand u. Collischonn: Pyrogallol-dimethyläther. 333

nicht den bei 52° schmelzenden Acetyl-pyrogallol-dimethyläther-1,3, sondern eine bei 110—111° schmelzende Verbindung, die sich durch ihre große Neigung zur Krystallisation vorteilhaft von dem Acetyl-pyrogallol-dimethyläther unterschied. Die Zusammensetzung der Verbindung entsprach der Formel C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>, sie ist also aus einem Mol Pyrogallol-dimethyläther und 2 Mol Essigsäure unter Austritt von 2 Molekülen Wasser entstanden. Beim Erwärmen mit Alkalilauge verliert die Verbindung nur eine Acetylgruppe unter Bildung des Phenoläthers C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>, die zweite Acetylgruppe muß mithin am Kern haften. Die nähere Untersuchung ergab, daß die aus Pyrogallol-dimethyläther und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure erhaltene Verbindung der 3-Acetyl-2,3,4-trioxy-acetophenon-dimethyläther-2,4 ist, dessen Bildung folgendermaßen erfolgte:

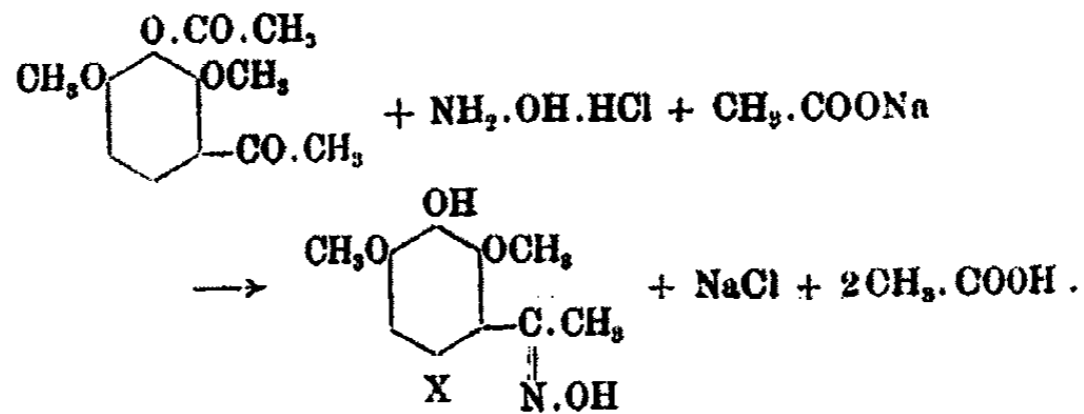
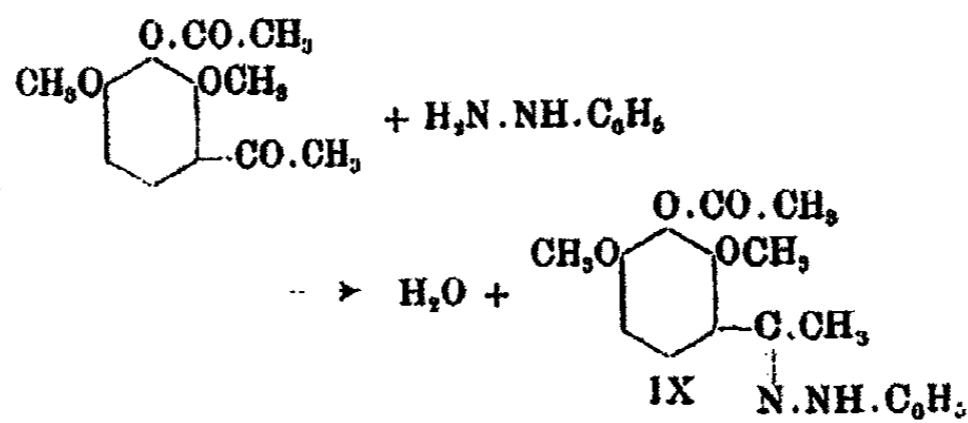


Aus dem Acetyl-trioxy-acetophenon-dimethyläther entsteht beim Erwärmen mit Natronlauge der 2,3,4-Trioxy-acetophenon-dimethyläther-2,4. Die Konstitution der genannten Verbindungen ergibt sich aus den folgenden Reaktionen:

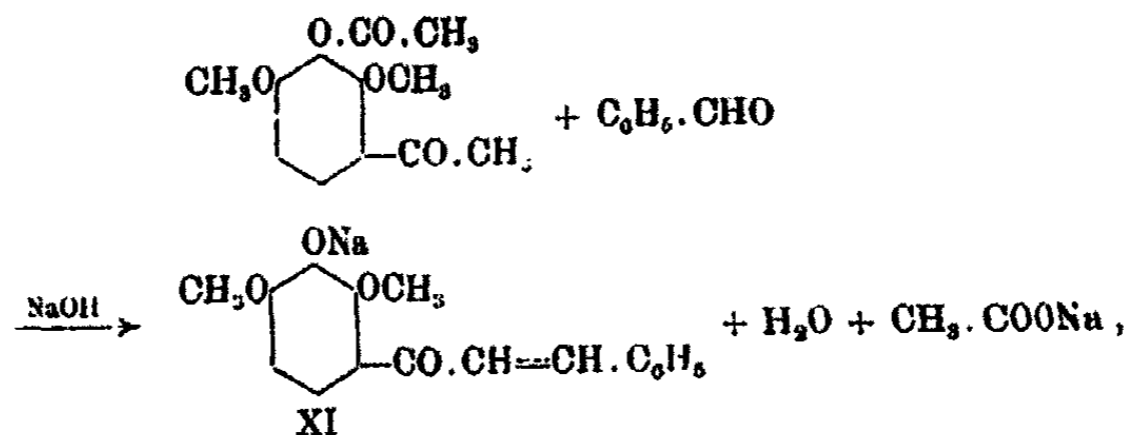
1. Das Keton gibt mit Phenylhydrazin ein Phenylhydrazon (IX) und mit Hydroxylamin unter Abspaltung der Acetylgruppe ein Oxim (X):

<sup>1)</sup> Ob der Eintritt der Acetylgruppe in den Kern wirklich unter dem Einfluß des zwischendurch gebildeten Schwefelsäure-Essigsäureanhydrids erfolgt, ist nach der neuesten Mitteilung von M. Bergmann und Fr. Radt über die Verbindungen von Schwefelsäure mit Benzoesäurechlorid und -anhydrid nicht mehr sicher, vgl. Ber. 54, 1652 (1921).

334 Brand u. Collischonn: Pyrogallol-dimethyläther.



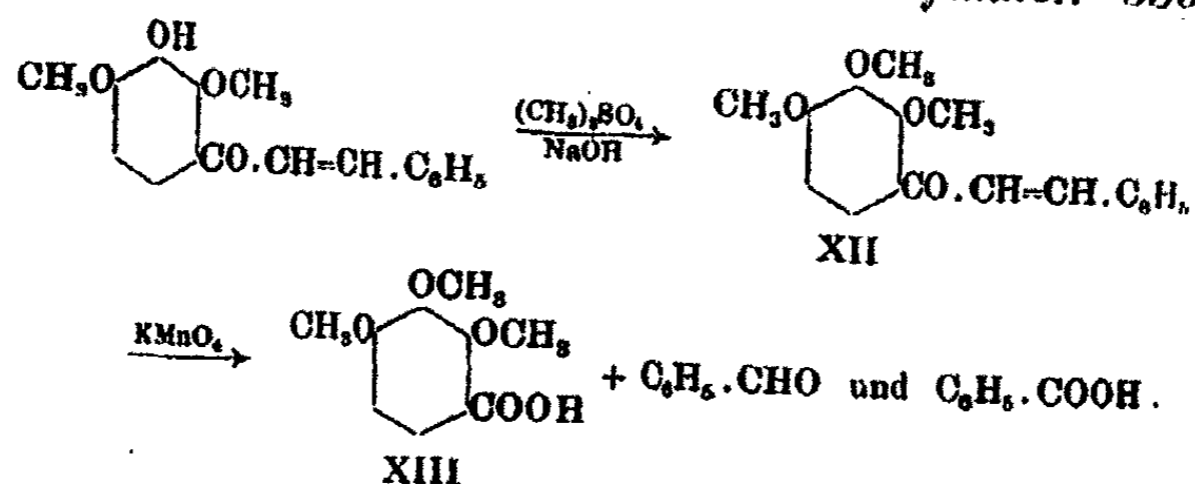
2. Unter dem Einfluß von Natronlauge vereinigt sich 3-Acetyl-2,3,4-trioxy-acetophenon-dimethyläther-2,4 mit Benzaldehyd unter Abspaltung der Phenolacetylgruppe zur entsprechenden Benzylidenverbindung (XI):



die ein Mol Brom addiert.

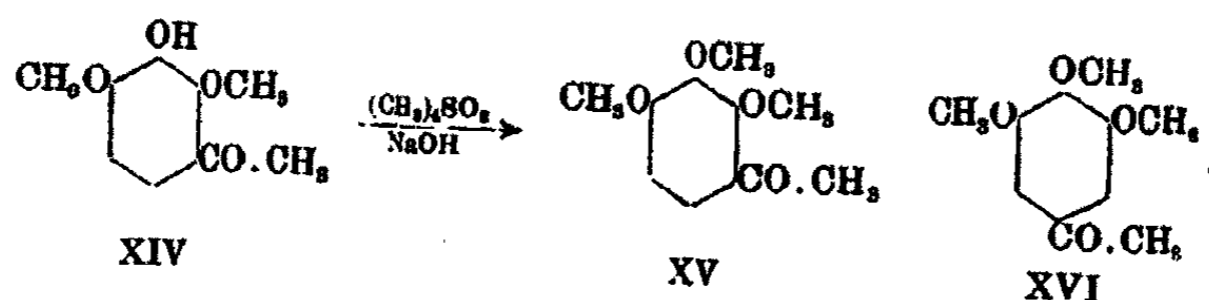
3. Benzyliden-2,3,4-trioxy-acetophenon-dimethyläther-2,4 (XI) liefert beim Schütteln mit Dimethylsulfat und Natronlauge Benzyliden-2,3,4-trioxy-acetophenon-trimethyläther (XII), der bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in den von Will<sup>1)</sup> beschriebenen, bei 99° schmelzenden Trimethyläther der 2,3,4-Trioxo-benzoesäure (XIII), deren Struktur sicher gestellt ist, und in Benzaldehyd bzw. Benzoesäure übergeht:

<sup>1)</sup> Ber. 21, 2020 (1888).



Die direkte Oxydation des Acetyltrioxyacetophenondimethyläthers zur Isosyringasäure gelang bisher nicht, entweder wurde die Verbindung überhaupt nicht verändert, oder aber bis zur Oxalsäure abgebaut.

4. Beim Methylieren mit Natronlauge und Dimethylsulfat geht 2,3,4-Trioxo-acetophenon-dimethyläther-2,4 (XIV) in den flüssigen Gallacetophenon-trimethyläther (XV) von David und v. Kostanecki<sup>1)</sup> über:



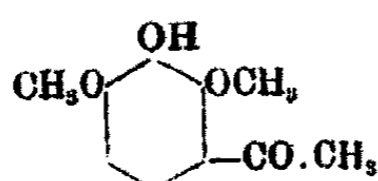
Den gleichen Gallacetophenon-trimethyläther erhielten wir beim Methylieren von Gallacetophenon-Merck, während der isomere 3,4,5-Trioxo-acetophenon-trimethyläther (Formel XVI) nach den Untersuchungen von Mauthner<sup>2)</sup> bei 72° schmilzt. Der Gallacetophenon-dimethyläther (Formel XVII) schmilzt merkwürdigerweise bei der gleichen Temperatur wie sein Isomeres (Formel XVIII), das David und v. Kostanecki<sup>3)</sup> durch teilweises Methylieren von Gallacetophenon und Perkin und Weizmann<sup>4)</sup> aus Pyrogallol-trimethyläther mit Acetylchlorid und Aluminiumchlorid erhielten, nämlich bei 78—80°.

<sup>1)</sup> Ber. 36, 125 (1903).

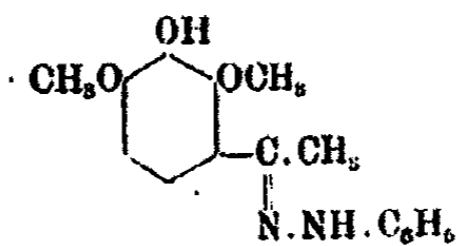
<sup>2)</sup> Dies. Journ. [2] 82, 275 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 1189.

<sup>3)</sup> Ber. 36, 125 (1903).

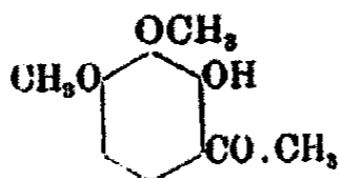
<sup>4)</sup> Proc. 22, 269 (1906); Soc. 89, 1649 (1906); Chem. Zentralbl. 1907, I, 407.



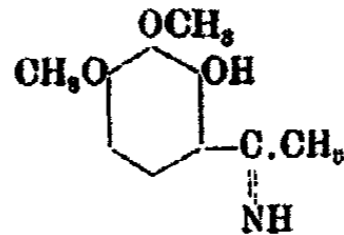
XVII



XVIIa



XVIII



XVIIIa

Während aber das Phenylhydrazon unseres Gallacetophenon-dimethyläthers (Formel XVIIa) bei  $108^{\circ}$  schmilzt, liegt der Schmelzpunkt des Phenylhydrazons des Isomeren (XVIIIa) nach den Angaben von Perkin und Weizmann bei  $171^{\circ}$ .

Die glatte Bildungsweise von 3-Acetyl-gallacetophenon-dimethyläther-2,4 aus Pyrogallol-dimethyläther-1,3 und Essigsäureanhydrid unter dem Einfluß von wenig konzentrierter Schwefelsäure war überraschend, denn zur Zeit, als wir die oben mitgeteilten Versuche abgeschlossen hatten, war eine ähnliche Einwirkung von Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Spuren konzentrierter Schwefelsäure wohl auf Alkaloide, nicht aber auf einfache Phenoläther, insbesondere auf solche mit einer noch freien Oxygruppe bekannt. So hatten Knoll & Co.<sup>1)</sup> Morphin und Kodein mit Essigsäureanhydrid und konzentrierter Schwefelsäure im Kern acetyliert. L. Knorr, Hörlein und Staubach<sup>2)</sup> bestätigten später die Angaben von Knoll & Co. und dehnten deren Methode auf das Isokodein, Pseudokodein und Isopseudokodein aus. Diesen Alkaloiden analog verhält sich nach E. Deyhle<sup>3)</sup> Narkotin, und W. Schneider und K. Schroeter<sup>4)</sup> erhielten aus Papaverin mit sulfoessigsäurehaltigem Essigsäureanhydrid ein Acetopapaverin. Erst im letzten Hefte der Berichte beschreiben W. Schneider und

<sup>1)</sup> D.R.P. Nr. 175068 (1908); D.R.P. Nr. 185601.

<sup>2)</sup> Ber. 42, 3511 (1909).

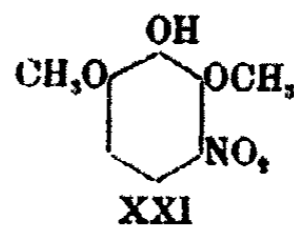
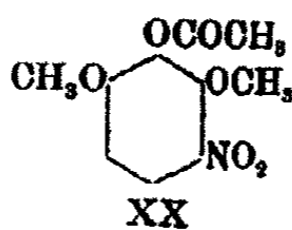
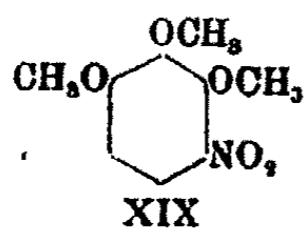
<sup>3)</sup> Inaug.-Diss. Frankfurt a/M. 1919. Beitrag zur Kenntnis des Narkotins.

<sup>4)</sup> Ber. 53, 1459 (1920).

H. F. W. Meyer<sup>1)</sup> die Herstellung von p-Methoxy-acetophenon aus Anisol, Essigsäureanhydrid und Sulfoessigsäure, letztere als Katalysator. Sie teilen ferner mit, daß sie die Reaktion ganz allgemein auf Phenoläther, auch mehrwertige, übertragen konnten, während Phenol selbst unter diesen Bedingungen nur das Acetat gibt. Pyrogallol-dimethyläther-1,3 vereinigt nach unseren Feststellungen mithin entsprechend seiner Konstitution das Verhalten des Phenols und der Phenoläther. Seine Hydroxylgruppe wird acetyliert und gleichzeitig tritt Substitution des in p-Stellung zu der einen und o-Stellung zur anderen Methoxygruppe befindlichen Wasserstoffatoms durch eine Acetylgruppe ein.

Wir haben schließlich Acetyl-pyrogallol-dimethyläther-1,3 durch einfaches Kochen von Pyrogallol-dimethyläther mit Essigsäureanhydrid hergestellt und diesen dann nitriert. Die Nitrierung des nicht acetylierten Pyrogallol-dimethyläthers-1,3 gelingt wegen seiner starken Neigung, in Coerulignon überzugehen, nicht. Je nach den Versuchsbedingungen erhielten wir einen Mononitro- und Dinitro-acetyl-pyrogallol-dimethyläther, deren Nitrogruppenzahl durch Titration ermittelt wurde. Beim Verseifen mit Alkalilauge wurden der entsprechende Mononitro- und Dinitro-pyrogallol-dimethyläther erhalten.

Da der Nitro-pyrogallol-dimethyläther beim Behandeln mit Dimethylsulfat und Natronlauge in den bei 42° schmelzenden Nitro-pyrogallol-trimethyläther übergeht, dessen Formel XIX von Einhorn, Cobliner und Pfeiffer<sup>2)</sup> festgelegt ist, so kommt unserem Nitro-acetyl-pyrogallol-dimethyläther die Formel XX und dem hieraus erhaltenen Nitro-pyrogallol-dimethyläther die Formel XXI zu:



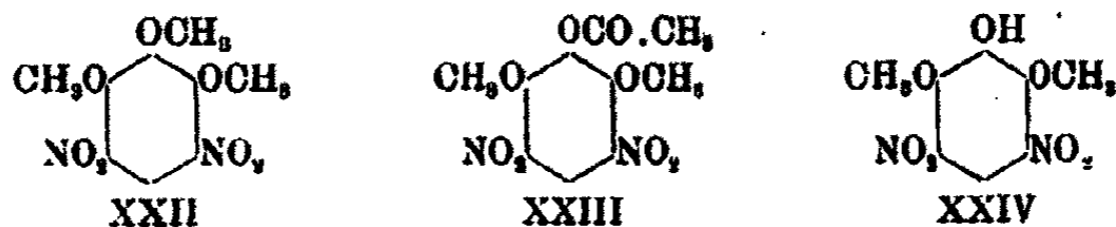
Der Dinitro-pyrogallol-dimethyläther gibt mit Dimethylsulfat und Natronlauge den Dinitro-pyrogallol-trimethyläther (XXII)

<sup>1)</sup> Ber. 54, 1484 (1921).

<sup>2)</sup> Ber. 37, 100 (1904).

338 Brand u. Collischonn: Pyrogallol-dimethyläther.

von Thoms und Siebeling<sup>1)</sup>; seiner Acetylverbindung kommt mithin die Formel XXIII und ihm selbst die Formel XXIV zu:



Obgleich der Nitro-acetyl-pyrogallol-dimethyläther (XX) auch von den üblichen chemischen Reduktionsmitteln leicht reduziert wird, so bedienten wir uns zur Gewinnung des Amino-acetyl-pyrogallol-dimethyläthers (analog XX) doch der Einfachheit wegen der elektrochemischen Reduktionsmethode. Wir konnten sowohl den salzsauren Amino-acetyl-pyrogallol-dimethyläther als auch den Acetyl- und Benzoyl-amino-acetyl-pyrogallol-dimethyläther isolieren. Salzsaurer Amino-acetyl-pyrogallol-dimethyläther läßt sich nur langsam diazotieren, die Diazoverbindung kuppelt aber in normaler Weise mit  $\beta$ -Naphthol und R-Salz.

Dinitro-acetyl-pyrogallol-dimethyläther (XXIII) läßt sich zwar auf elektrochemischem Wege ebenfalls glatt in das entsprechende Diamin (analog XXIII) verwandeln, doch gelang es bisher nicht, dessen salzsaures Salz oder das Diamin selbst in analysenreiner Form zu gewinnen.

Versuchstell.

Den Pyrogallol-dimethyläther-1,3 für die im folgenden beschriebenen Versuche erhielten wir von dem Verein für chemische Industrie in Mainz, dem wir auch an dieser Stelle herzlichst für dieses Entgegenkommen danken. — Der Pyrogallol-dimethyläther-1,3 schmolz nach dem Umkrystallisieren bei 54—55°.<sup>2)</sup>

1. 3-Acetyl-2,3,4-trioxy-acetophenon-dimethyläther-2,4 (VIII) (Acetylgallacetophen-2,4-dimethyläther).

Als eine Mischung von 500 g Pyrogalloldimethyläther, 1000 g Essigsäureanhydrid und einigen Tropfen Schwefelsäure

<sup>1)</sup> Ber. 44, 2121 (1911).

