

Anonyme. Journal für praktische Chemie...1834 (I)-. 1925 . Janu.-April..

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.

***Journal für praktische
Chemie***

Tome 111

Volume 74

Berlin 1925

~~2750~~

Ind. ds T.112

JOURNAL
FÜR
PRAKTISCHE
CHEMIE

GEGRÜNDET
VON
OTTO LINNÉ ERDMANN.



BAND 219.

LEIPZIG, 1925.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS 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 111.

LEIPZIG, 1925.

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, Salomonstr. 18 b, senden.

Printed in Germany.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig





Inhalt

zu Band 111.

(Neue Folge.)

Erstes und zweites Heft.

(Oktober 1925.)

	Seite
Mitteilung aus dem Laboratorium für angew. Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig.	
Gustav Heller: Zur Kenntnis der Tautomerieerscheinungen bei heterocyclischen Verbindungen. (Nach Versuchen von Arnold Buchwaldt, Rudolph Fuchs, Werner Kleinicke und Johannes Kloss) . . .	1
P. Petrenko-Kritschenko: Über das Gesetz der Periodizität und die Theorie der cyclischen ungesättigten Verbindungen	23
Mitteilung aus dem Laboratorium für angew. Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig.	
Gustav Heller: Chinazolone aus acylierten o-Aminobenzhydraziden. (Nach Versuchen von Ernst Göring, Johannes Kloss und Willi Köhler)	36
Mitteilung aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt.	
H. Finger und R. Gaul: Über die Einwirkung von Cyankohlensäuremethylester auf Organomagnesiumverbindungen	54
Mitteilung aus dem Chemischen Staatsinstitut Hamburg, Universität.	
Hans Schmalfuß und Hans Werner: Qualitativer Nachweis des Sauerstoffs. Ein Beitrag zur Prüfstreifenmethodik	62

Drittes bis sechstes Heft.

(Oktober 1925.)

	Seite
Hanns John und Fr. Noziczka: Chinolinderivate. I. Synthese substituierter 2-Phenyl-4-methyl-chinoline . . .	65
Hanns John und G. Weber: Chinolinderivate. II. Synthese substituierter 2-Phenyl-4-methyl-chinoline	83
W. Madelung: Beiträge zur Kenntnis der farbigen Salze der Di- und Triphenylmethanreihe	100
Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.	
Walther Dilthey: Über die Einwirkung von Zinntetrachlorid und Zirkontetrachlorid auf 1,3-Diketone. (VI. Mitteilung über 1,3-Diketonate von Metalloiden)	147
W. Dilthey und W. Radmacher: In m-Stellung substituierte Triphenylpyryliumverbindungen. (Pyryliumverbindungen. XV. Arylierte Pyridine. VII)	153
Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.	
171. R. Stollé und G. Adam: Über die Anlagerung von Azodicarbonsäureester an aromatische Kohlenwasserstoffe	167
Mitteilung aus dem pharm.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Braunschweig.	
J. Tröger und C. Brohm: β -Ständige o- und p-Anisol- und Phenetolsulfonchinaldine, ihre Derivate und ihr Verhalten gegen naszierenden Wasserstoff	176

Siebentes bis neuntes Heft.

(November 1925.)

Mitteilungen aus dem pharm.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Braunschweig.	
J. Tröger und D. Dimitroff: Über α -Phenyl- β -anisolsulfonchinoline und α -Phenyl- β -phenetolsulfonchinoline	193
J. Tröger und E. Dunker: 2-Amino-3-methoxybenzaldehyd und einige Derivate desselben	207
J. Tröger und H. Fromm: Über den Einfluß der Stellung der NO_2 - und NH_2 -Gruppe auf die Reaktionsfähigkeit der Aldehydgruppe in Nitro- und Amidoderivaten von m-Oxybenzaldehyd und m-Methoxybenzaldehyd	217

Mitteilung aus dem Institut für angewandte Chemie der Universität Erlangen.	
Heinrich Pfeiffer: Zur Darstellung des Acetessiganilids	240
Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.	
Heinrich Rheinboldt: Eine Methode zur Untersuchung binärer Systeme. 1. Mitteilung: Über das „Auftau-Schmelzdiagramm“. (Experimentell bearbeitet mit Kurt Hennig und Mariette Kircheisen)	242

Zehntes und elftes Heft.

(Dezember 1925.)

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.	
172. Ernst Müller: Über die Einwirkung von Hydrazin auf Nitro- und Chlornitroderivate des Benzols und Naphthalins. I. Abhandlung	273
173. Ernst Müller: Über die Einwirkung von Hydrazin auf Nitro- und Chlornitroderivate des Benzols und Naphthalins. II. Abhandlung: Über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf einige Nitro- und Chlornitroverbindungen. Von Georg Zimmermann	277
174. Ernst Müller: Über die Einwirkung von Hydrazin auf Nitro- und Chlornitroderivate des Benzols und Naphthalins. III. Abhandlung: Über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf 2,4,5-Trichlornitrobenzol. Von Walter Hoffmann	293
175. Ernst Müller: Über die Einwirkung von Hydrazin auf Nitro- und Chlornitroderivate des Benzols und Naphthalins. IV. Abhandlung: Über die Einwirkung von Hydrazin auf 1-Chlor-2,4-dinitronaphthalin. Von Karl Weisbrod	307
Hans Th. Bucherer und Hans Barsch: Über die Einwirkung schwefligsaurer Salze auf aromatische Amino- und Hydroxylverbindungen. 12. Mitteilung: Über die Produkte der Einwirkung von Sulfiten auf 1,8-Dinitronaphthalin	313
Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.	
W. Dilthey und C. Berres: Aminogruppen enthaltende Triphenylpyryliumsalze. (Über Pyryliumverbindungen. XVI)	340

Zwölftes Heft.

(Dezember 1925.)

	Seite
C. Willgerodt: Über Hinderungen und Förderungen chemischer Reaktionen bei der Darstellung aromatischer Verbindungen mit mehrwertigem Jod	353
Mitteilung aus dem Laboratorium für angew. Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig.	
Gustav Heller: Zur Kenntnis der Ringsysteme mit Para-Bindung	368
Mitteilung aus dem Technologisch-chemischen Institut der Universität Göttingen.	
A. Kötz und K. Richter: Über das Δ^2 -Cyclohexenol-1 und das Δ^2 -Cyclohexenon-1	378





Mitteilung aus dem Laboratorium für angew. Chemie
und Pharmazie der Universität Leipzig.

Zur Kenntnis der Tautomerieerscheinungen bei
heterocyclischen Verbindungen.

Von

Gustav Heller.

(Nach Versuchen von **Arnold Buchwaldt**, **Rudolph Fuchs**,
Werner Kleinicke und **Johannes Kloss**.)

(Eingegangen am 15. Juni 1925.)

Die nachfolgenden Mitteilungen haben sich aus den Versuchen ergeben, einige auffallende Reaktionen der Isatinreihe, wie die Isatolbildung bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf das Silbersalz und den Übergang von Isatin in 2,3-Dioxychinolin durch Diazomethan bei ähnlich gebauten Substanzen wiederzufinden, doch konnte ein Analogon in keinem Falle beobachtet werden.

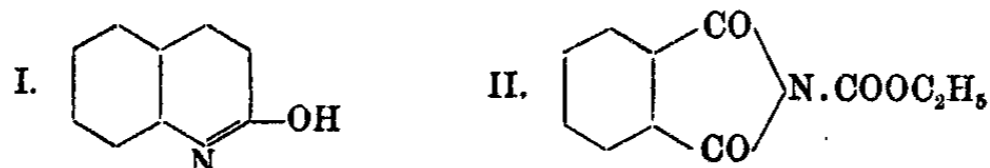
Die fortschreitende Untersuchung der ringförmigen Verbindungen hat ergeben, daß jedes Ringsystem seine Spezialreaktionen besitzt. Fast jeder isocyclische oder heterocyclische Kern zeigt die eine oder andere Reaktion, die sich in anderen Ringsystemen nicht findet. Es sei nur hingewiesen auf die große Verschiedenheit zwischen Anthrachinonreaktionen und solchen der Indole, Indophenole und Thiazine.

Man dürfte nun erwarten, daß diese Erscheinung sich vorzugsweise bei den Verbindungen zeigen würde, welche eine tautomere Funktion aufweisen.¹⁾ Schon in der Fettreihe finden sich häufig solche Verschiedenheiten, aber da man es hier vielfach mit Substanzen zu tun hat, die ölig sind und nicht kristallisieren, so kommt es in der Regel zur Einstellung von Gleich-

¹⁾ W. Wislicenus bezeichnet diese Erscheinung als konstitutive Einflüsse.

gewichten beider tautomerer Formen und bei den Reaktionen werden dementsprechend meist Derivate beider Formen erhalten.

Viel größer ist die Variation bei den ringförmigen Systemen, wofür schon die vorhandene Literatur charakteristische Beispiele aufweist. Als typisch tautomere Substanz sei zunächst das Carbostyryl erwähnt, welches nach der allgemeinen Annahme die Enolform I besitzt, denn die Verbindung löst sich



in Alkali, natürlich auch in Säuren; sie gibt sowohl Alkali- als auch Silbersalz und bei der Umsetzung des ersteren mit Alkyljodid entstehen die N-Alkyl- neben den O-Verbindungen, während aus dem Silbersalz nur die O-Äther sich bilden. Der Stellungsnachweis ist hier auch dadurch leicht zu führen, daß das Chlorchinolin mit Natriummethylat dasselbe O-Methylcarbostyryl liefert. Diese Substanzen sind eingehend von Friedländer¹⁾ untersucht worden.

Ähnlich liegen die Verhältnisse beim Isatin, aus dessen Silbersalz ebenfalls der O-Äther entsteht, aus dem Alkalisalz aber der N-Äther. Wie sich neuerdings gezeigt hat, ist hier bei der Einwirkung von Acylchlorid auch eine primäre Bildung von O-Verbindung nachweisbar, worüber später berichtet werden wird. Ferner ist die Basizität des Isatins geringer und tritt nur gelegentlich zutage; schließlich lösen sich die Isatine zwar in Alkali und bilden charakteristische Salze, aber diese werden leicht unter Ringöffnung hydrolysiert.

Phthalimid neigt im allgemeinen nicht zur Ausbildung von Isomeren, doch konnte von G. Heller und Jacobsohn²⁾ durch Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf Phthalimidkalium das N-Carbäthoxyphthalimid II erhalten werden, aus dem Silbersalz dagegen die isomere O-Verbindung.

Wesentlich anders verhält sich Phthalimidin³⁾, welches zwar basische Eigenschaften hat, aber in Alkali kaum löslich ist, jedoch ein Silbersalz bildet. Die Substanz läßt sich in

¹⁾ Ber. 15, 835, 1422 (1882); 18, 1529 (1885); 20, 2009 (1887).

²⁾ Ber. 54, 1108 (1921).

³⁾ Ann. Chem. 247, 303 (1888).

ein normales Acetylderivat überführen; aber schon die Darstellung der Alkylverbindungen bot Schwierigkeiten, und es ist Graebe nur gelungen, die N-Alkylderivate auf indirektem Wege durch Reduktion der Alkylphthalimide zu erhalten, da aus dem Silbersalz mit Jodmethyl sich Phthalimidin zurückbildete. Tautomere Erscheinungen sind beim Phthalimidin bisher nicht hervorgetreten. Bei einer Neuuntersuchung wurde nun gefunden, daß unter der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Phthalimidinsilber ein Gemisch einer farblosen und einer hellroten Verbindung entsteht, das die Zusammensetzung des Benzoylphthalimidins hat; leider war das Gemisch so labil, daß beim Umkrystallisieren Veränderung erfolgte. Das schon bekannte Acetylphthalimidin wurde auch durch Einwirkung von Acetylchlorid auf das Silbersalz in Benzol erhalten. Diazomethan wirkt auf Phthalimidin nicht ein.

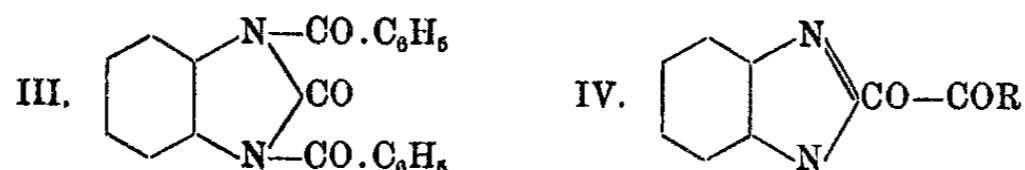
Ausgesprochen tautomere Eigenschaften zeigt das Saccharin, welches in dieser Beziehung trotz vieler vorliegender Arbeiten nicht genügend untersucht worden ist. Es ergab sich, daß aus dem Silbersalz mit Jodmethyl neben dem N-Äther auch der O-Äther des Pseudosaccharins gebildet wird. Mit Jodäthyl entstehen gleichfalls beide Isomere nebeneinander. Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Saccharinsilber resultierte hauptsächlich die N-Benzoylverbindung, daneben aber auch in geringer Menge eine höher schmelzende Substanz, welche die O-Verbindung zu sein scheint. Diazomethan wirkt nicht ring-erweiternd auf Saccharin ein, sondern bildet die beiden Methylverbindungen, und zwar ein Gemisch von etwa $\frac{4}{5}$ N- und $\frac{1}{5}$ O-Methylsaccharin.

Beim o-Phenylharnstoff sind Untersuchungen über die Tautomerieverhältnisse noch nicht vorgenommen worden. Das von Sandmeyer¹⁾ erwähnte Natriumsalz ist eine Di-Na-Verbindung. Ein in kaltem Wasser schwer lösliches Mononatriumsalz läßt sich mit alkoholischer Lauge gewinnen. Es wurde ferner ein Silbersalz dargestellt, welches ein Atom Silber enthält. Im Gegensatz zu den Angaben von Niementowski²⁾ gelang es, Benzoylderivate des o-Phenylharnstoffs zu erhalten. Beide Natriumsalze gaben in Benzol mit Benzoylchlorid

¹⁾ Ber. 19, 2654 (1886).

²⁾ Ber. 43, 3023 (1910).

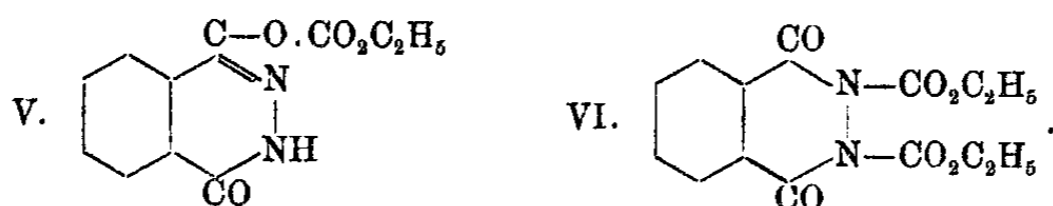
ein Dibenzoylderivat, welches auch in Pyridin mit Benzoylchlorid entstand. Die schwere Verseifbarkeit weist auf ein N-Derivat III hin. Das Silbersalz dagegen dirigierte die



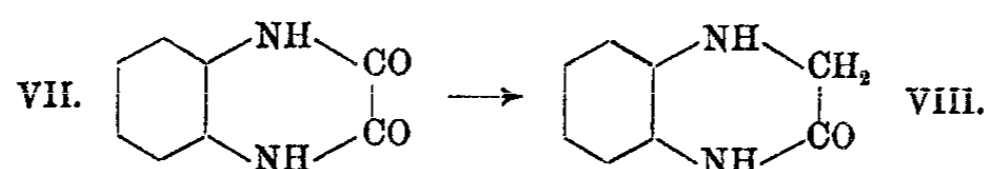
Benzoylgruppe an den Sauerstoff, ein Vorgang, der sich auch mit Acetylchlorid in analoger Weise wiederholte (IV). Beide Acylderivate werden von verdünntem Alkali oder konzentrierter Salzsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur gespalten. Die Beständigkeit der Diacetylverbindung, die aus dem freien o-Phenylharnstoff oder dessen Natriumsalz erhältlich war, hielt etwa die Mitte zwischen dem stabilen N-Dibenzoylkörper und den labilen O-Verbindungen ein. Kalte verdünnte Natronlauge zerlegt erst nach längerem Stehen, desgleichen noch etwas schwieriger konzentrierte Salzsäure. Da die Geschwindigkeit der Verseifung weit hinter der der O-Verbindungen zurücksteht, gilt die Bezeichnung des Körpers als N-Diacetylortho-phenylharnstoff als die wahrscheinlichste. Gegen Chlorkohlensäureester verhielten sich die Phenylharnstoffsalze sehr indifferent, ebenso gegen Jodalkyl; Diazomethan wirkte nicht ein.

In geringem Maße nur treten tautomere Eigenschaften beim Phthalhydrazid hervor. Foersterling hat ein Diacetyl-derivat durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die freie Verbindung dargestellt und die Acetylgruppe als an den N-Atomen stehend angenommen, doch ist ein Beweis für die Richtigkeit der Annahme nicht in der Literatur enthalten, das gleiche gilt für die mit Hilfe des K- oder Ag-Salzes durch Erhitzen mit Jodalkyl gewonnene Monomethylverbindung. Mit Benzoylchlorid ließ sich unter allen Bedingungen nur ein Monoacylderivat erhalten. Eine Monoacetylverbindung konnte mit Acetylchlorid nur aus dem Kaliumsalz gewonnen werden, während die freie Substanz und das Silbersalz nicht reagierten. Beide Derivate spalten sich sehr leicht und sind demnach als O-Verbindungen aufzufassen. Bei der Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf Phthalhydrazidsilber entstanden nebeneinander ein Mono- und Dicarbäthoxyderivat. Ersteres ist wegen seiner leichten Spaltbarkeit als O-Verbindung V, letzteres als N-Dicarbäthoxy-

derivat VI aufzufassen. Bei Anwendung des Kaliumsalzes sind die Mengenverhältnisse der beiden Derivate etwas verschoben.



Aus Phenylenoxamid konnte ein Di-Ag-Salz, aber nur ein Monokaliumsalz erhalten werden; es gelang aber nicht, tautomere Erscheinungen hervorzurufen, da die Salze von großer Indifferenz waren, nur eine Monobenzoylverbindung konnte durch direkte Einwirkung von Benzoylchlorid auf die freie Substanz gewonnen werden; nach ihrer sehr leichten Spaltbarkeit zu schließen, muß sie als O-Derivat aufgefaßt werden. Durch Reduktion mit Zink und Salzsäure geht das Phenylenoxamid in Oxydihydrochinoxalin über.

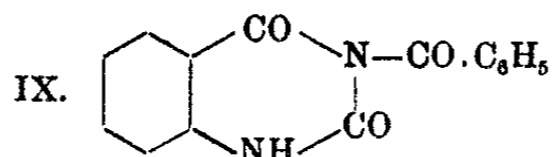


Auch beim Benzoylenharnstoff konnten tautomere Eigenschaften nicht nachgewiesen werden. Es sind zwar sowohl N- als auch O-Methyl- und Dimethylverbindungen dargestellt¹⁾ worden, aber dieselben entstehen nur getrennt nach ganz verschiedenen Methoden. Bei der Behandlung der Salze des Benzoylenharnstoffs mit Benzoylchlorid bildete sich nur eine Monobenzoylverbindung, welche zusammen mit einem Dibenzoylderivat auch aus der freien Substanz erhalten wird. Die Diacylverbindung geht durch Kochen mit verdünnter Natronlauge in die einfach acylierte Substanz über, bei längerer Wirkung des Alkalis wird auch das zweite Acyl abgelöst.

Da aus den Spaltungsbedingungen nicht mit Sicherheit zu ersehen war, ob O- oder N-Derivate vorliegen, sollte diese Frage durch Synthese entschieden werden. Entsprechend der Bildung des Benzoylenharnstoffs aus Anthranilsäure und Harnstoff wurde N-Benzoylanthranilsäure mit Harnstoff zusammengeschmolzen, dabei entstand aber das bekannte 2-Phenyl-4-oxy-

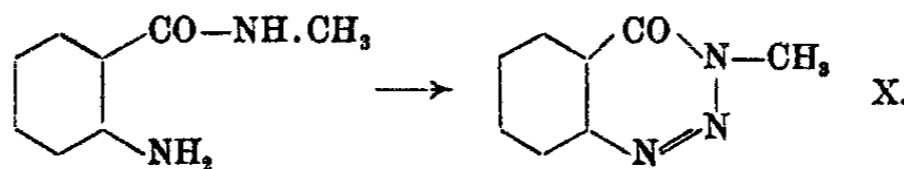
¹⁾ Dies. Journ. [2] 39, 141 (1889); 84, 823 (1911); Am. Soc. 41, 2052 (1919).

chinazolin; dagegen ließ sich durch Erhitzen von Anthranilsäure mit Benzoylharnstoff eine Substanz erhalten, welche die Zusammensetzung eines Benzoylbenzoylenharnstoffs besaß. Nach seiner Bildung würde ihm die Formel IX zukommen, doch



wird die Verbindung von verdünnter Natronlauge in der Kälte alsbald gespalten, während die vorher erwähnte isomere Verbindung erst in der Hitze von Alkali zerlegt wird. Andererseits ist aber auch wenig wahrscheinlich, daß der Benzoylharnstoff bei der Kondensation ein O-Derivat gibt.

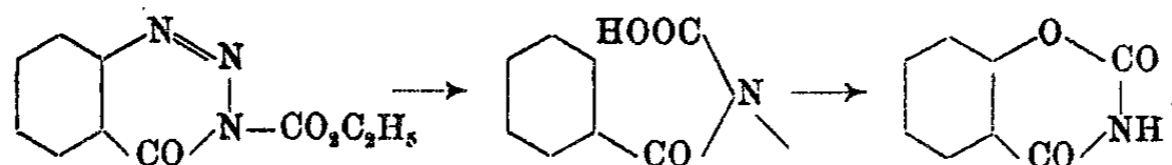
Aus den Arbeiten über Benzazimid ergibt sich, daß es keine tautomeren Eigenschaften zeigt. Die Substanz ist bisher hauptsächlich von Weddige und Finger¹⁾ untersucht worden, welche fanden, daß sie schwach basische Eigenschaften hat, aber stark saure, da die Verbindung schon in Soda löslich ist. Durch Umsetzung des Natriumsalzes mit Jodalkyl über 100° erhielten sie den Methyl- und Äthyläther, deren Formel als N-Verbindungen feststeht, da bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf o-Aminobenzmethylamid dieselbe Substanz X ent-



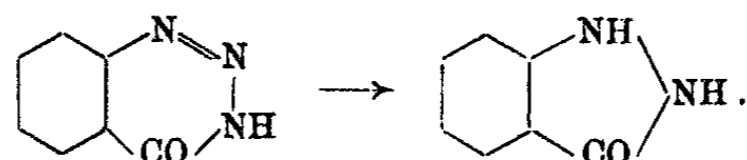
steht und bei deren Spaltung mit Salzsäure Methylamin erhalten wird. Durch Umsetzung des Silbersalzes, welches aus der alkoholischen Lösung des Benzazimids mit Silberacetat gefällt wurde, bildet sich bei Zimmertemperatur dieselbe Methylverbindung, ferner wurde bei der Einwirkung von Acetylchlorid und Benzoylchlorid aus beiden Salzen die gleichen Acylverbindungen erhalten. Besonders sorgfältig wurde die Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf Natrium- und Silbersalz untersucht, da es beim Phthalimid gelungen war, zwei isomere Verbindungen je nach dem angewandten Salz zu erhalten. Obwohl das Silbersalz nur in der Kälte zur Einwirkung kam,

¹⁾ Dies. Journ. [2] 35, 262 (1887); 37, 441 (1888).

wurde doch keine isomere Substanz beobachtet. Auffallend ist, daß sämtliche Acylderivate mit verdünntem Alkali alsbald gespalten werden, was auf das Vorliegen von O-Derivaten hinzudeuten scheint. Doch darf auf diese Tatsache allein nicht so sehr viel Gewicht gelegt werden, da auch in anderen Fällen N-Derivate ihre Acylgruppe schon bei gewöhnlicher Temperatur verlieren.¹⁾ Da nun das Methylbenzazimid eine N-Verbindung, so scheint es bei den anderen Derivaten auch so zu sein. Dafür spricht auch die auffallende Umsetzung, welche durch Erhitzen des Carbäthoxyderivats mit verdünnter Salzsäure erfolgt, wobei zwei Stickstoffatome entfernt, die Carbäthoxygruppe verseift und der verbleibende Rest von neuem zum Ring unter Bildung von Carbonylsalicylamid geschlossen wird.



Erwähnt sei noch, daß es bei Reagenzglasversuchen zweimal gelungen ist, Benzazimid mit Zinkstaub und Ammoniak zu reduzieren, wobei o-Hydrazinbenzoesäureanhydrid entstand.



Überblickt man die bei den untersuchten Lactamen erhaltenen Resultate, wozu noch frühere Arbeiten über Oxindol²⁾, Phthalimid und o-Hydrazinbenzoesäureanhydrid³⁾ zu rechnen sind, so findet man die eingangs der Arbeit angeführte Tatsache bestätigt, daß auch bei verwandten Ringsystemen jedes seine Eigentümlichkeiten besitzt, die in der Reaktionsfähigkeit und den Umsetzungsbedingungen, dem Hervortreten der tautomeren Erscheinungen, den Spaltungsbedingungen und anderen Eigenschaften der Derivate charakteristisch sich zeigen.

Es ist noch darauf hinzuweisen, daß nicht in allen Fällen mit Sicherheit angegeben werden kann, ob O- oder N-Verbindungen vorliegen.

¹⁾ Ber. 54, 2940 (1921).

²⁾ Ber. 49, 2775 (1916).

³⁾ Ber. 54, 1107 (1921).

Beschreibung der Versuche.**Acetylphthalimidin (Fuchs).**

0,5 g Phthalimidinsilber, 2 g Benzol und 0,17 g Acetylchlorid wurden auf dem Wasserbade 2 Stunden erhitzt. Man filtriert heiß und zieht weiter mit Benzol aus. Die in der Kälte abgeschiedenen Krystalle wurden mit Salzsäure behandelt. Durch Umkrystallisieren aus Ligroin erhält man farblose Spieße vom Schmp. 151°, entsprechend der Literaturangabe für Acetylphthalimidin.¹⁾

Einwirkung von Benzoylchlorid auf Phthalimidinsilber.

Man läßt 1,38 g Silbersalz mit 2,5 g wasserfreiem Äther und 1 g Benzoylchlorid 5—7 Tage im Dunkeln stehen, filtriert ab und trocknet den Rückstand (A) im Exsiccator. Der Äther enthält geringe Mengen einer rohen Substanz. Der Rückstand A wurde verschiedene Male mit Ligroin ausgezogen, woraus sich 0,56 g Krystalle absetzten. Sie sind ein Gemisch einer farblosen und einer hellroten Substanz, die sich nicht trennen ließen, da bei wiederholtem Umkrystallisieren eine allmähliche Veränderung zu beobachten war. Der Analyse nach lag ein Gemisch der isomeren Benzoylverbindungen vor.

0,1142 g gaben 6,05 ccm N bei 22° und 741 mm.		
Berechnet für C ₁₅ H ₁₁ O ₂ N:		Gefunden:
N	5,90	6,04 %.

Den Angaben von Graebe entsprechend wurde bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Phthalimidinsilber in Äther oder Benzol Phthalimidin zurückgebildet, ebenso mit Jodäthyl.

Von ätherischer Diazomethanlösung wurde Phthalimidin nicht angegriffen.

Einwirkung von Jodmethyl auf Saccharinsilber.

0,5 g Saccharinsilber, dargestellt nach Noyes²⁾, wurden mit 2 g trockenem Äther und 0,8 g Jodmethyl im Rohr 1½ Stunden auf 100° erwärmt. Der abfiltrierte Äther enthielt wenig unreines N-Methylsaccharin. Die Hauptmenge desselben wurde durch Extrahieren des Rückstandes mittels 30—40 ccm Äther in Lösung gebracht (Rückstand B); die durch Konzentrieren

¹⁾ Ann. Chem. 247, 297 (1888).

²⁾ Am. 8, 183 (1886).

erhaltenen Krystalle können durch Krystallisation aus Ligroin oder Methylalkohol nicht vollständig gereinigt werden und wurden fraktioniert aus Wasser krystallisiert. Die beiden ersten Anteile enthielten noch Gemische, aus der dritten Fraktion krystallisierte reines N-Methylsaccharin vom Schmp. 130—131°, welches auch von Brackett¹⁾ aus denselben Ausgangssubstanzen erhalten worden ist. Der Rückstand B wurde nun auch mit Wasser fraktioniert ausgezogen; aus den Krystallisationen wurden durch Umlösen mit Ligroin Krystalle vom Schmp. 180—181° erhalten, die nach Form und Schmelzpunkt dem von Jesurum aus Pseudosaccharinchlorid und Methylalkohol dargestellten O-Methylsaccharin glichen.

Saccharinsilber und Jodäthyl.

Die Umsetzung von 1,5 g Saccharinsilber, 1,5 g Äther und 0,8 g Jodäthyl erfolgte in gleicher Weise. Man verdünnt noch mit etwas Äther und filtriert ab (Rückstand C). Aus dem Äther wurden Krystalle erhalten, die nach dem Umlösen aus Wasser lange Nadeln vom Schmp. 93—94° bildeten und der von Fahlberg und List²⁾ aus Saccharinnatrium und Jodäthyl erhaltenen Verbindung entsprechen. Der Rückstand C wurde mit Alkohol fraktioniert ausgezogen und die noch zu tief schmelzenden Anteile aus Ligroin krystallisiert. Durch weiteres Umlösen aus Benzol wurden Krystalle vom Schmp. 215—216,5° erhalten, welcher dem des reinen O-Äthers (217—218°) sehr nahe kommt.

N-Acetylsaccharin.

Man läßt 5,1 g Saccharinsilber mit 12 ccm Äther und 1,4 g Acetylchlorid 14 Tage im Dunkeln stehen, filtriert und zieht den Rückstand fraktioniert mit Alkohol aus. Die späteren Anteile enthalten wesentlich die Acetylverbindung; sie ergeben durch erneutes Umkrystallisieren aus Alkohol oder Essigester und Ligroin das reine Präparat³⁾ vom Schmp. 193°.

Saccharinsilber und Benzoylchlorid.

7,5 g Silbersalz wurden mit 19 g Äther und 3,5 g Benzoylchlorid 14 Tage im Dunkeln stehen gelassen; man filtriert und

¹⁾ Am. 9, 406 (1887).

²⁾ Ber. 20, 1598 (1887).

³⁾ Ber. 29, 1050 (1896).

wäscht mit Äther nach. Nach dem Eindunsten desselben resultiert Saccharin. Der Rückstand wurde fraktioniert mit Aceton ausgezogen. Die erhaltenen Krystalle zeigten folgendes Verhalten: I. Fraktion, Schmp. 220—253°, II. 163—250°, III. 162—200°. Die Mutterlaugen der drei Anteile ergaben nach dem Eindunsten N-Benzoylsaccharin, welches nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol rein war. Schmp. 163—165°. Dieselbe Verbindung wurde aus der zweiten und dritten Fraktion erhalten, als man erst mit Äther, dann mit heißem Wasser extrahierte und den Rückstand aus Alkohol krystallisierte. Die erste Fraktion wurde mit Wasser bei 50° ausgezogen und ein Teil des Rückstandes aus Essigester krystallisiert, wobei schiefe abgeschnittene, verwachsene Stäbchen vom Schmp. 224—226° erhalten wurden. Die Verbindung schmeckt nicht süß und ist in Alkali löslich. Ihre Menge war für eine weitere Untersuchung zu gering. Ferner wurde ein Teil der höchst schmelzenden Fraktion aus Aceton krystallisiert; es bildeten sich wenige, gut ausgebildete Prismen vom Schmp. 255—257°, vielleicht O-Benzoylverbindung.

Einwirkung von Diazomethan auf Saccharin.

5 g fein gepulvertes Saccharin wurden mit 20 ccm trockenen Äthers übergossen und ätherische Diazomethanlösung allmählich zugegeben, bis die lebhafteste Reaktion beendet war. Man filtriert (Äther D), behandelt den Rückstand zur Entfernung von Saccharin mit verdünnter Sodalösung und krystallisiert aus Wasser, dann aus Methylalkohol um und erhält O-Methylsaccharin vom Schmp. 181—182°. Der Äther D wird verdunstet, der Rückstand ebenfalls mit verdünnter Soda behandelt und aus Wasser krystallisiert, wodurch N-Methylsaccharin erhalten wird. Die beiden Isomeren entstehen etwa im Verhältnis von $\frac{1}{6}$ O- auf $\frac{4}{6}$ N-Methylverbindung, letzteres ist in heißem Wasser leichter löslich.

Dinatrium-o-phenylenharnstoff (Kleinicke).

Der zur Untersuchung nötige o-Phenylenharnstoff wurde nach dem Verfahren von Kym¹⁾ dargestellt. Die Substanz

¹⁾ Dies. Journ. [2] 75, 323 (1907).

Tautomerie heterocyclischer Verbindungen. 11

wird bei 50° in verdünnter Natronlauge gelöst, nach Zugabe von 25 Prozent. Lauge fällt das Salz in dichten Büscheln aus. Ist in Wasser leicht löslich.

0,1424 g gaben 0,1180 g Na ₂ SO ₄ .	
Berechnet für C ₇ H ₅ ON ₂ Na ₂ :	Gefunden:
Na 25,84	25,70 %.

Natrium-o-Phenylharnstoff.

Eine gesättigte Lösung von o-Phenylharnstoff in 96 proz. Alkohol wird bei 60° mit einer warmen Lösung der berechneten Menge 10 Prozent. alkoholischer Natronlauge versetzt, worauf sich die Substanz in feinen Nadeln ausscheidet. Das Salz ist in kaltem Wasser und Alkohol schwer löslich und dissoziiert beim Erwärmen mit Wasser.

0,1132 g gaben 0,0521 g Na ₂ SO ₄ .	
Berechnet für C ₇ H ₅ ON ₂ Na:	Gefunden:
Na 14,74	14,9 %.

o-Phenylharnstoffsilber.

Eine heiße wäßrige Lösung von o-Phenylharnstoff wird mit etwas mehr als 1 Mol. Silbernitrat versetzt und vorsichtig verdünntes Ammoniak zugegeben, solange die weiße, voluminöse Fällung noch zunimmt. Die Substanz ist lichtempfindlich.

0,1508 g gaben 0,680 g Ag.	
Berechnet für C ₇ H ₅ ON ₂ Ag:	Gefunden:
Ag 44,79	45,09 %.

N-Dibenzoyl-o-phenylharnstoff (III).

0,6 g Dinatriumsalz wurden in einer Stöpselflasche mit 2 g Benzol und der äquivalenten Menge Benzoylchlorid durchgeschüttelt, wobei allmählich ein dichter Krystallbrei entstand. Man läßt 24 Stunden stehen und zieht dann mehrmals mit heißem Benzol aus. Das sich abscheidende Gemisch wird mit verdünnter Natronlauge von zurückgebildetem Harnstoff befreit und aus Benzol krystallisiert. Man erhält farblose Nadeln vom Schmp. 212—213°. Ausbeute 85% der Theorie.

0,1890 g gaben 12,4 ccm N bei 18° und 756 mm.	
Berechnet für C ₂₁ H ₁₄ O ₂ N ₂ :	Gefunden:
N 8,19	8,89 %.

Die Substanz löst sich leicht in warmem Eisessig, Aceton, Chloroform, Ligroin, schwerer in Äther. Wird die Verbindung in heißem Eisessig gelöst und mit etwas konzentrierter Salzsäure einige Stunden erhitzt, so fällt auf Zusatz von Wasser ein Gemisch von Phenylharnstoff und Benzoesäure aus. Von verdünnter Lauge wird die Benzoylverbindung auch bei längerem Kochen nicht gelöst, von konzentrierter am besten in folgender Weise. 0,25 g wurden mit 2,5 g 96 prozent. Alkohol und 4,5 g 33 prozent. Natronlauge zusammengegeben. Nach mehrstündigem Stehen und Umschütteln tritt Lösung und Bildung von Natriumsalz ein.

Aus der Mononatriumverbindung bildet sich in Benzol oder Äther mit 1 Mol. Benzoylchlorid nur die Dibenzoylverbindung neben freiem Harnstoff. Auch beim Benzoylieren in Pyridin wird das gleiche Derivat erhalten.

O-Benzoyl-o-phenylharnstoff (IV).

Gleiche Moleküle Silbersalz und Benzoylchlorid werden in Benzol $\frac{1}{2}$ Stunde durchgeschüttelt und nach 12 stündigem Stehen mit heißem Benzol extrahiert. Man erhält beim Erkalten Nadelbüschel, die erneut aus Benzol umkrystallisiert werden und bei 205° schmelzen. Ausbeute 85% der Theorie.

0,1039 g gaben 10,75 ccm N bei 16° und 752 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{10}O_2N_2$:		Gefunden:
N	11,76	11,88 %.

Die Substanz ist im allgemeinen leicht löslich, schwerer in Ligroin. Sie wird durch verdünnte Natronlauge in der Kälte leicht verseift, ebenso durch zweitägiges Stehen mit konzentrierter Salzsäure.

N-Diacetyl-o-phenylharnstoff.

Er entsteht in guter Ausbeute beim Acetylieren in Pyridin, auch bei Anwendung von nur einem Molekül Acetylchlorid bildet sich diese Verbindung, ferner in geringer Ausbeute beim Schütteln der beiden Natriumsalze in Benzol oder Äther mit Acetylchlorid bei niederer oder höherer Temperatur. Die Substanz krystallisiert aus Alkohol in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 149° .

0,1685 g gaben 18,85 ccm N bei 18° und 765 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{10}O_2N_2$:		Gefunden:
N	12,84	12,95 %.

Von organischen Lösungsmitteln wird die Verbindung beim Erwärmen leicht aufgenommen, schwerer von Äther und Ligroin. Bei längerem Stehen mit verdünnter Natronlauge oder konzentrierter Salzsäure erfolgt Spaltung.

O-Acetyl-o-phenylharnstoff.

1,2 g Silbersalz wurden in 4 g Benzol mit der entsprechenden Menge Acetylchlorid 24 Stunden im Dunkeln stehen gelassen, dann erwärmt und filtriert. Die Substanz findet sich fast ausschließlich im Rückstande und wird durch heißen Alkohol extrahiert. Die wiederholt umkrystallisierte Substanz schmilzt bei 205°. Sie ist leicht löslich in warmem Aceton, Alkohol, Wasser, Chloroform, schwerer in Äther, Benzol und Ligroin. Von verdünntem Alkali wird die Verbindung sofort gespalten, auch durch Stehen mit konzentrierter Salzsäure, rasch beim Erhitzen.

0,1156 g gaben 16,05 ccm N bei 20° und 760 mm.

Berechnet für $C_9H_9O_2N_2$:		Gefunden:
N	15,91	15,81 %.

Die Einführung einer Alkylgruppe mittels Natrium- oder Silbersalz gelang nicht, auch mit Chlorkohlensäureester konnte keine Umsetzung erzielt werden. Ferner trat der freie o-Phenylharnstoff mit ätherischer Diazomethanlösung nicht in Reaktion.

O-Benzoylphthalhydrazid.

Ortho-Phthalhydrazid wurde nach Foersterling¹⁾ dargestellt. Die Substanz schmolz auch nach dem Sublimieren bei 335—336°. Kalium- und Silbersalz entsprechen der Literaturangabe.

2 g Kaliumsalz wurden mit 4 g Benzol und 1,4 g Benzoylchlorid geschüttelt, nach 12 Stunden wurde einige Zeit auf 60—70° erwärmt, dann mit heißem Benzol extrahiert. Aus der filtrierten Lösung schieden sich Nadelbüschel ab, welche mit verdünnter Ammoncarbonatlösung verrührt und aus Benzol krystallisiert wurden. Schmp. 221—222°; Ausbeute 90% der Theorie.

0,0971 g gaben 9,1 ccm N bei 21° und 740 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{10}O_2N_2$:		Gefunden:
N	10,53	10,33 %.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 51, 376 (1895).

Die Substanz ist im allgemeinen leicht löslich, schwerer in Äther und Ligroin. Von verdünnter Natronlauge wird sie bei halbstündigem Stehen, langsamer von konzentrierter Salzsäure gespalten. Die gleiche Verbindung wird aus dem Silbersalz erhalten und beim Benzoylieren in Pyridin.

O-Acetylphthalhydrazid.

Bildet sich in analoger Weise glatt mit Acetylchlorid aus dem Kaliumsalz, dagegen konnte aus dem Silbersalz und in Pyridin die Substanz nicht erhalten werden. Aus Benzol krystallisieren Nadeln vom Schmp. 164,5°.

0,1388 g gaben 16,7 ccm N bei 17° und 752 mm.

Berechnet für $C_{10}H_8O_3N_2$:	Gefunden:
N 18,73	18,75 %.

Die Löslichkeitsverhältnisse sind ähnlich der Benzoylverbindung, ebenso die Spaltungsbedingungen.

O-Methylphthalhydrazid.

Die Umsetzung gleicher Moleküle Phthalhydrazidsilber und Jodmethyl in Äther erfolgt bei zweistündigem Erwärmen im Rohr auf 100°. Man filtriert, behandelt den Rückstand mit verdünntem Alkali, wäscht wieder neutral und kocht mit heißem Wasser aus. Aus den filtrierten Lösungen scheidet sich die Substanz in farblosen Nadeln vom Schmp. 187° ab. Ausbeute 50%. Aus dem Kaliumsalz ließ sich die Verbindung nicht erhalten.

0,0289 g gaben 4,05 ccm N bei 18° und 746 mm.

Berechnet für $C_9H_8O_2N_2$:	Gefunden:
N 15,91	15,81 %.

Die Substanz ist schwer löslich, etwas leichter in heißem Eisessig und Alkohol. Durch konzentrierte Salzsäure wird sie bei zweitägigem Stehen oder einstündigem Erhitzen gespalten. Verdünnte Natronlauge verändert die Verbindung auch beim längeren Erhitzen nicht, aus nicht zu verdünnten Lösungen scheidet sich beim Erkalten ein Natriumsalz ab, welches beim Erhitzen mit reinem Wasser dissoziiert.

O-Carbäthoxyphthalhydrazid (V).

Beim viertägigen Stehen gleicher Moleküle Chlorkohlensäureäthyläther und Silbersalz in der doppelten Menge Benzol

erfolgt vollständige Umsetzung. Man zieht mit heißem Benzol aus und erhält farblose Nadeln (Mutterlaugen E), welche leicht löslich sind und bei 145° schmelzen, wieder fest werden und gegen 180° unter schwacher Gasentwicklung zum größten Teile sich wieder verflüssigen. Beim ersten Schmelzpunkt bildet sich hauptsächlich Phthalhydrazid zurück. Die Substanz wird von verdünntem Alkali schnell, innerhalb 2 Stunden auch von konzentrierter Salzsäure gespalten.

0,1021 g gaben 10,5 ccm N bei 18° und 756 mm.
 Berechnet für $C_{11}H_{10}O_4N_2$: Gefunden:
 N 11,97 11,76 %.

N-Dicarbäthoxyphthalhydrazid (VI).

Die Mutterlaugen E scheiden nach dem Konzentrieren auf Zusatz von Ligroin neben den Nadeln der O-Verbindung harte Krystalle der disubstituierten Substanz ab. Man schüttelt mit Äther und krystallisiert den Rückstand mehrmals aus Benzol um. Rhombische Tafeln vom Schmp. 136°.

0,1421 g gaben 11,25 ccm N bei 19° und 760 mm.
 Berechnet für $C_{14}H_{14}O_6N_2$: Gefunden:
 N 9,15 9,06 %.

Außer in Äther ist die Substanz gut löslich. Sie wird erst durch mehrstündiges Erhitzen mit 10 Prozent. alkoholischer Natronlauge oder Eisessig und konzentrierter Salzsäure gespalten.

Wird die Umsetzung mit dem Kaliumsalz vorgenommen, so erhält man mehr Di- als Monocarbäthoxyverbindung.

Phenylnoxamidsilber.

Phenylnoxamid wurde sowohl aus o-Phenylendiamin und Oxaläther¹⁾, als auch aus der Base und Oxalsäure²⁾ dargestellt. Das Silbersalz scheidet sich aus der heißen wäßrigen Lösung der Substanz, der etwas mehr als 2 Mol. Silbernitrat zugesetzt wurden, auf Zutropfen von verdünntem Ammoniak als dichte amorphe Fällung ab. Ausbeute fast quantitativ. Die Verbindung ist ziemlich lichtbeständig.

0,3136 g gaben 0,1817 g Silber.
 Berechnet für $C_8H_4O_2N_2Ag_2$: Gefunden:
 Ag 57,42 57,94 %.

¹⁾ Ber. 29, 2641 (1896).

²⁾ Ber. 29, 784 (1896).

Phenylloxamidkalium.

Wird erhalten, wenn man das Oxamid mit konzentrierter Kaliumcarbonatlösung zum Sieden erhitzt und vorsichtig Wasser zugibt, bis alles in Lösung ist. Beim Erkalten krystallisiert das Salz in glänzenden Blättchen aus. Es ist in Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich.

0,1854 g gaben 0,0787 g K_2SO_4 .

Berechnet für $C_8H_8O_2N_2K$:

K 19,54

Gefunden:

19,05 %.

O-Benzoylphenylloxamid.

Bei Einwirkung von Benzoylchlorid auf Phenylloxamid in der vierfachen Menge Pyridin geht die Substanz langsam in Lösung. Nach mehreren Stunden fällt auf Zusatz von verdünnter Salzsäure ein Öl aus, welches mit Alkohol krystallinisch wird. Durch mehrfaches Umkrystallisieren erhält man feine Nadelbüschel, welche bei 176° schmelzen. Ausbeute 50 %. Die Substanz ist in heißen Solvenzien ziemlich leicht löslich.

0,1144 g gaben 10,55 ccm N bei 18° und 758 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{10}O_2N_2$:

N 10,53

Gefunden:

10,57 %.

Die Verbindung wird von verdünntem Alkali bei Zimmertemperatur leicht verseift, langsam auch von konzentrierter Salzsäure. Die Salze des Phenylloxamids setzen sich mit Benzoylchlorid nicht in gewünschter Weise um. Eine Acetylverbindung konnte auf keine Weise erhalten werden.

Oxydihydrochinoxalin (VIII).

2 g Phenylloxamid wurden mit 100 ccm verdünnter Salzsäure und granuliertem Zink bis zur Lösung der Substanz und dann noch $\frac{1}{2}$ Stunde erhitzt, wobei stets lebhaftere Wasserstoffentwicklung stattfinden soll. Die filtrierte Lösung sondert beim Stehen das Reduktionsprodukt in langen Nadeln ab, die durch Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt wurden. Bei stärkerer Reduktion mit amalgamiertem Zink erfolgt keine weitergehende Einwirkung. Zuweilen scheidet sich statt der freien Substanz ein Zinksalz ab, welches durch Erhitzen mit Ammoncarbonatlösung zerlegt wird. Die Substanz zeigt Schmelzpunkterscheinungen bei $93-94^\circ$, dann bei $132-133^\circ$,

Tautomerie heterocyclischer Verbindungen. 17

färbt sich weiter allmählich gelb bis braun und schmilzt teilweise bei 153—155°, ganz gegen 180°.

0,0765 g gaben 12,6 ccm N bei 16° und 750 mm.

Berechnet für $C_8H_8ON_2$:	Gefunden:
N 18,92	18,85 %.

Die Verbindung und ihre Lösungen färben sich leicht; die Identität mit der beschriebenen Substanz¹⁾ wurde auch durch den Vergleich der Acetylverbindung bestätigt.

Benzoylenharnstoffnatrium.

Benzoylenharnstoff²⁾ wurde durch Zusammenschmelzen von Harnstoff mit Anthranilsäure erhalten, mit wenig Eisessig erhitzt, filtriert und der Rückstand aus Wasser kristallisiert. Das Natriumsalz wurde wie das Kaliumsalz durch Versetzen der alkoholischen Lösung mit 10 Prozent. alkoholischer Natronlauge erhalten.

0,1866 g gaben 0,073 g Natriumsulfat.

Berechnet für $C_8H_8O_2N_2Na$:	Gefunden:
Na 12,5	12,67 %.

Benzoylenharnstoffsilber.

Das Silbersalz, welches in der heißen wäßrigen Lösung des Harnstoffes auf Zugabe von Silberacetatlösung als gelbe Fällung entsteht, hat keine normale Zusammensetzung (Ag: Ber. 40,12, Gef. 28,72). Wenn man dagegen Silbernitrat nimmt und Ammoniak zutropft, so fällt ein weißes amorphes Silbersalz aus.

0,1356 g gaben 0,0543 g Silber.

Berechnet für $C_8H_8O_2N_2Ag$:	Gefunden:
Ag 40,12	40,05 %.

Benzoylierung des Benzoylenharnstoffes.

Der Harnstoff wird in der vierfachen Menge Pyridin mit 3 Mol. Benzoylchlorid zusammengebracht und 1 Stunde auf dem Wasserbade mäßig erwärmt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsprodukt durch Wasser und verdünnte Salzsäure

¹⁾ Ber. 19, 8 (1886); 41, 800 (1908).

²⁾ Ber. 2, 416 (1869).

ölig abgeschieden, krystallisiert aber nach Abgießen der wäßrigen Schicht beim Behandeln mit Alkohol. Man verrührt $\frac{1}{4}$ Stunde mit verdünntem Alkali, wobei ein Teil in Lösung geht (Filtrat F). Das Ungelöste wird aus Alkohol mehrfach umgelöst und bildet dann kleine verwachsene Nadeln vom Schmp. 153—154°. Es ist Dibenzoylharnstoff.

0,1396 g gaben 9,4 ccm N bei 18° und 746 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{14}O_4N_2$:	Gefunden:
N 7,57	7,59 %.

Die Substanz ist im allgemeinen leicht löslich. Sie wird durch Erhitzen mit Salzsäure nicht gespalten, dagegen durch zweistündiges Kochen mit Natronlauge. Erhitzt man mit stark verdünnter Natronlauge bis zur Lösung, so läßt sich durch Ansäuern die Monobenzoylverbindung erhalten. Sie ist auch in dem Filtrat F enthalten, fällt mit verdünnter Säure aus und krystallisiert aus Alkohol in seidenglänzenden Nadeln, welche bei 206° unter Zersetzung und Gasentwicklung schmelzen und leicht löslich sind.

0,0719 g gaben 6,8 ccm N bei 20° und 740 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{10}O_3N_2$:	Gefunden:
N 10,53	10,48 %.

Die Verbindung gibt in alkoholischer Lösung mit 10 proz. alkoholischer Natronlauge ein krystallinisches Salz.

0,0935 g gaben 0,0231 g Natriumsulfat.

Berechnet für $C_{15}H_9O_3N_2Na$:	Gefunden:
Na 7,99	8,00 %.

Diese Substanz liefert beim $\frac{1}{2}$ stündigen Erhitzen mit Benzol und Benzoylchlorid das vorhin beschriebene Dibenzoylderivat.

Wird Benzoylharnstoffnatrium in Benzol mit Benzoylchlorid erhitzt, so erfolgt Umsetzung erst bei zweistündigem Erhitzen im Rohr auf 120°. Man filtriert, digeriert zunächst mit Wasser und kocht dann mit Wasser aus, um unveränderten Harnstoff zu entfernen. Der Rückstand erweist sich nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol als Monobenzoylharnstoff. Ausbeute 30%.

Das Silbersalz setzt sich etwas leichter um; nach zweistündigem Erhitzen auf dem Wasserbade wird mit Benzol

extrahiert, aus dem sich die Monobenzoylverbindung neben Benzoylenharnstoff abscheidet.

2-Phenyl-4-oxychinazolin.

Man vermischt Benzoylanthranilsäure mit der äquivalenten Menge Harnstoff und erhitzt 2 Stunden auf 140—150°. Die Schmelze wird unter Ammoniak-, Kohlendioxyd- und Wasserentwicklung allmählich fest. Das Produkt wird mit Alkohol bis zur Lösung erhitzt, man filtriert und krystallisiert die sich ausscheidenden Nadeln nochmals aus Alkohol um. Ausbeute etwa 60%, nebenher entsteht Benzoylenharnstoff und eine rote, amorphe Substanz.

0,0794 g gaben 8,85 ccm N bei 19° und 746 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{10}ON_2$:	Gefunden:
N 12,61	12,51 %.

Der Vergleich mit der nach Körner¹⁾ aus Benzoylamino-benzamid erhaltenen Verbindung ergab die Identität.

Isomerer Benzoylbenzoylenharnstoff (IX) (Kloss).

Gleiche Moleküle Anthranilsäure und Benzoylharnstoff wurden im Ölbade 1 Stunde auf 100° erhitzt; die hellbraune Schmelze wurde durch Verreiben mit Alkohol vom Ausgangsmaterial befreit; man erwärmt den fast weißen Rückstand mit stark verdünntem Ammoniak und filtriert, beim Erkalten scheidet sich ein Ammoniumsalz aus, welches mit Essigsäure zerlegt wird. Die Substanz krystallisiert aus Eisessig in farblosen Nadeln vom Schmp. 216—217° unter Gasentwicklung; in Alkohol, Benzol und Ligroin ist die Verbindung sehr schwer löslich.

0,0421 g gaben 3,75 ccm N bei 17° und 754 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{10}O_3N_2$:	Gefunden:
N 10,53	10,40 %.

Durch Lösen in verdünnter Natronlauge wird die Benzoylgruppe abgespalten; man erhält nach dem Ausfällen reinen Benzoylenharnstoff.

Versucht man Benzoylenharnstoff zu acetylieren, so erhält man stets eine braune, amorphe Substanz. Bei der Umsetzung

¹⁾ Dies. Journ. [2] 36, 155 (1888).

des Natrium- und Silbersalzes mit den Acylchloriden wurde Benzoylenharnstoff zurückgebildet.

Benzoylbenzazimid (Buchwaldt).

Man erhitzt 1,7 g Natriumbenzazimid in 17 g Toluol mit 1,5 g Benzoylchlorid $1\frac{1}{2}$ Stunden im Ölbade rückfließend. Die Lösung färbt sich dunkelgelb; nach dem Filtrieren zieht man noch mit heißem Toluol aus und dampft das Lösungsmittel zu etwa $\frac{2}{3}$ ab. Die auskristallisierende Benzoylverbindung ist im allgemeinen leicht löslich, weniger in Äther und Ligroin. Sie wurde aus Benzol und dann aus Ligroin umkristallisiert und schmolz bei $132-133^{\circ}$. Beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge wird Benzazimid zurückgebildet. Aus dem Silbersalz, welches mit Silberacetat in heißer wäßriger Lösung dargestellt wurde und farblos ist, wurde nach der Umsetzung in heißem Benzol beim Abkühlen zunächst etwas regeneriertes Benzazimid und dann dasselbe Derivat erhalten.

0,1264 g gaben 18,6 ccm N bei 18° und 756 mm.

Berechnet für $C_{14}H_9O_2N_3$:		Gefunden:
N	16,73	16,82 %.

Acetylbenzazimid.

Sowohl beim Natrium- wie beim Silbersalz findet die Umsetzung in Benzol mit der berechneten Menge Acetylchlorid schon bei Zimmertemperatur unter Erwärmen statt und wird nach längerem Stehen durch kurzes Erhitzen vervollständigt. Die konzentrierten Filtrate scheiden die Acetylverbindung in hellgelben Nadeln ab, welche im allgemeinen leicht löslich ist, aus heißem Wasser und dann aus Ligroin umkristallisiert wurde und bei 165° schmilzt. Ausbeute etwa 40%. Von verdünnter Natronlauge wird die Substanz sehr leicht gelöst und zerlegt.

0,1284 g gaben 0,2685 g CO_2 und 0,0438 g H_2O .

0,0416 g „ 8,1 ccm N bei 21° und 755 mm.

Berechnet für $C_9H_7O_2N_3$:		Gefunden:
C	57,14	57,02 %
H	3,70	3,82 „
N	22,22	21,9 „

Methylbenzazimid.

Während das Natriumsalz des Benzazimids sich erst bei 110—120° mit Jodmethyl umsetzt, reagiert das Silbersalz in der fünffachen Menge Methylalkohol mit Jodmethyl schon bei Zimmertemperatur; nach 2 Tagen war die Einwirkung beendet. Man filtriert, zieht den Rückstand mit warmem Methylalkohol aus und konzentriert das Filtrat weitgehend. Der Schmelzpunkt der auskrystallisierten Substanz lag zunächst etwas niedriger, stieg aber beim Umkrystallisieren auf 123° und war nach der Mischprobe identisch mit der beschriebenen Substanz¹⁾, so daß eine isomere Verbindung nicht vorhanden zu sein scheint.

0,1217 g gaben 27,9 ccm N bei 19° und 757 mm.

Berechnet für C₈H₇ON₂:

N 26,08

Gefunden:

26,13 %.

Carbäthoxybenzazimid.

1,7 g Benzazimidnatrium in 7 g Benzol setzen sich mit 1,2 g Chlorkohlensäureester schon bei Zimmertemperatur unter Temperatursteigerung um. Nach 1 Stunde wurde noch einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und heiß filtriert. Das Filtrat schied auf Zusatz von Petroläther das zuerst ölige, dann erstarrende Umsetzungsprodukt ab. Man verreibt mit Sodalösung, um etwas Benzazimid zu entfernen, wäscht aus und krystallisiert die trockene Substanz aus Benzol und dann aus Ligroin um. Die heiße Lösung des letzteren trübt sich beim Erkalten milchig und sondert dann die Substanz in feinen Nadelchen ab. Beim längeren Stehen findet eine Krystallveränderung statt, wobei die feine Ausscheidung innerhalb 3 Tagen in derbe stäbchenartige Krystalle übergeht, welche aber den gleichen Schmp. 65—66° zeigen. Bei Wiederholung der Krystallisation erfolgt dieselbe Erscheinung. Von verdünnter Lauge wird die Substanz unter Bildung von Benzazimid zerlegt.

Die Umsetzung von 2,5 g Silbersalz in 10 g Benzol mit 1,2 g Chlorkohlensäureester erfolgte innerhalb zweier Tage bei Zimmertemperatur. Eine isomere Verbindung bildete sich nicht; nach erfolgter Reinigung wurde dasselbe Carbäthoxybenzazimid erhalten.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 37, 438 (1888).