<sup>2)</sup> Graebe u. Hess, Ann. Chem. 340, 235 (1905).

mehrere Stunden am Rückflußkühler gekocht und die Reaktionsflüssigkeit fraktioniert destilliert wurde, ging nach dem Absieden des unveränderten Essigsäureanhydrids und der Essigsäure Acetylpyrogalloldimethyläther über, während ein beträchtlicher Rückstand im Kolben blieb, der, aus heißem Alkohol umkrystallisiert, bei 110—111° schmelzende Blättchen, den unten beschriebenen Acetyl-trioxy-acetophenon-dimethyläther liefert.

Einfacher erhält man diese Verbindung folgendermaßen:

Eine Lösung von 50 g Acetyl-pyrogallol-dimethyläther in 100 ccm Essigsäureanhydrid wurde mit 5 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt und 1½ Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die dunkelbraun gefärbte Flüssigkeit wurde ohne vorheriges Absieden des Essigsäureanhydrids so lange mit Wasserdampf behandelt, bis sich das Essigsäureanhydrid zersetzt und sich das Reaktionsprodukt ölig abgeschieden hatte. Beim Abkühlen erstarrte es krystallin und wurde nach dem Absaugen durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus heißem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle in farblosen Blättchen vom Schmp. 110—111° erhalten.

0,828 g gaben 0,7266 g CO<sub>2</sub> und 0,1745 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>:

C 60,5  
H 5,9

Gefunden:

60,4 %  
5,9 „

Acetyl-gallacetophenon-dimethyläther ist sehr schwer löslich in kaltem, schwer löslich in heißem Wasser und leicht löslich in Eisessig und heißem Alkohol.

## 2. 3-Acetyl-2,3,4-trioxy-acetophenon-dimethyläther-2,4-phenylhydrazon (IX).

12 g Acetyl-trioxy-acetophenon-dimethyläther wurden nach dem Lösen in 30 ccm warmem Eisessig mit einer Lösung von 6 g Phenylhydrazin in 20 ccm Eisessig versetzt und die Mischung 3 Tage sich selbst überlassen. Nach Zusatz von soviel Wasser, daß die Flüssigkeit gerade noch klar blieb, schied sich beim Impfen mit Krystallen des Phenylhydrazons eine reichliche Krystallisation von Phenylhydrazon ab, das aus verdünntem Alkohol und 50 prozent. Essigsäure umkrystallisiert, in gelben, bei 107—108° schmelzenden Krystallen erhalten wurde. In



### 340 Brand u. Collischonn: Pyrogallol-dimethyläther.

Wasser ist das Phenylhydrazon nicht löslich, leicht löst es sich in Alkohol und in Eisessig. An der Luft hält sich das Phenylhydrazon nicht und muß in einer Kohlensäureatmosphäre aufbewahrt werden.

0,1966 g gaben 15,25 ccm N<sub>2</sub> bei 18° und 761 mm.  
0,1621 g „ 12,65 ccm N<sub>2</sub> bei 17° und 760 mm.

Berechnet für C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> :	Gefunden:
N 8,54	9,1 9,2 %.

In kleinen Mengen erhält man das Phenylhydrazon sehr rasch in krystalliner Form, wenn man etwas Acetyl-trioxy-acetophenon-dimethyläther im Reagenzrohr schmilzt, mit einigen Tropfen Phenylhydrazin versetzt und die noch einige Zeit erwärmte Mischung nach dem Erkalten mit warmer verdünnter Salzsäure digeriert.

#### 3. 2,3,4-Trioxo-acetophenon-dimethyläther- 2,3-oxim (X).

8 g Acetyl-gallacetophenon-dimethyläther wurden mit 2 g krystallisiertem Natriumacetat, 4 g Hydroxylaminchlorhydrat, 20 ccm Wasser und 40 ccm Methylalkohol 2 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Die beim Eingießen der Reaktionsflüssigkeit in 150 ccm Wasser sich abscheidenden Krystalle wurden nach dem Auswaschen mit Wasser, aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert, in farblosen Krystallen vom Schmp. 112° erhalten. Das Oxim löst sich leicht in Alkohol und auch in Natronlauge. Die Analyse zeigt, daß bei der Oximierung die Acetylgruppe abgespalten wurde.

0,0986 g gaben 5,8 ccm N<sub>2</sub> bei 20,5° und 756 mm.  
0,2048 g „ 12,04 ccm N<sub>2</sub> bei 20° und 761 mm.

Berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> O <sub>4</sub> N:	Gefunden:
N 6,6	6,7 6,5 %.

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N (Acetylgallacetophenondimethylätheroxim):  
Ber. 5,53 % N.

#### 4. Benzyliden-2,3,4-trioxy-acetophenon-dimethyl- äther-2,3 (XI).

5 g Acetyl-trioxy-acetophenon-dimethyläther wurden in 50 ccm Normalnatronlauge unter Erwärmen gelöst und die ab-

gekühlte Lösung nach Zusatz von 2,3 g Benzaldehyd und einer Lösung von 0,5 g Ätznatron in 5 ccm Wasser 2 Stunden lang geschüttelt. Die entstandene tief braunrote Lösung blieb noch 20 Stunden in der Kälte stehen und wurde dann mit so viel Eisessig versetzt, daß der zuerst ausfallende Niederschlag wieder in Lösung ging. Die zum Sieden erhitzte Flüssigkeit wurde nun mit so viel Wasser versetzt, daß sie beim Kochen noch gerade klar blieb. Beim Abkühlen fiel zuerst ein Öl aus, bald aber bildeten sich Krystalle, die abgesaugt, mit Wasser gewaschen und dann getrocknet wurden. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 4 g. Nach dem Umkrystallisieren aus einer Mischung von gleichen Teilen Benzol und Ligroin schmolz die Benzylidenverbindung bei 78°. In Wasser löst sich die Verbindung nicht, dagegen leicht in Alkohol, Eisessig und Äther. Mit konzentrierter Schwefelsäure oder Salzsäure färbt sie sich orangerot und gibt mit verdünnter Natronlauge eine rote Lösung. Konzentrierte Kalilauge färbt die Benzylidenverbindung dunkelrot, ohne daß Lösung eintritt; es bildet sich wohl ein in konzentrierter Kalilauge schwer lösliches Kalisalz.

0,2026 g gaben 0,5385 g CO<sub>2</sub> und 0,1029 g H<sub>2</sub>O.

0,2058 g „ 0,5412 g CO<sub>2</sub> „ 0,1052 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>:

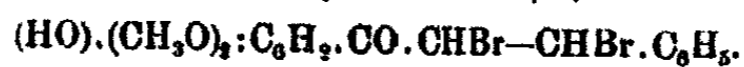
C 71,8  
H 5,64

Gefunden:

71,8 71,7%  
5,64 5,7 „

Die Kondensation von Acetyl-gallacetophenon-dimethyläther mit Benzaldehyd unter dem Einfluß von gasförmiger Salzsäure in alkoholischer Lösung führte zu einer dunkelroten Flüssigkeit, aus der infolge starker Verharzung Krystalle nicht erhalten werden konnten.

5. Dibromid des Benzyliden-2,3,4-trioxy-acetophenon-dimethyläthers-2,3,



Zu einer Lösung von 5 g Benzyliden-trioxy-acetophenon-dimethyläther in 40 ccm Äther wurde so lange 10 prozent. ätherische Bromlösung gegeben, bis die braune Farbe bestehen blieb. Nach kurzer Zeit schied sich das Dibromid ab und wurde nach dem Absaugen, Waschen mit Äther und Um-

342 Brand u. Collischonn: Pyrogallol-dimethyläther.

krystallisieren aus Methylalkohol in bei 147—150° — unter Zersetzung — schmelzenden Krystallen erhalten.

4,557 mg gaben 7,67 mg CO<sub>2</sub> und 1,42 mg H<sub>2</sub>O.  
 3,488 mg „ 5,78 mg CO<sub>2</sub> „ 1,12 mg H<sub>2</sub>O.  
 4,881 mg „ 4,184 mg AgBr.  
 4,587 mg „ 3,94 mg AgBr.

Berechnet für C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> Br <sub>2</sub> :		Gefunden:	
C	46	45,9	45,9 %
H	3,5	3,5	3,6 „
Br	36	36,5	36,6 „

6. Benzyliden-2,3,4-trioxy-acetophenon-trimethyläther (XII).

10 g Benzyliden-2,3,4-trioxy-acetophenon-dimethyläther-2,4 wurden in 100 com Normalnatronlauge gelöst und so lange mit Dimethylsulfat, das allmählich zugefügt wurde, geschüttelt, bis die rote Farbe der Lösung verschwunden war. Die abgeschiedenen gelben Krystalle wurden nach dem Absaugen durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol vom Schmp. 71—72° erhalten. Die Verbindung löst sich leicht in Aceton, Chloroform, Eisessig, schwer in kaltem Alkohol und Ligroin und fast gar nicht in Wasser.

0,2611 g gaben 0,686 g CO<sub>2</sub> und 0,1457 g H<sub>2</sub>O.  
 0,2004 g „ 0,5257 g CO<sub>2</sub> und 0,1116 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub> :		Gefunden:	
C	72,5	71,6	71,5 %
H	6,1	6,2	6,2 „

7. 2,3,4-Trioxo-benzoesäure-trimethyläther (XIII).

Zu einer Lösung von 3 g Benzyliden-trioxy-acetophenon-trimethyläther in 100 g Aceton werden allmählich unter Wasserkühlung 6 g in 300 g Aceton gelöstes Kaliumpermanganat gegeben. Die noch rot gefärbte Oxydationsflüssigkeit wurde nach dem Entfärben mit Natriumbisulfatlösung durch Destillation vom Aceton befreit und der verbleibende Rückstand nach Ansäuern mit Salzsäure der Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei Benzaldehyd und Benzoesäure übergingen. Die im Destillationskolben verbleibende Verbindung wurde in Soda gelöst, die Lösung filtriert und mit Schwefelsäure angesäuert.

Das abgeschiedene Öl erstarrte beim Abkühlen mit Eis krystallin. Es wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet, erst aus Petroläther und dann aus Wasser umkrystallisiert. So wurde entsprechend den Angaben von Will<sup>1)</sup> der bei 99° schmelzende 2,3,4-Trioxy-benzoesäure-trimethyläther erhalten.

8. 2,3,4-Trioxy-acetophenon-dimethyläther-2,4  
(XIV und XVII).

26 g Acetyl-2,3,4-trioxy-acetophenon-dimethyläther-2,4 wurden unter Erwärmen auf dem Wasserbade in 200 ccm doppelt normaler Natronlauge gelöst und die erhaltene Lösung nach dem Abkühlen mit Salzsäure angesäuert. Es schied sich ein alsbald krystallisierendes Öl ab, dem bei längerem Stehen farblose Krystalle folgten. Die Abscheidungen wurden nach dem Absaugen unter Zusatz von Tierkohle mehrfach aus heißem Wasser umkrystallisiert und so in farblosen Krystallen vom Schmp. 79—80° erhalten. Trioxy-acetophenon-dimethyläther löst sich leicht in Alkohol, Eisessig, Chloroform und Äther.

0,2033 g gaben 0,4613 g CO<sub>2</sub> und 0,1153 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> :		Gefunden:
C	61,2	61,9 %
H	6,1	6,8 „

9. 2,3,4-Trioxy-acetophenon-dimethyläther-  
(2,4)-phenylhydrazon (XVIIa).

4 g Trioxy-acetophenon-dimethyläther wurden nach dem Lösen in 10 ccm Eisessig mit einer Lösung von 2,2 g Phenylhydrazin in 10 ccm Eisessig versetzt und die Mischung eine Woche lang stehen gelassen. Nach dem Erwärmen auf 50° wurde so viel Wasser zu der Flüssigkeit gegeben, daß sie gerade noch klar blieb; beim Abkühlen schied sie das Phenylhydrazon in gelben Nadeln ab. Da sich das Phenylhydrazon an der Luft schon nach kurzer Zeit in ein braunes Harz verwandelt, so kann es, ohne Zersetzung zu erleiden, nur im Kohlensäurestrom getrocknet und unter Kohlensäure aufbewahrt

<sup>1)</sup> Ber. 21. 2020 (1888).

### 344 Brand u. Collischonn: Pyrogallol-dimethyläther.

werden. Es schmilzt bei 108—110°, ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Eisessig.

3,915 mg gaben 9,6 mg CO<sub>2</sub> und 2,07 mg H<sub>2</sub>O.  
 4,179 mg „ 10,8 mg CO<sub>2</sub> „ 2,32 mg H<sub>2</sub>O.  
 4,477 mg „ 0,389 ccm N<sub>2</sub> bei 19° und 755 mm.  
 2,428 mg „ 0,214 ccm N<sub>2</sub> bei 20° „ 752 mm.

Berechnet für C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub> :		Gefunden:	
C	66,7	66,9	66,95 %
H	6,8	5,9	6,2 „
N	9,8	10,1	10,2 „

#### 10. 2,3,4-Trioxo-acetophenon-trimethyläther (XV).

5 g Acetyl-trioxo-acetophenon-dimethyläther wurden in 80 ccm Kalilauge (1:2) gelöst und so lange mit Dimethylsulfat geschüttelt, bis ein neuer Zusatz von Dimethylsulfat die Menge des gebildeten Öles nicht mehr vermehrte. Das entstandene Öl wurde mit Äther aufgenommen, der ätherische Auszug mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet, vom Äther befreit und der Rückstand im Vakuum destilliert. Das farblose Öl erstarrte zwar in einer Kältemischung, schmolz aber bei 15—17° wieder.

Trioxo-acetophenon-trimethyläther, aus Gallacetophenon-Merck hergestellt, verhielt sich ebenso wie der aus dem 2,3,4-Trioxo-acetophenon-dimethyläther erhaltene Trimethyläther.

#### 11. Acetyl-pyrogallol-dimethyläther-1,3.



500 g Pyrogallol-dimethyläther-1,3 wurden mit 1000 g Essigsäureanhydrid 6 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Dann wurde aus der Mischung die Essigsäure und das überschüssige Anhydrid abdestilliert. Der Rückstand krystallisierte langsam nach dem Impfen [mit Acetyl-pyrogallol-dimethyläther-1,3 und wurde in Alkohol aufgelöst, aus dem er durch allmähliches Fällen mit Wasser und Impfen in weißen Krystallplättchen vom Schmp. 53,5° gewonnen wurde.

#### 12. 4-Nitro-2-acetyl-pyrogallol-dimethyläther-1,3 (XX).

30 g pulverisierter Acetyl-pyrogallol-dimethyläther wurden ziemlich schnell — doch wurde durch Kühlung mit Wasser

oder Eis Sorge getragen, daß die Temperatur der Reaktionsflüssigkeit unter  $20^{\circ}$  blieb — in eine Mischung aus 10 ccm rauchender Salpetersäure (D. 1,5) und 90 ccm konzentrierte Salpetersäure (D. 1,4) eingetragen. Die dunkelgrüne Lösung schied beim Eingießen in 500 ccm Wasser ein dunkelgrünes Öl ab, das sich bald in eine gelbrote krystalline Masse verwandelte. Sie wurde abgesaugt und aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle wiederholt umkrystallisiert, bis der Schmelzpunkt der erhaltenen Krystalle bei  $92\text{--}93^{\circ}$  konstant blieb. Der Mononitro-acetyl-pyrogallol-dimethyläther sieht gelbrot aus, er löst sich nicht in Wasser, leichter wird er von Eisessig, leicht von Aceton und Chloroform aufgenommen.

0,218 g gaben 0,3982 g  $\text{CO}_2$  und 0,094 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
0,3432 g „ 18,29 ccm  $\text{N}_2$  bei  $25^{\circ}$  und 755 mm.

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}$ :		Gefunden:
C	49,8	49,8 %
H	4,56	4,8 „
N	5,7	5,9 „

#### Bestimmung der Nitrogruppe im 4-Nitro-2-acetyl-pyrogallol-dimethyläther-1,3.

Die Titration der Nitrogruppe erfolgte mit Zinnchlorür und Jodlösung in der in Hans Meyer, „Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen“<sup>1)</sup> S. 916 angegebenen Form. Angewandt:

0,1912 g verbrauchten 49,5 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{SnCl}_2 = 19,8\%$   $\text{NO}_2$ .  
0,2480 g „ 59,5 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{SnCl}_2 = 18,7\%$  „  $\text{NO}_2$ .

Berechnet 19,1 %  $\text{NO}_2$  für eine Nitrogruppe.

#### 13. 4-Nitro-pyrogallol-dimethyläther-1,3 (XXI).

25 g 4-Nitro-2-acetyl-pyrogallol-dimethyläther-1,3 wurden mit 400 ccm Normalnatronlauge auf dem Wasserbade erwärmt und die erhaltene dunkelrote Lösung nach dem Abkühlen mit Salzsäure angesäuert. Der 4-Nitro-pyrogallol-dimethyläther-1,3 schied sich in langen dünnen, gelben Nadeln ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Wasser zwischen  $67^{\circ}$  und  $68^{\circ}$  schmolzen. Nitro-pyrogallol-dimethyläther löst sich leicht in heißem, schwer

<sup>1)</sup> 3. Auflage, Berlin 1916.

346 Brand u. Collischonn: Pyrogallol-dimethyläther.

in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Eisessig, Aceton und Chloroform. Aus Wasser umkrystallisiert enthält der Nitro-pyrogallol-dimethyläther ein Molekül Krystallwasser, welches erst zwischen 100—120° vollständig entweicht.

1,081 g gaben 0,0902 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub> N.H <sub>2</sub> O:		Gefunden:
H <sub>2</sub> O	8,29	8,78 %.

0,2628 g gaben 0,4645 g CO<sub>2</sub> und 0,1102 g H<sub>2</sub>O.

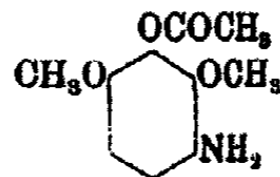
0,2737 g „ 16,75 ccm N<sub>2</sub> bei 18,5° und 760 mm.

Berechnet für C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub> N:		Gefunden:
C	48,2	48,3 %
H	4,5	4,7 „
N	7,0	7,2 „

14. 4-Nitro-pyrogallol-trimethyläther-1,2,3 (XIX).

10 g 4-Nitro-pyrogallol-dimethyläther-1,3 wurden in einem Überschuß von doppelt normaler Natronlauge gelöst und unter ständigem Schütteln so lange mit Dimethylsulfat in kleinen Mengen versetzt, bis die Flüssigkeit ihre rotbraune Farbe verloren und gelbe Krystalle abgeschieden hatte. Diese wurden abgesaugt und aus heißem Alkohol umkrystallisiert. So zeigten sie blaßgelbe Farbe und den von Einhorn, Cobliner und Pfeiffer<sup>1)</sup> angegebenen Schmelzpunkt von 44°. Die Nitroverbindung löst sich nicht in Wasser, mäßig in Alkohol.

15. 4-Amino-2-acetyl-pyrogallol-dimethyläther-1,3.



Die Reduktion wurde auf elektrochemischem Wege in der bekannten Weise ausgeführt. Als Kathode diente ein Kupferdrahtnetz, als Anode ein Bleiblech, beide waren durch eine Tonzelle voneinander getrennt. Anodenflüssigkeit war 20 prozentige Schwefelsäure, die Kathodenflüssigkeit hatte folgende Zusammensetzung: 20 g 4-Nitro-2-acetyl-pyrogallol-dimethyläther-1,3, 75 ccm Alkohol, 15 ccm konzentrierte Salzsäure und 1 ccm Zinnchlorürlösung (15 g Zinn in 100 ccm enthalten). Sie

<sup>1)</sup> Ber. 37, 100 (1904).

wurde heiß in den Raum zwischen Tonzelle und Becherglas eingefüllt und ihr bei einer Badtemperatur von etwa 50° statt der theoretisch für die Reduktion zum Amin nötigen Strommenge von 840 A-Min. 1425 A-Min. (Spannung 8 Volt, Stromstärke 5 A) zugeführt. Die Wasserstoffentwicklung und Zinnabscheidung begann nach Zufuhr der berechneten Strommenge. Die sich anfänglich schwarzbraun färbende Kathodenlösung wurde gegen Ende der Elektrolyse blau und schied eine reichliche Krystallisation von farblosem salzsauren 4-Amino-2-acetylpyrogallol-dimethyläther-1,3 ab. Er wurde abgesaugt und nach dem Waschen mit Alkohol im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet. Das Filtrat hiervon wurde im Kohlensäurestrom unter vermindertem Druck eingeeengt und der rohe salzsaure 4-Amino-2-acetylpyrogallol-dimethyläther-1,3 folgendermaßen gereinigt:

5 g rohes Chlorhydrat wurden in 45 ccm siedendem Methylalkohol gelöst und das wieder zum Sieden erhitzte Filtrat so lange mit Äther versetzt, bis die Krystallabscheidung begann, die durch Abkühlen vervollständigt wurde. Die Krystalle wurden abgesaugt, mit einer Alkohol-Äthermischung (1 : 1) gewaschen und im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet.