22 G. Heller: Tautomerie heterocycl. Verbindungen.

0,1454 g gaben 0,2914 g CO₂ und 0,0547 g H₂O.
 0,1160 g „ 19,1 ccm N bei 19° und 750 mm.

Berechnet für C ₁₀ H ₉ O ₃ N ₃ :		Gefunden:
C	54,79	54,80 %
H	4,11	4,24 „
N	19,2	18,94 „

Übergang in Carbonylsalicylamid.

Wird das Carbäthoxybenzazimid mit der zehnfachen Menge verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade erhitzt, so findet eine Spaltung statt. Die Verbindung geht zuerst in Lösung und dann beginnt schon in der Wärme die Ausscheidung von Krystallen in einer Ausbeute von ungefähr 40% (Filtrat G). Sie sind in Äther, Chloroform, Benzol schwer, in Alkohol-Eisessig leichter löslich. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol und dann aus Wasser erhält man farblose Blättchen, welche bei 224—225° unter lebhafter Gasentwicklung und Bräunung schmelzen.

0,1846 g gaben 0,3992 g CO₂ und 0,0515 g H₂O.
 0,0843 g „ 6,2 ccm N bei 16° und 757 mm.

Berechnet für C ₈ H ₅ O ₃ N:		Gefunden:
C	58,89	58,98 %
H	3,07	3,1 „
N	8,59	8,65 „

Die Substanz erwies sich als identisch mit Carbonylsalicylamid. Das Filtrat G schied beim Stehen feine Nadeln von nicht ganz reiner Salicylsäure ab, die auch bei der Einwirkung von Salzsäure auf Methylbenzazimid neben Methylamin von Weddige und Finger erhalten worden war.

Reduktion des Benzazimids.

Bei der Einwirkung verschiedener Reduktionsmittel blieb die Verbindung in der Hauptsache unverändert, doch konnten mehrere Male beim Erhitzen einer Lösung in Wasser und Ammoniak mit Zinkstaub im Reagenzglase und Versetzen des Filtrates mit Essigsäure bis zur Lösung der zuerst entstandenen Fällung beim Stehen Krystalle erhalten werden, die sich durch Vergleich als identisch mit o-Hydrazinbenzoesäureanhydrid erwiesen; es gelang aber nicht, die Versuchsbedingungen in stets reproduzierbarer Weise festzulegen.

Über das Gesetz der Periodizität und die Theorie der cyclischen ungesättigten Verbindungen.

Von

P. Petrenko-Kritschenko.

(Eingegangen am 27. Mai 1925.)

In meinen Abhandlungen in russischer Sprache¹⁾ habe ich folgende Regel über das Aufeinandereinwirken der Teile eines Moleküls aufgestellt: Bei Annäherung und Anhäufung gewisser Atome und Gruppen im Molekül treten Veränderungen ihres gewöhnlichen Einflusses auf; derselbe vermindert sich allmählich bis auf Null und kann sogar bei größerer Intensität in den entgegengesetzten Einfluß übergehen. Eigentlich sind diese Tatsachen schon längst bekannt, aber sie sind nicht nach Gebühr gewürdigt worden.

Vorerst wollen wir den Einfluß von Gruppen, die der Struktur nach entfernt stehen, feststellen. A. v. Baeyer hat den Einfluß der Einführung von Hydroxylen in Parastellungen auf die basischen Eigenschaften des Triphenylcarbinols nachgewiesen.²⁾ Der Vergleich zeigt, daß das Verhältnis der Einflüsse der einzelnen Gruppen dem „Potenzgesetz“ unterworfen ist, das heißt der Einfluß zweier Hydroxylgruppen wird durch die zweite Potenz, der Einfluß dreier — durch die dritte Potenz ausgedrückt.

Ostwald versuchte dieses Gesetz auf das Verhältnis der Konstanten von Mono-, Di- und Trichloressigsäuren anzuwenden.³⁾ Die Konstante der Monochloressigsäure erwies sich aber im Verhältnis zu Essigsäure doppelt so groß, als sich nach der Formel $\sqrt[3]{\text{CCl}_3\text{COOH} : \text{CH}_3\text{COOH}}$ berechnet. Die Ein-

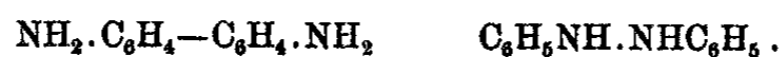
¹⁾ Journ. russ. phys.-chem. Ges. 54, 447 (1923); Wissenschaft und Technik 2, 1 (1923), Odessa.

²⁾ Gesammelte Werke II, 886; Brand, dies. Journ. [2] 109, 34 (1925).

³⁾ Z. f. phys. Chemie 3, 194 (1889).

Einfachheit der Verhältnisse, die bei entfernt gelegenen Gruppen obwaltet, nimmt also bei ihrer Annäherung einen anderen Charakter an. Aus der Berechnung Ostwalds kann man folgern, daß die Anhäufung von Chloratomen zur Verminderung ihres Einflusses führt, wenn auch schwächer als bei anderen Elementen.

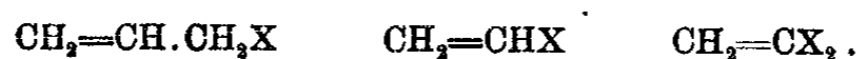
Wenden wir uns nun zu Beispielen von Veränderungen des Einflusses bei Annäherung und Anhäufung, bei denen die Verhältnisse noch klarer liegen:



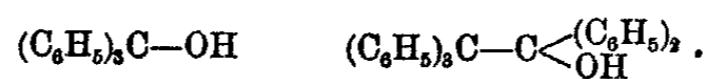
Beim Übergang von Benzidin zum Hydrazobenzol verschwinden, dank dem Kontakte der Amingruppen, die basischen Eigenschaften. Dasselbe wiederholt sich auch bei NH_3 und $\text{NH}_2 - \text{NH}_2$. Die Sättigungswärme mit Salzsäure beträgt bei NH_3 + 12,4, bei $\text{NH}_2 - \text{NH}_2$ + 5,2.

Während bei großen Entfernungen im Molekül NH_2 und OH durch gegenseitige Beeinflussung ihre typischen Reaktionen nicht verändern, sind bei $\text{NH}_2 \cdot \text{OH}$ die gewöhnlichen Reaktionen des Hydroxyls, zum Beispiel die Reaktion mit PCl_5 , nicht vorhanden.

Der Einfluß der Auxochrome ist verschieden; er hängt davon ab, ob sie sich dem Chromophor unmittelbar anschließen, oder durch einige Atome von ihm getrennt sind.



In der ersten Verbindung ist das Halogen aktiv, in der zweiten, bei Kontakt mit der Doppelbindung, fällt die Aktivität, in der letzten, bei Anhäufung der Halogene, tritt die Aktivität wieder hervor. Diese Reihe erinnert bis zu einem gewissen Grade an das große Gebiet von Tatsachen, das von Vorländer's Regel über die Aktivität der Wasserstoffatome — $\text{E} = \text{E} \cdot \text{E} \cdot \text{EH} \quad \text{E} = \text{E} \cdot \text{EH} \quad \text{E} = \text{EH}$ ¹⁾ umfaßt wird. Hier findet ebenfalls ein Umschlag der Verhältnisse statt.



In der ersten Verbindung ruft die Anhäufung der Phenylgruppen die Aktivität des Hydroxyls hervor, die Addition einer

¹⁾ Ber. 34, 1633 (1901).

zweiten Gruppe mit drei Phenylen drückt sie beinahe auf Null herab.¹⁾ Diese Tatsachen könnte man vom Standpunkte Werners²⁾ und Tschitschibabins³⁾ aus beurteilen, welche letzterer eine fast vollständige Sättigung der Kohlenstoffwertigkeiten durch drei Phenyle annimmt. Aber diesem Standpunkte widersprechen die Beständigkeit der Verbindung $C(C_6H_5)_4$ und andere Tatsachen.⁴⁾

Dies ganze Gebiet komplizierter Verhältnisse läßt sich durch meinen Hinweis auf den Einfluß der Anhäufung leicht erklären.

Betrachten wir nun die Zerfallerscheinungen von Kohlenstoffketten. Zahlreiche Verbindungen von der Art $CO(CH_2)_nCO$ — zweibasische Säuren, Ketonsäuren, Diketone sind nur dann beständig, wenn $n > 2$ oder $n = 2$. Bei $n = 1$ treffen wir auf unbeständige, leicht zersetzliche Verbindungen. Man könnte erwarten, daß bei noch größerer Annäherung der Carbonylgruppen, wenn $n = 0$ ist, die Unbeständigkeit ihren Höhepunkt erreicht. Keine Spur! Verbindungen der letzteren Art sind ziemlich beständig.

Die hier gekennzeichnete Veränderung im Charakter des Einflusses, wenn nämlich die Reaktivgruppen in unmittelbare Berührung kommen, hat einen allgemeinen Charakter. Diese Regelmäßigkeit erklärt Tatsachen, die von einem anderen Standpunkte aus ganz unbegreiflich sind. So hat die Schule Ostwalds aus einer großen Reihe von Beobachtungen den Grundsatz abgeleitet, daß bei zweibasischen organischen Säuren die Dissoziation des zweiten Carboxyls um so geringer ist, je stärker die Dissoziation des ersten ist, und je näher die Carboxyle zueinander stehen. Man könnte folglich erwarten, daß die Dissoziation des zweiten Carboxyls der Oxalsäure, dank der unmittelbaren Berührung der Carboxyle, sich als sehr gering erweisen wird. In Wirklichkeit ist sie 17 mal größer, als bei dem zweiten Carboxyl der Malonsäure. Dieses als Ausnahme bezeichnete Verhältnis, nach Ostwalds Hypothese

¹⁾ Ber. 55, 2285 (1922).

²⁾ Thiele, Ann. Chem. 319, 314 (1901); Werner, Ber. 39, 1278 (1906).

³⁾ Dies. Journ. [2] 86, 881 (1912).

⁴⁾ Baeyer, Ber. 42, 2624 (1909).

unerklärlich, ist eines der Beispiele für die Gültigkeit der Regel von dem Einfluß der Annäherung.

Nach diesen Betrachtungen mehr qualitativen Charakters wollen wir uns nun den Zahlen zuwenden, den Eigenschaften, deren Intensität gemessen werden kann.

Zunächst wollen wir den Einfluß der Gruppen auf den Säuregrad je nach der Stellung betrachten. Es ist schon lange festgestellt, daß dieser Einfluß besonders intensiv an α -, geringer an β - und noch geringer an γ -Stellen sei. Aber es hat wohl kaum jemand beachtet, daß bei Annäherung zum Carboxyl der Einfluß einiger Gruppen im Vergleich mit anderen sich stark vermindert. Während auf größeren Entfernungen der Einfluß von Cl, COOH, OH und C_6H_5 in Molekülen einbasischer Säuren, durch nahstehende Zahlen ausgedrückt wird, finden wir den Einfluß der letzten beiden Gruppen, an den dem Carboxyl nächsten Stellen, stark vermindert.

Das Konstantenverhältnis an β -Stellen ist:

Cl	1
COOH	0,38
OH	0,37
C_6H_5	0,27.

Das Konstantenverhältnis an α -Stellen ist:

Cl	1
COOH	0,4
OH	0,09
C_6H_5	0,03.

Damit wird eine Veränderung des Wesens ihres Einflusses angedeutet.

Bringen wir jetzt diese Gruppen in unmittelbare Verbindung mit dem Carboxyl: $COOH-COOH$, $CO \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$ und C_6H_5COOH . Das Hinzufügen von COOH erhöht den Säuregrad stark. Dagegen bewirkt die Einführung der letzten Gruppen eine Abschwächung des Säuregrades, obgleich sie an α - und β -Stellen die Konstante verstärken.

Das Konstantenverhältnis ist:

CH_3COOH	1	$HCOOH$	1
$CH_2OHCOOH$	8	$CO \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$	<0,01
$C_6H_5CH_2COOH$	3	C_6H_5COOH	0,2.

Gruppen sauren Charakters, $-\text{C}_6\text{H}_5$ und OH , in den nächstliegenden Stellungen wirken wie basische Faktoren und schwächen den Säuregrad ab. Die Schwäche der Kohlensäure im Vergleich zur Ameisensäure ist von van't Hoff¹⁾ als eine nicht erklärbare Tatsache hingestellt worden. Ich kann ebenfalls keine Erklärung dafür geben, doch sehe ich in dieser Tatsache das Auftreten eines allgemeinen Gesetzes — des Gesetzes der Veränderung der Eigenschaften bei Annäherung.

Die angeführten Verhältnisse tragen einen allgemeingültigen Charakter und beziehen sich nicht nur auf organische Säuren, sondern auch auf Mineralsäuren. Vielbasische Mineralsäuren sind schwächer, als die entsprechenden weniger basischen.

Saure Faktoren verlieren bei Annäherung ihre normalen Eigenschaften und wirken wie basische. Diese Reihe von Verhältnissen kann durch eine entgegengesetzte ergänzt werden. Basische Faktoren können bei Annäherung wie saure wirken. Schon Rose hat darauf hingewiesen, daß vielbasische Laugen schwächer sind, als einbasische.²⁾ Ich führe ein Beispiel dieser Verhältnisse aus der Arbeit von Bredig über Diamine an.³⁾ Obgleich Bredig bei Erklärung seiner Beobachtungen einen anderen Standpunkt einnimmt, illustriert das von ihm gesammelte Material ganz vortrefflich die Regel, die ich einführe.

Verhältnis der Konstanten:

NH_3	0,0023	1
$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	0,035	15
$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	0,0085	3
$\text{NH}_2\cdot\text{NH}_2$	0,00027	0,1 .

¹⁾ Vorlesungen über theor. und phys. Chemie III, 134 (1900).

²⁾ Das Sinken basischer, sowie saurer Eigenschaften, bei Wiederholung der Funktionen, erklärte Ostwald durch elektrochemische Verhältnisse der hemmenden Wirkung, welche die bereits vorhandene Ladung auf die Bildung neuer ausübt (Lehrbuch II, 1, 797 und 802). Diese Auslegung ist aber nur auf die Dissoziation der zweiten, jedoch nicht der ersten Funktion anwendbar. Dabei kennzeichnet den Begriff der „Stärke“ hauptsächlich der Charakter der ersten Funktion. Vorländer erklärt viele Tatsachen in dieser Gruppe durch Ungesättigtheit [Ann. Chem. 320, 114 ff. (1902)]. Schwerlich aber läßt sich der Unterschied zwischen HCOOH und H_2CO_3 und vieler anderen durch Ungesättigtheit deuten.

³⁾ Zeitschrift f. phys. Chemie 13, 289 (1894).

Alle diese Beispiele zeigen, daß das Auftreten basischer Eigenschaften bei den Jodoniumverbindungen, die bei einer Vereinigung von sauren Gruppen zutage treten, und die bei den Chemikern so großes Erstaunen hervorgerufen haben, nicht etwas vollständig Abgesondertes ist. Analoge Übergänge, wenn auch nicht so scharf ausgeprägte, findet man oft.

Kehren wir nun zurück zu dem festgestellten anomalen Einfluß des Hydroxyls an α -Stelle und im Kontakt mit mehrwertigen Elementen. Während in anderen Situationen der Übergang des Hydroxyls in die Äthergruppe mit Abschwächung der sauren Eigenschaften, oder höchstens einer leichten Steigerung derselben verbunden ist, z. B.:

Salicylsäure	0,102	1
Methylsalicylsäure	0,008	0,07

führt die Verätherung des an dieser Stelle anomal wirkenden Hydroxyls zu merklicher Verstärkung der sauren Eigenschaften:

$\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{COOH}$	0,015	1
$\text{CH}_2\text{OCH}_3\cdot\text{COOH}$	0,033	2
$\text{O} < \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{COOH} \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$	0,11	7.

Ich berufe mich auf die noch überzeugender wirkenden Tatsachen dieser Art, die Rimbach und Zey bezüglich der Bor- und Molybdänsäuren¹⁾ festgestellt haben. Dies Verhalten tritt sehr eindrucksvoll bei der den Analytikern bekannten Wirkung des Glycerins auf die Eigenschaften des Borax zutage. Nach Zusatz von Glycerin wird infolge von Esterbildung die alkalische Boraxlösung sauer.

Diese Tatsachen werfen ein neues Licht auf die Zusammensetzung und Eigenschaften vieler Polymineralsäuren. Die sauren Eigenschaften verstärken sich beim Übergang in die Anhydrosäuren. Die beständigen Salze entsprechen deshalb nicht den einfachen schwachen, sondern den stärkeren Polysäuren.²⁾

Somit führt die Verätherung der Moleküle, welche die Anhäufung der Hydroxylgruppen vermindert, zu Erhöhung der Funktionsintensität. Dagegen rufen Verbindungen anderer Art, zum Beispiel Polymerisation oder Assoziation, die mit einer

¹⁾ Zeitschrift f. phys. Chemie 100, 393.

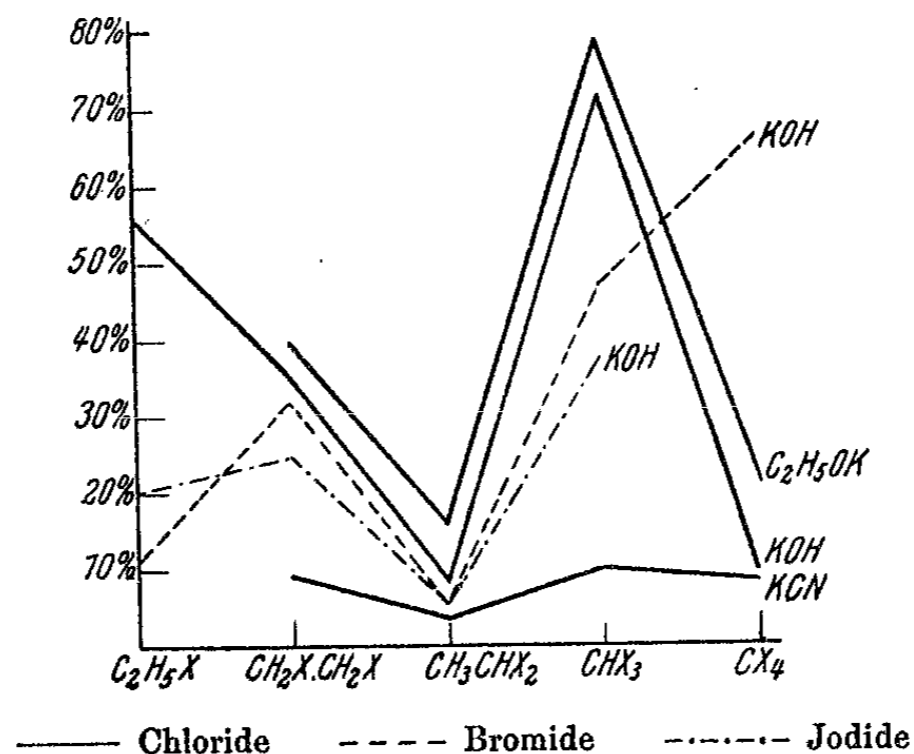
²⁾ Eine andere Erklärung vgl. Hantzsch, Z. f. Elektrochemie 29, 221 (1923).

Theorie der cyclischen ungesättigten Verbindungen. 29

Annäherung gleichartiger Gruppen verbunden sind, einen Niedergang der Funktionsintensität hervor. Dadurch erklären sich die anomal schwach sauren Eigenschaften des Wassers, der Fluorwasserstoffsäure, sowie die Eigentümlichkeiten des Status nascendi.

Das alles sind Verhältnisse, welche sich aus dem Vergleich der in der Literatur bekannten Tatsachen ergeben.

Sie alle bestätigen die Regel von der Veränderung der Eigenschaften bei Annäherung und Anhäufung aktiver Gruppen.



Kurven, welche dieses Verhalten ausdrücken, haben einen wellenförmigen Charakter. Manchmal kann man nicht die ganze Welle, sondern nur Teile derselben beobachten, welche in dem Fehlen einfacher Proportionalität bei Veränderung der Intensität chemischer Faktoren zum Ausdruck kommen. In manchen, bis jetzt nicht häufigen, Fällen kann man eine periodische Wiederholung solcher Wellen beobachten. Zu solchen Ergebnissen bin ich durch das Studium der Aktivität von Halogenderivaten des Methans und Äthans gelangt. Die Einzelheiten dieser Arbeit werden nächstens in der Zeitschrift für physikalische Chemie veröffentlicht werden.¹⁾ Vorstehend will

¹⁾ Band 116, S. 813. Bei Bestimmung der Geschwindigkeit der Wechselwirkung von C_2H_5Cl mit KOH ist in der Berechnung leider ein

ich nur die Kurven wiedergeben, die die Geschwindigkeiten der Umsetzung mit KOH, C_2H_5OK und KCN darstellen.

Ich sehe die Gesamtheit dieser Tatsachen als Auftreten des periodischen Gesetzes bei Derivaten ein und desselben Elementes an. Volle periodische Kurven sind eine seltene Erscheinung, jedoch lassen sich oft einzelne Wellen oder ihre Teile beobachten.

Cyclische ungesättigte Verbindungen.

Betrachten wir jetzt die Anwendung der Regel über den Einfluß der Annäherung und Anhäufung aktiver Gruppen bei cyclischen Verbindungen.

Bambergers Versuch, die zentrische Formel bei Verbindungen mit kondensierten Kernen anzuwenden, verlor nach der Kritik von Ciamician¹⁾ und Marckwald²⁾ erheblich an Bedeutung. Die Oscillationsformel von Kékulé und die Hypothese der Partialvalenzen von Thiele kamen zum Scheitern infolge der Arbeit von Willstätter über Cyclooctatetraen.³⁾

Willstätter versucht die zentrische Formel bei cyclischen Verbindungen mit folgender Abänderung anzuwenden: die zentrische Bindung ist nur dann möglich, wenn die Valenzen bis zum Mittelpunkt des Moleküls reichen. Das ist zwar für Benzol möglich, jedoch für Cyclooctatetraen, dank der Molekulargröße, unmöglich. Daher besitzt letzteres keine aromatischen Eigenschaften.

Diese Hypothese Willstätters läßt bei logischer Entwicklung erwarten, daß die aromatischen Eigenschaften und die Stabilität im Molekül des Cyclobutadiens besonders stark ausgeprägt sein müßten. Inzwischen haben aber Experimente von Willstätter selbst gezeigt, daß unter den Bedingungen, bei welchen man Benzol und Cyclooctatetraen erhalten kann,

Fehler gemacht worden. Somit muß in der Zeichnung die ununterbrochene gerade Linie von 55,3% bis 34,4° — $CH_2X.CH_2X$ — gestrichen werden und statt ihrer eine Gerade von 20 (C_2H_5Cl) bis 34,4 eingefügt werden. P. P.

¹⁾ Ber. 24, 2122 (1891); 26, 1711 (1893).

²⁾ Ann. Chem. 274, 331 (1894); 279, 1 (1894).

³⁾ Ber. 44, 3423 (1911).

sich Cyclobutadien nicht bildet, da es sich gleich in Acetylen verwandelt.¹⁾

Somit ist auch dieser Versuch einer theoretischen Auslegung der Eigenschaften cyclischer Verbindungen nicht ganz gelungen.

Man muß sich daher der Meinung eines der Beobachter dieses Gebietes anschließen, daß der Unterschied zwischen der aromatischen Reihe und den ungesättigten aliphatischen Verbindungen in unseren Formeln nicht zum Ausdruck kommt.²⁾ Die chemischen Formeln entstanden auf Grund von Beobachtungen über die Isomerieverhältnisse, und enthalten nichts über die Eigenschaften. Nur umfassende Versuche und die Gesetzmäßigkeiten, die sich aus ihnen ableiten lassen, erlauben uns, den Formeln einen umfassenderen Inhalt zu verleihen, so daß wir mit Hilfe unserer Schemata die Mannigfaltigkeiten der uns umgebenden Welt zu erklären vermögen.

Ich will den Versuch machen, die Eigenschaften aromatischer und der ihnen nahestehenden cyclischen Verbindungen zu erklären, ohne neue Formeln und ergänzende Hypothesen, indem ich nur die allgemein angenommenen Schemata und die allgemeine Regelmäßigkeit, die in dieser Abhandlung durchgeführt wird, benütze.

Die eng benachbarte Stellung der Doppelbindungen in konjugierten Systemen erklärt ihren Unterschied von weiter abgelegenen ungesättigten Bindungen. Als Ausgangspunkt für das Weitere wird der in der Literatur schon längst festgestellte Grundsatz angewendet, daß bei Schließung des Ringes der Einfluß der Doppelbindungen wächst.³⁾ Man muß dabei berücksichtigen, daß in verschiedenen Ringen der Einfluß nicht gleich stark ist, und daß er beim Entstehen der Verbindungen mit kondensierten Kernen besonders an den α -Stellen wächst. Dann ergibt sich die Möglichkeit, von einem Standpunkte aus eine große Reihe von Tatsachen zu umfassen.

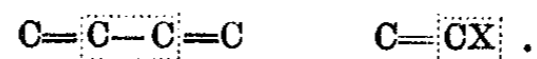
Untersuchen wir diese Tatsachen genauer.

¹⁾ Ber. 38, 1992 (1905); Faworsky, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 54, 310 (1922).

²⁾ Henrich, Theorien der organischen Chemie. 5. Aufl., 30.

³⁾ Ber. 39, 3046 (1906); 47, 1428, 1435 (1914).

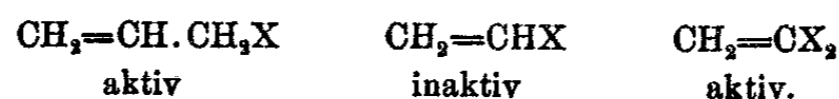
Beginnen wir mit dem konjugierten System. Als Analogon für ihn können Vinylhalogenverbindungen dienen: $\text{CH}_2=\text{CHX}$. Das Halogen spielt die Rolle einer analogen Doppelbindung im konjugierten System. Wie dort, so tritt auch hier, dank dem Einflusse der Nebengruppen in naheliegenden Stellungen, Inaktivität auf.



Ebenso wie bei weiterer Entfernung der Doppelbindungen, so verschwindet auch bei weiterer Entfernung des Halogens von der Doppelbindung die Inaktivität. Als Beispiel dienen die nicht konjugierten Systeme und die Allylverbindungen $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{CH}_2\text{X}$. Daß in den Vinylverbindungen, analog dem konjugierten System, nicht nur der Halogen, sondern bis zu einem gewissen Grade auch die Doppelbindung inaktiviert wird, zeigt der Vergleich mit den Additionsreaktionen der Allylverbindungen. Die Additionen an die letzteren verlaufen viel schneller, als bei den Vinylverbindungen.¹⁾

Somit haben das konjugierte System und die Vinylhalogenverbindung vielerlei Ähnlichkeit. Das, was Thiele als Partialvalenzen erklärt, ist das Auftreten einer allgemeinen Gesetzmäßigkeit: die Veränderung der Eigenschaften bei Annäherung.

Wenden wir uns zu noch größerer Konzentration der Halogene in der Verbindung $\text{CH}_2=\text{CX}_2$. Die Aktivität wächst von neuem. Wir finden hier einen Umschlag der Verhältnisse der nach einer gewissen Intensität auftritt.



Bei Anhäufung von Doppelbindungen wird, dank ihrem schwächeren gegenseitigen Einfluß, solch ein Umschlag nicht beobachtet, und das gekreuzte System unterscheidet sich wenig vom konjugierten. Wenn man aber das System konjugierter Bindungen in einen Ring einführt, so nähern sich die Doppel-

¹⁾ In meinem Laboratorium werden systematisch Beobachtungen der Reaktionsgeschwindigkeiten bei Addition durchgeführt. Infolge der ungünstigen Verhältnisse wird die Beendigung der Arbeit lange Zeit erfordern.

bindungen, und ihr gegenseitiger Einfluß wächst. Auf diesem Gebiet ist ein Umschlag der Verhältnisse möglich.

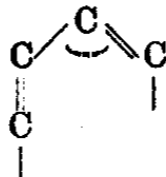
Wenden wir uns zu der Aufklärung des Einflusses cyclischer Bindung.

Natürlich ist der erste Gedanke, der einem beim Vergleich der Eigenschaften von

Cyclooctatetraen	Benzol	Cyclobutadien
aktiv	inaktiv	aktiv

kommt, die Erklärung dieser Verhältnisse durch Verschiedenheit der Spannung. Nach van't Hoff werden die auftretenden Spannungswinkel zu $-80^\circ + 30^\circ + 140^\circ$ berechnet. In reinem Zustande kann man den Einfluß der Spannung an den Polymethylenen beobachten. Jedoch finden wir dort nirgends aromatische Eigenschaften; sogar das Umgekehrte: der Übergang in Polymethylene ist mit dem Verlust der aromatischen Eigenheiten verbunden. Augenscheinlich erklärt die cyclische Bindung an und für sich die uns interessierenden Verhältnisse nicht. Nötig ist Kombination mit den Doppelbindungen.

Wir wollen nunmehr die Winkelverhältnisse in verschiedenen Ringen berechnen.