Salzsaurer 4-Amino-2-acetylpyrogallol-dimethyläther-1,3 sieht rein weiß aus, schmilzt bei 210° unter Zersetzung und löst sich ziemlich leicht in kaltem Wasser, Methyl- und Äthylalkohol, schwerer in Salzsäure und fast gar nicht in Äther. Das trockene Chlorhydrat ist sehr gut haltbar, während seine Lösungen sehr bald ihre Farbe ändern.

Der salzsaure 4-Amino-2-acetylpyrogallol-dimethyläther läßt sich diazotieren, wenn auch die Einwirkung der salpetrigen Säure (aus HCl und NaNO<sub>2</sub>) nur langsam erfolgt. Die Diazoniumlösung gibt mit alkalischer  $\beta$ -Naphthollösung eine rote Azoverbindung, die, aus heißem Alkohol umkrystallisiert, in metallisch glänzenden Nadeln vom Schmp. 165—166° erhalten wurde. Mit R-Salz liefert die Diazoniumverbindung einen Wollfärbenden, dunkelroten Farbstoff.

4,34 mg gaben	7,63 mg CO <sub>2</sub>	und	2,21 mg H <sub>2</sub> O.
5,68 mg "	9,96 mg CO <sub>2</sub>	"	2,82 mg H <sub>2</sub> O.
5,64 mg "	3,38 mg AgCl.		
5,132 mg "	3,09 mg AgCl.		

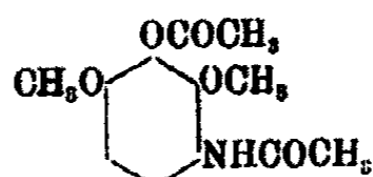


348 Brand u. Collischonn: Pyrogallol-dimethyläther.

Berechnet für $C_{10}H_8O_4N \cdot HCl$ :		Gefunden:	
C	48,2	48,	47,8 %
H	5,7	5,7	5,6 „
Cl	14,8	14,8	14,9 „

Zur Herstellung des freien 4-Amino-2-acetyl-pyrogallol-dimethyläthers-1,3 wurden 2 g des salzsauren Salzes in Wasser gelöst und die auf Zusatz von überschüssigem Natriumbicarbonat trüb gewordene Flüssigkeit mit Äther ausgeschüttelt. Das beim Abdestillieren des Äthers aus dem mit Natriumsulfat getrockneten Ätherauszug hinterbleibende zähe Öl wurde auch nach wochenlangem Stehen in der Kälte und Abkühlen mit Eis-Kochsalzmischung nicht fest, sondern nahm eine immer dunkler werdende Farbe an.

16. 4-Acetylamino-2-acetyl-pyrogallol-dimethyläther-1,3,

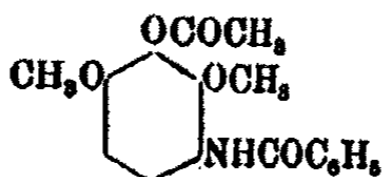


Zu einer Lösung von 2 g Amino-acetyl-pyrogallol-dimethyläther-Chlorhydrat wurden erst 2 g krystallisiertes Natriumacetat und dann  $1\frac{1}{2}$  ccm Essigsäureanhydrid gegeben und die Mischung geschüttelt. Nach ganz kurzer Zeit schied sich der feste Acetylamino-acetyl-pyrogallol-dimethyläther in Krystallen ab, die nach dem Absaugen durch Umlösen aus heißem Wasser in farblosen Blättchen vom Schmp.  $131-132^\circ$  erhalten wurden. Die Verbindung wird von kaltem Wasser schwer, von heißem Wasser leicht aufgenommen, auch in Alkohol ist sie leicht löslich.

4,636 mg gaben	9,645 mg $CO_2$	und	2,54 mg $H_2O$ .
4,29 mg „	8,885 mg $CO_2$	„	2,85 mg $H_2O$ .
2,546 mg „	0,1254 ccm $N_2$	bei $18^\circ$	und 751 mm.
4,994 mg „	0,250 ccm $N_2$	bei $19^\circ$	und 751 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{10}O_5N$ :		Gefunden:	
C	56,9	56,8	56,5 %
H	5,9	6,1	6,1 „
N	5,7	5,7	5,8 „

17. 4-Benzoylamino-2-acetyl-pyrogallol-dimethyläther-1,3,



Eine Lösung von 2,5 g salzsaurem Amino-acetyl-pyrogallol-dimethyläther in 100 ccm Wasser wurde mit 30 ccm Natronlauge (1:2) versetzt und mit 1,5 g Benzoylchlorid geschüttelt. Die abgeschiedenen Krystalle wurden abgesaugt und das Filtrat nochmals mit 1,5 g Benzoylchlorid geschüttelt, wobei eine weitere Krystallmenge erhalten wurde. Das erhaltene Benzoylderivat zeigte nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmp. 150—151°. 4-Benzoylamino-2-acetyl-pyrogallol-dimethyläther-1,3 löst sich schwer in kaltem Alkohol, leicht in Aceton, Eisessig und Chloroform und sehr wenig in Wasser.

4,696 mg gaben 11,94 mg CO<sub>2</sub> und 2,26 mg H<sub>2</sub>O.

5,800 mg „ 14,61 mg CO<sub>2</sub> „ 2,58 mg H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>O<sub>5</sub>N:

C 69,0  
H 5,4

Gefunden:

69,4 68,7%  
5,4 5,0 „

18. 4,6-Dinitro-2-acetyl-pyrogallol-dimethyläther-1,3 (XXIII).

30 g Acetyl-pyrogallol-dimethyläther wurden langsam in 100 ccm rauchende Salpetersäure (D. 1,5—1,525), die mit Eis gekühlt wurden, eingetragen. Nachdem die Flüssigkeit noch eine Viertelstunde unter Kühlung gestanden hatte, wurde sie in Wasser gegossen. Die Nitroverbindung schied sich — je nach den gerade getroffenen Versuchsbedingungen — in verschiedener Form aus, meist als grünes Öl, das sich bald in eine hellgelbe Krystallmasse verwandelte. Sie wurde abgesaugt, gewaschen und mehrmals aus heißem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. So erhält man bei 127—128° schmelzende gelbe Krystalle, die in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol und Eisessig schwer und in Aceton leicht löslich sind.

350 Brand u. Collischonn: Pyrogallol-dimethyläther.

0,2081 g gaben 0,8218 g CO<sub>2</sub> und 0,0682 g H<sub>2</sub>O.  
 0,2089 g „ 0,8162 g CO<sub>2</sub> „ 0,0659 g H<sub>2</sub>O.  
 0,2482 g „ 80,69 ccm N<sub>2</sub> bei 26° und 754,5 mm.

Berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>8</sub> N <sub>2</sub> :		Gefunden:	
C	41,96	42,2	42,8%
H	3,5	3,6	3,6 „
N	9,8	9,7	— „

Die Bestimmung der Anzahl Nitrogruppen wurde in derselben Weise ausgeführt, wie unter Nr. 12 angegeben wurde.

0,1959 g verbrauchten 80 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Stannochloridlösung = 81,24% NO<sub>2</sub>.  
 Berechnet für 2 Nitrogruppen: 82,17% NO<sub>2</sub>.

19. 4,6-Dinitro-pyrogallol-dimethyläther-1,3 (XXIV).

10 g Dinitro-acetyl-pyrogallol-dimethyläther wurden mit 100 ccm Normalnatronlauge auf dem Wasserbade erwärmt, bis vollständige Lösung eingetreten war. Auf Zusatz von Salzsäure fiel der Dinitro-pyrogallol-dimethyläther aus der schwarzrot gefärbten Lösung in gelben Nadeln aus, die nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser bei 162—163° schmolzen. Dinitro-pyrogallol-dimethyläther löst sich in kaltem Wasser schwer, leichter in heißem, leicht in Alkohol und in Eisessig.

0,2132 g gaben 0,8078 g CO<sub>2</sub> und 0,0646 g H<sub>2</sub>O.  
 0,2239 g „ 0,8236 g CO<sub>2</sub> „ 0,0678 g H<sub>2</sub>O.  
 0,2067 g „ 20,55 ccm N<sub>2</sub> bei 21° und 753 mm.  
 0,2191 g „ 22,15 ccm N<sub>2</sub> bei 20° „ 753 mm.

Berechnet für C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> O <sub>7</sub> N <sub>2</sub> :		Gefunden:	
C	39,8	39,4	39,4%
H	3,8	3,4	3,8 „
N	11,5	11,4	11,7 „

Um eine vollständige Zerstörung des Dinitro-pyrogallol-dimethyläthers zu vermeiden, darf bei der Verseifung seiner Acetylverbindung die Natronlauge nicht stärker, als oben angegeben wurde, angewandt werden.

20. 4,6-Dinitro-pyrogallol-trimethyläther-1,2,3 (XXII).

5 g Dinitro-pyrogallol-dimethyläther wurde in einem Überschuß von doppelt normaler Natronlauge gelöst und so lange unter ständigem Schütteln mit Dimethylsulfat in kleinen Mengen versetzt, bis sich die Farbe der Lösung aufhellte, und sich

Brand u. Collischonn: Pyrogallol-dimethyläther. 351

der Dinitro-pyrogallol-trimethyläther in Krystallen abschied. Die Methylierung erfolgte sehr langsam, zweckmäßig unterstützt man sie durch zeitweises Erwärmen der Flüssigkeit, doch wird diese auch dann nicht hellgelb. Die abgesaugten Krystalle wurden aus verdünntem Alkohol in hellgelben Krystallen erhalten, die entsprechend den Angaben von Thoms und Siebeling<sup>1)</sup> bei 87—88° schmolzen.

3,159 mg gaben 4,86 mg CO<sub>2</sub> und 1,09 mg H<sub>2</sub>O.  
4,589 mg „ 0,441 ccm N<sub>2</sub> bei 18° und 757 mm.

Berechnet für C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>7</sub> N <sub>2</sub> :		Gefunden:
C	41,9	41,97 %
H	3,8	3,86 „
N	10,85	11,2 „

Dem Verein für chemische Industrie in Mainz danken wir noch vielmals für Ausführung einer Anzahl von Analysen.

Gießen, Chem. Labor. der Universität, August 1921.

<sup>1)</sup> Ber. 44, 2121 (1911).

Mitteilung aus dem chemischen Institut der  
Technischen Hochschule zu Karlsruhe.

Über Umsetzungsbeeinflussungen durch Substituenten.

7. Mitteilung<sup>1)</sup>:

Über die bevorzugten Substitutionspunkte an den  
Naphtholen und am 1-Aminonaphthalin.

Von

Hartwig Franzen und Gustav Stäuble.

(Eingegangen am 23. Januar 1922.)

Vor einiger Zeit<sup>2)</sup> konnten wir zeigen, daß bei der Einwirkung von Brom auf 2-Aminonaphthalin die Punkte 1, 6 und 3 des Kernes bevorzugte Substitutionspunkte sind. Ferner ergab sich, daß 2-Amino das 1-Wasserstoff weit mehr beeinflußt als das an der 6-Stellung haftende und dieses wieder erheblich stärker als das an der 3-Stellung befindliche. Weiter zeigte sich, daß bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf 1,6-Dibrom-2-aminonaphthalin und auf 1,3,6-Tribrom-2-aminonaphthalin lediglich das 1-Brom durch Wasserstoff ersetzt wird, daß also in diesen beiden Körpern der Punkt 1 in bezug auf Wasserstoff ein bevorzugter Substitutionspunkt ist. Auch in diesem Falle wird wieder der an Punkt 1 sitzende Substituent durch Amino weit stärker beeinflußt, als der an Punkt 3 und 6 haftende.

Wir haben nun weiter festzustellen versucht, wie die Verhältnisse bei der Bromierung des 2-Oxynaphthalins liegen, ob auch in diesem Falle die Punkte 1, 6 und 3 bevorzugte Substitutionspunkte sind, was ja von vornherein zu erwarten war.

<sup>1)</sup> 6. Mitteilung: Dies. Journ. [2] 102, 156 (1921).

<sup>2)</sup> Dies. Journ. [2] 101, 58 (1920).

Bei der Einwirkung von 1 Molekül Brom auf eine Eisessiglösung von 2-Oxynaphtalin entsteht nach Smith<sup>1)</sup> 1-Brom-2-oxynaphtalin. Der Körper liefert bei der Oxydation Phtalsäure; daraus folgt, daß Brom und Hydroxyl am gleichen Kern haften. Durch diesen Befund ist die Konstitution keineswegs einwandfrei bewiesen; sie dürfte aber doch sicher sein, weil die Monochlorierung des 2-Oxynaphtalins und die Monobromierung des 2-Aminonaphtalins in der 1-Stellung erfolgt.

Bei der Einwirkung von 2 Molekülen Brom auf das 2-Oxynaphtalin soll 1,6-Dibrom-2-oxynaphtalin, dessen Konstitution in folgender Weise ermittelt wurde, entstehen. Bei der Oxydation des Körpers bildet sich nach H. C. Armstrong und E. C. Rositter<sup>2)</sup> 4-Bromphtalsäure; das zweite Bromatom ist also in den nicht hydroxylierten Kern, und zwar in die 6- oder 7-Stellung eingetreten. Nun liefert das 1-Chlor-2-oxynaphtalin bei der Einwirkung von 1 Molekül Brom ein Brom-1-chlor-2-oxynaphtalin, in welchem aus Analogiegründen das Bromatom die gleiche Stellung einnehmen dürfte wie das zu zweit eintretende Bromatom in dem Dibrom-2-oxynaphtalin. Wird das Brom-1-chlor-2-oxynaphtalin mit Phosphorpentachlorid destilliert, so entsteht nach H. C. Armstrong und E. C. Rositter<sup>3)</sup> unter Ersatz von Hydroxyl und Brom durch Chlor 1,2,6-Trichlornaphtalin, wodurch sichergestellt sein dürfte, daß jedenfalls in diesem Körper das Bromatom die 6-Stellung einnimmt; damit ist auch wahrscheinlich gemacht, daß in dem Dibrom-2-oxynaphtalin das zu zweit eingetretene Bromatom das 6-Wasserstoffatom substituiert.

Bei der Weiterbromierung des 1,6-Dibrom-2-oxynaphtalins entsteht nach H. C. Armstrong und E. C. Rositter<sup>4)</sup> ein Tribrom-2-oxynaphtalin, dem sie ohne weitere Belege die Formel eines 1,3,6-Tribrom-2-oxynaphtalins zuerteilen; allerdings versehen sie die Formel in bezug auf die 3-Stellung des einen Bromatoms mit einem Fragezeichen. Da nun bei der Weiterbromierung des 2-Oxynaphtalins ein Tetrabromkörper entsteht, in welchem 3 Bromatome an dem hydroxylierten Kern haften, also die Stellung 1,3 und 4 einnehmen, so kann mit Sicher-

<sup>1)</sup> Soc. 35, 789.

<sup>2)</sup> Proc. 5, 71 (1889).

<sup>3)</sup> Proc. 7, 89 (1891).

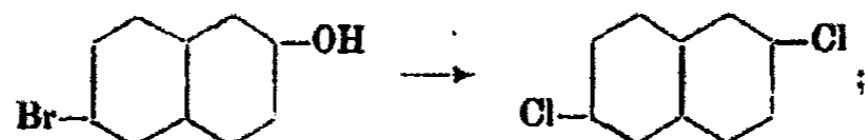
<sup>4)</sup> Proc. 7, 87 und 89 (1891).

heit nur behauptet werden, daß das zu dritt eingetretene Bromatom die 3- oder 4-Stellung einnimmt.

Bei der Weiterbromierung des Tribrom-2-oxynaphtalins entsteht ein Tetrabrom-2-oxynaphtalin, dem H. C. Armstrong und E. C. Rositter<sup>1)</sup> die Formel eines 1,3,4,6-Tetrabrom-2-oxynaphtalins zuerteilen; bei der Oxydation entsteht 4-Bromphtalsäure; drei Bromatome sind also in den hydroxylierten Kern eingetreten, nehmen also die Stellung 1,3 und 4 ein, während das vierte das 6- oder 7-Wasserstoffatom substituiert haben kann.

Wie die Zusammenstellung zeigt, geht aus dem bisher vorliegenden Material keineswegs mit Sicherheit hervor, welches die bevorzugten Substitutionspunkte an dem 2-Oxynaphtalin sind.

Wird das 1-Brom-2-oxynaphtalin mit Reduktionsmitteln, z. B. Zinn und Salzsäure oder Zinnoxidkalk, behandelt, so wird das Brom durch Wasserstoff ersetzt und es entsteht 2-Oxynaphtalin. Das Dibromierungsprodukt des 2-Oxynaphtalins, das vermutliche 1,6-Dibrom-2-oxynaphtalin, verliert bei der Behandlung mit Reduktionsmitteln, wie Zinn und Salzsäure oder Zinnchlorür und Salzsäure, ein Bromatom unter Bildung eines Monobrom-2-oxynaphtalins; dieses ist verschieden von dem 1-Brom-2-oxynaphtalin, woraus folgt, daß das 1-Bromatom durch Wasserstoff ersetzt wird, während das zu zweit eingetretene erhalten bleibt. Das neue Monobrom-2-oxynaphtalin, in welchem vermutlich der 6-Bromkörper vorliegt, liefert bei der Destillation mit Phosphorpentachlorid ein Dichlornaphtalin vom Schmp. 140—141°. Aus dem 6-Brom-2-oxynaphtalin muß unter diesen Umständen 2,6-Dichlornaphtalin entstehen:



der Körper soll aber nach den Literaturangaben bei 135° schmelzen. Da zwischen dem von uns beobachteten Schmelzpunkt und dem des 2,6-Dichlornaphtalins nach den Literaturangaben ein recht bedeutender Unterschied vorhanden war, wurde der Körper auch noch aus der 2-Oxynaphtalin-6-sulfosäure hergestellt und es wurde tatsächlich für den so ge-

<sup>1)</sup> Proc. 4, 71 (1888).

wonnenen Stoff der Schmp. 135° beobachtet. Eine Mischung mit dem aus Monobrom-2-oxynaphtalin gewonnenen Dichlornaphtalin vom Schmp. 140—141° zeigte aber keine Schmelzpunktserniedrigung, so daß in ihm auch 2,6-Dichlornaphtalin vorliegt. Wahrscheinlich ist, daß der aus der 2-Oxynaphtalin-6-sulfosäure dargestellte Körper durch Spuren fremder Stoffe, die sich nur schwer entfernen lassen, verunreinigt ist und daß dadurch der Schmelzpunkt etwas herabgedrückt wird. Der wahre Schmelzpunkt des 2,6-Dichlornaphtalins dürfte bei 140—141° liegen. Aus der Bildung des 2,6-Dichlornaphtalins bei der Destillation des neuen Monobrom-2-oxynaphtalins mit Phosphorpentachlorid folgt, daß ihm die Konstitution eines 6-Brom-2-oxynaphtalins zukommen muß und weiter, daß das bei der Dibromierung des 2-Oxynaphtalins zu zweit eintretende Bromatom das 6-Wasserstoffatom substituiert, daß also der Dibromkörper 1,6-Dibrom-2-oxynaphtalin ist. Weiter folgt, daß das Tetrabrom-2-oxynaphtalin die Konstitution eines 1,3,4,6-Tetrabromkörpers besitzt, da es ja durch Weiterbromierung aus dem Dibromkörper entsteht.

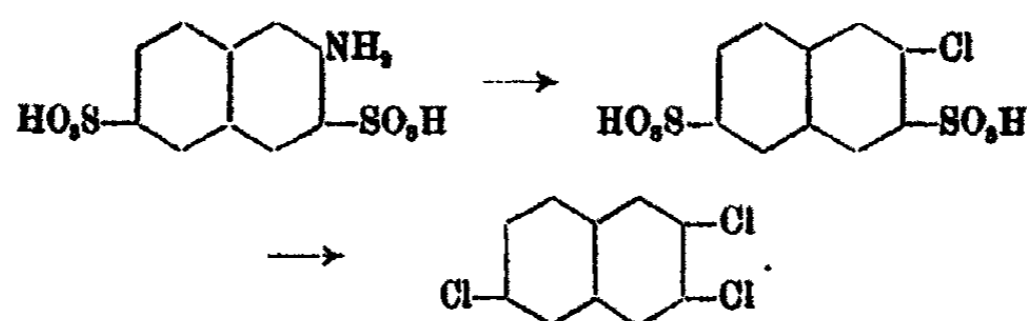
Bei der Weiterbromierung des 1,6-Dibrom-2-oxynaphtalins entsteht ein Tribrom-2-oxynaphtalin; das zu dritt eingetretene Bromatom kann, wie aus dem vorhergehenden folgt, nur die 3- oder 4-Stellung einnehmen. Bei der Reduktion mit sauren Reduktionsmitteln wird ein Bromatom durch Wasserstoff ersetzt; das neue Dibrom-2-oxynaphtalin ist verschieden von dem durch Dibromierung entstehendem 1,6-Dibrom-2-oxynaphtalin, woraus folgt, daß nicht das zu dritt eingetretene Brom durch Wasserstoff substituiert worden ist. Es kann auch nicht das 6-Bromatom sein, welches durch Wasserstoff ersetzt wurde, denn dieses ist, wie wir uns durch besondere Versuche überzeugten, gegen naszierenden Wasserstoff unempfindlich. Es ist also auch hier wieder das 1-Bromatom durch Wasserstoff ersetzt worden, was ja auch nach den bisherigen Erfahrungen zu erwarten war. Dem neuen Dibrom-2-oxynaphtalin kommt also die Konstitution eines 3,6- oder 4,6-Dibrom-2-oxynaphtalins zu. Um eine Entscheidung zwischen diesen beiden Formeln zu treffen, wurden sehr viele Versuche unternommen. Zunächst wurde versucht, den Körper durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid oder Phosphorpenta-



### 356 Franzen u. Stäuble: Umsetzungsbeeinflussungen.

bromid in die entsprechenden Trichlor- und Tribromnaphtaline umzuwandeln. Es entstanden aber, soviel auch die Versuchsbedingungen geändert wurden, immer Gemische von halogenierten Naphtalinen, die sich durch Krystallisation nicht trennen ließen, so daß auf diesem Wege keine Entscheidung getroffen werden konnte.