Die Doppelbindungen stehen sich am nächsten im Cyclobutadien [90°]; beim Größerwerden der Winkel [$120^\circ, 135^\circ$] wachsen dann die Entfernungen. Geht man umgekehrt von achtegliedrigen Ringen zu sechsgliedrigen und viergliedrigen über, so finden wir eine allmähliche Annäherung der Doppelbindungen und deren wachsendem gegenseitigen Einfluß. Der größere Einfluß der Doppelbindungen in Ringen mit einer geringeren Zahl Cycloatome wird ausgezeichnet durch die Arbeit Thieles erwiesen.¹⁾ Er fand, daß der Methylenrest im Cyclopentadien aktiv, jedoch im Cycloheptatrien inert ist.

Folglich haben wir es beim Übergang vom Cyclooctatetraen zum Benzol und Cyclobutadien, wie die Winkelberechnungen

¹⁾ Thiele, Ann. Chem. 319, 226 (1901); Vorländer, Ann. Chem. 320, 119 (1902).

ergeben, mit ununterbrochener Annäherung der Doppelbindungen zu tun.¹⁾

Das Anwachsen des Einflusses führt dank seiner größeren Intensität zu einem Umschlag der Verhältnisse — die Aktivität einer Achtgliederverbindung wechselt ab mit der Passivität des Benzols und endlich mit der erneuten Aktivität der Viergliederverbindung. Benzol nimmt in dieser Reihe die Stellung ein, wie sie zum Beispiel die Halogenäthylidenverbindungen zwischen Mono- und Trihalogenverbindungen des Methans und Äthans, wie sie die Halogenvinylverbindungen zwischen Allylverbindungen und den unsymmetrischen Dihalogenderivaten des Äthylens einnehmen.

Aktivität — Passivität — Aktivität.

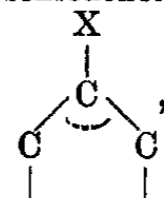
Diese Tatsachen lassen sich durch keine der gegenwärtig vorhandenen Theorien aromatischer Verbindungen erklären.

Bei der Hydrierung des Benzols werden die Doppelbindungen durch einfache ersetzt, ihr gegenseitiger Einfluß sinkt, und die aromatischen Eigenschaften verschwinden.

Ebenso leicht gestattet die von mir in Vorschlag gebrachte Art der Anschauung die Eigenschaften der Verbindungen mit

¹⁾ Die Winkelberechnung zur Erklärung des Charakters der chemischen Verbindungen ist von v. Baeyer in seiner bekannten Spannungstheorie, sowie in der Abhandlung über die Eigenschaften der Orthodicarbonsäuren verschiedener Ringe [Ann. Chem. 258, 178 (1890)] angewandt worden. Andere Winkelberechnungen habe ich zur Erklärung der ungleichen Aktivität der Alkohol- und Ketonfunktionen verschiedener

Polymethylenverbindungen ausgeführt. Je größer der Winkel



desto näher rücken die Gruppen zur Funktion X heran und desto geringer wird deren Aktivität. Deshalb sinkt die Aktivität vom 4-Gliederring zu den komplizierteren Ringen. Indem wir die Berechnungen, die durch Messungen der Geschwindigkeiten bei Keton und Alkoholreaktionen sich betätigen [Ann. Chem. 341, 161 (1905); dies. Journ. [2] 75, 64 (1907), mit denjenigen, welche für die Doppelbindungen in Ringverbindungen in dieser Abhandlung durchgeführt werden, vergleichen, bemerken wir ihren Parallelismus. Diese Tatsache gibt mir einige Gewißheit, daß die von mir herausgearbeiteten Grundsätze nicht ganz unbegründet sind.

kondensierten Kernen, den Unterschied in ihrem Verhalten von dem der entsprechenden einkernigen und das Verschwinden dieses Unterschiedes bei Additionsreaktionen zu begreifen.

Wir sehen somit, daß die aromatischen Verbindungen ein inertes System bilden, das inmitten der Ringe mit vier und acht Gliedern, die mit größerer Aktivität ausgestattet sind, steht. Deshalb bewirkt das Anwachsen des Einflusses der Doppelbindung in einem aromatischen Molekül eine Annäherung seiner Eigenschaften an die des Cyclobutadiens — aktiviert es. Im Naphthalin steht nach der Formel von Erlenmeyer die gemeinschaftliche Doppelbindung nicht nur der rechten, sondern auch der linken Hälfte nahe. Hier macht sich an den α -Stellen ein besonders starker gegenseitiger Einfluß der Doppelbindungen bemerkbar, und daher — Aktivität. Die Hydrierung der einen Hälfte vermindert diesen Einfluß und läßt die andere Hälfte den aromatischen Verbindungen gleich werden — es verschwinden die Eigentümlichkeiten des Naphthalins.

Von diesem Standpunkte aus kann man auch die heterocyclischen Verbindungen betrachten.

Der Vorzug der Anschauungsart, die durchzuführen ich mich bemühe, besteht darin, daß sie mit Hilfe einer Regel periodischen Charakters über die Veränderung der Eigenschaften bei Anhäufung und Annäherung große Klassen organischer und anorganischer Derivate umfaßt und verbindet.

Odessa, Chemisches Technikum; Organ. Laboratorium.

Mitteilung aus dem Laboratorium für angew. Chemie
und Pharmazie der Universität Leipzig.

Chinazolone aus acylierten o-Aminobenzhydraziden.

Von
Gustav Heller.

(Nach Versuchen von Ernst Göring, Johannes Kloss
und Willi Köhler.)

(Eingegangen am 2. Juli 1925.)

Die Bildung von Chinazolonen aus o-Acylaminobenzoesäureamid erfolgt leicht durch Erhitzen der Substanz unter Wasser-



abspaltung.¹⁾ Als dann versucht wurde, wie die Ringbildung bei acylierten o-Aminobenzhydraziden vor sich ging, zeigte sich, daß ebenfalls Chinazolone entstanden. Zunächst wurde gefunden, daß bei dem Versuche, aus o-Acetaminobenzoesäureester und Hydrazinhydrat Acetaminobenzoesäurehydrazid darzustellen, nicht dieses, sondern sofort das Kondensationsprodukt 2-Methyl-3-amino-4-chinazolon resultierte, dessen Formel²⁾

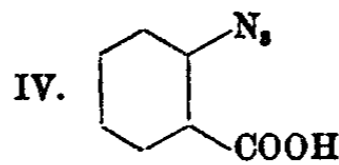
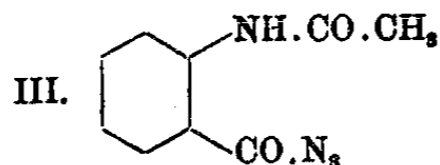


durch die Bildung aus Acetantranil und Hydrazinhydrat feststeht. Es gelingt aber, in das o-Aminobenzhydrazid eine Acetylgruppe einzuführen, wenn man in Essigester bei 50° Essigsäureanhydrid einwirken läßt; da diese Acylverbindung

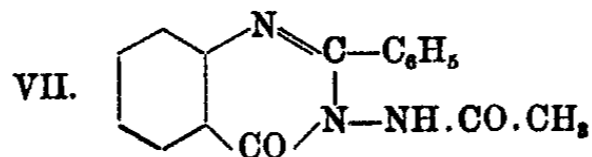
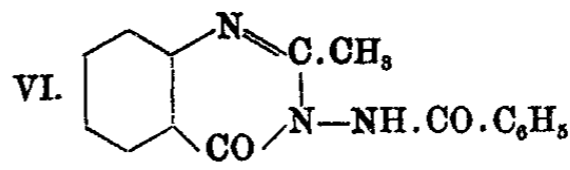
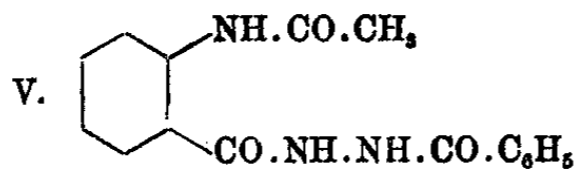
¹⁾ Dies. Journ. [2] 31, 125 (1885); 36, 143 (1887).

²⁾ Ber. 48, 1191 (1915).

bei der Kondensation dasselbe 2-Methyl-3-amino-4-chinazolon ergibt, mußte zunächst gefolgert werden, daß sie der Formel I entspräche, also das Acetyl in die Aminogruppe eingetreten sei. Mit dieser Auffassung schien auch das Verhalten der Substanz gegen salpetrige Säure in Einklang zu stehen. Die erhaltene Verbindung zeigte die Bruttoformel des unter den Umständen erwarteten o-Acetaminobenzazids III, wobei aller-



dings auffällig war, daß die Substanz beim Erhitzen mit Alkali in Azidobenzoesäure IV überging, doch sind derartige Umformungen schon beobachtet worden.¹⁾ Als nun in die Acetylverbindung durch Einwirkung von Benzoylchlorid in Pyridin noch eine Benzoylgruppe eingeführt wurde, ergab sich, daß aus der erhaltenen Verbindung, die als o-Acetylaminobenzoesäurebenzoylhydrazid V aufzufassen war, nicht das erwartete 2-Methyl-3-benzoylamino-4-chinazolon VI, sondern das isomere



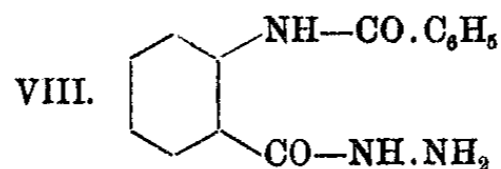
2-Phenyl-3-acetamino-4-chinazolon VII entstand. Der Konstitutionsbeweis wurde sowohl durch Abspaltung der Acylgruppe und Identifizieren des erhaltenen 2-Phenyl-3-amino-4-chinazolons mit der früher beschriebenen Verbindung²⁾ erbracht als auch durch Acetylieren letzterer Substanz. War demnach die Konstitution der Verbindung V richtig, so mußte bei dem Ringschluß ein Austausch der Acylgruppen erfolgt sein.

Ganz analog verlief folgender Versuch. Als in das o-Aminobenzhydrazid eine Benzoylgruppe eingeführt wurde, entstand bei der Kondensation 2-Phenyl-3-amino-4-chinazolon,

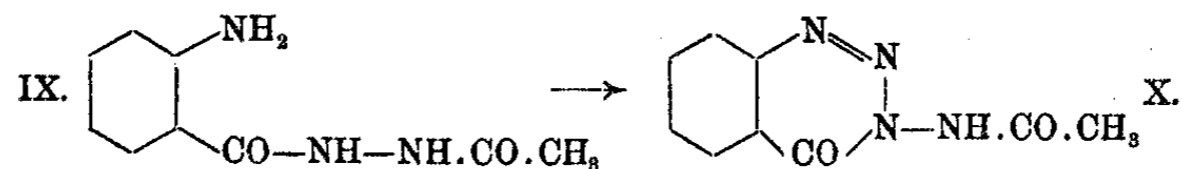
¹⁾ Ber. 34, 1318 (1901); 36, 831 (1903).

²⁾ Ber. 48, 1191 (1905).

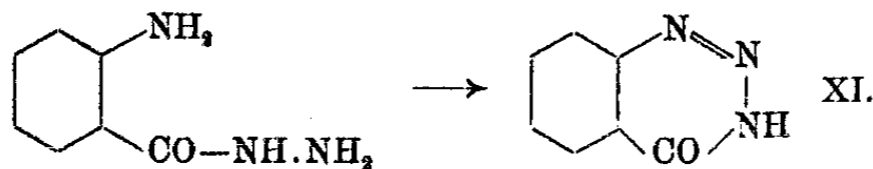
so daß ersterer Verbindung die Formel VIII zugeschrieben wurde. Als dann weiter Acetyl eintrat, ergab sich, daß bei



der Wasserabspaltung durch Erhitzen nicht 2-Phenyl-3-acetamino-4-chinazolon VII, sondern 2-Methyl-3-benzoylamino-4-chinazolon VI entstand. Hier wäre also wieder ein Acyl-austausch beim Ringschluß anzunehmen. Da somit eine neue Art von Wanderung vorzuliegen schien, wurde zunächst der Geltungsbereich dieser Art der Kondensation näher untersucht und es ergab sich, daß beim Ersatz des Benzoylrestes durch den m-Nitrobenzoylrest kein Unterschied in den Umsetzungen eintritt. Sowohl wenn man in das Acetylamino-benzoylhydrazid den genannten Rest einsetzte, als auch diesen zuerst in o-Aminobenzoylhydrazid einführte und nachher acetylierte, erfolgte bei der Kondensation der beiden Substanzen wieder Acylaustausch; dasselbe war der Fall, wenn zwei aromatische Acyle, Benzoyl und m-Nitrobenzoyl genommen wurden und wenn nur aliphatische, Acetyl und Propionyl verwandt wurden. Wir erinnerten uns nun, daß die vorhin erwähnte Bildung eines Azides III, welche auch bei allen anderen einfach acylierten o-Aminobenzhydraziden erfolgte, noch in folgender Weise erklärt werden könnte. Nimmt man an, daß der Acetylrest nicht in die Amino, sondern in die Hydrazinogruppe eingetreten ist, so könnte eine Triazinbildung erfolgt sein, wofür verschiedene Analogien vorliegen. So entsteht

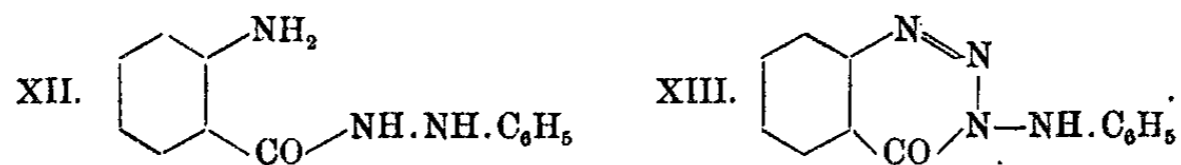


nach Thode aus o-Aminobenzhydrazid und salpetriger Säure Benzazimid XI.¹⁾ Noch größer ist die Analogie beim o-Amino-

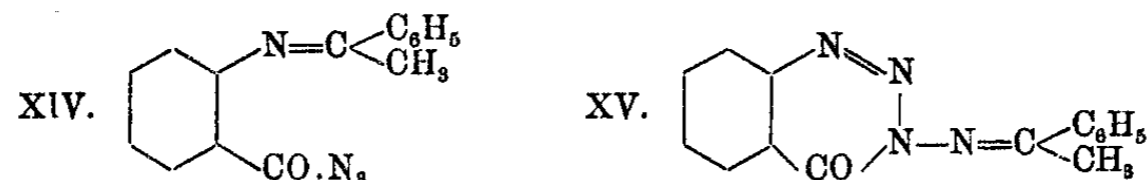


¹⁾ Dies. Journ. [2] 69, 102 (1904).

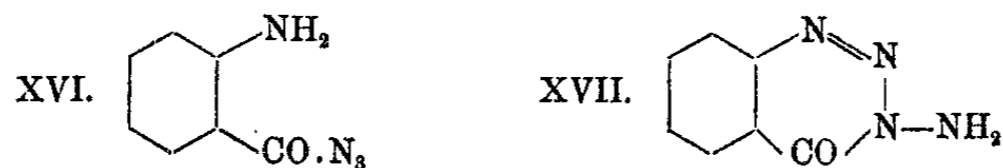
benzoylphenylhydrazin, welches nach König und Reissert¹⁾ bei der Einwirkung von salpetriger Säure das Phenyltriazin-derivat XIII neben Phenylisindazolone lieferte.



Die Klärung der Verhältnisse ergab sich aus folgenden Versuchen. Es wurde das schon von Thode dargestellte Einwirkungsprodukt von Acetophenon auf o-Aminobenzhydrazid untersucht. Je nachdem das Keton in die Hydrazin- oder Aminogruppe eingetreten war, mußte bei der Einwirkung von salpetriger Säure entweder das Azid XIV oder das Triazin XV



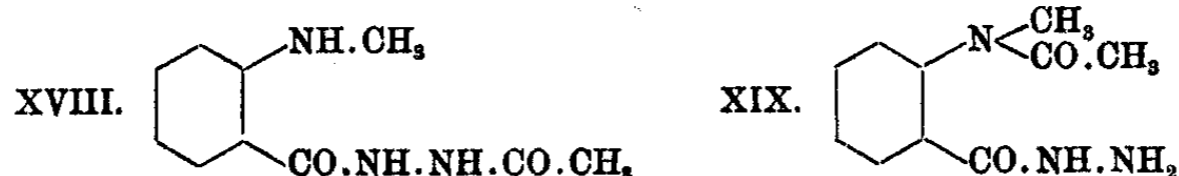
entstanden sein. Der Acetophenonrest konnte durch Behandeln mit Säure bei niedriger Temperatur leicht abgespalten werden, so daß entweder XVI oder XVII entstehen mußte. Da diese



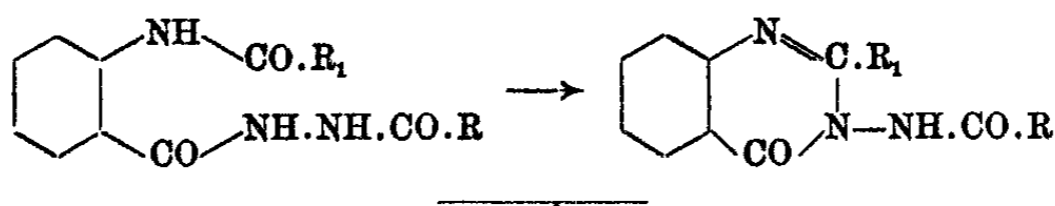
Verbindung durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid in die früher erhaltene Verbindung der angenommenen Formel III übergang, so war damit der Zusammenhang mit den eingangs erwähnten Acylverbindungen hergestellt. Auch gab die Substanz beim Erhitzen mit verdünnter Natronlauge o-Azidobenzoensäure. Durch Erwärmen mit konzentrierter Salzsäure bildete sich o-Phenylharnstoff, eine anomale Reaktion, die nicht geeignet war, Klarheit zu verschaffen. Überraschend gut glückte aber der Versuch, die Verbindung der Formel XVI oder XVII vorsichtig mit Zinkstaub und Essigsäure zu reduzieren; es wurde dabei Ammoniak abgespalten und Benzimid XI erhalten. Damit ist dann die Formel XVII bewiesen und es folgt daraus, daß bei der Einwirkung von

¹⁾ Ber. 32, 783, 792 (1899).

salpetriger Säure auf *o*-Aminobenzoesäurehydrazide keine Azide, sondern Derivate des 3-Aminobenzazimids entstehen. Hieraus folgt weiter, daß die Acylreste in den aus *o*-Aminobenzhydrazid erhaltenen Monoacylverbindungen nicht in der Amino-, sondern in der Hydrazinogruppe stehen (Typus IX und X) und es muß also eine Acylwanderung bei der Kondensation dieser Acylhydrazide zu den Acylaminochinazolonen erfolgen. — Diese Wanderung der Acetylgruppe läßt sich bei dem Hydrazid der Methylantranilsäure nachweisen, welches bei niedriger Temperatur mit Essigsäureanhydrid ein Acetylderivat XVIII gibt, welches ein öliges Nitrosamin liefert; acetyliert man aber bei höherer Temperatur, so tritt die Acetylgruppe in das Methylamin ein (XIX); diese Verbindung gibt ein grünes, krystalli-



sierendes Nitrosoderivat, welches nicht weiter untersucht worden ist. — Damit wird die Annahme des Acylaustausches hinfällig und die getrennte Einführung zweier Acylgruppen in *o*-Aminobenzoesäurehydrazid erfolgt so, daß die erste Gruppe in den Hydrazinrest eintritt und die zweite in die Aminogruppe; letztere wird dann zur Bildung des Chinazolonerings nach folgendem Schema herangezogen:



Beschreibung der Versuche.

2-Methyl-3-amino-4-chinazolon (II) (Köhler).

3 g *o*-Acetaminobenzoesäureäthylester wurden mit 1,5 g 50 prozent. Hydrazinhydrat und etwas Alkohol auf dem Wasserbade unter Rückfluß einige Zeit erhitzt. Beim Abkühlen bildet sich ein Krystallbrei, welcher abgesogen und mit wenig Alkohol nachgewaschen wurde. Ausbeute 1 g = 66% der Theorie. Aus Benzol entstanden farblose Prismen vom Schmp. 150°.

0,149 g gaben 0,3396 g CO₂ und 0,0714 g H₂O.

0,0715 g „ 15,15 ccm N bei 24° und 749 mm.

Berechnet für C ₉ H ₉ ON ₂ :		Gefunden:
C	61,71	62,16 %
H	5,14	5,36 „
N	24,0	23,99 „

Die Substanz ist identisch mit dem von Bogert dargestellten 2-Methyl-3-amino-4-chinazolone.

o-Aminobenzacetylhydrazid (IX).

Man löst 3 g o-Aminobenzhydrazid in 25 ccm Essigester und gibt bei 50° eine Lösung von 2 g Essigsäureanhydrid in 10 ccm Essigester hinzu. Die beim Erkalten erhaltene Abscheidung bildet nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol Würfel vom Schmp. 181°. Die Lösungen zeigen schwach blau-rote Fluorescenz. Durch Erhitzen mit Alkali erfolgt Verseifung zu Anthranilsäure, welche durch Kupplung mit β -Naphthol nachgewiesen wurde.

0,1352 g gaben 0,2784 g CO₂ und 0,0701 g H₂O.

0,0614 g „ 11,8 ccm N bei 24° und 756 mm.

Berechnet für C ₉ H ₁₁ O ₂ N ₂ :		Gefunden:
C	55,95	56,16 %
H	5,69	5,8 „
N	21,75	21,97 „

Die Substanz löst sich in heißem Wasser und Essigester, schwerer in Benzol, Chloroform, sehr schwer in Ligroin. Beim Erhitzen der trockenen Verbindung auf 220° im Ölbad entsteht 2-Methyl-3-aminochinazolone, welches aus Benzol krystallisiert wurde. Letzteres bildete sich auch, als 0,2 g Aminobenzacetylhydrazid in 3 ccm Alkohol und einem Tropfen konzentrierter Salzsäure 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt wurde. Auf Zugabe des gleichen Volumens Wasser schied sich die Verbindung beim Durchrühren ab. Es muß also bei der Bildung der Substanz eine Wanderung der Acetylgruppe stattgefunden haben.

3-Acetaminobenzazimid (X).

Wird 1 g Aminobenzacetylhydrazid in der zehnfachen Menge verdünnter Salzsäure gelöst und mit Natriumnitrit bis

zum Auftreten freier salpetriger Säure versetzt, so scheiden sich nach einiger Zeit feine Nadeln ab. Sie zeigen den Schmelzpunkt 206° unter Zersetzung, der sich auch beim Umkrystallisieren aus Benzol nicht ändert. Ausbeute 0,5 g. Die Substanz ist kalt löslich in Alkohol, Chloroform, Eisessig, heiß in Benzol, Essigester, Wasser, sehr schwer in Ligroin.

0,2053 g gaben 0,4001 g CO_2 und 0,0771 g H_2O .
0,0405 g „ 9,6 ccm N bei 22° und 753 mm.

Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_4$:		Gefunden:
C	52,94	53,15 %
H	3,92	4,2 „
N	27,45	27,17 „

Die Verbindung löst sich in Natronlauge und geht beim Erhitzen im Wasserbade unter Ammoniakentwicklung in o-Azidobenzoessäure über; man kühlt nach 20 Minuten ab, fällt mit Säure aus und krystallisiert aus Wasser um. Schmelzpunkt und Stickstoffgehalt erwiesen die Substanz als identisch mit der von E. Bamberger¹⁾ beschriebenen Verbindung.

2-Methyl-3-acetamino-4-chinazolon.

2 g o-Aminobenzhydrazid wurden mit 5 g Wasser versetzt und 3 g Essigsäureanhydrid hinzugegeben, nach eingetretener Lösung wurde zur Trockne verdampft und der Rückstand aus Benzol krystallisiert. Die getrocknete Substanz schmolz bei 174° und entsprach den Angaben von Bogert²⁾ über 2-Methyl-3-acetamino-4-chinazolon. Ausbeute 1 g.

0,0516 g gaben 8,55 ccm N bei 18° und 761 mm.

Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3$:		Gefunden:
N	19,4	19,4 %

o-Benzoylaminobenzoessäureacetylhydrazid.

0,5 g o-Aminobenzacetylhydrazid wurden in 4 ccm Pyridin durch gelindes Erwärmen in Lösung gebracht und unter guter Kühlung 0,4 g Benzoylchlorid zugegeben. Nach 3 Stunden wurde die Substanz mit verdünnter Salzsäure isoliert; die nach einiger Zeit krystallinisch erstarrende Verbindung ($0,6 \text{ g} = 80\%$

¹⁾ Ber. 34, 1335 (1901).

²⁾ Chem. Zentralbl. 1909, II, 1476.

der Theorie) wurde aus Alkohol umkrystallisiert, sie bildet feine Nadeln, welche bei 236° unter Aufschäumen schmelzen. Die Substanz löst sich leicht in Eisessig, Alkohol, warmem Aceton, Essigester, schwer in Ligroin, Chloroform, Benzol und Salzsäure.

0,1452 g gaben 0,3453 g CO₂ und 0,0675 g H₂O.
0,0500 g „ 6,15 ccm N bei 22° und 759 mm.

Berechnet für C ₁₆ H ₁₆ O ₃ N ₃ :		Gefunden:
C	64,64	64,86 %
H	5,05	5,2 „
N	14,14	14,21 „

Durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure im Wasserbade bildete sich 2-Phenyl-3-aminochinazolon¹⁾, welches durch Vergleich und Mischschmelzpunkt erkannt wurde.

2-Phenyl-3-acetamino-4-chinazolon (VII).

1 g Benzoylaminobenzoessäureacetylhydrazid wurden im Öl-bade so lange auf 250° erhitzt, bis die Blasenentwicklung aufgehört hatte. Die klare Schmelze wurde mit wenig Alkohol gelöst und die Substanz mit Wasser ausgeschieden; sie krystallisiert dann mit 1 Mol. Wasser in silberglänzenden, sechseckigen Blättchen (0,65 g). Die Verbindung wurde so nochmals umgelöst und dann aus Benzol krystallisiert. Schmp. 122°; ist im allgemeinen leicht löslich, außer in Ligroin.

0,0917 g gaben 11,35 ccm N bei 21° und 747 mm.
0,166 g verloren bei 105° 0,0098 g H₂O.

Berechnet für C ₁₆ H ₁₂ O ₂ N ₃ + H ₂ O:		Gefunden:
N	14,14	14,12 %
H ₂ O	6,06	5,9 „

Durch Erhitzen mit Salzsäure im Wasserbade und Neutralisieren erhält man 2-Phenyl-3-amino-4-chinazolon. Zur weiteren Identifizierung wurde letztere, nach G. Heller¹⁾ dargestellte Verbindung mit Essigsäureanhydrid 10 Minuten im Wasserbade erhitzt und dann mit Wasser behandelt. Die aus Alkohol und Wasser krystallisierte Substanz erwies sich als identisch mit 2-Phenyl-3-acetamino-4-chinazolon.

¹⁾ Ber. 48, 1191 (1915).

o-Aminobenzbenzoylhydrazid.

7 g o-Aminobenzhydrazid wurden in 75 ccm Essigester heiß gelöst und bei 50—60° 7 g Benzoylchlorid in 20 ccm warmem Essigester allmählich zugegeben. Das Reaktionsprodukt scheidet sich als Chlorhydrat in Blättchen aus. Von der als Nebenprodukt entstehenden Dibenzoylverbindung trennt man durch Erwärmen mit Wasser und wenig Salzsäure, aus dem Filtrat wird der Monobenzoylkörper durch konzentrierte Salzsäure wieder ausgeschieden. Ausbeute 10 g Monobenzoylverbindung = 71% der Theorie und 1 g Dibenzoylverbindung. Bei niedriger Temperatur oder beim Arbeiten in Pyridin erhält man hauptsächlich Dibenzoylkörper. Die aus dem salzsauren Salz mit Ammoncarbonat in Freiheit gesetzte Verbindung ist leicht löslich in Natronlauge, Aceton, Alkohol, schwer in Chloroform, Benzol, Ligroin und krystallisiert aus Alkohol beim langsamen Abkühlen in Würfeln vom Schmp. 178°.

0,1351 g gaben 0,3279 g CO₂ und 0,065 g H₂O.
0,1372 g „ 18,85 ccm N bei 14° und 764 mm.

Berechnet für C ₁₄ H ₁₃ O ₂ N ₃ :		Gefunden:
C	65,88	66,19 %
H	5,09	5,38 „
N	16,47	16,42 „

Die Substanz wird durch Erwärmen mit 85 proz. Schwefelsäure im Wasserbade zu Anthranilsäure abgebaut. Nach einstündigem Erhitzen der Verbindung auf 210—220° und Lösen in Alkohol erhält man Krystalle, die nach dem Umkrystallisieren aus Benzol sich als 2-Phenyl-3-amino-4-chinazolon erwiesen. Es ist also Wanderung der Benzoylgruppe eingetreten.

3-Benzoylaminobenzazimid.

Die Verbindung entsteht durch Diazotieren der Lösung des salzsauren Benzoylaminobenzhydrazids; die in guter Ausbeute abgeschiedene Substanz ist im allgemeinen leicht löslich, außer in Ligroin, und krystallisiert aus Essigester in farblosen Rhomboedern vom Schmp. 205—206° unter Zersetzung.

0,1773 g gaben 0,4115 g CO₂ und 0,0594 g H₂O.
0,0596 g „ 10,95 ccm N bei 16° und 741 mm.