Gelegentlich dieser Versuche wurde, um Vergleichsmaterial zu erhalten, aus der 2-Aminonaphtalin-3,6-disulfosäure über die 2-Chlornaphtalin-3,6-disulfosäure das 2,3,6-Trichlornaphtalin dargestellt:



Der so gewonnene Körper schmolz bei 145°. Der gleiche Stoff wurde auch von Ad. Claus und Otto Schmidt<sup>1)</sup> durch Umsetzung der 2-Oxynaphtalin-3,6-disulfosäure mit Phosphor-pentachlorid erhalten; sie geben für die Substanz den Schmelzpunkt 90—91° an. Worin der Grund für diese bedeutende Schmelzpunktsdifferenz liegt, muß vorläufig unentschieden bleiben. Wir halten es für wahrscheinlich, daß einem trichlorierten Naphtalin mit allen Chloratomen in der  $\beta$ -Stellung ein höherer Schmelzpunkt als 90° zukommt.

Es wurde dann versucht, den Körper, in welchem ja wahrscheinlich das 3,6-Dibrom-2-oxynaphtalin vorlag, mit dem 3,6-Dibrom-2-aminonaphtalin von sicherer Konstitution in Verbindung zu setzen:



Zu diesem Zwecke wurde versucht, den Dibromoxykörper durch Einwirkung von Ammoniak bei höherer Temperatur oder mittels der Buchererschen Reaktion in den Dibrom-

<sup>1)</sup> Ber. 19, 3178 (1886).

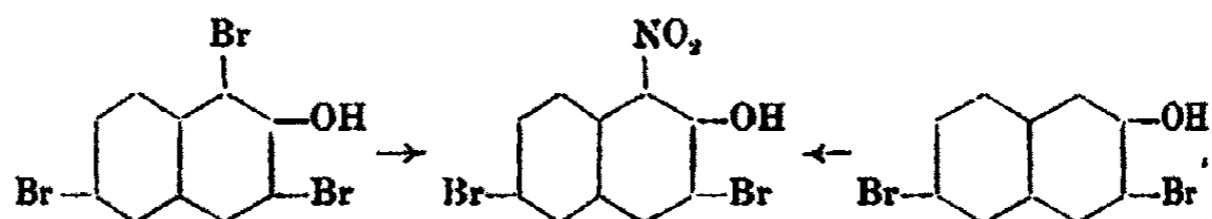
aminokörper umzuwandeln und ferner in dem 3,6-Dibrom-2-aminonaphtalin das Amino durch Hydroxyl zu ersetzen. Aber auch diese Versuche schlugen, soviel auch die Versuchsbedingungen geändert wurden, fehl. Es scheint, daß bei höher bromierten Naphtylaminen und Naphtolen sich ein einigermaßen glatten Ersatz von Amino durch Hydroxyl und umgekehrt nicht mehr durchführen läßt.

Weiter wurde dann versucht, den Dibromkörper noch weiter zu enthalogenieren, um so eventuell einen Einblick in seine Konstitution zu bekommen. Bei der Bearbeitung der bromierten 2-Amino- und 2-Oxynaphtaline hatte sich gezeigt, daß das zuerst eintretende Bromatom am leichtesten von allen anderen durch Wasserstoff ersetzt wird und es war von vornherein zu erwarten, daß bei Anwendung stärkerer Reduktionsmittel neben dem 1-Bromatom auch das zu zweit eingetretene, also das 6-Bromatom, eliminiert werden würde; es hätte also unter Umständen ein Monobrom-2-oxynaphtalin entstehen können, in welchem das zu dritt eingetretene Brom noch vorhanden war; mit diesem hätten sich dann Konstitutionsbestimmungen möglicherweise leichter ausführen lassen. Als Reduktionsmittel wurde für diesen Zweck Natriumamalgam gewählt und seine Einwirkung sowohl in alkalischer als auch in saurer Lösung untersucht. Läßt man Natriumamalgam in alkalischer Lösung auf das 1,3(?),6-Tribrom-2-oxynaphtalin einwirken, so werden auch tatsächlich zwei Bromatome durch Wasserstoff ersetzt, aber es sind dies nicht das 1- und 6-Bromatom, sondern das zuerst und zu dritt eingetretene, denn als Reduktionsprodukt entsteht 6-Brom-2-oxynaphtalin. Auch aus dem 3(?),6-Dibrom-2-oxynaphtalin bildet sich der gleiche Körper und ferner werden in dem 1,3,4,6-Tetrabrom-2-oxynaphtalin sämtliche Bromatome, mit Ausnahme des in 6-Stellung befindlichen, durch Wasserstoff ersetzt. In saurer Lösung dagegen werden die Bromkörper durch Natriumamalgam überhaupt nicht angegriffen. Auf diesem Wege ließ sich die Konstitutionsbestimmung also auch nicht ausführen. Interessant ist aber jedenfalls, daß die in 1-, 3- und 4-Stellung zum 2-Hydroxyl befindlichen Bromatome bei der Einwirkung von Natriumamalgam in alkalischer Lösung durch Wasserstoff ersetzt werden, während das 6-Bromatom erhalten bleibt. Es kann

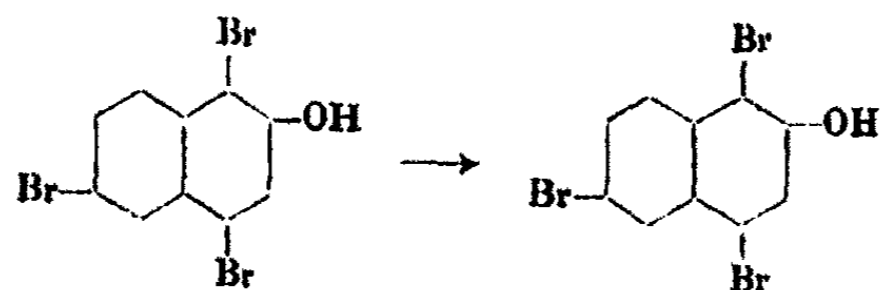
358 Franzén u. Stäuble: Umsetzungsbeeinflussungen.

dies nicht daran liegen, daß die an der  $\beta$ -Stellung haftenden Bromatome bei der Einwirkung von Natriumamalgam überhaupt nicht angegriffen werden, denn auch das in 3-Stellung befindliche wird ja eliminiert und außerdem überzeugten wir uns noch durch besondere Versuche, daß sowohl das 1-Bromnaphthalin als auch der 2-Körper durch Natriumamalgam in alkalischer Lösung zu Naphthalin reduziert werden. Man muß also annehmen, daß das 6-Brom durch den Einfluß des 2-ständigen Hydroxyls in seiner Umsetzungsfähigkeit mit Wasserstoff aus Natriumamalgam in alkalischer Lösung stark herabgesetzt wird.

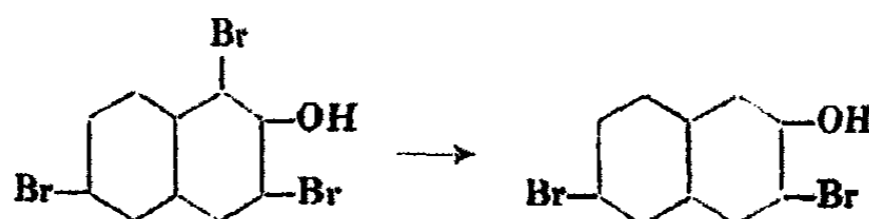
Nachdem auch diese Versuche, die Konstitution des 3(?),6-Dibrom-2-oxynaphthalins und des 1,3(?),6-Tribrom-2-oxynaphthalins sicherzustellen, fehlgeschlagen waren, wurde ein indirekter Weg versucht. Aus Untersuchungen von Johannes Thiele und Th. Zincke und seinen Schülern wissen wir, daß bei der Einwirkung von Salpetrigsäure auf bromierte Phenole leicht ein Bromatom durch Nitro ersetzt wird. Läßt man nun auf eine Eisessiglösung von 1,3(?),6-Tribrom-2-oxynaphthalin Salpetrigsäure einwirken, dann wird ein Bromatom durch Nitro substituiert und es entsteht ein Dibromnitro-2-oxynaphthalin. In diesem Falle ist das 1-Bromatom durch Nitro ersetzt worden, was ja aus Analogiegründen auch zu erwarten war, denn der gleiche Körper entsteht auch bei der Nitrierung des 3(?),6-Dibrom-2-oxynaphthalins mit Salpetersäure:



Es kommt ihm also die Konstitution eines 3(?),6-Dibrom-1-nitro-2-oxynaphthalins zu. Wird der Nitrokörper nun der längeren Einwirkung von Zinnchlorür und Salzsäure in siedender alkoholischer Lösung unterworfen, so lassen sich in der Reaktionsflüssigkeit höchstens Spuren Bromwasserstoff nachweisen. Wäre der Nitrokörper 1-Nitro-4,6-dibrom-2-oxynaphthalin, welche Konstitution ihm ja zukommen müßte, falls der Tribromkörper 1,4,6-Tribrom-2-oxynaphthalin wäre:



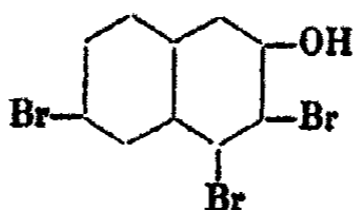
dann hätten sich in der Reaktionsflüssigkeit reichliche Mengen Bromwasserstoff nachweisen lassen müssen, da, wie später zu zeigen ist, in dem zunächst entstehenden Amin das in 4-Stellung zum 1-Amino befindliche Brom bei der Einwirkung von sauren Reduktionsmitteln glatt durch Wasserstoff substituiert wird, während ein in der 3-Stellung zum Hydroxyl haftendes Halogenatom auch den Angriffen des sehr stark wirkenden Reduktionsmittels Jodwasserstoff widersteht. Da nun bei der Reduktion kein Bromwasserstoff gebildet wird, so folgt mit größter Wahrscheinlichkeit, daß das zu dritt eingetretene Bromatom die 3 Stellung besetzt hat. Dies wird ja auch noch dadurch wahrscheinlich gemacht, daß bei der Bromierung von 2-Aminonaphthalin das zu dritt eintretende Bromatom sicher die 3-Stellung einnimmt. Dem fraglichen Tribrom-2-oxynaphthalin und seinem Reduktionsprodukt, dem Dibrom-2-oxynaphthalin, kommen also die Formeln eines 1,3,6-Tribrom-2-oxynaphthalins und eines 3,6-Dibrom-2-oxynaphthalins zu:



Wenn das 1,3,4,6-Tetrabrom-2-oxynaphthalin der Einwirkung von sauren Reduktionsmitteln unterliegt, so wird wiederum ein Bromatom durch Wasserstoff ersetzt und es entsteht ein Tribrom-2-oxynaphthalin. Da es von dem durch direkte Bromierung des 2-Oxynaphthalins erhaltenen 1,3,6-Tribrom-2-oxynaphthalin verschieden ist, kann es nicht das zu viert eingetretene Bromatom sein, welches durch Wasserstoff ersetzt wird; da ferner die an der 3- und 6-Stellung haftenden Bromatome gegen saure Reduktionsmittel unempfindlich sind, muß auch hier wieder das 1-Brom durch Wasserstoff substituiert

### 360 Franzen u. Stäuble: Umsetzungsbeeinflussungen.

worden sein und das neue Tribrom-2-oxynaphtalin kann nur 3,4,6-Tribrom-2-oxynaphtalin sein:



In der gleichen Weise wie das 1-Brom-2-oxynaphtalin wurde auch das 1-Chlor-2-oxynaphtalin der Einwirkung von Zinn und Salzsäure und der von Zinnoxidkalium unterworfen; während unter diesen Umständen in dem ersten Körper das Brom durch Wasserstoff ersetzt wird, wirken die beiden Reduktionsmittel auf den Chlorkörper nicht ein. Jedoch gelingt die Reduktion beim Kochen mit einer Eisessiglösung von Jodwasserstoff, es wird also auch diesem Falle das 1-Halogen verhältnismäßig leicht von Reduktionsmitteln angegriffen. Bei der Darstellung sowohl des 1-Brom-2-oxynaphtalins als auch des 1-Chlor-2-oxynaphtalins wurden die entstehenden Stoffe noch näher daraufhin untersucht, ob neben den 1-Halogenkörpern noch andere entstehen; es war dies nicht der Fall; das 1-Wasserstoffatom wird also jedenfalls ganz erheblich viel leichter durch Halogen ersetzt als die anderen an den bevorzugten Substitutionspunkten haftenden Wasserstoffatome. Auch bei der Dibromierung des 2-Oxynaphtalins scheinen außer dem 1,6-Dibrom-2-oxynaphtalin kaum andere Körper gebildet zu werden. Ob das auch bei der Darstellung des Tribrom- und des Tetrabromkörpers der Fall ist, läßt sich vorläufig nicht mit Sicherheit entscheiden; sicher dürfte aber sein, daß das 3-Wasserstoffatom leichter durch Brom substituiert wird als das an der 4-Stellung haftende, wie aus der Darstellung des Tribrom- und Tetrabrom-2-oxynaphtalins hervorgeht.

Aus dem Beobachtungsmaterial ergibt sich, daß bei der Einwirkung von Brom auf das 2-Oxynaphtalin die Punkte 1, 6, 3 und 4 bevorzugte Substitutionspunkte sind, und zwar wird das in der 1-Stellung befindliche Wasserstoffatom weit leichter ersetzt als der 6-Wasserstoff und dieser wieder weit leichter als der an der 3-Stellung haftende, während das 4-Wasserstoffatom am schwersten substituiert wird. Bei der Einwirkung von Reduktionsmitteln wie Zinn und Salzsäure, Zinnchlorür

und Salzsäure auf die Bromierungskörper des 2-Oxynaphtalins wird das 1-Bromatom leicht durch Wasserstoff substituiert, während die anderen nicht angegriffen werden. Anders liegen die Verhältnisse bei der Einwirkung von Natriumamalgam in alkalischer Lösung; in diesem Falle werden die an den Punkten 1, 3 und 4 haftenden Bromatome leicht durch Wasserstoff ersetzt, während das 6-Bromatom erhalten bleibt.

Es besteht eine weitgehende Übereinstimmung in dem Einflusse von Amino und Hydroxyl bei der Bromierung von 2-Amino- und 2-Oxynaphtalin, da in beiden Fällen zunächst das 1-Wasserstoffatom, dann das 6- und schließlich das 3-Wasserstoffatom durch Brom ersetzt werden; Amino und Hydroxyl beeinflussen die Wasserstoffatome des Naphtalin-kerns in gleicher Weise. Auch bei der Einwirkung von sauren Reduktionsmitteln auf die Bromierungskörper des 2-Amino- und 2-Oxynaphtalins besteht eine vollständige Übereinstimmung in dem Einflusse von Amino und Hydroxyl, da in beiden Fällen lediglich das 1-Bromatom durch Wasserstoff ersetzt wird, während die anderen erhalten bleiben.

Nachdem ermittelt war, welche Punkte des Naphtalin-kernes von 2-Amino und 2-Hydroxyl am stärksten beeinflußt werden, wurden die Versuche auf das 1-Amino- und das 1-Oxynaphtalin ausgedehnt.

Von dem einen von uns ist gemeinschaftlich mit Erling Aaslund<sup>1)</sup> gezeigt worden, das sich in das 1-Aminonaphtalin mit Leichtigkeit nur zwei Bromatome einführen lassen. Bekannt ist ferner, daß bei der Einwirkung von anderen Reagentien auf 1-Amino- und 1-Oxynaphtalin wesentlich die 2- und 4-Wasserstoffatome durch Substituenten ersetzt werden; welches von beiden aber leichter der Substitution zugänglich ist, läßt sich nicht mit Sicherheit aus den im Schrifttum vorhandenen Angaben entnehmen; je nach den Reaktionsbedingungen scheint das eine oder das andere leichter substituiert zu werden.

Wird 2,4-Dibrom-1-oxynaphtalin der Einwirkung von Zinn und Salzsäure oder Zinnchlorür und Salzsäure unterworfen, so werden beide Bromatome durch Wasserstoff ersetzt. Ein

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 95, 160 (1917).

erheblicher Unterschied in der Reduktionsgeschwindigkeit der beiden Bromatome ist also jedenfalls nicht vorhanden; die Beeinflussung des Hydroxyls erstreckt sich in diesem Falle annähernd gleichmäßig auf beide Halogene, während der Einfluß des 2-ständigen Hydroxyls, bei der Einwirkung des gleichen Reagens, auf das 1-Bromatom erheblich größer war als auf das 6-Bromatom.

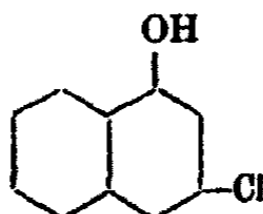
An dieser Stelle möge darauf aufmerksam gemacht sein, daß bei der Bereitung des 2,4-Dibrom-1-oxynaphtalins auf das sorgfältigste darauf zu achten ist, daß der Körper nicht mit kupferhaltigen Geräten in Berührung kommt. Bei den ersten Darstellungen wurde beim Absaugen auf der Nutsche mit sog. Nickelspateln gearbeitet; hierbei färbte sich die vorher farblose Krystallmasse unter Erwärmung dunkel und verschmierte vollständig. Erst als mit Porzellanspateln abgepreßt wurde, war keine Veränderung zu bemerken. Wir sind der Erscheinung etwas näher nachgegangen und fanden, daß schon Spuren von Kupfer hinreichen, um eine alkoholische Lösung von 2,4-Dibrom-1-oxynaphtalin unter Abscheidung eines blauen schwer löslichen Körpers zu zersetzen; es genügt, in eine alkoholische Lösung des Stoffes einen blanken Kupferdraht einen Augenblick einzutauchen, um die Zersetzung einzuleiten.

Das 2-Chlor-1-oxynaphtalin läßt sich durch Zinn und Salzsäure nicht reduzieren, während bei der Einwirkung einer kochenden Lösung von Jodwasserstoff in Eisessig Ersatz von Chlor durch Wasserstoff erfolgt. Bei der Darstellung des 2-Chlor-1-oxynaphtalins konnte noch gezeigt werden, daß neben diesem Körper noch ein weiterer, wahrscheinlich das 4-Chlor-1-oxynaphtalin, entsteht, während bei der Monohalogenierung des 2-Oxynaphtalins einheitliche Körper gebildet werden. Daraus folgt, daß das 1-Hydroxyl mehrere Wasserstoffatome gleichmäßiger beeinflusst als das 2-Hydroxyl.

Ebensowenig wie das 2-Chlor-1-oxynaphtalin wird auch das 2,4-Dichlor-1-oxynaphtalin von Zinn und Salzsäure reduziert und merkwürdigerweise auch nicht von Natriumamalgam in alkalischer Lösung; dagegen erfolgt wieder leicht Reduktion beim Kochen mit einer Eisessiglösung von Jodwasserstoff, und zwar werden wieder beide Halogenatome durch Wasserstoff ersetzt. Durch besondere Versuche haben wir uns noch davon

überzeugt, daß weder 1-Chlor- noch 2-Chlornaphtalin durch Natriumamalgam reduziert werden, daß also eine Hinderung bei der Einwirkung des Amalgams auf 2,4-Dichlor-1-oxynaphtalin nicht vorliegt.

Das 2,3,4-Trichlor-1-oxynaphtalin dagegen wird von Zinn und Salzsäure angegriffen; es gelang jedoch nicht, das Reduktionsprodukt in reinem Zustande zu fassen; da nun das 2,4-Dichlor-1-oxynaphtalin von dem gleichen Reagens nicht verändert wird, muß es die Anhäufung von Chloratomen sein, welches die Reaktionsfähigkeit hervorruft; es können in diesem Falle auch nur die 2- und 4-Chloratome sein, welche fortreduziert werden, denn das 3-Chloratom ist gegen Reduktionsmittel unempfindlich. Wird das 2,3,4-Trichlor-1-oxynaphtalin mit einer Eisessiglösung von Jodwasserstoff gekocht, so werden zwei Chloratome durch Wasserstoff ersetzt und es entsteht ein Monochlor-1-oxynaphtalin vom Schmp. 134—135°; der Körper kann nur 3-Chlor-1-oxynaphtalin:



sein, denn 2-Chlor-1-oxynaphtalin schmilzt bei 61° und 4-Chlor-1-oxynaphtalin bei 116°; außerdem werden ja 2-Chlor-1-oxynaphtalin und 2,4-Dichlor-1-oxynaphtalin durch Jodwasserstoff reduziert.

Analoge Versuche mit halogenierten 1-Aminonaphtalinen führten zu gleichen Ergebnissen. 1-Amino-4-bromnaphtalin und 1-Amino-2,4-dibromnaphtalin werden von Zinn und Salzsäure zu 1-Aminonaphtalin reduziert. 1-Amino-4-chlornaphtalin und 1-Amino-2,4-dichlornaphtalin werden dagegen von dem gleichen Reagens nicht angegriffen. Die letzten Versuche wurden unter verschiedenen Bedingungen angestellt, weil nach den Angaben von P. T. Cleve<sup>1)</sup> bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf 1-Amino-2,4-dichlornaphtalin Reduktion unter Bildung von 1-Amino-4-chlornaphtalin eintreten soll.

Weiter wurde noch mit Rücksicht auf eine Beobachtung von Rud. Biedermann<sup>2)</sup>, nach welcher bei der Einwirkung

<sup>1)</sup> Ber. 20, 450 (1887).

<sup>2)</sup> Ber. 6, 1120 (1875).



### 364 Franzen u. Stäuble: Umsetzungsbeeinflussungen.

von alkoholischem Kali auf 2,4-Dibrom-1-oxynaphtalin 1,2,4-Trioxynaphtalin entstehen soll, die Einwirkung des gleichen Reagens auf 1,6-Dibrom-2-oxynaphtalin untersucht und auch der Biedermannsche Versuch wiederholt. Es zeigte sich, daß ein großer Überschuß von alkoholischem Kali bei 20 stündigem Kochen auf das 1,6-Dibrom-2-oxynaphtalin auch nicht spurenweise einwirkt, während 2,4-Dibrom-1-oxynaphtalin unter sonst gleichen Umständen schon nach 6 stündigem Sieden große Mengen Bromwasserstoff abspaltet. Da nun Natronlauge nach den Angaben von Kurt H. Meyer und Fr. Bergius<sup>1)</sup> erst bei 300° unter Ersatz von Brom durch Hydroxyl auf 1-Bromnaphtalin einwirkt und 2-Bromnaphtalin kaum bei niedrigerer Temperatur reagieren dürfte, muß man annehmen, daß durch den Einfluß von 1-stündigem Hydroxyl auf 2- und 4-stündiges Brom ihre Umsetzungsfähigkeit mit alkoholischer Kalilauge ganz erheblich gesteigert wird, während ein solcher Einfluß von 2-stündigem Hydroxyl auf 1-stündiges Brom nicht zu bemerken ist. Mit letzterem stimmt überein, daß, wie wir früher<sup>2)</sup> beobachteten, 1-Brom-2-aminonaphtalin unter gleichen Umständen von alkoholischer Kalilauge ebenfalls nicht angegriffen wird.

Dann wurde noch das 5-Brom-1-aminonaphtalin der Einwirkung von Zinn und Salzsäure unterworfen, ohne daß ein Ersatz von Brom durch Wasserstoff erzielt werden konnte.

Aus den Versuchen folgt, daß 1-Hydroxyl und 1-Amino in 2- und 4-Stellung haftendes Halogen in der Weise beeinflussen, daß sie bei der Einwirkung von sauren Reduktionsmitteln leicht durch Wasserstoff ersetzt werden und zwar ist der Einfluß auf beide Punkte annähernd gleich groß, da Monohalogenderivate nicht entstehen; hiermit stimmt überein, daß bei der Monochlorierung des 1-Oxynaphtalins neben dem 2-Chlorkörper noch Isomere, wahrscheinlich der 4-Chlorkörper, entstehen. Auf in 3- und 5-Stellung befindliches ist der Einfluß von Hydroxyl bzw. Amino jedenfalls erheblich geringer als auf an 2- und 4-Stellung haftendes.

Vergleicht man das Verhalten des 2-Aminonaphtalins und

<sup>1)</sup> Ber. 47, 3155 (1914).

<sup>2)</sup> Dies. Journ. [2] 101, 58 (1920).

des 2-Oxynaphtalins mit den entsprechenden 1-substituierten Körpern bei Halogenierung und bei der Einwirkung von Reduktionsmitteln auf ihre Halogensubstitutionsprodukte, so zeigt sich ein recht beträchtlicher Unterschied. Während die beiden in 2-Stellung befindlichen Substituenten einen wesentlichen Einfluß auf die Punkte 1,6 und 8 und eventuell noch auf Punkt 4 ausüben, erstreckt sich der wesentliche Einfluß der in 1-Stellung haftenden nur auf die Punkte 2 und 4; in dem ersten Falle greift der Einfluß auf den zweiten Kern über, während er in dem zweiten auf den substituierten Kern beschränkt ist. Andererseits ist der Einfluß der beiden 2-ständigen Substituenten nur auf den Punkt 1 von besonderer Größe, während der der 1-ständigen Substituenten von annähernd gleicher Größe sich annähernd gleichmäßig auf die beiden bevorzugten Substitutionsprodukte erstreckt.

Von den gelegentlich der Untersuchung gewonnenen halogenierten Oxynaphtalinen wurden auch noch die Methyläther dargestellt, um zu sehen, ob durch den Eintritt von Halogen in die Naphtolmethyläther ihr Geruch wesentlich geändert wird. Es ist das nicht der Fall.

Die Ergebnisse der Untersuchung lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen:

1. Bei der Bromierung von 2-Amino- und 2-Oxynaphtalin sind die Punkte 1,6 und 8 und bei der des letzteren Körpers auch noch Punkt 4 bevorzugte Substitutionspunkte und zwar wird das in der 1-Stellung befindliche Wasserstoffatom weit leichter ersetzt als das 6-Wasserstoffatom und dieses wieder weit leichter als das an der 3-Stellung haftende. Im 2-Oxynaphtalin wird das 4-Wasserstoffatom schwieriger ersetzt als das an der 3-Stellung befindliche.

2. Bei der Einwirkung von Reduktionsmitteln wie Zinn oder Zinnchlorür und Salzsäure, auf die bromierten 2-Amino- und 2-Oxynaphtaline wird das 1-Bromatom durch Wasserstoff ersetzt, während die anderen nicht angegriffen werden.

3. Bei der Bromierung von 2-Amino- und 2-Oxynaphtalin und bei der Reduktion ihrer Bromkörper

mit den vorhin erwähnten Reduktionsmitteln ist der Einfluß von Amino und von Hydroxyl auf den Punkt 1 viel größer als auf die anderen bevorzugten Substitutionsprodukte.

4. Bei der Einwirkung von Natriumamalgam in alkalischer Lösung auf die Bromkörper des 2-Oxynaphtalins wird die Umsetzungsfähigkeit des 6-Bromatoms durch das Hydroxyl verkleinert.

5. Bei der Halogenierung des 1-Amino- und 1-Oxynaphtalins sind die Punkte 2 und 4 bevorzugte Substitutionspunkte. Ein erheblicher Unterschied in der Substitutionsfähigkeit scheint zwischen dem 2- und 4-Wasserstoffatom nicht vorhanden zu sein.

6. Bei der Einwirkung von Reduktionsmittel auf die an den bevorzugten Substitutionspunkten halogenierten 1-Amino- und 1-Oxynaphtaline werden beide Halogenatome mit annähernd gleicher Leichtigkeit durch Wasserstoff ersetzt.

7. Bei der Halogenierung von 1-Amino- und 1-Oxynaphtalin und bei der Reduktion ihrer Halogenkörper ist der Einfluß von Amino und von Hydroxyl auf die Punkte 2 und 4 annähernd gleich groß.

8. Der Einfluß von 1-Amino bzw. 1-Hydroxyl auf die Umsetzungsfähigkeit von 5-Brom bzw. 3-Chlor mit Wasserstoff aus sauren Reduktionsmitteln ist viel geringer als ihr Einfluß auf die 2- und 4-ständigen Halogene.

9. Durch den Einfluß von 1-Hydroxyl wird die Umsetzungsfähigkeit des 2- und 4-Bromatoms mit alkoholischem Kali wesentlich gesteigert, während ein solcher Einfluß von 2-Hydroxyl und 2-Amino auf 1-Brom nicht zu bemerken ist.

10. Die Umsetzungsfähigkeit des Chlors mit Wasserstoff ist in den halogenierten Amino- und Oxynaphtalinen viel geringer als die des Broms.

11. Durch den Eintritt von Chlor und Brom in die Naphtolmethyläther wird ihr Geruch nicht wesentlich geändert.

**Reduktion von 1-Bromnaphtalin mit Natriumamalgam.**

20,7 g 1-Bromnaphtalin (100 MM.) wurden in 200 ccm Alkohol gelöst und allmählich 865 g 2,5prozent. Natriumamalgam (das Doppelte der berechneten Menge) unter Schütteln auf der Schüttelmaschine eingetragen. Nach 5 Stunden wurde vom Quecksilber abgegossen, die Lösung in 2 Liter Wasser eingerührt, der farblose Niederschlag abgesaugt und getrocknet. Ausbeute 12 g, entsprechend 94% der berechneten. Aus Alkohol farblose Blättchen, die den Schmelzpunkt 79° des Naphtalins zeigten. Das Filtrat gab starke Bromwasserstoffreaktion.

**Reduktion von 2-Bromnaphtalin mit Natriumamalgam.**

In eine Lösung von 4 g 2-Bromnaphtalin (20 MM.) in 100 ccm Alkohol wurden allmählich 79 g 2,5prozent. Natriumamalgam (das Doppelte der berechneten Menge) unter Schütteln auf der Schüttelmaschine eingetragen, nach 7 Stunden die Lösung vom Quecksilber abgegossen, in 750 ccm Wasser eingerührt, der farblose Niederschlag abgesaugt und getrocknet. Ausbeute 2 g, entsprechend 80% der berechneten. Aus Alkohol farblose Blättchen, die den Schmelzpunkt 79° des Naphtalins zeigten. Das Filtrat vom Naphtalin zeigte starke Bromwasserstoffreaktion. Die Reduktion des 2-Bromnaphtalins erfolgte wesentlich langsamer als die unter gleichen Bedingungen vorgenommene des 1-Bromnaphtalins.

**1-Brom-2-oxynaphtalin.**

72 g 2-Oxynaphtalin (500 MM.) werden in 350 ccm Eisessig gelöst und zu der durch Wasser gekühlten Lösung 80 g Brom (500 MM.), gelöst in 100 ccm Eisessig, langsam hinzutropfen gelassen. Die Reaktionsmasse wird in 2 Liter Wasser gegossen, der Niederschlag abgesaugt und getrocknet. Ausbeute 108 g, entsprechend 97% der berechneten. Schmp. 80 bis 81°. Um zu sehen, ob noch Isomere vorhanden waren, wurde der Körper fraktioniert aus Gasolin umkristallisiert.

1. Fraktion	Schmp. 82—83°	44 g.
2. "	" 83°	48 g.
Eindampfungsrückstand	" 78—79°	10 g.

## 1-Brom-2-methoxynaphthalin.

6,6 g 1-Brom-2-oxynaphthalin (30 MM.) werden in 75 ccm 15prozent. Kalilauge gelöst, 20 ccm Dimethylsulfat hinzugegeben, geschüttelt und das nach kurzer Zeit abgeschiedene Reaktionsprodukt abgesaugt und getrocknet. Ausbeute 7 g, entsprechend 95% der berechneten. Schmp. 84—85°. Aus Äther perlmutterglänzende farblose Tafeln, die bei 85° schmelzen. Zeigt den etwas abgeschwächten Geruch des 2-Methoxynaphthalins.

0,1495 g gaben 0,1165 g AgBr.

Berechnet für $C_{11}H_9OBr$ :	Gefunden:
Br 83,76	88,16 %.

## Reduktion von 1-Brom-2-oxynaphthalin mit Zinn und Salzsäure.

8,9 g 1-Brom-2-oxynaphthalin (40 MM.), 9,5 g Zinn (80 MM.), 50 ccm Alkohol und 25 ccm konz. Salzsäure wurden 10 Stunden bis zum Verschwinden des Zinns zum Sieden erhitzt, die Reaktionsmasse in 250 ccm Wasser gegossen, der Niederschlag abgesaugt und getrocknet. Die Reaktionsmasse wurde mit verdünnter Kalilauge behandelt, das Ungelöste abgesaugt und getrocknet. Schmp. 96°; es lag also 2-Äthoxynaphthalin vor, auf welchen Stoff auch der starke Geruch des Körpers hindeutete. Das alkalische Filtrat wurde angesäuert, der Niederschlag abgesaugt und getrocknet. Schmp. 122° des 2-Oxynaphthalins. Das erste Filtrat gab nach dem Entzinnen eine starke Reaktion auf Bromwasserstoff.

## Reduktion von 1-Brom-2-oxynaphthalin mit Zinnoxidkalium.

8,9 g 1-Brom-2-oxynaphthalin (40 MM.), 18 g Zinnchlorür (30 MM.), 22,4 g Kali (400 MM.) und 150 ccm Wasser wurden 12 Stunden zum Sieden erhitzt, die Reaktionsmasse mit Wasser verdünnt, angesäuert, der Niederschlag abgesaugt und getrocknet. Zeigte den Schmp. 122° des 2-Oxynaphthalins. Ausbeute 5,7 g, entsprechend 98% der berechneten.

## 1,6-Dibrom-2-oxynaphthalin.

72 g 2-Oxynaphthalin (500 MM.) werden unter schwachem Erwärmen in 200 ccm Eisessig gelöst und unter fortwähren-

Franzen u. Stäuble: Umsetzungsbeeinflussungen. 369

dem Schütteln 160 g Brom (1000 MM.) ohne Kühlung hinzutropfen gelassen, 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, nach dem Abkühlen der Krystallbrei abgesaugt, mit Eisessig gewaschen und getrocknet. Ausbeute 107 g, entsprechend 98% der berechneten. Schmp. 106°. Zur Reinigung wird der Körper zunächst aus Eisessig, dann aus Benzol umkrystallisiert. Lange glänzende Nadeln.

1,6-Dibrom-2-methoxynaphthalin.

6 g 1,6-Dibrom-2-oxynaphthalin (20 MM.) werden in 75 ccm 15prozent. Kalilauge gelöst, 15 ccm Dimethylsulfat zugegeben, kräftig durchgeschüttelt, der farblose Krystallbrei abgesaugt und getrocknet. Ausbeute 6 g, entsprechend 96% der berechneten. Schmp. 100—101°. Aus Äther farblose glänzende Blättchen vom Schmp. 102°. Geruchlos.

Reduktion von 1,6-Dibrom-2-oxynaphthalin mit Zinn und Salzsäure. 6-Brom-2-oxynaphthalin.

9,1 g 1,6-Dibrom-2-oxynaphthalin (30 MM.) und 7,7 g Zinn (60 MM.) werden mit einem Gemisch von 50 ccm Alkohol und 20 ccm konz. Salzsäure 12 Stunden zum Sieden erhitzt, nach welcher Zeit das Zinn zum größten Teil verschwunden ist; die Lösung wird in 500 ccm Wasser gegossen, der Niederschlag abgesaugt und getrocknet. Ausbeute 6,7 g, entsprechend 100% der berechneten. Aus Benzol feine farblose Nadelchen, die den Schmp. 127—128° des 6-Brom-2-oxynaphthalins zeigen.

Reduktion von 1,6-Dibrom-2-oxynaphthalins mit Zinnchlorür und Salzsäure. 6-Brom-2-oxynaphthalin.

9,1 g 1,6-Dibrom-2-oxynaphthalin (30 MM.), 14 g Zinnchlorür (60 MM.), 50 ccm Alkohol und 20 ccm konz. Salzsäure werden 12 Stunden zum Sieden erhitzt und die Reaktionsmasse ebenso wie die im vorhergehenden Versuch behandelt. Ausbeute 6,7 g, entsprechend 100% der berechneten. Aus Benzol feine farblose Nadelchen vom Schmp. 127—128° des 6-Brom-2-oxynaphthalins.

6-Brom-2-methoxynaphthalin.

5,2 g 6-Brom-2-oxynaphthalin (25 MM.) werden in 100 ccm 15prozent. Kalilauge gelöst, 15 ccm Dimethylsulfat zugegeben,

### 370 Franzen u. Stäuble: Umsetzungsbeeinflussungen.

20 Minuten kräftig geschüttelt, die farblose Masse abgesaugt und getrocknet. Ausbeute 4,5 g, entsprechend 94 % der berechneten. Aus Alkohol farblose kleine Nadelchen vom Schmelzpunkt 108°, die den Geruch des 2-Methoxynaphtalins zeigen.

0,1771 g gaben 0,1880 g AgBr.

Berechnet für  $C_{11}H_9OBr$ :  
Br 33,76

Gefunden:  
33,40 %.

#### Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf 6-Brom-2-oxynaphtalin.

6,7 g 6-Brom-2-oxynaphtalin (30 MM.) und 7,1 g Zinn (60 MM.) wurden mit einem Gemisch von 50 ccm Alkohol und 20 ccm konz. Salzsäure 24 Stunden zum Sieden erhitzt, nach welcher Zeit das Zinn verschwunden war. Die Lösung wurde in 750 ccm Wasser gegossen, der Niederschlag abgesaugt und getrocknet. Ausbeute 6,7 g. Aus Benzol feine farblose Nadelchen, die den Schmp. 128° des 6-Brom-2-oxynaphtalins zeigten. In dem Filtrat ließ sich nach dem Entzinnen kein Bromwasserstoff nachweisen.

#### Umwandlung von 6-Brom-2-oxynaphtalin in 2,6-Dichlornaphtalin.

21,5 g 6-Brom-2-oxynaphtalin (100 MM.) wurden in einer Retorte mit 42 g Phosphorpentachlorid (200 MM.) gemischt und über freier Flamme destilliert. Das Destillat wurde mit wenig Wasser behandelt, abgesaugt und auf Ton abgepreßt. Ausbeute 10,5 g. Zur Reinigung wurde der Körper der Wasserdampfdestillation unterworfen, das Destillat ausgeäthert, die ätherische Lösung mit verdünnter Kalilauge, verdünnter Schwefelsäure und Wasser gewaschen, der Äther verdampft und der Rückstand dreimal aus Alkohol umkrystallisiert. Kleine weiße Blättchen, die bei 140—141° schmolzen.

0,0894 g gaben 0,1300 g AgCl.

Berechnet für  $C_{10}H_8Cl_2$ :  
Cl 36,04

Gefunden:  
35,97 %.

Da der Schmelzpunkt des 2,6-Dichlornaphtalin bei 135° liegen soll, wurde der Körper auch noch aus 2-Oxynaphtalin-6-sulfosäure dargestellt; der auf diesem Wege gewonnene

Körper zeigte den Schmp. 135°. Eine Mischung mit aus 6-Brom-2-oxynaphtalin gewonnenem Körper zeigte keine Schmelzpunktserniedrigung.

1,3,6-Tribrom-2-oxynaphtalin.

72 g 2-Oxynaphtalin (500 MM.) werden unter schwachem Erwärmen in 200 ccm Eisessig gelöst und unter fortwährendem Schütteln ohne Kühlung tropfenweise 240 g Brom (1500 MM.) hinzuließen gelassen, die Reaktionsmasse 1 Stunde auf dem siedendem Wasserbade erwärmt, nach dem Erkalten die Krystallmasse abgesaugt, mit Eisessig gewaschen und getrocknet. 120 g rohes 1,3,6-Tribrom-2-oxynaphtalin werden in 250 ccm siedendem Benzol gelöst und zu der siedenden Lösung 50 g Acetylchlorid (das Doppelte der berechneten Menge) hinzutropfen gelassen und so lange zum Sieden erhitzt, bis kein Chlorwasserstoff mehr entweicht, was nach ungefähr 6 Stunden der Fall ist. Nach dem Erkalten wird das 1,3,6-Tribrom-2-acetoxynaphtalin abgesaugt, mit Benzol gewaschen und getrocknet. Fast farblose krystalline Masse, welche den von Armstrong und Rositter angegebenen Schmp. 184° zeigt. Durch Umkrystallisieren aus Benzol werden feine farblose Nadeln erhalten, die bei 188° schmelzen. 72 g reines 1,3,6-Tribrom-2-acetoxynaphtalin (180 MM.) werden mit 900 ccm Alkohol und 36 g Kali 3 Stunden zum Sieden erhitzt, das Reaktionsgemenge in 5 Liter Wasser gegossen, die Lösung angesäuert, der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Schmp. 156—157°. Aus Benzol umkrystallisiert feine farblose Nadelchen vom Schmp. 157—158°. Armstrong und Rositter geben für den Körper den Schmelzpunkt 155° an.

1,3,6-Tribrom-2-methoxynaphtalin.

7,6 g 1,3,6-Tribrom-2-oxynaphtalin (20 MM.) werden in 100 ccm 15prozent. Kalilauge gelöst, 15 ccm Dimethylsulfat hinzugegeben, kurze Zeit geschüttelt, der Niederschlag abgesaugt und getrocknet. Ausbeute 7 g, entsprechend 89% der berechneten. Aus Ligroin schwach gelb gefärbte Nadelchen, die bei 147° schmelzen.



372 Franzen u. Stäuble: Umsetzungsbeeinflussungen.

0,1778 g gaben 0,2520 g AgBr.