Chinazolone aus Aminobenzhydraziden. 45

Berechnet für $C_{14}H_{10}O_2N_4$:		Gefunden:
C	63,15	63,3 %
H	3,75	3,75 „
N	21,05	21,15 „

Beim Erwärmen mit Alkali bildet sich o-Azidbenzoesäure.

o-Acetylamino benzoesäurebenzoylhydrazid (V).

Das salzsaure Anthranilsäurebenzoylhydrazid nimmt in der zehnfachen Menge Wasser auf Zusatz von Essigsäureanhydrid Acetyl auf. Die Substanz krystallisiert aus wäßrigem Alkohol in rechteckigen Tafeln, die bei 108° sintern und bei 115° Wasser abgeben; ist im allgemeinen leicht löslich. Die Verbindung neigt sehr zur Kondensation und wurde deshalb nicht weiter getrocknet.

0,1904 g gaben 0,4244 g CO_2 und 0,0932 g H_2O .
0,0508 g „ 5,9 ccm N bei 21° und 755 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{15}O_2N_3 + H_2O$:		Gefunden:
C	60,95	60,79 %
H	5,39	5,47 „
N	13,33	13,39 „

2-Methyl-3-benzoylamino-4-chinazolon (VI).

Wird das Acetylamino benzoesäurebenzoylhydrazid auf 180° bis zum klaren Schmelzen erhitzt, dann in Alkohol gelöst, so erfolgt auf Zugabe von heißem Wasser Krystallisation. Schmp. 182° . Die Substanz löst sich in Natronlauge, nicht in Säure und Ligroin, ist sonst leicht löslich. Dieselbe Verbindung bildet sich durch Erhitzen des Hydrazids mit verdünnter Salzsäure im Wasserbade.

0,0545 g gaben 7,1 ccm N bei 22° und 756 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{15}O_2N_3$:		Gefunden:
N	15,05	15,0 %

Durch einstündiges Erhitzen mit 75 prozent. Schwefelsäure im Wasserbade wurde die Benzoylgruppe abgespalten. Nach Neutralisation der etwas verdünnten Flüssigkeit mit Natronlauge entstand ein Niederschlag, der aus Benzol in Nadeln vom Schmp. 149° krystallisierte und mit 2-Methyl-3-amino-4-chinazolon identisch war. Ferner wurde letztere Verbindung in Pyridin benzyliert und die erhaltene Substanz in Natron-

lauge gelöst, mit Essigsäure wieder gefällt und aus Alkohol mit Wasser kristallisiert; sie war identisch mit 2-Methyl-3-benzoylamino-4-chinazolon.

o-Benzoylamino-benzoesäurebenzoylhydrazid.

Die als Nebenprodukt bei der Herstellung der Monobenzoylverbindung gewonnene Dibenzoylverbindung wurde beim Benzoylieren in Pyridin in guter Ausbeute erhalten. Man zieht das Rohprodukt zweckmäßig zunächst mehrmals mit wenig heißem Alkohol aus und löst dann in viel heißem Alkohol, worauf die Substanz beim Erkalten in langen Nadeln oder sechseckigen Blättchen kristallisiert; sie schmilzt bei 239° unter Aufschäumen. Die Substanz ist in Alkali, aber nicht in Säuren löslich, ebenso in heißem Aceton, schwerer in Chloroform, sehr schwer in Äther, Benzol und Ligroin.

0,0700 g gaben 0,1794 g CO₂ und 0,0306 g H₂O.

0,0512 g „ 5,1 ccm N bei 17° und 764 mm.

Berechnet für C ₂₁ H ₁₇ O ₃ N ₃ :		Gefunden:
C	70,1	69,9 %
H	4,7	4,9 „
N	11,68	11,78 „

In der alkoholischen Mutterlauge findet sich eine Substanz, die bei 205° ohne Aufschäumen schmolz. Durch Erhitzen der Dibenzoylverbindung mit 85 prozent. Schwefelsäure im Wasserbade bildet sich in der Hauptsache Benzoylanthranilsäure und durch einstündiges Erhitzen mit Essigsäureanhydrid unter Rückfluß entsteht Benzoylanthranil.

2-Phenyl-3-benzoylamino-4-chinazolon.

Wird Benzoylamino-benzoesäurebenzoylhydrazid $\frac{1}{2}$ Stunde im Ölbad auf 250° erhitzt, bis die Blasenentwicklung beendet ist, und die Schmelze in heißem Alkohol gelöst, so scheiden sich beim Abkühlen feine Nadeln vom Schmp. 202° ab. Ausbeute fast quantitativ. Die Substanz ist löslich in Natronlauge, Eisessig, heißem Essigester und Chloroform, schwer in Ligroin.

0,1295 g gaben 13,65 ccm N bei 16° und 756 mm.

Berechnet für C ₂₁ H ₁₆ O ₂ N ₃ :		Gefunden:
N	12,81	12,88 %

Zur Spaltung erhitzt man 0,5 g Chinazolon mit der sechsfachen Menge 85 Prozent. Schwefelsäure einige Zeit auf 200° und verdünnt mit 8 ccm Wasser. Der ausgeschiedene Brei von Benzoesäure und schwefelsaurer Base wurde in heißem Wasser gelöst und mit Soda versetzt. Die erhaltenen Flocken erwiesen sich nach dem Umkrystallisieren aus Benzol als 2-Phenyl-3-amino-4-chinazolon vom Schmp. 179°. Umgekehrt konnte durch Benzoylieren des nach G. Heller dargestellten 2-Phenyl-3-amino-4-chinazolons in Benzol und Pyridin, wobei nach einstündigem Stehen das Benzol verdampft, der Rückstand mit Natronlauge verrührt, filtriert und das Reaktionsprodukt mit Essigsäure gefällt und aus Alkohol krystallisiert wurde, 2-Phenyl-3-benzoylamino-4-chinazolon erhalten werden.

Die folgenden kurz beschriebenen Substanzen sind alle analysiert worden (Göring).

o-(m-Nitrobenzoyl)aminobenzoessäureacetylhydrazid (Typus V) aus Aminobenzoessäureacetylhydrazid mit m-Nitrobenzoylchlorid in Pyridin erhalten, bildet aus Alkohol Nadeln vom Schmp. 205° unter Aufschäumen.

2-(m-Nitrophenyl)-3-acetamino-4-chinazolon durch Schmelzen der vorigen Verbindung gewonnen, krystallisiert aus verdünntem Alkohol in Nadelbüscheln, enthält 1 Mol. Wasser und schmilzt getrocknet bei 183°.

2-m-Nitrophenyl-3-amino-4-chinazolon durch Erhitzen der Acetylverbindung mit Salzsäure gebildet, krystallisiert aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 222°. Die Verbindung wird auch durch zweistündiges Erhitzen des Hydrazids mit verdünnter Salzsäure im Wasserbade auf 75° erhalten.

o-Aminobenzoessäure-(m-nitrophenyl)hydrazid (Typus IX) wird gewonnen, wenn man die Essigesterlösung des o-Aminobenzhydrazids unter Eiskühlung tropfenweise mit m-Nitrobenzoylchlorid in Essigester versetzt; man unterbricht zweckmäßig, wenn $\frac{2}{3}$ der berechneten Menge Acylchlorid zugegeben ist. Die filtrierte Essigesterlösung wird verdampft, in verdünnter Salzsäure aufgenommen und mit Ammoniumcarbonat gefällt. Blättchen aus Alkohol vom Schmp. 192°.

(m-Nitrobenzoyl)aminobenzoessäure-(m-nitrophenyl)hydrazid bildet sich bei anderen Acylierungsmethoden als Hauptprodukt,

krystallisiert aus Eisessig in schwach gelben Nadeln vom Schmp. 217°.

3-(m-Nitrobenzoyl)aminobenzazimid, bei der Diazotierung des Hydrazids erhalten, krystallisiert aus Toluol in vierseitigen Prismen, die bei 185° unter Zersetzung schmelzen.

o-Acetylaminobenzoessäure-(m-nitrophenyl)hydrazid wird durch Schütteln der wäßrigen Lösung des salzsauren Hydrazids mit Essigsäureanhydrid gewonnen. Aus Toluol erhält man fächerförmige Nadeln, die bei 167° aufschäumen und später den Schmelzpunkt des Kondensationsproduktes 228° zeigen.

2-Methyl-3-(m-nitrobenzoyl)amino-4-chinazolon entsteht durch Erhitzen der vorigen Verbindung auf 240°; aus Chloroform scheiden sich Würfel, aus Benzol Blättchen ab vom Schmp. 231°. Durch 1/2 stündiges Erhitzen mit 75 Prozent Schwefelsäure auf 180° wird die Nitrobenzoylgruppe abgespalten. Aus der sauren Lösung fällt nach dem Neutralisieren 2-Methyl-3-aminochinazolon aus.

(m-Nitrobenzoylamino)benzoessäurebenzoylhydrazid aus dem Aminobenzoessäurebenzoylhydrazid in Pyridin mit m-Nitrobenzoylchlorid bei niedriger Temperatur entstehend, krystallisiert aus Benzol in Nadeln vom Zersetzungspunkt 217°.

2-(m-Nitrophenyl)-3-benzoylaminochinazolon wird durch Erhitzen der vorigen Substanz auf 220° gewonnen, scheidet sich aus Alkohol in Nadelchen vom Schmp. 221° ab. Durch halbstündiges Erhitzen mit 75 Prozent Schwefelsäure auf 170° wurde die Benzoylgruppe abgespalten; das aus der schwefelsauren Lösung mit Natriumacetat gefällte Präparat wurde, wie vorhin, gereinigt.

Benzoylaminoobenzoessäure-(m-nitrophenyl)hydrazid wurde in Pyridin mit Benzoylchlorid aus der Monoacylverbindung erhalten; die sehr schwer lösliche Substanz krystallisiert aus Pyridin nach Zugabe von Wasser und schmilzt bei 236° unter Gasentwicklung.

2-Phenyl-3-(m-nitrobenzoyl)aminochinazolon bildet sich aus dem vorigen Hydrazid bei 260° und wird nach dem Umkrystallisieren aus Toluol in Stäbchen vom Schmp. 198° erhalten. Es entsteht auch aus 2-Phenyl-3-aminochinazolon durch Zusammenschmelzen mit m-Nitrobenzoylchlorid bei 200°. Die Nitrobenzoylgruppe läßt sich nur schwer abspalten.

Propionylaminobenzoessäureacetylhydrazid wird durch Erhitzen des Acetylhydrazids mit Propionsäureanhydrid auf dem Wasserbade gewonnen. Nadeln aus Essigester, die bei 160° unter Gasentwicklung schmelzen.

2-Äthyl-3-acetylaminochinazolon entsteht durch Kondensation der vorigen Substanz bei 170° und krystallisiert aus Benzol; Schmp. 135°. Beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure wird 2-Äthyl-3-aminochinazolon vom Schmp. 123° erhalten (aus Benzol und Ligroin oder aus Wasser).

o-Aminobenzoessäurepropionylhydrazid bildet sich glatt auf Zugabe von 1 Mol. Propionsäureanhydrid zu der heißen Lösung von o-Aminobenzhydrazid in Benzol. Aus dem gleichen Lösungsmittel erhält man glänzende Nadeln mit bläulichem Schein und dem Schmp. 137°. Das Triazinderivat, aus Benzol krystallisiert, schmilzt bei 181°.

o-Acetylaminobenzoessäurepropionylhydrazid durch Zusammengeben des Propionylhydrazids mit 1/2 Teil Essigsäureanhydrid erhalten, bildet vierseitige Prismen aus Essigester, die bei 167° aufschäumen.

2-Methyl-3-propionylaminochinazolon wird durch Schmelzen bei 170—180° erhalten; flache Nadeln aus Benzol vom Schmelzpunkt 170°. Durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure resultiert 2-Methyl-3-aminochinazolon.

Methylantranilsäurehydrazid (Kloss).

Methylantranilsäuremethylester wurde mit der doppelten Menge 50 Prozent. Hydrazinhydrat 2—3 Stunden rückfließend erhitzt, wobei die Flüssigkeit homogen wird und beim Erkalten erstarrt. Die abgepreßte und mit Wasser gewaschene Substanz wurde im Exsiccator getrocknet und aus Benzol krystallisiert. Das Hydrazid bildet lange Nadeln vom Schmp. 141—142°, welche im allgemeinen leicht löslich sind, auch in verdünnter Lauge, sehr schwer in Ligroin. Die Benzollösung fluoresciert blau; Ausbeute 70% der Theorie.

0,0585 g gaben 12,1 ccm N bei 23° und 751 mm.

Berechnet für $C_8H_{11}ON_3$:

N 25,45

Gefunden:

25,56 %

Methylantranilsäurebenzoylhydrazid (Typus XVIII).

Durch Benzoylieren in Pyridin erhält man eine Dibenzoyl- neben einer Monobenzoylverbindung, erstere schmilzt bei 179 bis 180°; letztere findet sich in dem salzsauren Filtrat der Dibenzoylverbindung und wird durch Ammoncarbonat ausgeschieden. Die Substanz ist schwer löslich in Benzol und krystallisiert aus Alkohol. Schmp. 192°.

0,068 g gaben 8,65 ccm N bei 22° und 750 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{15}O_2N_3$:		Gefunden:
N	15,61	15,68 %.

Nach mehrstündigem Erhitzen der Verbindung auf 250° konnten aus verdünntem Alkohol in geringer Menge Nadeln isoliert werden, welche kein Methylantranilsäurehydrazid waren und vielleicht durch Wanderung der Benzoylgruppe an den Methylaminrest entstanden waren.

Methylantranilsäureacetylhydrazid (XVIII).

Läßt man 1 g Methylantranilsäurehydrazid mit 4 g Essigsäureanhydrid einige Minuten stehen, so scheidet sich ein farblos-er Krystallbrei ab. Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, verdünnter Salzsäure und krystallisiert aus Benzol. Schmelzpunkt 152°.

0,070 g gaben 12,45 ccm N bei 22° und 751 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{15}O_2N_2$:		Gefunden:
N	20,29	20,34 %.

Beim Versetzen der Lösung in verdünnter Salzsäure mit Natriumnitrit erhält man ein öliges Nitrosamin, welches die Liebermannsche Reaktion zeigt.

Methylacetylantranilsäurehydrazid (XIX).

Die Verbindung entstand, aber nicht regelmäßig, bei ein- stündigem Erhitzen von 1 g Methylantranilsäurehydrazid mit 6 g Essigsäureanhydrid und einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbade. Man isoliert durch Zu- gabe des dreifachen Volumens Wasser zur erkalteten Flüssig- keit und saugt den entstehenden Krystallbrei ab. Die Sub- stanz löst sich leicht in Alkohol und verdünnter Säure, schwer

in Benzol und Ligroin, krystallisiert aus Alkohol. Der Schmelzpunkt liegt bei 234—235°. Ausbeute 0,7 g.

0,067 g gaben 11,65 ccm N bei 23° und 760 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{13}O_2N_3$:	Gefunden:
N 20,29	20,05 %.

Die salzsaure Lösung gibt mit Natriumnitrit einen smaragdgrünen Niederschlag, der aus Eisessig krystallisiert und sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, allmählich zersetzt, völlig zwischen 250 und 260°; zeigt keine Liebermannsche Reaktion.

0,0532 g gaben 10,85 ccm N bei 22° und 744 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{12}O_2N_4$:	Gefunden:
H 23,09	23,10 %.

3-Acetophenonaminobenzazimid (XV).

Acetophenonaminobenzhydrazid wurde nach Thode¹⁾ dargestellt. Der Schmelzpunkt des zweimal aus Alkohol unter Zusatz von wenig Acetophenon umkrystallisierten Präparates lag bei 174—175° statt 165°. 2 g der Verbindung wurden in 20 g Eisessig eingetragen und mit Natriumnitritlösung diazotiert. Es erfolgt Lösung, dann Ausscheidung der Substanz im krystallisierten Zustande; man gibt noch etwas Wasser hinzu und filtriert bald ab. Die Verbindung ist leicht löslich, schwer in Ligroin und krystallisiert aus Benzol und Ligroin in schwach gelb gefärbten Prismen vom Schmp. 168,5°.

0,0766 g gaben 13,85 ccm N bei 21° und 774 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{13}ON_4$:	Gefunden:
N 21,21	21,38 %.

o-Acetylaminobenzhydrazidacetophenon.

1 g Acetophenonaminobenzhydrazid wurde mit 1 Mol. Essigsäureanhydrid unter Kühlung versetzt. Die nach einiger Zeit gebildete Substanz wurde mit einem Gemisch von Benzol und Alkohol durchgerührt und abfiltriert. Die Verbindung ist leicht löslich in Eisessig und Chloroform, schwer in Alkohol, Benzol, Aceton, Ligroin, löst sich langsam in verdünnter Säure unter Acetophenonabspaltung. Aus Aceton erhält man kleine Krystalle, die bei 202—203° unter Aufschäumen schmelzen;

¹⁾ Dies. Journ. [2] 69, 99 (1904).

bei zu langsamem Erhitzen wird der Schmelzpunkt infolge Kondensation unscharf.

0,0754 g gaben 9,05 ccm N bei 22° und 771 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{17}O_2N_3$:	Gefunden:
N 14,24	14,25 %.

2-Methyl-3-acetophenonamino-4-chinazolon.

Man erhitzt 1 g Acetophenonacetylaminobenzhydrazid im Ölbade auf 200°, bis die Gasentwicklung aufgehört hat und krystallisiert die Schmelze aus Benzol um. Die Substanz ist in Aceton und Eisessig kalt löslich, leicht auch in warmem Alkohol, Benzol und Essigester. Schmp. 195°.

0,055 g gaben 7,15 ccm N bei 21° und 765 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{16}ON_3$:	Gefunden:
N 15,20	15,20 %.

Wird die Verbindung mit der vierfachen Menge konzentrierter Salzsäure geschüttelt, so wird Acetophenon abgespalten. Man äthert aus und stumpft mit Natriumacetat ab. Nach längerem Stehen scheiden sich farblose Nadeln ab, die sich nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol als 2-Methyl-3-amino-4-chinazolon erwiesen.

3-Aminobenzazimid¹⁾ (XVII).

1 g Acetophenonaminobenzazimid wurde mit 10 ccm einer etwa 18 procent. Salzsäure verrührt, bis Lösung erfolgt und Acetophenon abgeschieden ist. Man nimmt mit Äther auf und versetzt mit konzentrierter Natriumacetatlösung, worauf sich die Verbindung abscheidet und bald krystallinisch wird. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man große graue Blätter, welche bei 152–153° unter schwacher Gasentwicklung schmelzen. Die Verbindung ist leicht löslich in Benzol und starken Säuren, schwer in verdünnten.

0,0408 g gaben 12,3 ccm N bei 20° und 746 mm.

Berechnet für $C_7H_6ON_4$:	Gefunden:
N 34,63	34,47 %.

Wird die Spaltung in der Wärme durch zweistündiges Erhitzen mit der zehnfachen Menge verdünnter Salzsäure durch-

¹⁾ Eine eingehendere Untersuchung der Substanz bleibt vorbehalten.

geführt, so scheiden sich neben Acetophenon farblose Krystalle ab, welche nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser bei 309° schmolzen und sich als o-Phenylharnstoff erwiesen.

0,0508 g gaben 9,05 ccm N bei 22° und 761 mm.

Berechnet für $C_7H_6ON_2$:	Gefunden:
N 20,94	20,85 %.

Durch Erhitzen mit verdünnter Natronlauge im Wasserbade wird Aminobenzazimid ebenso wie seine Acetylverbindung in o-Azidobenzoessäure übergeführt.

0,5 g Aminobenzazimid wurden in Benzol gelöst, 0,25 g Essigsäureanhydrid zugesetzt und 10 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Erkalten schied sich die Substanz quantitativ in feinen Nadeln vom Schmp. 206° ab. Sie erwies sich als identisch mit der durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Anthranilsäureacetylhydrazid erhaltenen.

Überführung des 3-Aminobenzazimids in Benzazimid.

0,1 g Aminobenzazimid wurden in 1 g 75 prozent. Essigsäure gelöst und so langsam mit Zinkstaub versetzt, daß nur schwache Erwärmung erfolgte. Abgeschiedenes Zinkacetat wird mit wenig Wasser in Lösung gebracht und nach gelindem Erwärmen filtriert. Es scheidet sich beim Stehen bald Benzazimid in guter Ausbeute rein ab und wird, falls nötig, noch aus Alkohol krystallisiert. Der Mischschmelzpunkt ergab die Identität.

Mitteilung aus dem Institut für organische Chemie
der Technischen Hochschule Darmstadt.

Über die Einwirkung von Cyankohlensäuremethylester
auf Organomagnesiumverbindungen.

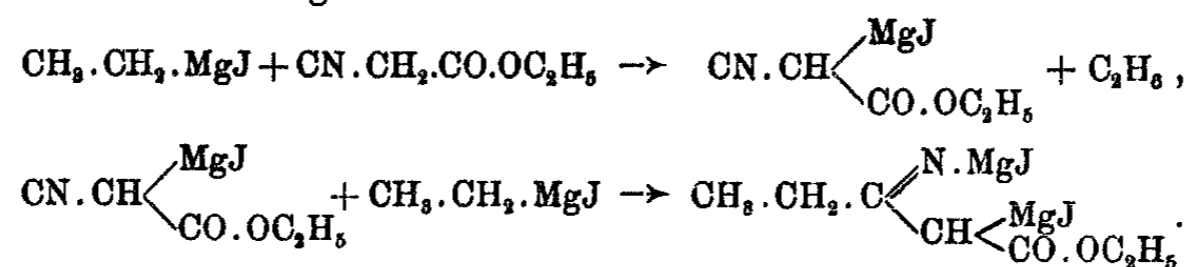
Von

H. Finger und R. Gaul.

(Eingegangen am 20. Juli 1925.)

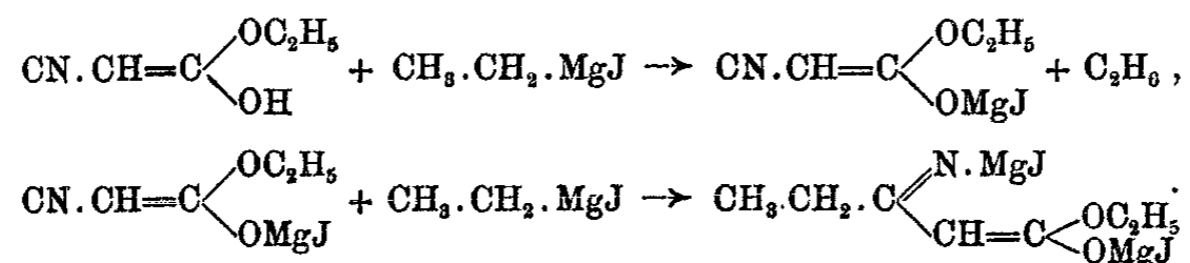
Bei der Einwirkung von Cyankohlensäuremethylester auf Grignards Reagens läßt sich der Reaktionsverlauf nicht ohne weiteres voraussagen, es sind vielmehr verschiedene Möglichkeiten in Betracht zu ziehen, je nachdem, wie sich die beiden Gruppen des Esters, die fähig sind, mit Alkylmagnesiumhaloiden zu reagieren, diesem Reagens gegenüber verhalten. Reagieren beide, so ist die Bildung von Ketonalkoholen der allgemeinen Formel $R.CO.C(OH):R_2$ vorauszusehen; reagiert dagegen nur eine von ihnen, so würde beim Angriff auf die Carbmethoxylgruppe ein Ketoncyanhydrin, $CN.C(OH):R_2$, bei Reaktion der Cyangruppe ein Ketiminosäure- bzw. Keton säureester zu erwarten sein. Ein dem letzteren Fall entsprechendes Verhalten zeigt der schon von Blaise untersuchte Cyanessigester.¹⁾ Blaise erhielt aus ihm mit Äthylmagnesiumjodid Propionyllessigester.

Eine Wiederholung dieses Versuches führte zu demselben Ergebnis. Nach Blaise verläuft die Einwirkung des Grignardschen Reagenzes in zwei Stufen:



¹⁾ Compt. rend. 132, 978 (1901).

Eine andere Deutung wäre die, daß Cyanessigester zuerst in der Enolform reagiert und daß erst dann die Nitrilgruppe angegriffen wird:



Einen derartigen Übergang einer Esterform in die Enolform nimmt auch Hepworth¹⁾ bei Einwirkung von Malonester auf Organomagnesiumverbindungen an.

Der Blaisesche Versuch wurde von uns auch in quantitativer Richtung untersucht, indem die Menge des in Freiheit gesetzten Äthans gemessen wurde. Die Gasausbeute betrug 92% der Theorie, die Reaktion verläuft also fast quantitativ.

Einige weitere Versuche mit Cyanessigester und Phenyl- bzw. α -Naphthylmagnesiumbromid sind noch nicht abgeschlossen.

Die nun folgenden Untersuchungen zeigen, daß Cyankohlensäuremethylester bei Anwendung von drei Mol Alkylmagnesiumhaloid auf ein Mol Ester in dem oben zuerst angedeuteten Sinn mit beiden angriffsfähigen Gruppen reagiert; es bildeten sich die erwähnten Ketonalkohole, allerdings waren die Ausbeuten in einzelnen Fällen wenig befriedigend. So wurde mit Methylmagnesiumjodid das von Schmidt und Austin²⁾ schon dargestellte 2-Methylbutanol-2-on-3 nur in sehr geringen Mengen gewonnen. Glatter führte die Reaktion mit Äthylmagnesiumbromid zum 3-Äthylhexanol-3-on-4, das Blaise und Maire³⁾ bereits beschrieben haben.

Bei Einwirkung des Esters auf Phenylmagnesiumbromid entstand nur zum Teil der Ketonalkohol Phenylbenzoin; der größere Teil des Cyankohlensäureesters bildete, analog dem Chlorkohlensäureester⁴⁾, Triphenylcarbinol; es war also bei einem Teil des Esters die Cyangruppe abgespalten worden.

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 115, 1203 (1919).

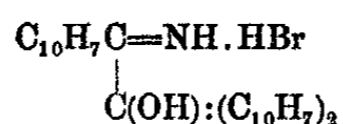
²⁾ Ber. 35, 3724 (1907).

³⁾ Compt. rend. 145, 73 (1907); Ann. chim. phys. [8] 15, 565.

⁴⁾ Houben, Ber. 36, 3087 (1903).

Da sich das Phenylbenzoin selbst nach monatelangen Bemühungen nicht in fester Form erhalten ließ, wurde es durch Reduktion zu Triphenylvinylalkohol nachgewiesen. Die große Krystallisationsträgheit des Phenylbenzoin wurde auch schon von Biltz¹⁾ beobachtet.

Mit α -Naphthylmagnesiumbromid reagiert Cyankohlensäureester in normaler Weise, doch führt die Zerlegung der zunächst entstehenden Additionsverbindung hier nicht bis zum Ketonalkohol — den man als Naphthyl-naphthoin bezeichnen könnte —, sondern nur bis zum Ketimid, das mit dem aus den vorhandenen Brommagnesiumverbindungen durch das Ansäuern in Freiheit gesetzten Bromwasserstoff sofort ein schwer lösliches Bromhydrat bildet von der Formel:



Der entsprechende Ketonalkohol konnte aus dem Ketimid nicht erhalten werden; bei dem Versuch, die Imidogruppe durch Behandeln mit Säuren abzuspalten, tritt anscheinend ein Zerfall des Moleküls ein. Diese Haftfestigkeit der Imidogruppe ist auffallend, denn im allgemeinen sind derartige Ketimide leicht verseifbar. Eine sterische Beeinflussung durch die drei Naphthylgruppen scheint als Grund für dieses Verhalten nicht ausgeschlossen.

Aus dem Ketimidbromhydrat entsteht durch Alkalien das Hydrat des freien Ketimids. Aus diesem lassen sich leicht verschiedene Salze darstellen. Beim Erhitzen zersetzt sich das Hydrat unter Abspaltung von Wasser und Ammoniak. Erhitzt man dagegen im Ammoniakstrom, so gelingt es, nur das Wasser zu entfernen und so die freie Ketimidbase zu gewinnen.

Beschreibung der Versuche.

Der zu diesen Versuchen verwandte Cyankohlensäuremethylester wurde uns in dankenswerter Weise von der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt in Frankfurt a. M. zur Verfügung gestellt.

¹⁾ Ber. 32, 655 (1899).

Die Zugabe des in Äther gelösten Cyankohlensäuremethyl-esters zur ätherischen Lösung des durch Abgießen von etwa ungelöstem Magnesium getrennten Grignardschen Reagenzes geschah unter gutem Umschütteln und starker Kühlung mit Eiswasser. Die Reaktion erfolgte unter lebhaftem Zischen und beträchtlicher Wärmeentwicklung. Es war deutlich zu beobachten, daß sie nach Zufügen von einem Mol Ester zu drei Mol des Grignardschen Reagenzes beendet war. Es empfiehlt sich, im allgemeinen mit nicht mehr als $\frac{1}{10}$ Mol des Esters zu arbeiten. Die ausgeschiedenen Additionsverbindungen wurden in bekannter Weise zunächst durch Zugeben von Eisstückchen, dann mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt.

Einwirkung von Cyankohlensäureester auf Methylmagnesiumjodid.