Berechnet für $C_{11}H_7OBr_3$ :	Gefunden:
Br 60,76	60,81 %.

1-Nitro-3,6-dibrom-2-oxynaphtalin.

19 g 1,3,6-Tribrom-2-oxynaphtalin (50 MM.) werden in 600 ccm Eisessig gelöst und 7 g fein gepulvertes Natriumnitrit (100 MM.) unter Umschütteln langsam eingetragen, wobei Dunkelbraunfärbung der Lösung eintritt; bald beginnt die Abscheidung des Nitrokörpers, die in 12 Stunden bei Zimmertemperatur beendet ist. Der gelbe, krystalline Niederschlag wird abgesaugt, mit Eisessig gewaschen und getrocknet. Gelbes krystallines Pulver, welches sich bei  $133^\circ$  unter Entwicklung von nitrosen Gasen zersetzt. Ausbeute 15 g, entsprechend 86,6% der berechneten. Aus Alkohol feine gelbe Nadelchen, die bei  $147^\circ$  unter Entwicklung von nitrosen Gasen schmelzen.

7,825 mg gaben 0,257 ccm N bei  $7^\circ$  und 749 mm.

4,935 mg „ 0,165 ccm N bei  $15^\circ$  und 769 mm.

Berechnet für $C_{10}H_6O_2NBr_2$ :	Gefunden:
N 4,00	3,98 3,98 %.

Reduktion von 1-Nitro-3,6-dibrom-2-oxynaphtalin mit Zinnchlorür und Salzsäure.

7 g 1-Nitro-3,6-dibrom-2-oxynaphtalin (20 MM.) wurden in 250 ccm siedendem Alkohol gelöst und eine heiße Lösung von 27 g Zinnchlorür (120 MM.) in 50 ccm konz. Salzsäure hinzugegeben; nach wenigen Minuten schied sich ein dicker Niederschlag ab. Das Reaktionsgemisch wurde 10 Stunden gekocht, in 3 Liter durch Salzsäure angesäuertes Wasser gegossen, der Niederschlag abgesaugt, mit verdünnter Salzsäure gewaschen und getrocknet. Ausbeute 4,5 g. Schmp. über  $200^\circ$ . Das Filtrat wurde mit Schwefelwasserstoff entzinnt, das Filtrat vom Zinnsulfid auf das halbe Volumen eingengt, mit Natriumcarbonat neutralisiert und zur Trockne eingedampft. In dem Salzkückstand ließen sich nur Spuren Bromwasserstoff nachweisen.

Reduktion von 1,3,6-Tribrom-2-oxynaphtalin mit Zinn und Salzsäure. 3,6-Dibrom-2-oxynaphtalin.

7,6 g 1,3,6-Tribrom-2-oxynaphtalin (20 MM.) und 7,1 g Zinn (60 MM.) werden mit einem Gemisch von 75 ccm Alkohol

Franzen u. Stäuble: Umsetzungsbeeinflussungen. 373

und 20 ccm konz. Salzsäure 18 Stunden zum Sieden erhitzt, nach welcher Zeit das Zinn bis auf geringe Reste verschwunden ist. Die Lösung wird in 500 ccm Wasser gegossen, der Niederschlag abgesaugt und getrocknet. Ausbeute 6,0 g, entsprechend 99% der berechneten. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Benzol feine farblose Nadelchen, die bei 134—135° schmelzen.

0,1780 g gaben 0,2150 g AgBr.

0,2055 g „ 0,2550 g AgBr.

Berechnet für  $C_{10}H_6OBr_2$ :  
Br 52,98

Gefunden:  
52,88 52,91 %.

Reduktion von 1,3,6-Tribrom-2-oxynaphtalin mit  
Zinnchlorür und Salzsäure. 3,6-Dibrom-  
2-oxynaphtalin.

7,6 g 1,3,6-Tribrom-2-oxynaphtalin (20 MM.), 13,5 g Zinnchlorür (60 MM.), 75 ccm Alkohol und 20 ccm konz. Salzsäure werden 24 Stunden zum Sieden erhitzt, die Lösung in 500 ccm Wasser gegossen, der Niederschlag abgesaugt und getrocknet. Ausbeute 5,9 g, entsprechend 97% der berechneten. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Benzol feine farblose Nadelchen, die den Schmp. 134—135° des 3,6-Dibrom-2-oxynaphtalins zeigen.

Reduktion von 1,3,6-Tribrom-2-oxynaphtalin mit  
Natriumamalgam in alkalischer Lösung.  
6-Brom-2-oxynaphtalin.

11,4 g 1,3,6-Tribrom-2-oxynaphtalin (30 MM.) werden in 200 ccm Alkohol gelöst und allmählich unter Schütteln auf der Schüttelmaschine 110 g 2,5 prozent. Natriumamalgam (das Doppelte der berechneten Menge) in kleinen Stücken eingetragen; es wurde so lange geschüttelt, bis das Amalgam vollständig zersetzt war. Die alkalische Lösung wird in 2,5 Liter Wasser gegossen, angesäuert, der Niederschlag abgesaugt und getrocknet. Aus Benzol kleine weiße Nadelchen, die den Schmp. 127—128° des 6-Brom-2-oxynaphtalins zeigen; eine Mischung mit 6-Brom-2-oxynaphtalin zeigte keine Erniedrigung des Schmelzpunktes.

### 374 Franzen u. Stäuble: Umsetzungsbeeinflussungen.

#### Einwirkung von Natriumamalgam auf 1,3,6-Tribrom-2-oxynaphtalin in saurer Lösung.

11,4 g 1,3,6-Tribrom-2-oxynaphtalin (80 MM.) wurden in 200 ccm Alkohol gelöst, 20 ccm Eisessig hinzugegeben, nach und nach unter Schütteln auf der Schüttelmaschine 110 g 2,5 Prozent Natriumamalgam eingetragen und so lange geschüttelt, bis das Amalgam vollständig zersetzt war; die Lösung wurde in 2 Liter Wasser gegossen, der Niederschlag abgesaugt und getrocknet. Ausbeute 10,5 g. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzol feine Nadelchen, die den Schmelzpunkt  $154^{\circ}$  des Ausgangsmaterials zeigten. Ein mikroskopischer Vergleich beider Körper ergab gleiches Aussehen. Eine Mischung mit 1,3,6-Tribrom-2-oxynaphtalin zeigte keine Schmelzpunktserniedrigung.

#### 3,6-Dibrom-2-acetyloxynaphtalin.

6 g 3,6-Dibrom-2-acetyloxynaphtalin wurden mit 5 ccm Acetylchlorid 5 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und der dunkle Rückstand nach dem Verjagen des überschüssigen Acetylchlorids aus Alkohol umkrystallisiert. Bräunliche, derbe Kryställchen, die bei  $128^{\circ}$  schmelzen.

0,1427 g gaben 0,1564 g AgBr.  
0,1333 g „ 0,1459 g AgBr.

Berechnet für $C_{12}H_8O_2Br_2$ :		Gefunden:	
Br	46,48	46,64	46,58 %

#### 3,6-Dibrom-2-benzoyloxynaphtalin.

6 g 3,6-Dibrom-2-oxynaphtalin (20 MM.), 5,5 g Benzoylchlorid (40 MM.) und 50 ccm Benzol werden 5 Stunden bis zum Aufhören der Chlorwasserstoffentwicklung zum Sieden erhitzt und die beim Erkalten ausfallende krystalline Masse aus Benzol umkrystallisiert. Sehr feine, farblose Nadelchen, die bei  $128-129^{\circ}$  schmelzen.

0,1475 g gaben 0,1390 g AgBr.  
0,1480 g „ 0,1390 g AgBr.

Berechnet für $C_{17}H_{10}O_2Br_2$ :		Gefunden:	
Br	39,87	40,10	39,97 %

**3,6-Dibrom-2-methoxynaphtalin.**

6 g 3,6-Dibrom-2-oxynaphtalin (20 MM.) werden in 100 ccm 15 prozentiger Kalilauge gelöst, 20 ccm Dimethylsulfat hinzugegeben,  $\frac{1}{2}$  Stunde kräftig geschüttelt, die krystalline Masse abgesaugt und getrocknet. Ausbeute 6 g, entsprechend 96% der berechneten. Aus Alkohol feine farblose Nadelchen vom Schmp. 103°.

0,2822 g gaben 0,3386 g AgBr.

Berechnet für  $C_{11}H_8OBr_2$ :  
Br 50,80

Gefunden:  
51,06 %.

**Einwirkung von Salpetersäure auf 3,6-Dibrom-2-oxynaphtalin. 1-Nitro-3,6-dibrom-2-oxynaphtalin.**

7,5 g 3,6-Dibrom-2-oxynaphtalin (25 MM.) werden in 200 ccm Eisessig gelöst und bei Zimmertemperatur 1,5 g Salpetersäure (D. 1,5, 25 MM.), die durch Harnstoff von nitrosen Dämpfen befreit war, langsam hinzutropfen gelassen; nach 12 Stunden wird der krystalline Niederschlag abgesaugt, mit Eisessig gewaschen und getrocknet. Ausbeute 5,0 g. Gelbes krystallines Pulver, welches bei 148° schmilzt. Aus Alkohol feine gelbe Nadelchen, die bei 148° unter Entwicklung von nitrosen Gasen schmelzen. Identisch mit dem aus 1,3,6-Tribrom-2-oxynaphtalin durch Einwirkung von Salpetersäure erhaltenen Körper.

**Reduktion von 3,6-Dibrom-2-oxynaphtalin mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung. 6-Brom-2-oxynaphtalin.**

9 g 3,6-Dibrom-2-oxynaphtalin (30 MM.) wurden in 100 ccm Alkohol gelöst, unter Schütteln auf der Schüttelmaschine nach und nach 110 g 2,5 prozent. Natriumamalgam eingetragen und das Schütteln so lange fortgesetzt, bis das Amalgam vollständig zersetzt war. Die alkalische Lösung wurde in 2 Liter Wasser gegossen, angesäuert, der Niederschlag abgesaugt und getrocknet. Ausbeute 8 g. In dem Filtrat ließen sich beträchtliche Mengen Bromwasserstoff nachweisen. Aus Benzol kleine farblose Nadelchen, die den Schmelzpunkt des 6-Brom-2-oxynaphtalins 128° zeigten. Eine Mischung mit 6-Brom-2-oxynaphtalin zeigte keine Schmelzpunktserniedrigung.

376 **Frauzen u. Stäuble: Umsetzungsbeeinflussungen.**

0,1444 g gaben 0,1222 g AgBr.  
0,1213 g „ 0,1025 g AgBr.

Berechnet für  $C_{10}H_7OBr$ :

Br 85,85

Gefunden:

85,94 85,85 %.

**Einwirkung von Natriumamalgam auf 3,6-Dibrom-2-oxynaphtalin in saurer Lösung.**

9 g 3,6-Dibrom-2-oxynaphtalin wurden in 100 ccm Alkohol gelöst, 20 ccm Eisessig hinzugegeben, unter Schütteln auf der Schüttelmaschine nach und nach 100 g 2,5-prozent. Natriumamalgam eingetragen und das Schütteln so lange fortgesetzt, bis das Amalgam zersetzt war. Die Lösung wurde in 2 Liter Wasser gegossen, der Niederschlag abgesaugt und getrocknet. Ausbeute 9 g. Schmp. 127—128°. Aus Benzol feine, fast farblose Nadelchen, die den Schmp. 131° des 3,6-Dibrom-2-oxynaphtalins zeigten. Eine Mischung mit 3,6-Dibrom-2-oxynaphtalin zeigte keine Schmelzpunktserniedrigung.

**2,3,6-Trichlornaphtalin aus 2-Aminonaphtalin-3,6-disulfosäure.**

30 g durch Umkrystallisieren gereinigte Amido-R-Säure werden fein pulverisiert, mit einer Mischung von 50 ccm konz. Salzsäure und 300 ccm Wasser übergossen und der dünnflüssige Brei unter Eiskühlung mit einer Lösung von 9 g Natriumnitrit in 40 ccm Wasser diazotiert. Die Diazoniumlösung wird dann zu einer heiß gehaltenen Kupferchlorürlösung — bereit aus 20 g Kupferchlorid, 9 g Naturkupfer C, 80 ccm konz. Salzsäure und 20 ccm Wasser durch  $\frac{1}{2}$  stündiges Erwärmen auf dem Wasserbade — langsam unter fortwährendem Schütteln hinzugegeben, die Mischung noch  $\frac{1}{2}$  Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, am nächsten Morgen mit Wasser verdünnt und das Kupfer durch Schwefelwasserstoff ausgefällt. Das Filtrat vom Kupfersulfid wird auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Ausbeute 30 g. Die Säure wird in wenig Wasser gelöst und unter kräftigem Schütteln so lange fein pulverisiertes Kochsalz eingetragen, bis Sättigung eingetreten ist. Der fein krystalline Niederschlag von 2-chlornaphtalin-3,6-disulfosaurem Natrium wird abgesaugt, mit wenig kochsalzhaltigem Wasser gewaschen und getrocknet.

## Franzen u. Stäuble: Umsetzungsbeeinflussungen. 377

86 g scharf getrocknetes, fein gepulvertes Natriumsalz (100 MM.) werden mit 104 g Phosphorpentachlorid (500 MM.) gut gemischt und die Mischung in einem Autoklaven 10 Stunden auf 220° erhitzt. Nach dem Erkalten wird die zähflüssige, braune Reaktionsmasse durch Zugabe von Eiswasser in kleinen Anteilen zersetzt und dann der Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei ein schwach hellgelb gefärbter Körper übergeht. Ausbeute 7 g. Beginnt bei 65° zu sintern und ist bei 90° vollständig geschmolzen. Nach 6 maligem Umkrystallisieren aus Methyl- und Äthylalkohol schmilzt der Körper scharf bei 145°.

0,1258 g gaben 0,2342 g AgCl.

Berechnet für  $C_{10}H_6Cl_4$ :  
Cl 46,00

Gefunden:  
46,05 %.

### 1,3,4,6-Tetrabrom-2-oxynaphtalin.

144 g 2-Oxynaphtalin werden in einem Bromierungskolben mit der gleichen Gewichtsmenge Eisessig übergossen und 250 ccm Brom langsam zutropfen gelassen; das Gemisch gerät unter kräftiger Bromwasserstoffentwicklung in lebhaftes Sieden, darf aber nicht gekühlt werden. Nachdem alles Brom zugegeben ist, wird noch 8 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt, wobei die Reaktionsmasse vollständig erstarrt. Nach dem Erkalten werden 400 ccm Benzol hinzugegeben, auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt und langsam 160 ccm Acetylchlorid (das Doppelte der berechneten Menge) zutropfen gelassen und 7 Stunden zum Sieden erhitzt. Am nächsten Tage wird der Krystallbrei abgesaugt, mit Benzol gewaschen und getrocknet. Ausbeute 356 g, entsprechend 71% der berechneten. Schmelzpunkt unscharf zwischen 116 und 145°. Durch 6 maliges Umkrystallisieren aus einem Gemisch gleicher Volumina Benzol und Eisessig werden kleine prismatische, glänzende Nadeln vom Schmp. 192° erhalten. Armstrong und Rositter geben den Schmelzpunkt des 1,3,4,6-Tetrabrom-2-acetyloxynaphtalins zu 189—190° an.

Zur Verseifung werden 50,5 g 1,3,4,6-Tetrabrom-2-acetyloxynaphtalin (100 MM.) in 650 ccm Alkohol gelöst, 20 g Ätzkali (400 MM.) hinzugefügt und 3 Stunden zum Sieden erhitzt. Die Lösung wird in 4 Liter Wasser gegossen, angesäuert, der Niederschlag abgesaugt und getrocknet. Ausbeute 46 g, ent-

378 Franzen u. Stäuble: Umsetzungsbeeinflussungen.

sprechend 99 % der berechneten. Schmp. 168—171°. Aus Benzol feine farblose Nadelchen, die bei 173—174° schmelzen. Armstrong und Rositter geben den Schmelzpunkt des 1,3,4,6-Tetrabrom-2-oxynaphthalins zu 172° an.

1,3,4,6-Tetrabrom-2-methoxynaphthalin.

9,1 g 1,3,4,6-Tetrabrom-2-oxynaphthalin (20 MM.) werden in 175 ccm 15 Prozent. Kalilauge gelöst, 15 ccm Dimethylsulfat hinzugefügt, 20 Minuten kräftig geschüttelt, der Äther abgesaugt und getrocknet. Ausbeute 8 g, entsprechend 85 % der berechneten. Schmp. 148°. Aus Ligroin feine farblose, verfilzte Nadelchen, die bei 149° schmelzen. Geruchlos.

0,1425 g gaben 0,2245 g AgBr.

Berechnet für $C_{11}H_6OBr_4$ :	Gefunden:
Br 67,85	67,04 %.

Reduktion von 1,3,4,6-Tetrabrom-2-oxynaphthalin mit Zinn und Salzsäure. 3,4,6-Tribrom-2-oxynaphthalin.

5,5 g 1,3,4,6-Tetrabrom-2-oxynaphthalin (12 MM.) und 1,4 g Zinn (24 MM.) werden mit einer Mischung von 200 ccm Alkohol und 10 ccm konz. Salzsäure 16 Stunden bis zum Verschwinden des Zinns zum Sieden erhitzt, die Lösung in 1,5 Liter Wasser gegossen, der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute 4,5 g, entsprechend 100 % der berechneten. Schmelzpunkt nicht ganz scharf bei 100°. Aus Benzol farblose Nadelchen, die bei 127—128° schmelzen. Leicht löslich in siedendem Benzol. In dem wäßrigen Filtrat lassen sich nach dem Entzinnen reichliche Mengen Bromwasserstoff nachweisen.

0,1730 g gaben 0,2550 g AgBr.

0,1849 g „ 0,1977 g AgBr.

Berechnet für $C_{10}H_6OBr_3$ :	Gefunden:
Br 62,97	62,78 68,00 %.

Reduktion von 1,3,4,6-Tetrabrom-2-oxynaphthalin mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung. 6-Brom-2-oxynaphthalin.

9,2 g 1,3,4,6-Tetrabrom-2-oxynaphthalin (20 MM.) werden in 500 ccm Alkohol gelöst, unter Schütteln auf der Schüttel-

maschine nach und nach 97 g 2,5-prozent. Natriumamalgam eingetragen und das Schütteln fortgesetzt, bis das Amalgam vollständig zersetzt ist. Die Lösung wird in 4 Liter Wasser gegossen, angesäuert, der Niederschlag abgesaugt und getrocknet. Ausbeute 2 g. Schmp. 88—91°. Aus Benzol umkrystallisiert, zeigte der Körper den Schmp. 129—130° des 6-Brom-2-oxynaphtalins. Eine Mischung mit 6-Brom-2-oxynaphtalin zeigte keine Schmelzpunktniedrigung.

#### 1-Chlor-2-oxynaphtalin.

72 g 2-Oxynaphtalin (500 MM.) werden in einer Lösung von 24 g Natron (600 MM.) in 500 ccm Wasser gelöst und unter Köhlen mit Eis und fortwährendem Röhren eine Lösung von 37 g Natriumhypochlorit (500 MM.) in 500 ccm Wasser langsam hinzutropfen gelassen. Nach einstündigem Stehen wird angesäuert, der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Schmp. 65°. Zur Reinigung wird der Körper im Vakuum destilliert. Schmp. 68—69°. Ausbeute 75 g, entsprechend 84% der berechneten.

Um zu sehen, ob außer dem 1-Chlor-2-oxynaphtalin noch andere chlorierte 2-Oxynaphtaline vorhanden waren, wurde der Körper fraktioniert aus Petroläther krystallisiert.

1. Fraktion . . . . .	Schmp. 68—69°	21 g
2. „ . . . . .	„ 68—69°	22 g
3. „ . . . . .	„ 68—69°	25 g
Rückstand . . . . .	„ 67—68°	5 g.

Es wird unter diesen Umständen also ausschließlich 1-Chlor-2-oxynaphtalin gebildet.

#### 1-Chlor-2-methoxynaphtalin.

5,3 g 1-Chlor-2-oxynaphtalin werden in 100 ccm 15-prozent. Kalilauge gelöst, 20 g Dimethylsulfat hinzugegeben, 1/2 Stunde kräftig geschüttelt, der Äther abgesaugt und getrocknet. Ausbeute 5,0 g, entsprechend 91% der berechneten. Schmp. 67 bis 69°. Aus Alkohol schwach gelb gefärbte Prismen, die bei 70—71° schmelzen und einen schwachen Nerolingeruch zeigen.

0,1796 g gaben 0,1816 g AgCl.

Berechnet für  $C_{11}H_9OCl$ :  
Cl 18,44

Gefunden:  
18,14 %.



## 380 Franzen u. Stäuble: Umsetzungsbeeinflussungen.

### Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf 1-Chlor-2-oxynaphtalin.

5,4 g 1-Chlor-2-oxynaphtalin (80 MM.) und 7,1 g Zinn (60 MM.) wurden mit einem Gemisch von 50 ccm Alkohol und 20 ccm konz. Salzsäure 21 Stunden bis zum Verschwinden des Zinns zum Sieden erhitzt, die Lösung in 500 ccm Wasser gegossen, der Niederschlag abgesaugt und getrocknet. Ausbeute 5 g. Der Körper zeigte den Schmp. 68—69° des Ausgangsmaterials.

### Einwirkung von Zinnoxidkalium auf 1-Chlor-2-oxynaphtalin.

7,1 g 1-Chlor-2-oxynaphtalin (40 MM.), 22,4 g Kali (400 MM.), 18 g Zinnchlorür (60 MM.) und 150 ccm Wasser wurden 13 Stunden zum Sieden erhitzt, die Lösung in 500 ccm Wasser gegossen, angesäuert, der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute 6,6 g. Zeigte den Schmp. 68—69° des Ausgangsmaterials.

### Reduktion von 1-Chlor-2-oxynaphtalin mit Jodwasserstoff. 2-Oxynaphtalin.

5,4 g 1-Chlor-2-oxynaphtalin (80 MM.), 7,6 g Jodwasserstoff als Säure der Dichte 1,5 (60 MM.) und 50 ccm Eisessig wurden 5 Stunden zum Sieden erhitzt, die Lösung in 500 ccm Wasser gegossen, der Niederschlag durch Erwärmen wieder in Lösung gebracht und die beim Erkalten ausfallenden feinen Blättchen abgesaugt und getrocknet. Ausbeute 3,4 g, entsprechend 79% der berechneten. Der Körper zeigte den Schmp. 121° des 2-Oxynaphtalins.

### 1-Chlor-2-aminonaphtalin.

46 g Benzyliden-2-aminonaphtalin (200 MM.) werden in 200 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst, die Lösung durch Eis auf etwa 5° abgekühlt und unter Turbinieren und Eiskühlung eine Lösung von 16 g Chlor (14,2 g, 200 MM.) in 200 ccm Tetrachlorkohlenstoff zutropfen gelassen, wobei dafür Sorge zu tragen ist, daß die Temperatur nicht über 30° steigt. Das Benzyliden-2-aminonaphtalindichlorid fällt als citronengelber Niederschlag aus, und nach und nach erstarrt das Ganze zu einem dicken

Franzen u. Stäuble: Umsetzungsbeeinflussungen. 381

Krystallbrei. Nach 12 stündigem Stehen wird das Reaktionsgemenge mit 80 ccm Pyridin versetzt, wobei völlige Lösung zu einer dunklen Flüssigkeit eintritt, 150 ccm halbverdünnte Salzsäure hinzugefügt und so lange der Wasserdampfdestillation unterworfen, bis der Tetrachlorkohlenstoff und der Benzaldehyd überdestilliert ist. Der Destillationsrückstand wird mit Ammoniak alkalisch gemacht, wobei sich ein dunkles Öl abscheidet, welches beim Stehen in einer Kältemischung krystallinisch erstarrt; es wird von der überstehenden Flüssigkeit getrennt. Ausbeute 9,5 g, entsprechend 35% der berechneten. Aus Alkohol, unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert, schwach bräunlich gefärbte Nadeln, die den Schmp. 58–59° des 1-Chlor-2-aminonaphtalins zeigen; eine Mischung mit auf anderem Wege gewonnenem 1-Chlor-2-aminonaphtalin zeigte keine Schmelzpunktniedrigung.

0,1612 g gaben 0,1270 g AgCl.

0,1392 g „ 0,1130 g AgCl.

Berechnet für  $C_{10}H_8NCl$ :

Cl 19,89

Gefunden:

19,50 20,08 %.

Der Körper wurde auch noch nach der Vorschrift von Cleve<sup>1)</sup> dargestellt; da die Angaben des Forschers kurz und unvollständig sind und es sich deshalb nur schwer danach arbeiten läßt, sei hier noch einmal eine ausführlichere Vorschrift gegeben. Wesentlich ist, daß bei der Chlorierung des 2-Acetylaminoaphtalins dauernd durch Eis gekühlt wird, da sonst harzige Körper entstehen.

74 g 2-Acetylaminoaphtalin (400 MM.) werden in 600 ccm Eisessig und 200 ccm Wasser gelöst und unter Kühlung mit Eis in langsamem Strome 30 g Chlor (berechnet 28,4 g 400 MM.) eingeleitet. Nach kurzer Zeit fällt ein krystalliner Körper aus und bald erstarrt das Ganze zu einem farblosen Krystallbrei. Dieser wird abgesaugt, mit verdünnter Essigsäure gewaschen und getrocknet. Aus der Mutterlauge lassen sich durch Zusatz von Wasser weitere Mengen des Körpers gewinnen. Gesamtausbeute 55 g, entsprechend 68% der berechneten. Aus Alkohol feine radial angeordnete farblose Nadelchen, die bei 147° schmelzen.

<sup>1)</sup> Ber. 20, 1989 (1887).

### 382 Franzen u. Stäuble: Umsetzungsbeeinflussungen.

80 g 1-Chlor-2-acetylamino-naphtalin werden in 200 ccm Alkohol gelöst, 50 ccm konz. Salzsäure hinzugegeben und die Mischung auf dem Wasserbade erwärmt; nach kurzer Zeit scheidet sich das Chlorhydrat des 1-Chlor-2-aminonaphtalins als dicker Krystallbrei ab, der nach dem Erkalten abgesaugt und getrocknet wird. Ausbeute 26 g, entsprechend 89% der berechneten. Zur Gewinnung der freien Base wird das Chlorhydrat mit Ammoniak übergossen und auf dem Wasserbade kurz erwärmt. Das abgeschiedene Öl erstarrt beim Abkühlen zu einer krystallinen Masse. Ausbeute 19 g, entsprechend 95% der berechneten. Aus Alkohol umkrystallisiert feine farblose Nadelchen die bei 60° schmelzen.

0,2302 g gaben 0,1828 g AgCl.

Berechnet für  $C_{10}H_9NCl$   
Cl 19,89

Gefunden:  
19,65 %.

#### Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf 1-Chlor-2-aminonaphtalin.

6,8 g 1-Chlor-2-aminonaphtalin (40 MM.) und 4,7 g Zinn (40 MM.) wurden mit einer Mischung von 50 ccm Alkohol und 25 ccm konz. Salzsäure 3 Stunden zum Sieden erhitzt, nach welcher Zeit das Zinn verschwunden war. Die klare Lösung wurde in 1 Liter durch Salzsäure angesäuertes Wasser gegossen, der Niederschlag abgesaugt und getrocknet. Ausbeute 6 g. Durch Erwärmen mit verdünnter Ammoniaklösung wurde die freie Base gewonnen. Aus verdünntem Alkohol feine farblose Nadelchen, die den Schmp. 59° des Ausgangsmaterials zeigten.

#### Reduktion von 2,4-Dibrom-1-oxynaphtalin mit Zinn und Salzsäure. 1-Oxynaphtalin.

9,1 g 2,4-Dibrom-1-oxynaphtalin (30 MM.) und 7,1 g Zinn (60 MM.) wurden mit einem Gemisch von 50 ccm Alkohol und 20 ccm konz. Salzsäure 6,5 Stunden zum Sieden erhitzt, nach welcher Zeit das Zinn bis auf geringe Spuren verschwunden war. Die Lösung wurde in 500 ccm durch Salzsäure angesäuertes Wasser gegossen, der Niederschlag abgesaugt und getrocknet. Ausbeute 3,5 g, entsprechend 81%

## Franzen u. Stäuble: Umsetzungsbeeinflussungen. 333

der berechneten. Aus Wasser umkrystallisiert zeigte der Körper den Schmp.  $94^{\circ}$  des 1-Oxynaphtalins. Das entzinnte Filtrat gab eine starke Reaktion auf Bromwasserstoffsäure.

### Reduktion von 2,4-Dibrom-1-oxynaphtalin mit Zinnchlorür und Salzsäure.

9,1 g 2,4-Dibrom-1-oxynaphtalin (30 MM.), 14 g Zinnchlorür (60 MM.), 20 ccm konz. Salzsäure und 50 ccm Alkohol wurden 6,5 Stunden zum Sieden erhitzt und die Reaktionsmasse wie bei dem vorhergehenden Versuch aufgearbeitet. Ausbeute 3,5 g, entsprechend 81% der berechneten. Aus Wasser farblose Blättchen, die den Schmp.  $95^{\circ}$  des 1-Oxynaphtalins zeigten. Das Filtrat gab eine starke Reaktion auf Bromwasserstoffsäure.

### 2-Chlor-1-oxynaphtalin.

Wurde ebenso wie das 1-Chlor-2-oxynaphtalin dargestellt. Nach dem Destillieren im Vakuum 67 g Ausbeute. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Petroläther wurden 40 g 2-Chlor-1-oxynaphtalin vom Schmp.  $61^{\circ}$  erhalten. Die erste Mutterlauge hinterließ beim Eindampfen 14,5 g Rückstand; dieser begann bei  $30^{\circ}$  zu sintern und war bei  $37^{\circ}$  vollständig geschmolzen; nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther lag der Schmelzpunkt nicht ganz scharf bei  $37^{\circ}$ . Die zweite Mutterlauge hinterließ beim Eindampfen 11,5 g Rückstand; dieser begann bei  $30^{\circ}$  zu sintern und war bei  $40^{\circ}$  vollständig geschmolzen. Neben 2-Chlor-1-oxynaphtalin entstehen also auch noch Isomere.

### Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf 2-Chlor-1-oxynaphtalin.

5,4 g 2-Chlor-1-oxynaphtalin (30 MM.) und 7,1 g Zinn (60 MM.) wurden mit einem Gemisch von 50 ccm Alkohol und 20 ccm konz. Salzsäure 28 Stunden bis zum Verschwinden des Zinns zum Sieden erhitzt, die Lösung in 500 ccm Wasser gegossen, der Niederschlag abgesaugt und getrocknet. Schmelzpunkt  $58\text{--}59^{\circ}$ . Aus Petroläther lange farblose Nadeln, die den Schmp.  $61^{\circ}$  des Ausgangsmaterials zeigten.

384 Franzen u. Stäuble: Umsetzungsbeeinflussungen.

Reduktion von 2-Chlor-1-oxynaphtalin mit Jodwasserstoff.

5,4 g 2-Chlor-1-oxynaphtalin (80 MM.), 11,4 g Jodwasserstoff (90 MM.) als Säure von der Dichte 1,5 und 50 ccm Eisessig wurden 12 Stunden zum Sieden erhitzt, die Lösung in 500 ccm verdünnter Schwefligsäure gegossen, der Niederschlag durch Erwärmen wieder in Lösung gebracht und die nach dem Erkalten ausfallenden farblosen Nadeln abgesaugt und getrocknet. Ausbeute 2,6 g. Schmp. 88°. Aus Ligroin schwach rötliche flache Nadelchen, die den Schmp. 96° des 1-Oxynaphtalins zeigten.

Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf 2,4-Dichlor-1-oxynaphtalin.

21 g 2,4-Dichlor-1-oxynaphtalin (100 MM.) und 23,5 g Zinn (200 MM.) wurden mit einem Gemisch von 75 ccm Alkohol und 70 ccm konz. Salzsäure 20 Stunden bis zum Verschwinden des Zinns zum Sieden erhitzt, die Lösung in 1,5 Liter Wasser gegossen, der Niederschlag abgesaugt und getrocknet. Ausbeute 19,5 g. Schmp. 104—106°. Aus Alkohol umkrystallisiert zeigte der Körper den Schmp. 107° des Ausgangsmaterials.

Einwirkung von Natriumamalgam auf 2,4-Dichlor-1-oxynaphtalin.

6,4 g 2,4-Dichlor-1-oxynaphtalin (30 MM.) wurden in 75 ccm Alkohol gelöst, unter Schütteln auf der Schüttelmaschine allmählich 110 g 2,5 Prozent Natriumamalgam (das Doppelte der berechneten Menge) eingetragen, die Lösung in 1,5 Liter Wasser gegossen, angesäuert, der Niederschlag abgesaugt und getrocknet. Ausbeute 5,5 g. Schmp. 102—105°. Aus Alkohol umkrystallisiert zeigte der Körper den Schmp. 107° des Ausgangsmaterials. Eine Mischung mit 2,4-Dichlor-1-oxynaphtalin zeigte keine Schmelzpunktserniedrigung.

Reduktion von 2,4-Dichlor-1-oxynaphtalin mit Jodwasserstoff. 1-Oxynaphtalin.

8,4 g 2,4-Dichlor-1-oxynaphtalin (40 MM.) wurden mit 75 ccm Eisessig und 52,5 g Jodwasserstoffsäure von der

Franzen u. Stäuble: Umsetzungsbeeinflussungen. 385

Dichte 1,7 10 Stunden zum Sieden erhitzt, das Reaktionsgemisch in 500 ccm verdünnte Schwefligsäure gegossen und der ausgefallene Niederschlag durch Erwärmen wieder in Lösung gebracht; die beim Erkalten ausgefallenen langen Nadeln wurden abgesaugt und getrocknet. Der Körper zeigte den Schmp. 96—97° des 1-Oxynaphtalins. Eine Mischung mit 1-Oxynaphtalin zeigte keine Schmelzpunktniedrigung.

2,4-Dichlor-1-methoxynaphtalin.

5,2 g 2,4-Dichlor-1-oxynaphtalin (25 MM.) werden in 100 ccm 15 Prozent. Kalilauge gelöst, 20 ccm Dimethylsulfat hinzugefügt und einige Zeit geschüttelt; das sich zunächst abscheidende hellgelbe Öl wird allmählich fest. Abgesaugt und getrocknet. Ausbeute 5 g, entsprechend 94% der berechneten. Aus Alkohol farblose, geruchlose Nadeln vom Schmp. 58°.

Reduktion von 2,3,4-Trichlor-1-oxynaphtalin mit Zinn und Salzsäure.

7,5 g 2,3,4-Trichlor-1-oxynaphtalin (30 MM.) und 7,1 g Zinn (60 MM.) wurden mit einem Gemisch von 50 ccm Alkohol und 20 ccm konz. Salzsäure bis zum Verschwinden des Zinns zum Sieden erhitzt, die Lösung in 1,5 Liter Wasser gegossen, der Niederschlag abgesaugt und getrocknet. Ausbeute 3,5 g. Zunächst aus Eisessig dann 2mal aus Ligroin umkrystallisiert. Kleine weiße Nadelchen, die bei 145° zu sintern begannen, aber erst bei 168° schmolzen.

Berechnet für $C_{10}H_7OCl$ :	Gefunden:
Cl 19,87	25,07 %.
Berechnet für $C_{10}H_6OCl_2$ :	
Cl 33,31 %.	

Nach der Analyse scheint ein Gemisch von Mono- und Dichlor-1-oxynaphtalin vorzuliegen.

Reduktion von 2,3,4-Trichlor-1-oxynaphtalin mit Jodwasserstoff. 3-Chlor-1-oxynaphtalin.

6,2 g 2,3,4-Trichlor-1-oxynaphtalin (25 MM.) werden mit 50 ccm Eisessig und 50 g Jodwasserstoffsäure, Dichte 1,7,

### 386 Franzen u. Stäuble: Umsetzungsbeeinflussungen.

7 Stunden zum Sieden erhitzt, die Reaktionsmasse in 500 ccm verdünnte Schwefligsäure gegossen und der ausgefallene Niederschlag durch Erwärmen wieder in Lösung gebracht; die beim Erkalten ausfallenden kleinen dünnen Nadeln werden abgesaugt und getrocknet. Ausbeute 4,5 g. Schmp. 130—132°. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Ligroin schmilzt der Körper bei 134—135°.

0,2137 g gaben 0,1810 g AgCl.

0,2195 g „ 0,1885 g AgCl.

Berechnet für  $C_{10}H_7OCl$ :

Cl 19,96

Gefunden:

20,95 21,25 %.

Wie die Analyse zeigt, ist der Körper noch nicht ganz rein.

#### Einwirkung von Jodwasserstoff auf 3-Chlor-1-oxynaphtalin.

4,5 g nicht ganz reines 3-Chlor-1-oxynaphtalin wurden mit 40 ccm Eisessig und 35 g Jodwasserstoffsäure, Dichte 1,7, 8 Stunden gekocht, die Lösung in 500 ccm verdünnte Schwefligsäure gegossen, der Niederschlag durch Erwärmen wieder gelöst und die beim Erkalten abgeschiedenen Nadeln abgesaugt. Ausbeute 3,2 g. Schmp. 132—133°. Aus Ligroin Nadeln, die bei 134—135° schmelzen.

0,2495 g gaben 0,2050 g AgCl.

Berechnet für  $C_{10}H_7OCl$ :

Cl 19,96

Gefunden:

20,83 %.

#### 3-Chlor-1-acetoxynaphtalin.

0,5 g 3-Chlor-1-oxynaphtalin wurden in Benzol gelöst und mit 1 g Acetylchlorid 3 Stunden zum Sieden erhitzt; nach dem Verjagen des Lösungsmittels wurde der Rückstand aus Ligroin umkrystallisiert. Feine weiße Nadelchen, die bei 69° schmolzen. Ausbeute 0,4 g, entsprechend 66% der berechneten.

#### 3-Chlor-1-benzoyloxynaphtalin.

0,5 g 3-Chlor-1-oxynaphtalin wurden in 5 ccm 10prozent. Kalilauge gelöst und unter Erwärmen mit 0,5 g Benzoylchlorid durchgeschüttelt; es fiel zunächst ein Öl aus, das aber nach einiger Zeit krystallin wurde. Abgesaugt und getrocknet.

**Franzen u. Stäuble: Umsetzungsbeeinflussungen. 387**

Ausbeute 0,6 g, entsprechend 71% der berechneten. Aus Ligroin feine farblose Nadelchen vom Schmp. 118—119°.

**3-Chlor-1-methoxynaphtalin.**

1,7 g 3-Chlor-1-oxynaphtalin (10 MM.) wurden in 50 ccm 10prozent. Kalilauge gelöst, 10 ccm Dimethylsulfat hinzugefügt und 20 Minuten kräftig geschüttelt, wobei sich ein gelbes Öl bildete. Das Öl wurde mit Äther aufgenommen, der Äther abdestilliert und der Rückstand im Vakuum destilliert. Siedepunkt 162—164°, 18 mm. Ausbeute 1,5 g, entsprechend 81% der berechneten. Schwach hellgelbes geruchloses Öl.

**Reduktion von 1-Amino-4-bromnaphtalin mit Zinn und Salzsäure. 1-Aminonaphtalin.**

8,9 g 1-Amino-4-bromnaphtalin (40 MM.) und 4,7 g Zinn (40 MM.) wurden mit einer Mischung von 50 ccm Alkohol und 25 ccm konz. Salzsäure 6 Stunden bis zum Verschwinden des Zinns zum Sieden erhitzt, die Lösung in 1 Liter mit Salzsäure angesäuertes Wasser gegossen, entzinnt und auf die Hälfte eingeeengt. Die sich beim Erkalten abscheidenden Nadeln wurden abgesaugt und getrocknet. Ausbeute 4 g, entsprechend 56% der berechneten. Schmp. 270—275°. Die Mutterlauge wurde ammoniakalisch gemacht, der Niederschlag abgesaugt und aus Wasser umkristallisiert. Farblose Blättchen, die den Schmp. 50° des 1-Aminonaphtalins zeigten. Das Filtrat gab eine starke Reaktion auf Bromwasserstoffsäure.

**Reduktion von 2,4-Dibrom-1-aminonaphtalin mit Zinn und Salzsäure. 1-Aminonaphtalin.**

9 g 2,4-Dibrom-1-aminonaphtalin (30 MM.) und 7,1 g Zinn (60 MM.) wurden mit einer Mischung von 50 ccm Alkohol und 20 ccm konz. Salzsäure zum Sieden erhitzt; das zunächst ausfallende Chlorhydrat des 2,4-Dibrom-1-aminonaphtalins ging bald wieder in Lösung und nach 12stündigem Kochen war das Zinn bis auf geringe Reste verschwunden. Die intensiv citronengelbe Lösung wurde in 1 Liter, mit Salzsäure angesäuertes Wasser gegossen, entzinnt und auf ein kleines Volumen eingedampft; die beim Erkalten ausgeschiedenen, zu blumenkohlähnlichen Massen vereinigten Nadelchen wurden



388 Franzen u. Stäuble: Umsetzungsbeeinflussungen.

abgesaugt, mit verdünnter Salzsäure gewaschen und getrocknet. Graue Nadelchen. Ausbeute 4,5 g. Begannen bei 210° sich dunkel zu färben und schmolzen unter heftiger Gasentwicklung bei 275°.

0,4786 g gaben 0,3810 g AgCl.

0,4456 g „ 0,3562 g AgCl.

Berechnet für  $C_{10}H_{10}NCl$ :

Cl 19,74

Gefunden:

19,69 19,77 %.

Die Mutterlaugen wurden sehr weit eingedampft und die beim Erkalten ausgeschiedenen Kryställchen abgesaugt und getrocknet. Ausbeute 0,5 g. Begannen bei 210° sich dunkel zu färben und schmolzen unter Gasentwicklung bei 265—267° zu einer dunklen Flüssigkeit.

0,3892 g gaben 0,3818 g AgCl.

Berechnet für  $C_{10}H_{10}NCl$ :

Cl 19,74

Gefunden:

19,82 %.