Zur Gewinnung des bei dieser Reaktion entstehenden Methylbutanolons wurde nach der Zerlegung der Additionsverbindung die Lösung alkalisch gemacht, um das in geringer Menge in Freiheit gesetzte Jod zu binden, dann mit Kochsalz bis zur Sättigung versetzt und der Ketonalkohol mit Wasserdampf übergetrieben. Das mit Pottasche gesättigte Destillat wurde ausgeäthert. Nach Verdampfen des mit Natriumsulfat getrockneten Äthers blieb das Methylbutanon als braune Flüssigkeit zurück, von der erst nach mehreren Versuchen so viel erhalten wurde, daß destilliert werden konnte. Bei $140\text{--}142^\circ$ ging die Verbindung als farbloses, campherartig riechendes Öl über. Schmidt und Austin geben als Siedepunkt $141\text{--}142^\circ$ an.

Einwirkung von Cyankohlensäureester auf Äthylmagnesiumbromid.

Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches gestaltete sich hier ähnlich wie bei dem Methylbutanon. Nach dem Ansäuern wurde das Äthylhexanon mit Wasserdampf überdestilliert; seine Unlöslichkeit in Wasser macht ein Aussalzen hier überflüssig. Dem Destillat wurde der Ketonalkohol durch Äther entzogen. Letzterer hinterließ nach dem Verdampfen eine ölige Flüssigkeit von campherartigem Geruch. Durch Vakuumdestillation wurde ein Öl erhalten, dessen Siedepunkt

in Übereinstimmung mit den Angaben von Blaise und Maire unter 11 mm Druck bei 68—70° gefunden wurde. Die Ausbeute betrug 58%.

Einwirkung von Cyankohlensäureester auf Phenylmagnesiumbromid.

Das bei Darstellung des Phenylmagnesiumbromids stets in kleiner Menge sich bildende Diphenyl wurde nach Zerlegung der Additionsverbindung durch Wasserdampfdestillation entfernt. Der durch Ausäthern des Destillationsrückstandes erhaltene Körper bildete eine zähe, sirupartige, braune Masse, die allen Bemühungen, sie in fester Form zu gewinnen, widerstand. Krystallisationsversuche mit den verschiedensten Lösungsmitteln, Behandeln mit Säuren oder Alkalien, selbst eine Hochvakuumdestillation zeitigten kein Ergebnis.

Da die unmittelbare Abscheidung des Phenylbenzoin somit nicht gelang, mußte der Nachweis dieses Körpers durch Überführung in ein bekanntes Derivat versucht werden. In der Tat führte auch die Reduktion zu einem Erfolg. In einem Falle wurde mit Zinkstaub und Eisessig gearbeitet, bei einem zweiten Versuch nach Semmler¹⁾ mit Zinkstaub im Autoklaven reduziert. In beiden Fällen wurden die Reduktionsprodukte dem Reaktionsgemisch durch Äther entzogen. Nach Verdunsten des Äthers hinterblieb ein zunächst öliger, beim Erkalten aber fest werdender zäher, brauner Körper, der sich nach einer Vorreinigung durch Vakuumdestillation aus Methylalkohol in kleine farblose Nadelchen vom Schmp. 133° umwandeln ließ.

Von den beiden Reduktionsstufen des Phenylbenzoin, Triphenylglykol und Triphenylvinylalkohol, hat letzterer den Schmp. 135° (Biltz), kommt hier also allein in Betracht. Trotz mehrmaligen Umkrystallisierens veränderte sich der Schmelzpunkt des Reduktionsproduktes nicht mehr. Die Analysen zeigten keine hinreichend scharfen Werte. Der Beweis, daß dieser Körper trotzdem Triphenylvinylalkohol war, wurde dadurch erbracht, daß aus Benzil und Phenylmagnesiumbromid²⁾ dargestelltes reines Phenylbenzoin der-

¹⁾ Ber. 27, 2520 (1894); 33, 776 (1900).

²⁾ Acree, Ber. 37, 2758 (1904).

selben Reduktion unterworfen wurde.¹⁾ Das Produkt zeigte ebenfalls den Schmp. 133°. Eine Mischprobe der beiden Alkohole ergab keine Schmelzpunktserniedrigung.

Die Ausbeuten an Triphenylvinylalkohol, auf den sirupartigen Körper bezogen, waren recht gering, da die Reaktion in der Hauptsache zum Triphenylcarbinol geführt hatte. Dieses wurde wie folgt erhalten: Nach Zerlegung der Additionsverbindung wurde die Säure abgelassen und durch den Rückstand ein starker, überhitzter Wasserdampfstrom geleitet, bis etwa 2½–3 Liter überdestilliert waren. Der auch jetzt noch sirupartige Rückstand wurde von der Flüssigkeit abgetrennt und sofort mit wenig kaltem Methylalkohol übergossen, wodurch der größte Teil des Triphenylcarbinols in feste Form gebracht wurde. Aus der Mutterlauge ließen sich durch mehrmalige fraktionierte Fällung mit Wasser weitere Anteile gewinnen. Der zum Schluß verbleibende zähe Rückstand ergab nach der Reduktion wieder Triphenylvinylalkohol. Auf 11 Teile Triphenylcarbinol wurden 9 Teile Triphenylvinylalkohol erhalten. Die Ausbeute an sirupartigem Körper betrug rund 50%.

Einwirkung von Cyankohlensäureester auf
α-Naphthylmagnesiumbromid.

Beim Ansäuern der Additionsverbindung schied sich das Bromhydrat des Ketimids sofort als ätherunlöslicher Körper ab. Durch Lösen in einem Gemisch von Eisessig und Nitrobenzol und Ausfällen mit Äther gelang es, stäbchenförmige, kleine, gelbe Krystalle zu erhalten, die bei 205–210°, unter Zersetzung schmolzen. Die Ausbeute betrug etwas über 50%. Das Brom ließ sich in alkoholischer Lösung mit Silbernitrat als Bromsilber fällen, war also in jonisierbarer Form gebunden.

0,3648 g gaben 8,80 ccm N bei 17° und 758 mm.
0,1543 g „ 0,0548 g AgBr.

Berechnet für C ₁₂ H ₁₀ ONBr:		Gefunden:
N	2,70	2,78 %
Br	15,42	15,12 „

¹⁾ In der Literatur finden sich verschiedene andere Verfahren zur Reduktion des Phenylbenzoin.

Der Versuch, durch Hydrolyse zum Ketonalkohol zu gelangen, blieb ohne Erfolg. Wohl ließ sich durch Erhitzen mit konzentrierten Säuren der Stickstoff in Form von Ammoniak abspalten, doch waren die entstehenden Körper nicht kristallisierbar, sie bildeten vielmehr braune, amorphe Massen.

Das Bromhydrat wurde nun in der Wärme in Alkohol gelöst und nach dem Filtrieren mit einem Überschuß mäßig konzentrierter Kalilauge versetzt. Sofort schied sich ein weißer, bromfreier Körper ab, der aus Methylalkohol in kleinen farblosen Nadelchen kristallisierte, die bei 135—138° unter Zersetzung schmolzen.

Die so erhaltene Verbindung wurde zunächst als die freie Ketimidbase angesehen. Mit Säuren bildet sie leicht verschiedene Salze, die allgemein durch Versetzen der Ätherlösung der Base mit der in Äther gelösten Säure dargestellt wurden. Das Chlorhydrat gewinnt man am besten durch Einleiten von Salzsäuregas. Diese Salze sind löslich in Alkohol, Aceton, Nitrobenzol, Eisessig, unlöslich in Äther und Kohlenwasserstoffen. Sie wurden umkristallisiert durch Lösen in Alkohol und Ausfällen mit Äther; beim Schmelzen zersetzen sie sich.

Das Chlorhydrat bildet hellgelbe, kugelige Krystalldrusen vom Schmp. 185—190°.

0,3589 g gaben 10,25 ccm N bei 16° und 758 mm.

Berechnet für $C_{23}H_{24}ONCl$:	Gefunden:
N 2,96	3,3 %.

In ähnlichen, gelben Aggregaten kristallisiert das Nitrat, es schmilzt bei 135—136°.

0,1209 g gaben 6,25 ccm N bei 16° und 758 mm.

Berechnet für $C_{23}H_{24}O_4N_2$:	Gefunden:
N 5,60	5,98 %.

Das Pikrat wird in leuchtend gelben Nadelchen erhalten, die bei 165—166° schmelzen.

0,1304 g gaben 9,50 ccm N bei 17° und 754 mm.

Berechnet für $C_{28}H_{26}O_6N_4$:	Gefunden:
N 8,41	8,34 %.

Die Analyse der aus den Salzen durch Behandeln mit Kalilauge dargestellten Ketimidbase ergab gegenüber den auf

die Formel $C_{32}H_{23}ON$ berechneten Werten Abweichungen von 2% und mehr. Es stellte sich heraus, daß die Base in Form eines Hydrates vorlag. Bei mäßigem Erhitzen spaltet sich zunächst Wasser ab, dann tritt Geruch nach Ammoniak auf, ein Vorgang, der zwar hauptsächlich erst bei höherer Temperatur eintritt, in geringem Maße aber auch schon bei 105 bis 110° in der Trockenpistole zu beobachten ist und die Gewinnung der wasserfreien Base auf diesem Weg unmöglich macht. Erst durch mehrstündiges Erhitzen des Chlor- oder Bromhydrats im Ammoniakstrom auf 110—120° gelang es, die freie Ketimidbase zu erhalten. Sie wird durch Lösen in Benzol von dem nebenbei entstehenden Ammoniumhaloid befreit. Aus der Benzollösung scheiden sich auf Zusatz von Petroläther kugelige Krystalldrüsen aus, die bei 150—151° unter Zersetzung schmelzen. Mit Salzsäure geht die Base wieder in das Chlorhydrat über.

10,044 mg gaben 32,593 mg CO_2 und 5,079 mg H_2O .
 12,820 mg „ 0,344 ccm N bei 19° und 744 mm.

Berechnet für $C_{32}H_{23}ON$:		Gefunden:
C	87,8	88,5 %
H	5,3	5,6 „
N	3,20	3,08 „

Versuche mit Cyankohlensäureester und einigen anderen Alkylmagnesiumhaloiden sind noch nicht abgeschlossen. Es ist beabsichtigt, die Untersuchungen auch noch auf andere Cyancarbonsäureester und auf Acylcyanide auszudehnen.

Mitteilung aus dem Chemischen Staatsinstitut
Hamburg, Universität.

Qualitativer Nachweis des Sauerstoffs.

Ein Beitrag zur Prüfstreifenmethodik.

Von

Hans Schmalfuß und Hans Werner.

(Eingegangen am 9. Juli 1925.)

Die guten Ergebnisse, die wir auf biochemischem Gebiet mit der Prüfstreifenmethode¹⁾ erzielt hatten, ermunterten uns, diese Methode auch für andere Untersuchungen zu verwenden.

Für das Studium von Reaktionsvorgängen ist es häufig notwendig festzustellen, wann während der Reaktion Sauerstoff in einem Gasgemenge auftritt oder verschwindet. Bei anderen Reaktionen ist es nötig, sich fortlaufend zu vergewissern, daß auch geringste Spuren Sauerstoff abwesend sind. In all diesen Fällen wird man ungern das Gasgemenge oder Teile von ihm für die Analyse opfern wollen. Schon deshalb ist es wichtig, in Gegenwart anderer Gase auf Sauerstoff prüfen zu können, also ohne vorher die fremden Gase herauszuabsorbieren. Andererseits würde es auch Schwierigkeiten machen, die nach der Absorption übrig bleibenden Sauerstoffspuren in das Prüfgefäß überzuführen.

Von diesen Gesichtspunkten ausgehend, schufen wir zunächst die biochemische Methode mit Raupenblutprüfstreifen und 1- β -[β ,4-Dioxyphenyl]- α -aminopropionsäure.¹⁾ Sie gestattet es, in Gegenwart von N₂, N₂O, H₂, C₂H₂, CO₂ und CO auf Sauerstoff zu prüfen.

¹⁾ Ber. 56, 1855 (1923); Umschau 28, 96 (1924); Fermentforschung 8, 1 ff., 86 ff., 116 ff. (1924).

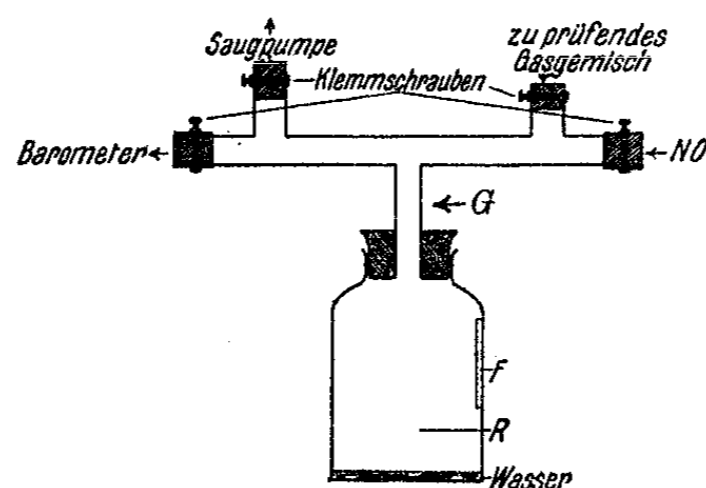
Dann folgte die Pyrogallol-Kalimethode¹⁾, die den qualitativen Nachweis von Sauerstoff auch bei Gegenwart basischen Gases gestattet. Sie ist noch viel empfindlicher als die Fermentmethode.

Um nun auch in einer Reihe saurer Gase während einer Reaktion das Auftreten, Verschwinden oder Abwesendsein von Sauerstoff erkennen zu können, benutzen wir die Eigenschaft des Stickoxyds, sich mit Sauerstoff zu verbinden.

Wir fanden, daß sich schon ungemein geringe Mengen Sauerstoffs mit Hilfe dieser Reaktion erkennen lassen. So wiesen wir 0,01 Vol.-% (0,02 ccm in 200 ccm) Sauerstoff schon in wenigen Sekunden nach.

SO₂, HCl, HBr, HCN, CO₂, (CN)₂ und natürlich auch NO stören den Nachweis des Sauerstoffs nicht.

Ausführung: Das nötige Stickoxyd wird dadurch gewonnen, daß man eine gesättigte Natriumnitritlösung in eine



konzentrierte salzsaure Lösung von Ferrosulfat eintropfen läßt.²⁾ Das Gas wird in einem Gasometer über Pyrogallol-Kali (2,5 g Pyrogallol in 100 ccm Kalilauge, spez. Gew. 1,050) aufgefangen. Nach einstündigem, kräftigem Schütteln auf der Schüttelmaschine sind störende höhere Oxydationsstufen des Stickstoffs mit Sicherheit entfernt.

Auf den Boden des Reaktionsgefäßes *R* bringt man 1 ccm Wasser und an die Wand des schräg gehaltenen Glases einen Tropfen Diphenylaminschwefelsäure (1 g Diphenylamin wird in einem Gemisch von 75 ccm reiner konzentrierter Schwefelsäure

¹⁾ Ber. 58, 71 (1925).

²⁾ Thiele, Ann. Chem. 253, 246 (1889).

mit 25 ccm Wasser gelöst). Mit Hilfe dieses Tropfens wird ein Stück Filtrierpapier *F* an die Gefäßwand geheftet.¹⁾ Das Wasser darf mit der Diphenylaminschwefelsäure nicht zusammenkommen. Dann wird das Gefäß mit einem Kautschukstopfen verschlossen, in dessen Bohrung ein Glasrohr *G* steckt. Nun evakuiert man bei einer Badtemperatur von 20—30°²⁾ so lange, bis durch den sich bildenden Wasserdampf der Luft-sauerstoff aus der Apparatur verdrängt ist. Dies dauert bei einem Gefäß von 250 ccm Inhalt und einem Enddruck von 12 mm etwa 2 Minuten. Dann läßt man etwas Stickoxyd in das Vakuum einströmen (etwa 400 mm Druckerhöhung). Das Papier darf sich nun in 2 Minuten nicht färben; dann läßt man das zu prüfende Gas in das Reaktionsgefäß ein. Jetzt färbt sich bei Gegenwart von Sauerstoff das mit Diphenylamin-schwefelsäure getränkte (inzwischen schon etwas zerfressene) Stück Filtrierpapier tiefblau. Die Färbung wird um so schöner, je flotter man arbeitet.

Nach beendetem Versuch evakuiert man zweckmäßig die Apparatur sofort 2 Minuten lang, um sie zu entgiften.

Bei den weit über 100 ausgeführten Versuchen wurden wir von Herrn cand. rer. nat. K. Nossack auf das eifrigste unterstützt.

¹⁾ In manchen Fällen wird man statt der Diphenylaminschwefelsäure besser eine schwach essigsaure Lösung von α -Naphthylamin und Sulfanilsäure verwenden. Fresenius, Qualitative Analyse 481 (1919).

²⁾ Hat man keine völlig gasdichten Schläuche, so empfiehlt es sich, die ganze Apparatur in einer Wanne unter Wasser aufzubauen.

Chinolinderivate. I.

Synthese substituierter 2-Phenyl-4-methyl-chinoline.

Von

Hanns John und **Fr. Noziczka**.

[Aus der Chem. Abt. des Deutschen Hygienischen Institutes, Prag.]

(Eingegangen am 9. Juli 1925.)

In den Berichten¹⁾ wurde das 2-Phenyl-4-chinolylmethylamin beschrieben. Um zum 2-Phenyl-4-chinolyläthylamin und zu höheren homologen Aminen dieser Reihe, sowie zu Substitutionsprodukten dieser Stoffe zu gelangen, war es notwendig, vorerst einen möglichst einfachen und ergiebigen Weg zur Darstellung der, als ein Ausgangsmaterial für diese Arbeit geeignet erscheinenden 2-Phenyl-4-methyl-chinoline zu suchen.

Da substituierte 2-Phenyl-4-methyl-chinoline in der Literatur bisher nicht bekannt sind, sollen einleitend die bereits vorhandenen Möglichkeiten zur Darstellung von für oben erwähnte Chinolinderivate brauchbaren Verbindungen angeführt und die Ergebnisse, welche diesbezügliche Versuche ergaben, mitgeteilt werden.

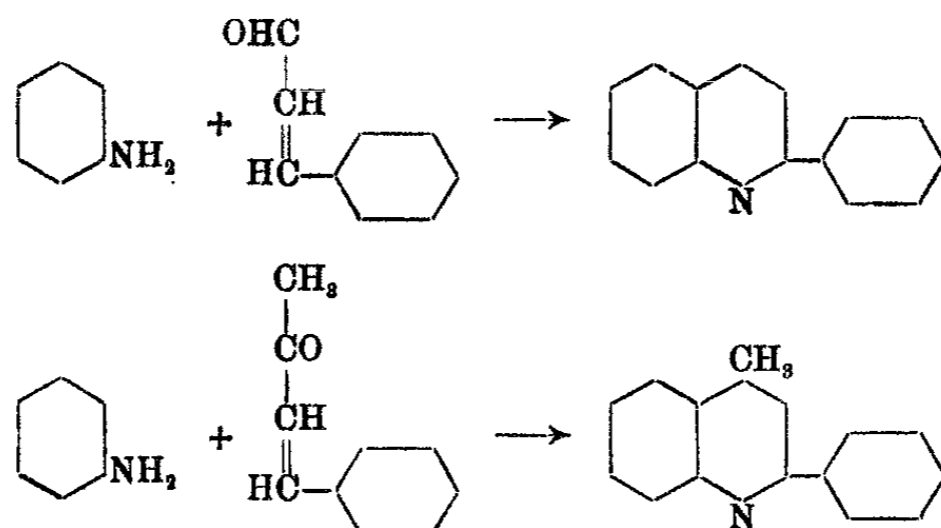
Der quantitative Verlauf der von O. Fischer²⁾ für das 2-Phenyl-4-methyl-chinolin benutzten Methode P. Friedländers³⁾ legte zunächst nahe, an Stelle des o-Aminoacetophenons dessen Substitutionsprodukte zu verwenden. Diese Absicht mußte jedoch fallen gelassen werden, weil einerseits bei Bereitung dieser Stoffe mitunter recht erhebliche Schwierigkeiten entstanden, andererseits Grundgedanke der vorliegenden experimentellen Untersuchung war, die genannten Substanzen aus leicht zugänglichen Materialien zu erhalten.

¹⁾ Ber. 58, 1489 (1925).

²⁾ Ber. 19, 1036 (1886).

³⁾ Ber. 15, 2574 (1882); 16, 1833 (1883); 25, 175 (1892).

An zweite Stelle trat die Synthese von O. Döbner und W. v. Miller¹⁾ und deren Modifikation von C. Beyer.²⁾ Wurde bei genauer Einhaltung der von diesen Autoren angegebenen Versuchsanordnung der von ersteren zur Gewinnung des 2-Phenyl-chinolins angewendete Zimtaldehyd im Sinne der Gleichungen:



durch Benzal-aceton ersetzt, konnte keine Chinolinbildung beobachtet werden.

Zufolge der Anschauung W. v. Millers, J. Plöchls³⁾ und anderer, daß das Entstehen der Schiff'schen Base eine wesentliche Phase der Döbner-Millerschen Reaktion sei, mußte auch daran gedacht werden, z. B. aus Anilin und Benzalaceton vorerst das entsprechende Anil herzustellen und dieses nachträglich zu 2-Phenyl-4-methyl-chinolin zu kondensieren. Bis zum Abschluß dieser Experimente war kein Verfahren bekannt, auf direktem Wege fettaromatische Ketonanile zu gewinnen. Einen solchen zu suchen, unterblieb, da, wie bereits ausgesprochen, die nachstehenden Chinolinderivate möglichst einfach erhalten werden sollten, welche Voraussetzung auch der äußeren Verhältnisse wegen nicht geändert werden konnte.

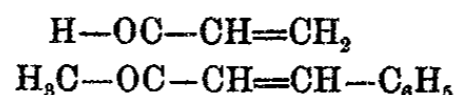
Nachdem die Benutzung der Methoden von Döbner-Miller und Beyer erfolglos geblieben war, wurde — drittens

¹⁾ Ber. 17, 1712 (1884); 18, 1900 (1885); 19, 525 (1886).

²⁾ Ber. 20, 1767 (1887); 36, 2447, 4013 (1903); 37, 1322 (1904); 45, 1800 (1912); dies. Journ. [2] 33, 393 (1886); 38, 40 (1888).

³⁾ Ber. 27, 1298 (1894).

— die Skraupsche Synthese herangezogen. Zuzolge der formalen Ähnlichkeit zwischen Acrolein und Benzal-aceton



erschien es aussichtsreich, statt des das Acrolein liefernden Glycerins Benzalacetone zu nehmen.

Wurden Anilin und Benzal-aceton nach der Skraupschen Vorschrift aufeinander zur Einwirkung gebracht, konnte zwar das Auftreten einer heftigen Reaktion beobachtet, immer aber das Anilin unverändert zurückgewonnen werden, während das Benzalacetone völlig zerstört worden war.

Letztgenannter Umstand wurde auf die zu starke Konzentration der Schwefelsäure zurückgeführt und deshalb folgender Überlegung stattgegeben:

Bei der Herstellung von Chinolin nach Skraup wird die überschüssige Schwefelsäure durch das bei der Bildung des Acroleins aus dem Glycerin freiwerdende Wasser verdünnt. Es existieren demnach bei Verwendung von 1 Mol Anilin, 3 Mol Glycerin und etwa 2,5 Mol Schwefelsäure neben 1 Mol Anilinsulfat, 3 Mol Acrolein, 1,5 Mol Schwefelsäure und 6 Mol Wasser. Als eben diese Verhältnisse von vornherein geboten und unter Einhaltung der übrigen Bedingungen das Glycerin bzw. Acrolein durch Benzalacetone ersetzt wurde, entstand 2-Phenyl-4-methyl-chinolin in einer Ausbeute von 3,2% der theoretisch möglichen Menge.

Die vorerwähnte Annahme findet durch die Arbeit E. Murmanns¹⁾ eine Unterstützung. Wurde aber bei den Versuchen, bei denen E. Murmann 53% bzw. 45% 2-Phenyl-chinolin erhielt, statt Zimtaldehyd Benzalacetone genommen, betrug die Ausbeute an Chinolinbase 4% bzw. 0,2%.

Da diese Resultate nicht befriedigten, wurden zum Zwecke der Erreichung besserer Ausbeuten und des Studiums dieses Prozesses zunächst mit Anilin und Benzalacetone systematische Versuche angestellt.

Die Ergebnisse dieser Experimente lassen sich dahin zusammenfassen: unter den angewandten Bedingungen konnte die Ausbeute an 2-Phenyl-4-methyl-chinolin bei Variation der

¹⁾ Monatsh. 25, 621 (1904).

zugesetzten Schwefelsäure- und Wassermenge nicht über 9,6% der Theorie gesteigert werden. Es zeigte sich, daß bei dieser Arbeitsweise das Maximum der Chinolinbildung bei der Konzentration der Schwefelsäure liegt, bei welcher sich die Gewichte der Schwefelsäure (D. 1,85) und des Wassers etwa wie 4:3 verhalten. Bei diesem Mengenverhältnis entfallen nahezu genau auf 1 Mol Schwefelsäure 4 Mol Wasser. Die Quantität der überschüssigen Schwefelsäure jener Konzentration ist von Bedeutung. Es konnte festgestellt werden, daß, wenn für 4 Mol Benzalacetone 6 Mol Wasser und 1,5 Mol Schwefelsäure vorhanden sind, die besten Ausbeuten entstehen, und daß weniger oder mehr Schwefelsäure vorangegebener Konzentration Sinken zur Folge hat. Das optimale Verhältnis von zugesetztem plus maximal gebildetem Wasser zur freien Säure beträgt 1,64. Die Höhe der in Anwendung gebrachten Temperatur ist für die Größe der Ausbeute ebenfalls entscheidend. Im vorliegenden Falle wurden 135° als am günstigsten befunden. Verwendung steigender Mengen Anilin beeinflußt den Prozeß nur wenig. Nitrobenzol oder Pikrinsäure wirken als Oxydationsmittel nicht so gut wie Arsensäure. Die Quantität der Arsensäure ist ausschlaggebend.

Diese Beobachtungen waren Anlaß, zu untersuchen, ob nicht bei Ersatz der Schwefelsäure durch Salzsäure bessere Ausbeuten erzielt werden könnten. Es ergab sich, daß 10,5% der theoretisch möglichen Menge 2-Phenyl-4-methyl-chinolin entstehen, wenn man 4,4 g Anilinchlorhydrat, 5 g Benzalacetone und 0,5 ccm konzentrierte Salzsäure (D. 1,1) erhitzt, während unter sonst gleichen Bedingungen mit Schwefelsäure die Ausbeute 9,6% betrug. Ferner wurde konstatiert, daß zur Erreichung dieses Resultates eine bestimmte, sehr geringe Menge freier Salzsäure notwendig ist, denn bei der Kondensation von Anilinchlorhydrat mit Benzalacetone ohne Zusätze wurden nur 5% des erwarteten Chinolinderivates gewonnen. Schließlich wurde die Wirkung von Wasser allein und verschiedener Kombinationen von Wasser und Salzsäure geprüft und hierbei gefunden, daß Zusatz von Wasser die Ausbeute steigert und daß, wenn auf 1 Mol Benzalacetone etwa 1 Mol Wasser kommt, die höchste Ausbeute erreicht wird. Von den angewandten Salzsäure-Wassermischungen lieferte jene die beste

Ausbeute von 12,8%, bei welcher auf 1 Mol Benzalaceton etwa 1 Mol Wasser und $\frac{1}{20}$ Mol freie Salzsäure entfielen. Auch bei diesen Versuchen erwies sich die Temperatur von 135° am günstigsten.

Der Verlauf der Kondensation von Anilin mit Benzalaceton mit eben genannter leidlicher Ausbeute zog zunächst die Durchführung von Versuchen nach sich, bei denen das Anilin durch seine Homologen ersetzt wurde.

Da Salzsäure bessere Ausbeuten erlangen ließ, wurde diese für die Darstellung der nachstehend beschriebenen substituierten 2-Phenyl-4-methyl-chinoline benutzt. Daß bei Verwendung von Salzsäure die unter sonst denselben Verhältnissen bei Gegenwart von Schwefelsäure erzielte Ausbeute mitunter sehr erheblich gesteigert werden kann, lassen zudem die mit p-Toluidin angestellten vergleichenden Experimente erkennen.

Es zeigte sich, daß in Frage stehender Reaktion in dieser Richtung allgemeine Bedeutung zukommt, denn es gelang bisher ohne Schwierigkeit, m- und p-Toluidin, m- und p-Aminophenol, m- und p-Anisidin, m- und p-Phenetidin und β -Naphthylamin mit Benzalaceton ringzuschließen. Die bei der Darstellung des 2-Phenyl-4-methyl-chinolins betreffs der Abhängigkeit der Höhe der Ausbeute von der zugesetzten Schwefelsäure-, bzw. Salzsäure- und Wassermenge gefundenen Regelmäßigkeiten haben für die Bereitung von Substitutionsprodukten dieser Verbindung nur beschränkte Gültigkeit. Es könnte gesagt werden, daß die Menge des bei dieser Arbeitsweise erlangten Chinolinderivates nicht nur von jenen Verhältnissen, sondern auch in weit höherem Maße von der Art und Beschaffenheit des in Verwendung getretenen aromatischen Amins beeinflußt wird, denn es wurde beobachtet, daß m-substituierte relativ bessere Ausbeuten als p-substituierte Aniline lieferten und daß unter den gleichen Bedingungen mit o-substituierten meist nur ganz geringe Chinolinbildung eintritt, wobei erwähnt werden soll, daß β -Naphthylamin 24,6% der Theorie an 2-Phenyl-4-methyl-naphthochinolin entstehen ließ, während alle Versuche, das α -Naphthylamin mit Benzalaceton zu kondensieren, vorläufig vergeblich waren. Daß bei Änderung der bisher in Anwendung gebrachten Ver-

hältnisse auch die o-substituierten Aniline mit gutem Erfolg auf Benzalaceton zur Einwirkung gebracht werden können, wird später mitgeteilt werden.

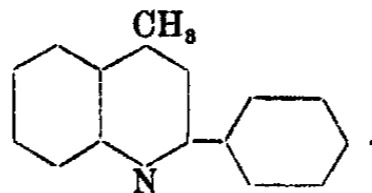
Versuche, bei denen das Benzalaceton durch andere Verbindungen ersetzt wurde, welche die Atomgruppierung $-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-$ enthalten, sind im Gange.

Die bei allen diesen Kondensationen von Anilinbasen mit Benzalaceton in großen Mengen vorhandenen, meist rotbraun gefärbten, harzigen Massen stellen nach Waschen mit verdünnter Säure und Lauge und Auskochen mit Wasser leicht schmelzende Stoffe dar, die sich in Aceton, Eisessig, Chloroform, Benzol, Toluol lösen, keinen Stickstoff enthalten und Phenylhydrazone liefern. Zwischen den von W. Herzog und J. Kreidl¹⁾ aus Benzalaceton hergestellten synthetischen Harzen und diesen Nebenprodukten besteht Ähnlichkeit. Genannte Autoren schreiben die Fähigkeit der Verharzung des Benzalacetons der von ihnen als resinophore Gruppe bezeichneten Atomkonstellation $-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-$ zu. Eine nähere Untersuchung dieser Substanzen wurde noch nicht durchgeführt.

Beschreibung der Versuche.

Das für die nachfolgenden Versuche nötige Benzalaceton wurde nach D. Vorländer²⁾ hergestellt. Bequem wird eine fast theoretische Ausbeute erhalten, wenn man die häufig vorhandene Acidität des käuflichen Benzaldehyds berücksichtigt, das Reaktionsgemisch 3 Tage unter Kühlung auf der Maschine schüttelt und es nach dem Abdestillieren des überschüssigen Acetons nicht der Vakuum-, sondern sofort einer Wasserdampfdestillation unterwirft.

2-Phenyl-4-methyl-chinolin,



¹⁾ Z. f. angew. Chem. 35, 641 (1922).

²⁾ Ann. Chem. 294, 275 (1897).

Kondensation von Anilin mit Benzalaceton nach Skraup unter Zusatz von Wasser (I).

9,3 g Anilin, 43,8 g Benzalaceton und 6 g Nitrobenzol wurden mit einer Lösung von 25 g konzentrierter Schwefelsäure (D. 1,85) und 10,8 g Wasser versetzt und das Gemisch 6 Stunden erwärmt. Die Reaktionsmasse bestand aus einer dunkelbraunen, harzigen Masse, welche portionsweise mit angesäuertem Wasser ausgekocht wurde. Das vom Nitrobenzol befreite Filtrat schied beim Alkalisieren ein gelbbraunes Öl ab. Aus der getrockneten ätherischen Lösung desselben fällte Pikrinsäure einen krystallinischen Niederschlag, der nach Waschen mit Äther und Trocknen bei 100° 1,5 g wog. Dieses Pikrat gab beim Zerlegen das von O. Fischer¹⁾ zuerst gewonnene 2-Phenyl-4-methyl-chinolin.

0,2020 g gaben 11,5 ccm N bei 20° und 740 mm.

Berechnet für C ₁₈ H ₁₃ N:	Gefunden:
N 6,89	6,32 %.

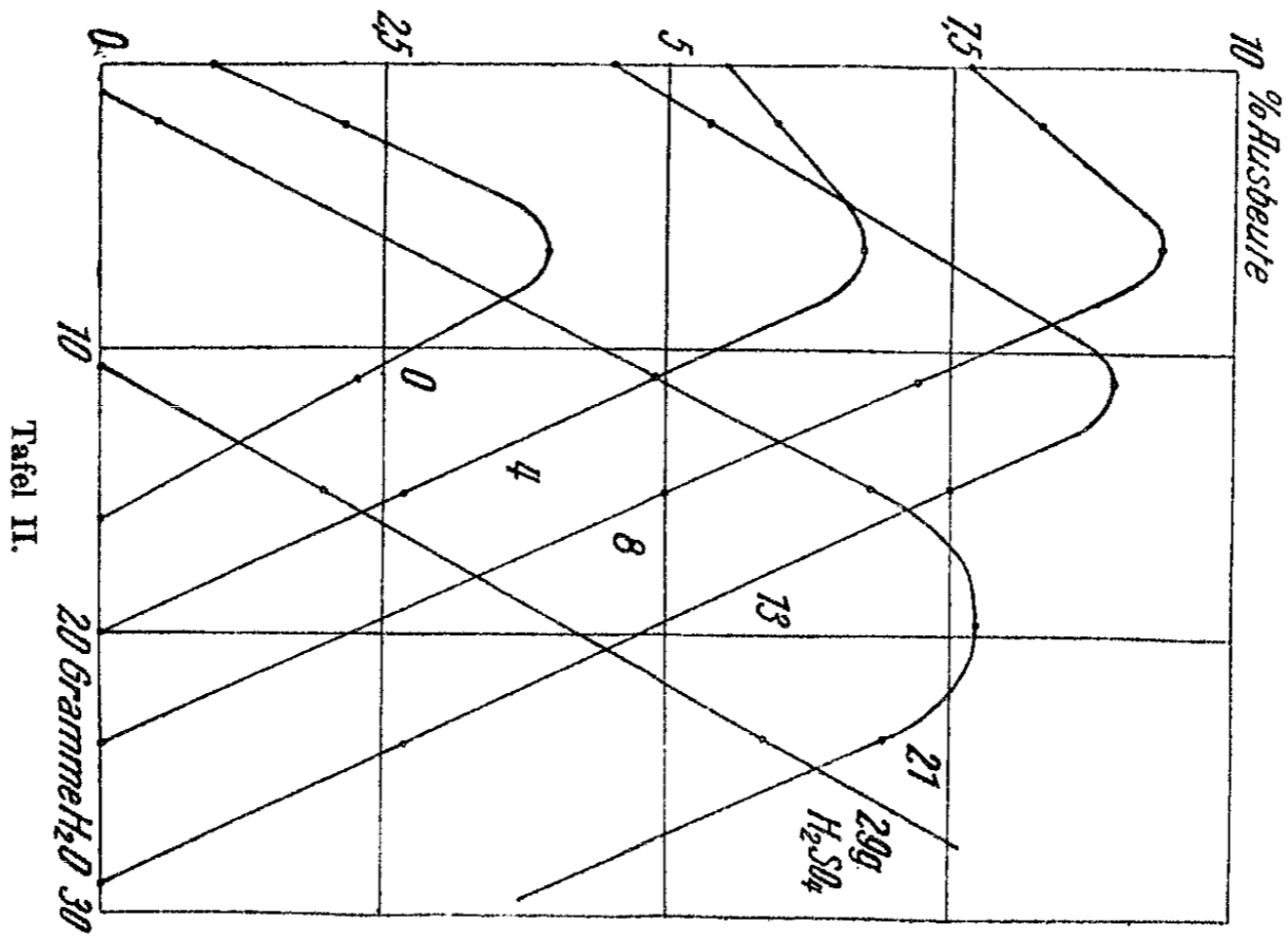
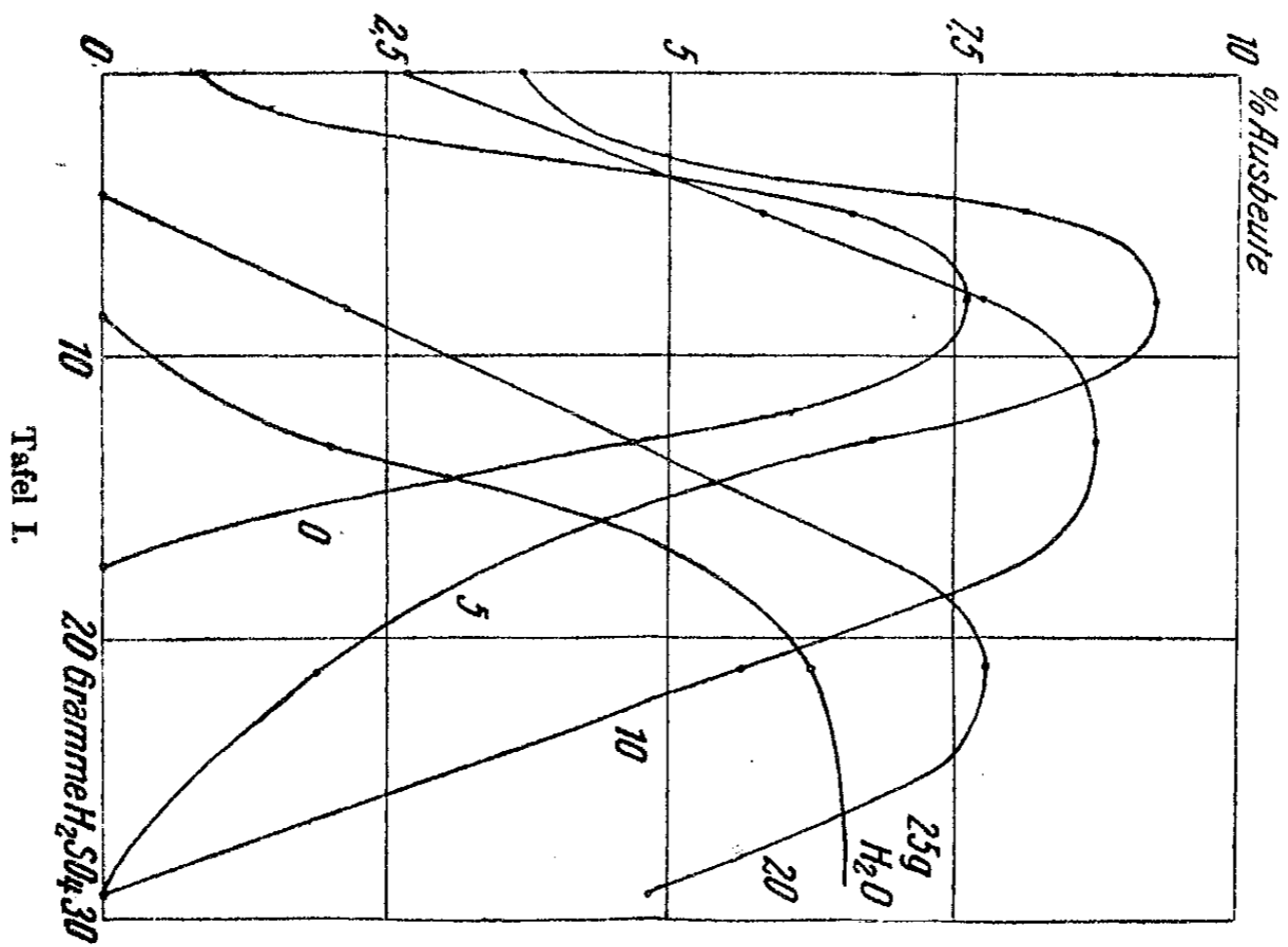
Kondensation von Anilin mit Benzalaceton nach E. Murmann (II).

28 g Anilin, 3,6 g Wasser und 2,7 g Nitrobenzol wurden mit 35,4 g konzentrierter Schwefelsäure (D. 1,85) unter starker Kühlung vermischt, unter Rühren 10,9 g Benzalaceton zugesetzt und der entstandene Krystallbrei 5 Stunden auf 135—140° erhitzt. (Verhältnis von zugesetztem plus maximal gebildetem Wasser: 0,9.) Das Reaktionsprodukt wurde wie bei vorstehendem Versuch aufgearbeitet. Ausbeute: 1,3 g Pikrat = 4% Base, bezogen auf die angewandte Anilinmenge.

15,3 g Anilin, 11,6 g Wasser, 2,6 g Nitrobenzol wurden mit 41,0 g konzentrierter Schwefelsäure (D. 1,85) und 12,2 g Benzalaceton wie oben vermischt, erhitzt und aufgearbeitet. (Verhältnis von zugesetztem plus maximal gebildetem Wasser: 0,58.) Ausbeute: 0,07 g Pikrat = 0,2% Base.

Zwecks Verbesserung der Ausbeute an Chinolinderivat ist eine große Zahl von Versuchen durchgeführt worden, bei denen stets je 23,3 g Anilin, 36,5 g Benzalaceton, 2 g Arsensäure

¹⁾ Ber. 15, 1503 (1882); 16, 68 (1883).



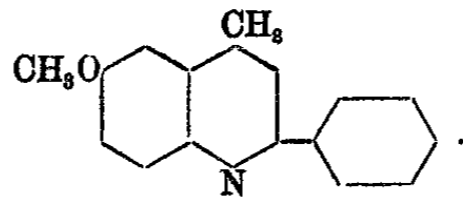
10 Stunden auf 135° rückfließend erhitzt und welche vollkommen gleich, wie bei (I) angegeben, aufgearbeitet wurden. Variation der Menge zugesetzter freier Schwefelsäure lieferte die aus der Kurventafel I ersichtlichen Resultate. Die Ergebnisse des Zusatzes wechselnder Mengen Wasser gibt die Kurventafel II wieder.

Weitere Versuche, bei welchen die Dauer des Erhitzens variiert wurde, erbrachten keine Erhöhung der Ausbeute. Auch Verwendung von Nitrobenzol, Pikrinsäure usw. an Stelle der Arsensäure erwiesen sich als nicht lohnend.

Ersatz der Schwefelsäure durch konzentrierte Salzsäure und Gebrauch von Anilinchlorhydrat lieferte bei 5 stündigem Erhitzen im Einschlußrohr auf 135° 12,8% 2-Phenyl-4-methyl-chinolin. Bei diesem Versuch gelangten 4,4 g Anilinchlorhydrat, 5 g Benzalaceton, 17 Tropfen Wasser und 3 Tropfen konzentrierte Salzsäure aufeinander zur Einwirkung.

Durch Veränderung der Salzsäure- und Wassermenge konnte bei dieser Arbeitsweise das eben genannte Resultat nicht verbessert werden. Zusatz von Oxydationsmitteln änderte dieses Ergebnis nicht wesentlich.

2-Phenyl-4-methyl-6-methoxychinolin,



Diese Substanz wird in einer Ausbeute von 8,8% erhalten, wenn 5,4 g salzsaures p-Anisidin, 5 g Benzalaceton, 3 Tropfen Salzsäure (D. 1,1) und 17 Tropfen Wasser 6 Stunden im Einschlußrohr auf 135° erhitzt werden und man den Bombeninhalt wie früher beschrieben aufarbeitet.

Eine Serie von Versuchen, bei welchen wechselnde Mengen von Salzsäure und Wasser und verschiedene Temperaturen angewandt wurden, ließ lediglich erkennen, daß einerseits unter den gebotenen Verhältnissen die Ausbeute nicht über 8,8% gesteigert werden kann, andererseits, daß dieselbe auch erlangt wird, wenn man obige Mischung 25 Stunden auf 100° erwärmt, daß aber keine oder nur ganz geringe Chinolinbildung

eintritt, wenn salzsaures p-Anisidin mit Benzalaceton ohne Zusatz von Salzsäure und Wasser zur Kondensation gelangt.

Die rohe, aus dem Pikrat gewonnene Base stellt ein dunkelbraunes, amorphes Pulver dar, welches, einmal aus Petroläther (Sdp. 60—90°) umkrystallisiert, kleine, schwach bräunliche Nadeln bildet. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol ist die Verbindung ungefärbt und analysenrein.

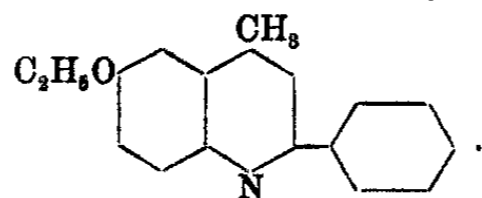
0,2711 g gaben 13,5 ccm N bei 20° und 744 mm.

Berechnet für C ₁₇ H ₁₅ ON:	Gefunden:
N 5,62	5,59 %.

Das 2-Phenyl-4-methyl-6-methoxy-chinolin schmilzt bei 129° und ist in absolutem Alkohol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Toluol, Xylol sehr leicht, in Petroläther (Sdp. 60—90°) und verdünntem Alkohol in der Kälte schwer, in der Hitze leicht löslich. In Petroläther vom Sdp. 25—40° ist es nahezu unlöslich. Die sehr verdünnten Lösungen fluorescieren blau, besonders stark jene in Petroläther (Sdp. 60—90°).

Das Chlorhydrat scheidet sich aus konzentrierter Salzsäure in kleinen, büschelförmig angeordneten Nadeln ab. Das schwefelsaure Salz bildet in Wasser sehr leicht lösliche Nadeln. Quecksilberdoppelsalz: Lange, haarförmige, weiße Nadeln, in kochendem Wasser fast unlöslich. Ferrocyanid: Derbe farblose Nadeln, in kochendem Wasser fast unlöslich. Chromat: Meist „S“-förmig gebogene, feine Nadeln. Pikrat: Kleine, prismatische, gelbe Nadeln, sehr schwer löslich in Alkohol und Äther.

2-Phenyl-4-methyl-6-äthoxy-chinolin,



Es wurde vorerst versucht, diese Verbindung mittels der bei der Kondensation von Anilin und p-Anisidin als am günstigsten befundenen Salzsäure-Wasserkombination zu gewinnen. Da hierbei aber nur eine Ausbeute von 3,1% entstand, wurden systematische Experimente angestellt, welche ergaben, daß man

Substituierte 2-Phenyl-4-methyl-chinoline. 75

die unter diesen Bedingungen erzielbare beste Ausbeute von 5,3% erhält, wenn man 3,6 g salzsaures p-Phenetidin, 3 g Benzalaceton, 2 Tropfen konzentrierte Salzsäure und 25 Tropfen Wasser im Einschlußrohr 20 Stunden auf 110° erhitzt und die Base als Pikrat isoliert.

Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bildet die Substanz farblose, prismatische Nadeln, die, aus Petroläther umgelöst, bei 153° schmelzen.

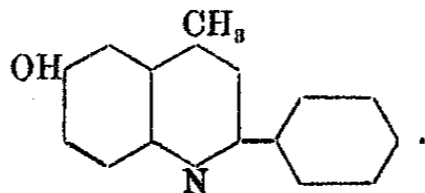
0,8093 g gaben 14,4 ccm N bei 22° und 750 mm.

Berechnet für C ₁₈ H ₁₇ ON:	Gefunden:
N 5,32	5,30 %.

Das 2-Phenyl-4-methyl-6-äthoxy-chinolin löst sich leicht in absolutem Alkohol, Chloroform, Benzol, Toluol, in verdünntem Alkohol und in Petroläther (Sdp. 60—90°) in der Kälte schwer.

Sehr verdünnte salzsaure oder schwefelsaure Lösungen des 2-Phenyl-4-methyl-6-äthoxy-chinolins fluorescieren blau. Das Chlorhydrat krystallisiert in dünnen, langen Nadeln. Das schwefelsaure Salz bildet derbe, nadelförmige Krystalle. Quecksilberdoppelsalz: Weiße Nadeln, unlöslich in kalter, gesättigter Sublimatlösung, leicht löslich in heißem Wasser. Ferrocyanid: Kleine, weiße Nadeln, sehr schwer löslich in siedendem Wasser, Chromat: Lange, feine, gelbe Nadeln, schwer löslich in kaltem und heißem Wasser. Pikrat: Meist zu Büscheln vereinigte Nadeln, die in heißem Alkohol leicht löslich sind.

2-Phenyl-4-methyl-6-oxychinolin,



Eine Reihe von Versuchen ergab, daß diese Substanz in einer Ausbeute von 7,7% entsteht, wenn 3 g salzsaures p-Aminophenol, 3 g Benzalaceton, 2 Tropfen konzentrierte Salzsäure und 25 Tropfen Wasser im Rohr 40 Stunden auf 110° erhitzt werden.

Das durch Zerlegen des Pikrats mit lauwarmer Sodalösung erhaltene Rohprodukt wird zweckmäßig erst durch Verreiben mit wenig eiskaltem, absolutem Alkohol von anhaftenden, ge-

färbten Verunreinigungen befreit und hierauf aus einer möglichst geringen Menge konzentriertem Alkohol umkrystallisiert. Aus Benzol kommen flache, weiße, stark glänzende Nadeln, die sich an der Luft gelb färben und bei 211—212° schmelzen.

0,2928 g gaben 15,9 ccm N bei 27° und 748 mm.

Berechnet für C ₁₆ H ₁₈ ON:		Gefunden:
N	5,96	5,91 %.

Das 2-Phenyl-4-methyl-6-oxychinolin löst sich leicht in Alkohol, sehr leicht in Äther und Chloroform. In Benzol, Toluol nur in der Hitze gut. In Petroläther ist die Base kaum löslich.

Das Chlorhydrat bildet weiße Nadeln, die auch in warmer verdünnter Salzsäure schwer löslich sind. Das schwefelsaure Salz sind kleine Nadeln. Das Kalisalz entsteht beim Versetzen einer Lösung dieses Chinolinderivats in einer geringen Menge verdünnter Kalilauge mit 50 Prozent Kalilauge im Überschuß als Öl, welches zu derben, gelben Nadeln erstarrt. Ebenso erhält man das Natriumsalz. Quecksilberdoppelsalz: Kleine, zu Drusen vereinigte, weiße Nadeln. Ferrocyanid: Sehr kleine, federförmige, weiße Nadeln, fast unlöslich in siedendem Wasser. Chromat: Ein in Wasser sehr schwer löslicher, gelber Niederschlag. Pikrat: Kleine, prismatische, gelbe Nadeln, in Äther schwer, in Alkohol leicht löslich.

Äther des 2-Phenyl-4-methyl-oxychinolins.

Die nachfolgenden Substanzen wurden durch Behandlung des Kalisalzes dieses Chinolinderivats mit den entsprechenden Halogenalkylen bzw. Phenacylchlorid gewonnen.

n-Propyläther: Aus Alkohol farblose prismatische Nadeln, welche bei 110° schmelzen.

Isobutyläther: Breite Platten vom Schmp. 104°, die sich schwerer in Alkohol, leichter in Äther lösen.

Isoamyläther: Krystallisiert aus Alkohol in langen, feinen, bei 117° schmelzenden Nadeln.

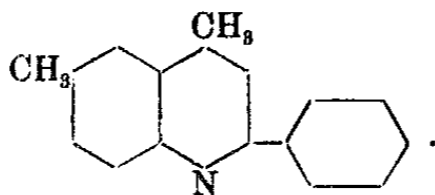
Allyläther: Aus verdünntem Alkohol große, farblose Platten, deren Schmelzpunkt bei 96,5° liegt.

Die sehr verdünnten salzsauren oder schwefelsauren Lösungen dieser Stoffe fluorescieren blau.

Substituierte 2-Phenyl-4-methyl-chinoline. 77

Phenacyläther: Kleine rhombische Tafeln, die leicht in heißem, verdünntem Alkohol und in Äther löslich sind. Schmelzpunkt: 143°.

2-Phenyl-4,6-dimethyl-chinolin,



Zwecks Darstellung dieses Derivates wurde p-Toluidin mit Benzalaceton sowohl bei Gegenwart von Schwefelsäure als auch bei Gegenwart von Salzsäure in Serienversuchen kondensiert. Die beste Ausbeute betrug im ersten Falle 8,2%, im zweiten 14,2% der theoretisch zu erwartenden Menge. Letztgenanntes Resultat wird erhalten, wenn man 5 g p-Toluidinchlorhydrat, 5 g Benzalaceton, 3 Tropfen konzentrierte Salzsäure und 17 Tropfen Wasser im Einschlußrohr 6 Stunden auf 135° erhitzt.

Die Reinigung der Rohbase erfolgt am besten durch Lösen in wenig kochendem Alkohol und Versetzen des Filtrats mit Wasser bis zum Bestehenbleiben der auftretenden schwachen Trübung. Die beim Abkühlen in Nadeln auskrystallisierende Substanz schmilzt bei 92°. Wiederholung dieses Vorganges erhöht den Schmelzpunkt auf 93—93,3°.

0,2501 g gaben 14,2 ccm N bei 30° und 741 mm.

Berechnet für C₁₇H₁₅N:
N 6,01

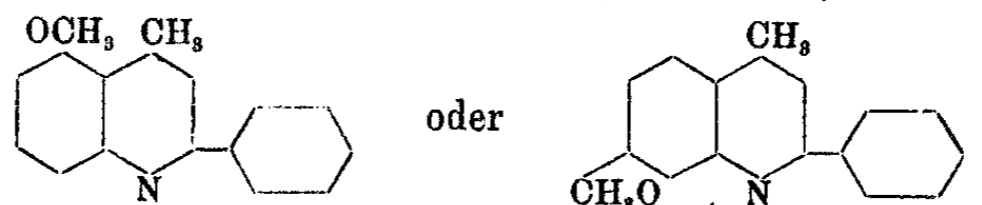
Gefunden:
6,02 %.

Das 2-Phenyl-4,6-dimethyl-chinolin krystallisiert in farblosen, breiten Nadeln, die in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Toluol, Petroläther in der Kälte leicht, in kaltem, verdünntem Alkohol schwer löslich sind.

Das Chlorhydrat erscheint in langen feinen, weißen Nadeln, leicht in Wasser, schwer in verdünnter Salzsäure löslich. Das schwefelsaure Salz sind lange weiße Nadeln, die sich sehr leicht in Wasser lösen. Quecksilberdoppelsalz: Lange, prismatische Krystalle, in kaltem Wasser, kalter und heißer Sublimatlösung schwer, in heißem Wasser leicht löslich. Ferrocyanid: Derbe, zu Drusen vereinigte, farblose, in siedendem Wasser sehr schwer lösliche Nadeln. Chromat: Lange, gelbe,

in Büscheln angeordnete Nadeln, in kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser leicht löslich. Pikrat: Lange, gelbe Nadeln, auch in siedendem Alkohol sehr schwer löslich.

2-Phenyl-4-methyl-5-methoxy-chinolin oder 2-Phenyl-4-methyl-7-methoxy-chinolin,



Bei der Kondensation von *m*-Anisidin oder anderen meta-substituierten Homologen des Anilins mit Benzalaceton besteht die Möglichkeit der Bildung zweier isomerer Chinolinderivate. Die Entscheidung, welches dieser beiden Produkte in vorliegendem Falle oder bei den nachstehenden Prozessen erlangt wurde, bleibt einer späteren Untersuchung vorbehalten.

Es konnte gezeigt werden, daß man eine Ausbeute von 14,8% erhält, wenn man 3,2 g salzsaures *m*-Anisidin, 3 g Benzalaceton, 3 Tropfen konzentrierte Salzsäure und 3 Tropfen Wasser 8 Stunden im Einschlußrohr bei 135° erhitzt und daß dieses Resultat auf 16,3% verbessert werden kann, wenn man im siedenden Wasserbad 12 Stunden erwärmt.

Die aus dem Pikrat in Freiheit gesetzte Base erscheint als Öl, welches zweckmäßig zuerst in Salzsäure gelöst wird. Die Lösung des entstandenen, zweimal aus verdünnter Salzsäure umkrystallisierten Chlorhydrats läßt beim Zusatz von Alkali und starkem Abkühlen die Verbindung als weiße, amorphe Masse ausfallen. Nach Umkrystallisieren aus Benzin (Sdp. 120—160°) erhält man derbe, glänzende, rhombische Prismen, die bei 99,5° schmelzen.

0,2525 g gaben 13,15 ccm N bei 28° und 738 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{15}ON$:	Gefunden:
N 5,62	5,56 %.

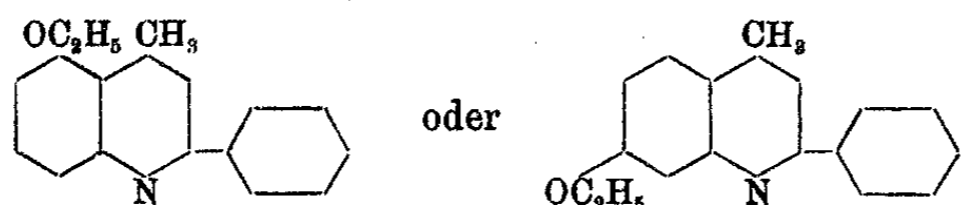
Die Substanz ist sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Toluol, fast unlöslich in kaltem Petroläther und Benzin.

Das Chlorhydrat stellt dünne, glänzende, gelbe Blättchen dar. Das schwefelsaure Salz bildet feine, gelbe Blättchen, die

Substituierte 2-Phenyl-4-methyl-chinoline. 79

in kalter verdünnter Schwefelsäure sehr schwer löslich sind. Quecksilberdoppelsalz: Weiße, abgestumpfte Nadeln. Ferrocyanid: In Wasser sehr schwer lösliche Blättchen. Chromat: Gelbe, zu Drusen vereinigte Nadeln. Pikrat: Hellgelbe, rhombische Krystalle, in kaltem Alkohol und Äther fast unlöslich.