Gesamtausbeute an 1-Aminonaphthalinchlorhydrat 5,0 g entsprechend der 92,6 % der berechneten.

Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf 2,4-Dichlor-1-aminonaphthalin.

6,3 g 2,4-Dichlor-1-aminonaphthalin (30 MM.) wurden mit 75 ccm Alkohol, 7,1 g Zinn (60 MM.) und 20 ccm konz. Salzsäure 17 Stunden zum Sieden erhitzt, nach welcher Zeit das Zinn in Lösung gegangen war. Die Lösung wurde in  $\frac{1}{2}$  Liter mit Salzsäure angesäuertes Wasser gegossen, der Niederschlag abgesaugt, in verdünntes Alkali eingetragen und der Wasserdampfdestillation unterworfen; der übergelassene Körper zeigte den unveränderten Schmelzpunkt des 2,4-Dichlor-1-aminonaphthalins.

Ein zweiter Versuch wurde mit 6,3 g 2,4-Dichlor-1-aminonaphthalin (30 MM.), 100 ccm Alkohol, 10,5 g Zinn (90 MM.), 30 ccm konz. Salzsäure angesetzt und 24 Stunden zum Sieden erhitzt und wie vorher beschrieben aufgearbeitet. Wieder wurde unveränderter Ausgangskörper zurückerhalten.

Ein weiterer Versuch wurde mit amalgamiertem Zinn angesetzt. 4 g 2,4-Dichlor-1-aminonaphthalin (25 MM.), 50 ccm Alkohol, 8,5 g amalgamiertes Zinn (75 MM.) und 20 ccm konz. Salzsäure wurden 20 Stunden zum Sieden erhitzt und wie vor-

**Franzen u. Stäuble: Umsetzungsbeeinflussungen. 389**

her beschrieben, aufgearbeitet. Wieder wurde unveränderter Ausgangskörper zurückerhalten.

**Einwirkung von Natriumamalgam auf  
1-Chlornaphtalin.**

In eine Lösung von 6,4 g 1-Chlornaphtalin (40 MM.) in 100 ccm Alkohol wurden unter Erwärmen und Schütteln auf der Schüttelmaschine 73 g 5 Prozent. Natriumamalgam (das Doppelte der berechneten Menge) allmählich eingetragen. Nach 5 Stunden wurde vom Quecksilber abgegossen und die Lösung in 1 Liter Wasser eingetragen, wobei unverändertes 1-Chlornaphtalin als Öl ausfiel. Die überstehende Flüssigkeit zeigte nach dem Ansäuern mit Salpetersäure auf Zusatz von Silbernitratlösung auch nicht Spuren einer Trübung.

**Einwirkung von Natriumamalgam auf  
2-Chlornaphtalin.**

In eine Lösung von 6,4 g 2-Chlornaphtalin (40 MM.) in 150 ccm Alkohol wurden unter Schütteln auf der Schüttelmaschine und Erwärmen 73 g 5 Prozent. Natriumamalgam (das Doppelte der berechneten Menge) langsam eingetragen. Nach 22 Stunden wurde vom Quecksilber abgegossen und die Lösung in 1 Liter Wasser eingetragen. Der flockige Niederschlag wurde abgesaugt und getrocknet. Ausbeute 6,0 g. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol farblose Blättchen vom Schmp. 56° des 2-Chlornaphtalins.

**Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf  
5-Brom-1-aminonaphtalin.**

4,4 g 5-Brom-1-aminonaphtalin (20 MM.) und 2,3 g Zinn (20 MM.) wurden mit einer Mischung von 25 ccm Alkohol und 12 ccm konz. Salzsäure 10 Stunden zum Sieden erhitzt, nach welcher Zeit das Zinn bis auf eine geringe Spur in Lösung gegangen war. Die Lösung wurde in 750 ccm durch Salzsäure angesäuertes Wasser gegossen, die Lösung entzint und ammoniakalisch gemacht, wobei sich ein schwach rötlich gefärbtes Öl abschied, welches bei längerem Stehen in Eis fest wurde. Ausbeute 4 g. Schmp. 60—62°. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert zeigte der Körper den Schmp. 64° des Ausgangsmaterials.

390 Franzen u. Stäuble: Umsetzungsbeeinflussungen.

Versuch zur Darstellung von 5,8-Dichlor-2-amino-naphtalin durch Chlorieren von 2-Aminonaphtalin in konz. Schwefelsäure.

36 g 2-Aminonaphtalinsulfat (125 MM.) wurden in 1500 g 80prozent. Schwefelsäure aufgeschlämmt und 20 g Chlor in langsamen Strome eingeleitet. Es war keinerlei sichtbare Veränderung zu bemerken und entgegen den Angaben von Claus und Philippson<sup>1)</sup> trat keine Chlorwasserstoffentwicklung ein. Das Naphtylamin konnte aus dem Reaktionsgemisch unverändert wieder abgeschieden werden.

Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf 1,6-Dibrom-2-oxynaphtalin.

9,1 g 1,6-Dibrom-2-oxynaphtalin (30 MM.) 6,7 g Kali (120 MM.) und 75 ccm Alkohol wurden 20 Stunden zum Sieden erhitzt und die braune klare Flüssigkeit in 500 ccm Wasser gegossen. Ein kleiner Teil der Lösung wurde mit Salpetersäure angesäuert, der Niederschlag abfiltriert und Silbernitratlösung hinzugefügt; es trat auch nicht die Spur einer Trübung ein. Der Rest der Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert, der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute 9,1 g einer farblosen Masse vom Schmelzpunkt 108—109° des 1,6-Dibrom-2-oxynaphtalins.

Einwirkung von alkoholischer Alkalilauge auf 2,4-Dibrom-1-oxynaphtalin.

9,1 g 2,4-Dibrom-1-oxynaphtalin (30 MM.), 6,7 g Kali (120 MM.) und 75 ccm Alkohol wurden 6 Stunden zum Sieden erhitzt und die schmutzig braune Lösung in 500 ccm Wasser gegossen. Ein kleiner Teil der Lösung wurde mit Salpetersäure angesäuert, der Niederschlag abfiltriert und zu dem Filtrat Silbernitratlösung hinzugefügt; es entstand sofort ein dicker, schwach gelber Niederschlag von Bromsilber. Der Rest der Lösung ließ beim Ansäuern einen braunen flockigen Niederschlag fallen, der sich aber bald zu einer dunklen harzigen Masse zusammenballte und der deshalb nicht weiter untersucht wurde.

<sup>1)</sup> Diez. Journ. [2] 43, 53 (1891).

Mitteilung aus dem II. chemischen Institut der  
Universität Budapest.

Die Synthese aromatischer Ketone mit Hilfe der  
gemischten zinkorganischen Verbindungen.

Von

F. Mauthner.

(Eingegangen am 21. Dezember 1921.)

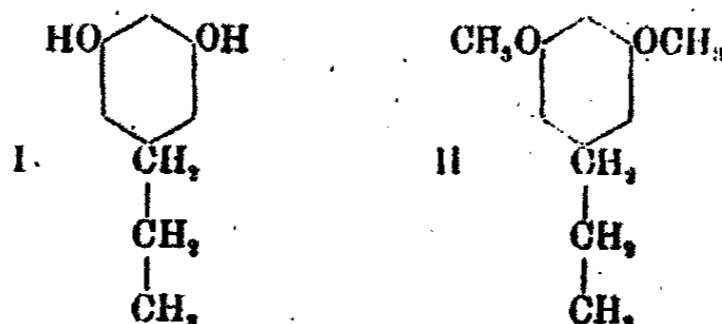
Die von Freund<sup>1)</sup> aufgefundene Synthese von Ketonen aus Säurechloriden und Zinkdialkylen hat durch die Untersuchungen von E. E. Blaise<sup>2)</sup> und seinen Mitarbeitern eine wesentliche Verbesserung erfahren durch die Ersetzung der Zinkdialkyle bei der Synthese durch die an der Luft nicht entflammaren gemischten zinkorganischen Verbindungen. Diese hauptsächlich bei aliphatischen Verbindungen untersuchte Reaktion führt nach Blaise beim Benzoylchlorid mit einer Ausbeute von 80% zum Acetophenon. Trotz der Fortschritte, die die Synthese aromatischer Ketone durch die vor einigen Jahren von K. Hoesch<sup>3)</sup> aufgefundene Ketonsynthese erfahren hat, ist man doch für die Synthese mancher aromatischer Ketone auf die Säurechloride angewiesen, da bei der Hoesch'schen Synthese in manchen Fällen nicht nur ein Keton, sondern zwei isomere entstehen und man nicht im vorhinein die Eintrittsstelle des Substituenten im Benzolkern beliebig wählen kann. Da für die Synthese von verschiedenen Pflanzenstoffen nötige Ketone nach den bisherigen Methoden nur schwierig zugänglich sind, untersuchte ich den Verlauf der Reaktion zwischen aromatischen Säurechloriden und gemischten zinkorganischen Verbindungen. Die Ausbeuten bei diesen Synthesen hängen sehr von der Reaktionsfähigkeit der Säurechloride ab. Bei der Bildung von Acetophenon aus Benzoylchlorid fand

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 118, 1 (1861).

<sup>2)</sup> Bull. soc. chim. 1911. Zusammenfassender Vortrag.

<sup>3)</sup> Ber. 48, 1122 (1915).

Blaise 80% Ausbeute. Zunächst wurde die Synthese bei den drei Toluylsäurechloriden und den drei Kresotinsäurechloriden untersucht und bei diesen dem Benzoylchlorid noch sehr ähnlichen reaktionsfähigen Chloriden betrug die Ausbeute zwischen 43 und 70%. An o-Toluyläthylketon wurde erhalten 47,8%, an m-Toluylmethylketon 43% und an p-Toluyläthylketon 44,7%. Bei den Kresotinsäurechloriden betrug die Ausbeute beim Methyläther-o kresotinsäurechlorid 70,6%, beim Methyläther-m-kresotinsäurechlorid 68,8% und beim Methyläther-p-kresotinsäurechlorid 60,1%. Das viel weniger reaktionsfähige Anissäurechlorid lieferte das p-Methoxymethylketon in 25% Ausbeute. Als Anwendung dieser Synthese für den Aufbau eines Pflanzenstoffes versuchte ich die Synthese des Dimethyldivarins. Das Divarin wurde von Hesse<sup>1)</sup> aus *Evernia divaricata* isoliert; der Verbindung kommt nach diesem Forscher die folgende Konstitutionsformel zu (I):



Ich ging für die Synthese von dem früher von mir zuerst in reinem Zustande dargestellten<sup>2)</sup> Chlorid der Dimethylmetadioxybenzoesäure aus; durch Kondensation mit Zinkäthyljodid gewann ich daraus das Metadimethoxyäthylketon mit nur 18,5% Ausbeute. Diese Verbindung lieferte bei der Reduktion nach der Methode von Clemmensen das Dimethoxypropylbenzol (II). Die Identifizierung mit dem Divarin war bisher nicht möglich, da der Dimethyläther von Hesse nicht dargestellt worden ist; deshalb bin ich des weiteren mit der Entalkylierung der Verbindung beschäftigt. Desgleichen habe ich auch eine zweite Synthese der Verbindung aus dem vor kurzem von mir dargestellten Metadioxybenzaldehyd<sup>3)</sup> in Angriff genommen.

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 83, 42 (1911); A. Sonn, Ber. 54, 773 (1921).

<sup>2)</sup> Dies. Journ. [2] 87, 403 (1913).

<sup>3)</sup> Dies. Journ. [2] 101, 93 (1921).

## Experimenteller Teil.

## Äthyl-o-toluyketon.

Das zu nachfolgenden Versuchen nötige verkupferte Zink (aus Zink zerrieben Kahlbaum) wurde nach dem Verfahren von Gladstone und Tribe<sup>1)</sup> gewonnen, dann dreimal mit Alkohol gewaschen und im elektrisch geheizten Verbrennungsrohr bei 50–60° im Wasserstoffstrome 2 Stunden lang getrocknet. Zur Ausführung der Synthese wurden 24 g Jodäthyl, 20 g Zinkkupferpaar, 8 g essigsaures Äthyl, 16 g Toluol und ein Jodkrystall am Rückflußkühler mit aufgesetztem Chlorcalciumrohr auf dem Wasserbade ungefähr eine Stunde lang erwärmt. Dann wurde das Wasserbad durch ein Chlorcalciumbad von 110° ersetzt und noch eine halbe Stunde lang erhitzt. Die abgekühlte Reaktionsflüssigkeit wurde in einen trockenen Kolben dekantiert, das zurückbleibende Zink mit Toluol ausgewaschen und dies zur ersten Flüssigkeit hinzugefügt. Die zinkorganische Verbindung wurde in Eiswasser gut abgekühlt und eine toluolische (20 ccm) Lösung von 20 g o-Toluylsäurechlorid langsam unter fortwährendem Schütteln hinzugefügt. Nachher wurde das Reaktionsgemisch noch eine halbe Stunde bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, dann in Wasser gegossen und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Hierauf wurde mit Äther extrahiert, die Lösung mit einer verdünnten Kaliumbicarbonatlösung, der etwas Natriumthiosulfat zugegeben war, dreimal durchgeschüttelt. Dann wurde die Lösung zuerst zweimal mit einer verdünnten Ammoniaklösung, hierauf mit verdünnter Schwefelsäure durchgeschüttelt. Aus der mit Natriumsulfat getrockneten ätherischen Lösung wurde der Äther abdestilliert und nachher im Vakuum das Toluol. Der Rückstand wurde im Vakuum fraktioniert destilliert; es resultierte so das Äthyl-o-toluyketon, das auf anderem Wege bereits von Blaise<sup>2)</sup> dargestellt wurde. Sdp. 219–220°. Ausbeute 47,8%.

0,1153 g gaben 0,3423 g CO<sub>2</sub> und 0,0860 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O:

C 81,0  
H 8,1

Gefunden:

80,95 %  
8,80 „

<sup>1)</sup> Soc. 45, 154 (1884).

<sup>2)</sup> Chem. Zentralbl. 1902, I, 299.

## m-Acetotoluol.

Angewandt wurden: 23 g Jodmethyl, 21 g Zink, 8 g essigsaures Methyl, 16 g Toluol. Die zinkorganische Verbindung wurde mit 20 g m-Toluylsäurechlorid, in 20 ccm Toluol gelöst, in Reaktion gebracht und das Reaktionsprodukt in der angegebenen Weise aufgearbeitet. Es resultierte 7,5 g Keton, was einer Ausbeute von 43% entspricht. Siedepunkt, wie Klages<sup>1)</sup> zuerst angegeben hatte, 220°. Nach dieser Methode ist die Ausbeute besser als mit Zinkdimethyl, womit Klages aus 16 g Chlorid nur 2 g Keton erhielt.

0,1398 g gaben 0,4121 g CO<sub>2</sub> und 0,0956 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O:		Gefunden:
C	80,60	80,40 %
H	7,40	7,59 „

## Äthyl-p-tolylketon.

Aus 24 g Äthyljodid, 20 g Zink, 8 g essigsaurem Äthyl, 16 g Toluol und 20 g p-Toluylsäurechlorid wurden 8,6 g Äthyl-p-tolylketon erhalten, das bei 238–239° siedete, wie von Errera<sup>2)</sup> und Klages<sup>3)</sup> angegeben worden ist.

0,1391 g gaben 0,4123 g CO<sub>2</sub> und 0,1051 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O:		Gefunden:
C	81,0	80,83 %
H	8,1	8,89 „

## 1-Methyl-2-methoxy-3-äthylketon.

Die zu den nachfolgenden Versuchen nötige 1-Methyl-2-methoxy-3-benzoesäure wurde durch zweimalige Alkylierung der o-Kresotinsäure mittels Dimethylsulfat in alkalischer Lösung erhalten. Das aus der Säure mit Phosphorpentachlorid gewonnene Säurechlorid siedet unter 17 mm Druck bei 121–122°. Das Chlorid ist leicht löslich in den üblichen organischen Solventien und erstarrt in Eiswasser zu farblosen Krystallen.

0,2003 g gaben 0,1542 g AgCl.

Berechnet: 19,18% Cl. Gefunden: 19,06% Cl.

Angewandt: 16 g Jodäthyl, 14 g Zink, 5,5 g essigsaures Äthyl, 11 g Toluol und 15,6 g Säurechlorid. Ausbeute 10,6 g. Sdp. 122° unter 12 mm Druck.

<sup>1)</sup> Ber. 32, 1560 (1899).

<sup>2)</sup> Gazz. chim. 21, 95.

<sup>3)</sup> Ber. 35, 2252 (1902).

0,1881 g gaben 0,8612 g CO<sub>2</sub> und 0,0950 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> :		Gefunden:
C	74,20	74,00 %
H	7,80	7,98 „

1-Methyl-3-methoxy-4-äthylketon.

Die 1-Methyl-3-methoxy-4-benzoesäure wurde durch Alkylierung der 1-Methyl-3-oxy-4-benzoesäure durch Dimethylsulfat in alkalischer Lösung erhalten. Das aus dieser Verbindung mittels Phosphorpentachlorid gewonnene Säurechlorid siedete bei 18 mm Druck bei 153—154°. Das Chlorid erstarrt in Eiswasser zu weißen Krystallen.

0,1865 g gaben 0,1428 g AgCl.

Berechnet: 19,18% Cl. Gefunden: 18,95% Cl.

Die aus 20,5 g Jodäthyl, 17,4 g Zink, 7 g essigsäurem Äthyl und 14 g Toluol dargestellte zinkorganische Verbindung wurde mit 20 g Säurechlorid in 20 ccm Toluol in Reaktion gebracht. Ausbeute 13,2 g. Sdp. bei 147° unter 14 mm Druck.

0,1489 g gaben 0,8906 g CO<sub>2</sub> und 0,1006 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> :		Gefunden:
C	74,2	74,00 %
H	7,8	7,76 „

1-Methyl-4-methoxy-3-äthylketon.

Die als Ausgangsmaterial dienende 1-Methyl-4-methoxy-3-benzoesäure wurde aus 1-Methyl-4-oxy-3-benzoesäure durch Alkylierung mittels Dimethylsulfat gewonnen. Das durch Phosphorpentachlorid daraus dargestellte Chlorid siedete bei 146—147° bei 14 mm. Erstarrt in Eiswasser zu farblosen Krystallen. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

0,2065 g gaben 0,1611 g AgCl.

Berechnet: 19,18% Cl. Gefunden: 19,31% Cl.

Angewandt: 20,5 g Jodäthyl, 17,4 g Zink, 7 g essigsäures Äthyl, 14 g Toluol und 20 g Säurechlorid. Erhalten wurden 11,6 g Keton, das bei 142—143° unter 13 mm siedet.

0,1518 g gaben 0,4117 g CO<sub>2</sub> und 0,1042 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> :		Gefunden:
C	74,2	73,91 %
H	7,8	7,61 „



396 Mauthner: Die Synthese aromat. Ketone usw.

p-Acetylanisol.

Die aus 16 g Jodmethyl, 15 g Zink, 5,4 g essigsaurem Methyl und 11 g Toluol dargestellte zinkorganische Verbindung wurde mit 14 g Anissäurechlorid, in 50 ccm Toluol gelöst, in Reaktion gebracht. Ausbeute 3,4 g. Identisch mit der von Gattermann, Erhardt und Maisch<sup>1)</sup> zuerst rein dargestellten Verbindung.

0,1680 g gaben 0,4297 g CO <sub>2</sub> und 0,0947 g H <sub>2</sub> O.		
Berechnet für C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> :		Gefunden:
C	72,00	71,90 %
H	6,70	6,46 „

3,5-Dimethoxyäthylketon.

Zur Darstellung wurden 18,7 g Äthyljodid, 16 g Zink, 6,2 g essigsaures Methyl und 12,4 g Toluol in Reaktion gebracht und mit 20 g Metadimethoxybenzoylchlorid<sup>2)</sup>, in 60 ccm Toluol gelöst, versetzt. Erhalten wurden 3,6 g Keton. Sdp. 168—170° bei - mm.

0,1512 g gaben 0,3766 g CO <sub>2</sub> und 0,1011 g H <sub>2</sub> O.		
Berechnet für C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> :		Gefunden:
C	68,04	67,92 %
H	7,20	7,42 „

3,5-Dimethoxypropylbenzol.

9 g Keton wurden mit 40 g gran. Zink und 160 g Salzsäure (1:1) 4<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Stunden lang am Rückflußkühler zum Sieden erwärmt. Während dessen wurde öfters Salzsäure zum Reaktionsgemisch hinzugefügt. Dann wurde der Kolbeninhalt mit Äther extrahiert und die ätherische Lösung mit verdünnter Natronlauge gewaschen. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand der fraktionierten Destillation unterworfen, wobei das Produkt bei 126—127° bei 10 mm übergang.<sup>3)</sup> Im Kolben blieb ein höher siedendes Produkt zurück, das nicht näher untersucht wurde.

0,1172 g gaben 0,3144 g CO <sub>2</sub> und 0,0949 g H <sub>2</sub> O.		
Berechnet für C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> :		Gefunden:
C	78,83	78,15 %
H	8,88	8,99 „

Die Arbeit wird fortgesetzt.

<sup>1)</sup> Ber. 23, 1201 (1890).

<sup>2)</sup> Semmler, Ber. 41, 2556 (1896).