2-Phenyl-4-methyl-5-äthoxy-chinolin oder 2-Phenyl-4-methyl-7-äthoxy-chinolin,



Die bei der Gewinnung der vorstehenden Verbindung als am günstigsten erkannte Wasser-Salzsäurekombination auf die Darstellung dieses Derivates übertragen, erbrachte eine Ausbeute von 14,8%. Variierung der zugesetzten Wasser- oder Salzsäuremenge hatte Sinken dieser Ausbeute zufolge. Hingegen trat Erhöhung derselben auf 17,8% ein, als 3,6 g salzsaures m-Phenetidin, 3 g Benzalacetone, 3 Tropfen konzentrierte Salzsäure und 3 Tropfen Wasser 10 Stunden auf 100° erhitzt wurden, welches Ergebnis nicht verbessert werden konnte.

Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bildet die Base federförmige, zu Drusen vereinigte Krystalle, die bei 105,5° schmelzen.

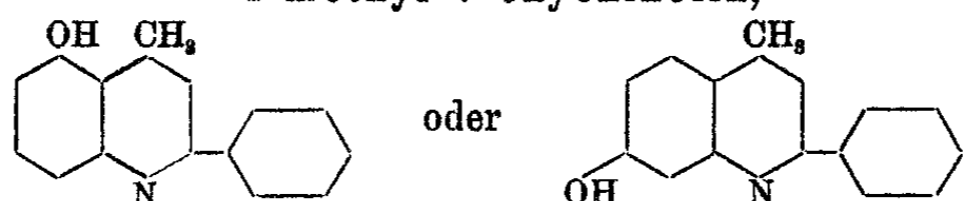
0,3010 g gaben 14,7 ccm. N bei 25° und 738 mm.

Berechnet für C ₁₈ H ₁₇ ON:		Gefunden:
N	5,32	5,29 %.

Die Verbindung ist in konzentriertem Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Toluol, Petroläther, Benzin auch in der Kälte äußerst leicht löslich.

Das Chlorhydrat besteht aus weißen Nadeln. Das schwefelsaure Salz aus zu kugelförmigen Drusen vereinigten kleinen weißen Nadeln. Quecksilberdoppelsalz: Feine, weiße Nadeln, welche in heißem Wasser leicht, in verdünnter Sublimatlösung nahezu unlöslich sind. Ferrocyanid: Sehr schwer lösliche, fächerförmig angeordnete, lange Nadeln. Chromat: Sehr schwer lösliche, kleine, gelbe Nadeln. Pikrat: Große, starke, flache Nadeln, sehr schwer löslich in siedendem Alkohol.

2-Phenyl-4-methyl-5-oxychinolin oder 2-Phenyl-
4-methyl-7-oxychinolin,



Serienversuche ergaben, daß man unter den bisher gebotenen Verhältnissen eine Ausbeute von 12,1% erhält, wenn 1,5 g salzsaures m-Aminophenol ($\frac{1}{2}$ Mol), 3 g Benzalaceton (1 Mol), 3 Tropfen konzentrierte Salzsäure (0,08 Mol), 3 Tropfen Wasser (0,4 Mol) 10 Stunden auf 100° oder 110° im Einschlußrohr erhitzt werden.

Zur Reinigung des Rohproduktes benutzt man die beim 2-Phenyl-4,6-dimethyl-chinolin beschriebene Operation. Es resultieren schwach gelb gefärbte Nadeln, die, aus Benzol umkrystallisiert, weiß erhalten werden und bei 228° schmelzen. Beim Liegenlassen an der Luft färben sich diese Krystalle bald gelbbraun.

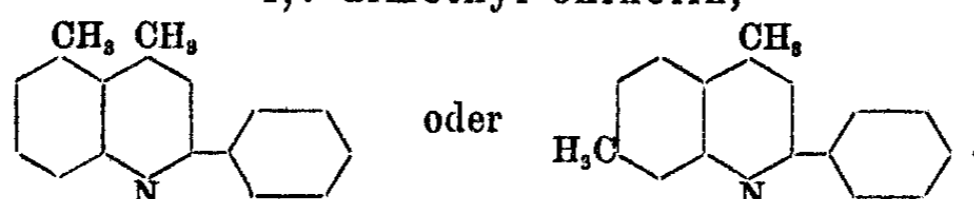
0,2091 g gaben 11,4 ccm N bei 27° und 743 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{13}ON$:	Gefunden:
N	5,89%
5,96	

Dieses Chinolinderivat löst sich leicht in absolutem Alkohol, Äther, Chloroform. In kaltem, verdünntem Alkohol, Benzol, Toluol, Petroläther, Benzin ist es schwer löslich.

Das Chlorhydrat stellt weiße bis hellgelbe Nadeln dar, die in verdünnter Salzsäure schwer löslich sind. Das schwefelsaure Salz bildet haarförmige Nadeln. Quecksilberdoppelsalz: Lange Nadeln, in heißer Sublimatlösung sehr schwer, in heißem Wasser sehr leicht löslich. Ferrocyanid: Kleine, farblose Blättchen. Chromat: Derbe, prismatische, gelbe, sehr schwer lösliche Krystalle. Pikrat: Kleine, sternförmige Krystalle, die in siedendem Alkohol schwer löslich sind. Kalisalz: Kleine, körnige Krystalle.

2-Phenyl-4,5-dimethyl-chinolin oder 2-Phenyl-
4,7-dimethyl-chinolin,



Substituierte 2-Phenyl-4-methyl-chinoline. 81

Diese Verbindung wird in einer Ausbeute von 16,3% gewonnen, wenn man 3 g salzsaures m-Toluidin, 3 g Benzalacetone, 3 Tropfen konzentrierte Salzsäure und 3 Tropfen Wasser 10 Stunden auf 100—135° erhitzt. Erhöhung der Temperatur verursacht Sinken der Ausbeute.

Die Base wurde bei Zerlegung des aus Alkohol umkristallisierten Pikrates als farbloses Öl erhalten, das bisher nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Daß diese Substanz wahrscheinlich auch fest ist, dafür sprechen die Schmelzpunkte des inzwischen gewonnenen 2-Phenyl-4,8-dimethyl-chinolins und des hier beschriebenen 2-Phenyl-4,6-dimethyl-chinolins, die 91,5° und 93,3° betragen.

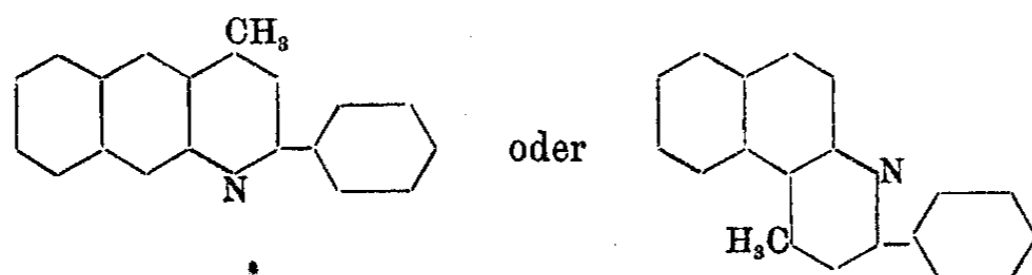
0,2031 g gaben 17,4 ccm N bei 23° und 745 mm.

Berechnet für C ₁₇ H ₁₅ N:	Gefunden:
N 6,01	5,95 %.

Die Verbindung ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich.

Das Chlorhydrat bildet lanzettförmige Nadeln, die sich in verdünnter und konzentrierter Salzsäure und in Wasser sehr leicht lösen. Das schwefelsaure Salz besteht aus feinen, weißen Nadeln. Quecksilberdoppelsalz: Sehr lange, dünne Nadeln, in kochendem Wasser leicht, in verdünnter Sublimatlösung selbst in der Hitze schwer löslich. Ferrocyanid: Mikroskopisch kleine, kugelige Aggregate, die in siedendem Wasser sehr schwer löslich sind. Chromat: Schwer lösliche Krystalle. Pikrat: Kleine, derbe Nadeln aus Alkohol.

2-Phenyl-4-methyl-naphtho-chinolin oder 3-Phenyl-1-methyl-naphtho-chinolin,



Die bei der Kondensation von, in m-Stellung substituierten Anilinen mit Benzalacetone als am günstigsten erkannte Salzsäure-Wasserkombination auf die Darstellung dieser Substanz angewandt, lieferte 24,6% Ausbeute. 3,5 g salzsaures β-Naph-

thylamin, 3 g Benzalaceton, 3 Tropfen konzentrierter Salzsäure, 3 Tropfen Wasser werden im Rohr 10—15 Stunden auf 120° erhitzt.

In diesem Falle ist es nicht notwendig, die tertiäre Base als Pikrat zu isolieren, da das Chlorhydrat dieses Naphthochinolins in verdünnter kalter Salzsäure sehr schwer löslich ist und daher beim Auskochen des Reaktionsproduktes mit verdünnter Salzsäure in der Kälte fast quantitativ ausfällt.

Die aus dem zweimal aus verdünnter Salzsäure umkrystallisierten Chlorhydrat durch Alkali gewonnene Base bildet eine weiße krystallinische Masse, die zur weiteren Reinigung erst aus konzentriertem Alkohol, dann aus Ligroin (Sdp. 120 bis 160°) umkrystallisiert und hierbei in weißen prismatischen Nadeln erhalten wird, die bei 152° schmelzen.

0,2732 g gaben 13,0 ccm N bei 23° und 741 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{16}N$:	Gefunden:
N 5,20	5,22 %.

Dieses Chinolinderivat löst sich sehr leicht in Chloroform, Benzol, Toluol, schwerer in Äther, Alkohol, Petroläther.

Das Chlorhydrat bildet lange, glänzende, prismatische Nadeln, die in kalter verdünnter Salzsäure sehr schwer löslich sind, leichter in heißem Wasser. Das schwefelsaure Salz stellt lange, farblose Nadeln dar, in kaltem Wasser und verdünnter Schwefelsäure sehr schwer löslich. Quecksilberdoppelsalz: Weiße, in Wasser fast unlösliche Nadeln. Ferrocyanid: Mikroskopisch kleine, krystallinische Aggregate. Chromat: Gelbe Nadeln, die sich gut aus Wasser umkrystallisieren lassen. Pikrat: Schwerlösliche kleine, gelbe Nadeln.

Chinolinderivate. II.

Synthese substituierter 2-Phenyl-4-methyl-chinoline.

Von

Hanns John und **G. Weber.**

[Aus der Chem. Abt. des Deutschen Hygienischen Institutes, Prag.]

(Eingegangen am 9. Juli 1925.)

Die Darstellung von 2-Phenyl-4-methyl-chinolinen, welche in meta- oder para-Stellung zum Stickstoff des Chinolinderivates substituiert sind, wurde in der vorstehenden Abhandlung mitgeteilt.

Da aber unter den für Bereitung dieser Stoffe angewendeten Bedingungen o-substituierte Aniline, Halogenaniline und die Aminobenzoesäuren usw. im besten Falle nur Spuren des erwarteten Chinolinderivates ergaben, erschien es auch mit Rücksicht auf die bereits früher ausgesprochene Vermutung interessant, festzustellen, ob die Ursache dieser meist negativen Befunde in der chemischen Beschaffenheit der aromatischen Amine selbst zu suchen sei, oder ob sich diese Substanzen unter geänderten experimentellen Verhältnissen bei der Kondensation mit Benzalacetone den anderen Produkten analog verhalten würden.

Es konnte gezeigt werden, daß o-Toluidin, o-Chloranilin, o-Amino-phenol, o-Anisidin, o-Phenetidin bei abgeänderten Versuchsbedingungen in guter Ausbeute die entsprechenden Basen liefern, daß die p-Halogen-aniline, wenn gleich in geringerer Masse, desselben Ergebnisses fähig sind, daß o- und p-Amino-benzoesäure und mehrfach substituierte Aniline, z. B. Xylidin, Cumidin und auch Amino-naphthol und — wie zu erwarten stand — p-Amino-äthyl-benzol und Dimethyl-p-phenylendiamin, zur Gewinnung von 2-Phenyl-4-methyl-chinolinen durchaus geeignet sind.

Hingegen wurde beobachtet, daß die Einführung einer Nitrogruppe in das Anilin seine Eigenschaft, mit Benzalaceton in besagtem Sinne zu reagieren, stark herabsetzt, denn Versuche mit o- und p-Nitranilin verliefen vorläufig fast resultatlos. Vollkommen negativ waren bisher die z. B. mit Sulfanilsäure, m- und p-Amino-benzaldehyd, p-Amino-acetophenon, m-Aminobenzoessäure, o- und p-Amino-zimtsäure, den Phenylendiaminen, Amino-parakresol, Amino-salicylsäure, α -Naphthylamin, β -Aminotetralin, β -Anthramin, β -Amino-anthrachinon durchgeführten Experimente. Mit Rücksicht darauf, daß in fast allen Fällen für jedes der in Gebrauch genommenen aromatischen Amine immer erst durch systematische Versuche, Variation des Schwefelsäure- oder Salzsäure- und Wasserzusatzes, Anwendung verschiedener Temperaturen, der Weg zur Darstellung der in Betracht kommenden Chinolinderivate gefunden werden mußte, besteht die wohl durch die nun mit o-substituierten Anilinen erzielten Ergebnisse berechtigte Hoffnung, auch ebengenannte Verbindungen mit Benzalaceton in gewünschtem Sinne kondensieren zu können, insofern nicht einzelne dieser und anderer Stoffe zufolge ihrer eigenen chemischen Beschaffenheit Chinolimbildung von vornherein ausschließen.

Die nachstehenden Produkte wurden zumeist durch Erhitzen der Komponenten bei Gegenwart von Salzsäure und Wasser in offenen Gefäßen gewonnen.

In Verfolg der früheren, unter Zusatz von Schwefelsäure in Einschlußröhren durchgeführten Versuche wurde die Beständigkeit des Benzalacetons gegen diese Säure geprüft. Hierbei konnte festgestellt werden, daß das Benzalaceton mit Schwefelsäure einer Konzentration bis zu 25% Schwefelsäuregehalt, 12 Stunden in der Bombe auf 110—115° erhitzt, sich nicht merklich verändert, daß 30 Prozent. Säure unter diesen Verhältnissen Gelbfärbung, 35- und 40 Prozent. Säure starke Bräunung und Verharzung herbeiführt. Die Grenze der Beständigkeit des Benzalacetons gegen Schwefelsäure unter Druck bei 110° liegt demnach bei einer Konzentration von etwa 30%.

Am Beispiel der Darstellung des 2-Phenyl-4-methyl-chinolins wurde der Einfluß der Art der zugesetzten Mineralsäure auf den Ringschluß bzw. die Ausbeute untersucht. Es ergab sich hierbei, daß es gleichgültig ist, ob Schwefelsäure, Salz-

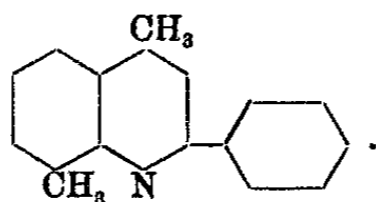
säure, Brom- oder Jodwasserstoffsäure in Verwendung tritt, und daß die Höhe der Ausbeute lediglich von der Konzentration der betreffenden Säure abhängt. Zusatz von gleich starken Säuren zeitigte gleiche Resultate.

Des weiteren wurde gefunden, daß mit Schwefelsäure das Maximum der Ausbeute an 2-Phenyl-4-methyl-chinolin, 14,6%, bei einer Konzentration von 20 Volumprozenten liegt, während Salzsäure in einer Verdünnung 1:6 bei einem Versuch, bei dem 10 g Anilinchlorhydrat, 10 g Benzalaceton und 10 ccm dieser Salzsäure 10 Stunden rückfließend erhitzt wurden, 18,4% der theoretisch möglichen Menge an Chinolinderivat entstehen ließ. Zusatz von geringen Mengen Jod wirkte bei mit Salzsäure und Anilin angestellten Experimenten günstig. Um etwa 3% kann die Ausbeute erhöht werden, wenn das Benzalaceton nicht auf einmal, sondern in möglichst kleinen Portionen sukzessive zugesetzt und unter Rühren entsprechend länger gekocht wird.

Gebrauch von Lösungsmitteln, z. B. Eisessig, erwies sich ohne Vorteil.

Beschreibung der Versuche.

2-Phenyl-4,8-dimethyl-chinolin,



Die unter den bisher angewandten Bedingungen erzielbare beste Ausbeute von 14,3% an diesem Chinolinderivat ist das Ergebnis von zwei Versuchsserien. In der ersten wurde bei konstant gehaltenem, willkürlich gewähltem Salzsäurezusatz das Wasserquantum variiert und in der zweiten die gefundene optimale Menge Wasser in Anwendung gebracht und der Zusatz von Salzsäure jeweilig geändert.

Man gewinnt 14,3% der theoretisch möglichen Menge oben genannter Substanz, wenn man 10 g salzsaures o-Toluidin (C₇H₇N.HCl + H₂O), 10 g Benzalaceton, 0,6 ccm konzentrierte Salzsäure (D. 1,1), 10,1 ccm Wasser wie nachfolgend beschrieben erhitzt und aufarbeitet.

Die Ausgangsstoffe wurden, nach Beifügen der erforderlichen Salzsäure- und Wassermenge, in einem Rundkolben unter Rückfluß 12—14 Stunden in mäßigem Sieden erhalten. Die Temperatur im Kolben betrug hierbei 120—125°. Das Reaktionsprodukt lieferte nach mehrmaligem erschöpfenden Auskochen mit schwach angesäuertem Wasser ein nach Behandlung mit Tierkohle gelb gefärbtes Filtrat, aus welchem auf Zusatz von gesättigter Sublimatlösung das Quecksilberdoppelsalz der entstandenen tertiären Base niedertiel, welches — in diesem Falle am besten noch feucht — aus Wasser umkrystallisiert und in der üblichen Weise zerlegt wurde.

Zweimaliges Umkrystallisieren des Rohproduktes aus der 25fachen Menge verdünnten Alkohols ergibt feine, weiße, analysenreine Nadeln.

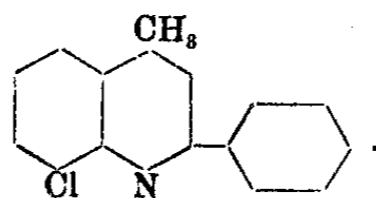
0,2260 g gaben 12,7 ccm N bei 23° und 745 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{16}N$:	Gefunden:
N 6,01	6,35 %.

Das 2-Phenyl-4,8-dimethyl-chinolin ist leicht löslich in absolutem Alkohol, Äther, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff. Es schmilzt bei 91,5°.

Das Chlorhydrat bildet derbe Nadeln, die sich leicht in Wasser, schwer in Salzsäure lösen. Das schwefelsaure Salz krystallisiert in langen, feinen, in Wasser leicht löslichen Nadeln. Quecksilberdoppelsalz: Weiße, nadelförmige Krystalle. Ferrocyanid: Kleine, grünlichgelbe Krystalle. Chromat: Kurze, feine Nadeln. Hydroperjodid: Öl, das bald zu roten Krystallen erstarrt. Pikrat: Kleine, goldgelbe Plättchen aus Äther, leicht löslich in Alkohol.

2-Phenyl-4-methyl-8-chlor-chinolin,



Eine Reihe von Versuchen erbrachte für die Gewinnung dieses Derivates die unter bisher angewandten Verhältnissen

vorläufig erreichbare beste Ausbeute von 1,5% der theoretisch zu erwartenden Menge.

Dieses Resultat wird erhalten, wenn man 10 g salzsaures o-Chloranilin, 10 g Benzalaceton, 6 Tropfen konzentrierte Salzsäure, 6 ccm Wasser 12 Stunden rückfließend erhitzt und die entstandene Base als Quecksilberdoppelsalz isoliert.

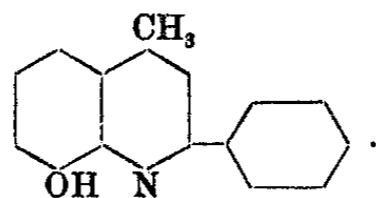
Die daraus in Freiheit gesetzte Substanz erscheint nach einmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol und nachherigem Umlösen aus Äther in starken, farblosen Platten, die bei 79—80° schmelzen.

0,1500 g gaben 0,0832 g AgCl.

Berechnet für C ₁₆ H ₁₃ NCl:		Gefunden:
Cl	14,0	13,7 %.

Das Chlorhydrat des 2-Phenyl-4-methyl-8-chlorchinolins bildet lange, farblose Nadeln, welche leicht in Wasser, schwer in Salzsäure löslich sind. Das schwefelsaure Salz stellt prismatische Nadeln dar. Quecksilberdoppelsalz: Kleine, weiße, sternförmig angeordnete Nadelchen, in heißem Wasser gut löslich. Ferrocyanid: Undeutliche, kleine Krystalle. Chromat: Kleine, gelbe Nadeln. Hydroperjodid: Braunes Öl, das zu Krystallen erstarrt. Pikrat: Aus Äther kommen abgerundete Blättchen.

2-Phenyl-4-methyl-8-oxy-chinolin,



Werden für die Darstellung dieser Verbindung die bei der Bereitung des 2-Phenyl-4,8-dimethyl-chinolins als am günstigsten befundenen Bedingungen angewendet, entstehen 5% der theoretisch möglichen Menge an Chinolinderivat.

Da diese Ausbeute ungenügend erschien, gelangten Serienversuche zur Durchführung, bei welchen in der ersten Reihe der Salzsäurezusatz, in der zweiten das beigefügte Wasser variiert wurde. Es ergab sich hierbei, daß man einerseits ohne Zugabe von Salzsäure, nur bei Gegenwart von 3,6 ccm

Wasser für 7,25 ccm salzsaures o-Aminophenol und 5 g Benzalaceton, 3,8% der erwarteten Substanz erhält, daß aber andererseits dieses Resultat durch Beigabe von 7 Tropfen konzentrierter Salzsäure zu eben genannter Mischung auf 9% erhöht werden kann.

Die unter diesen Verhältnissen erlangbare beste Ausbeute von 10,6% wird gewonnen, wenn 7,25 g salzsaures o-Aminophenol, 7,5 g Benzalaceton, 7 Tropfen konzentrierte Salzsäure und 3,6 ccm Wasser unter Rückfluß 12 Stunden in mäßigem Sieden erhalten werden, und man die Chinolinbase als Quecksilberdoppelsalz zur Abscheidung bringt.

Das aus diesem Salz hergestellte rohe Produkt wird zweckmäßig erst in das Chlorhydrat übergeführt und dieses zweimal aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiert. Die aus der möglichst kalten, wäßrigen Lösung dieses salzsauren Salzes mit Soda gefällte und mit Eiswasser alkalifrei gewaschene Substanz stellt eine weiße, pulverige, bei 57—58° unter schwacher Braunfärbung schmelzende Masse dar, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wird. Der Schmelzpunkt beträgt dann 58°, wobei die analysenreine Verbindung wasserklar bleibt.

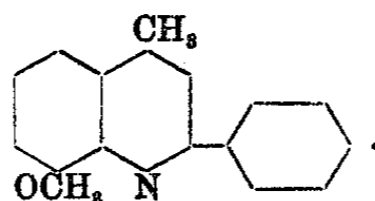
0,2508 g gaben 13,9 ccm N bei 22° und 732 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{13}ON$:	Gefunden:
N 6,22	6,26 %.

Das 2-Phenyl-4-methyl-8-oxy-chinolin kommt aus Alkohol in derben, aus Äther in sehr feinen Nadeln. Es ist in der Kälte gut löslich in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, in Benzin nur in der Hitze.

Das Chlorhydrat sind lange, feine, gelbe Nadeln. Das schwefelsaure Salz erscheint gleichfalls in Nadeln. Quecksilberdoppelsalz: Feine, meist büschelförmig angeordnete Nadeln, die in heißem Wasser löslich sind und hieraus in der Kälte als feiner, weißer Niederschlag fast quantitativ ausfallen. Ferrocyanid: Kleine, gelblichgrün gefärbte, undeutliche Krystalle, sehr schwer löslich in heißem Wasser. Chromat: Feine, gelbe Krystallnadeln. Hydroperjodid: Sehr feine, prismatische Krystalle. Pikrat: Aus Äther gelbe, pinselförmig vereinigte Nadeln, die in Alkohol mäßig löslich sind.

2-Phenyl-4-methyl-8-methoxy-chinolin,



Systematische Versuche ließen erkennen, daß man die unter den bisher gebrauchten Verhältnissen erzielbare beste Ausbeute von 13,0% an oben genannter Verbindung erhält, wenn man 15,9 g salzsaures o-Anisidin, 14,6 g Benzalaceton und 11,3 ccm Salzsäure einer Verdünnung 1:10 12 Stunden unter Rückfluß erhitzt und das Reaktionsprodukt, wie früher angegeben, aufarbeitet.

Die zum Umkrystallisieren des rohen Quecksilberdoppelsalzes notwendige Wassermenge ist sehr beträchtlich. Trockenes, unreines Quecksilberdoppelsalz ist überhaupt kaum mit Wasser in Lösung zu bringen. Eine Reinigung kann durch Verreiben mit wenig eiskaltem Aceton erreicht werden. Diese Methode ist jedoch nur bei größeren Mengen Quecksilberdoppelsalz mit Vorteil zu gebrauchen, da es, wenn auch in geringem Maße, in Aceton löslich ist.

Aus der Rohbase wird auf die der Isolierung des 2-Phenyl-4-methyl-8-oxy-chinolins analoge Weise ein grauweißes Pulver erhalten, welches nach einmaliger Umkrystallisation aus verdünntem und nochmaliger aus absolutem Alkohol und Ligroin bei 98° schmilzt.

0,2556 g gaben 12,4 ccm N bei 20° und 737 mm.

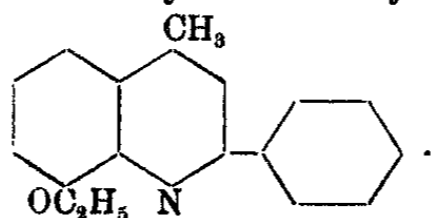
Berechnet für C ₁₇ H ₁₅ ON:	Gefunden:
N 5,62	5,49%.

Das 2-Phenyl-4-methyl-8-methoxy-chinolin krystallisiert in langen, derben, farblosen, prismatischen Nadeln, welche sich leicht in Äther, Benzol, Toluol, Tetrachlorkohlenstoff lösen.

Das Chlorhydrat bildet haardünne, weiße Nadeln, leicht in Wasser, schwer in Salzsäure löslich. Schwefelsaures Salz: Breite Nadeln. Quecksilberdoppelsalz: Heiß mit gesättigter Sublimatlösung und bei Gegenwart von viel Salzsäure gefällt, entstehen kurze rhombische Krystalle, in schwach salzsaurer Lösung „S“-förmig gebogene Nadeln. Ferrocyamid: Sehr kleine,

zu Drusen vereinigte Prismen, die sich schwer in Wasser lösen. Chromat: Feine, schwer lösliche Nadeln. Hydroperjodid: Feine Nadeln. Pikrat: Mit ätherischer Pikrinsäure aus der Lösung der Base in Äther abgeschieden, einmal aus Alkohol umkrystallisiert, goldgelbe, fächerförmig angeordnete, lanzettähnliche Plättchen, die sich leicht in Alkohol lösen und bei 153° schmelzen.

2-Phenyl-4-methyl-8-äthoxy-chinolin,



Eine Ausbeute von 14,4% der theoretisch möglichen Menge an dieser Substanz entsteht, wenn man 10 g salzsaures o-Phenetidin, 10 g Benzalacetone, 10 Tropfen konzentrierte Salzsäure und 4 ccm Wasser im offenen Gefäß 12 Stunden rückfließend kocht und die tertiäre Base als Quecksilberdoppelsalz isoliert.

Da die Löslichkeit dieses Quecksilberdoppelsalzes in Wasser sehr gering ist — 5 g benötigen etwa 2 Liter zur völligen Lösung —, empfiehlt es sich, dasselbe, wie beim 2-Phenyl-4-methyl-8-methoxy-chinolin angegeben, mit wenig eiskaltem Aceton zu waschen.

Die Rohbase wird zweimal aus verdünntem, einmal aus wenig absolutem Alkohol umkrystallisiert. Aus letzterem kommen weiße, kleine, derbe Nadeln vom Schmp. 98°.

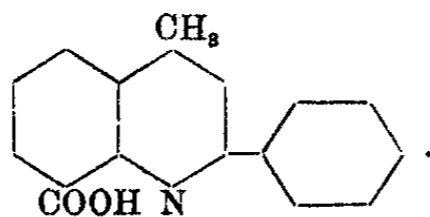
0,2800 g gaben 13,4 ccm N bei 21° und 739 mm.

Berechnet für C ₁₈ H ₁₇ ON:	Gefunden:
N	5,42 %.
5,32	

Das 2-Phenyl-4-methyl-8-äthoxy-chinolin löst sich leicht in Äther, Benzol, Toluol, Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther (Sdp. 60—90°).

Das Chlorhydrat besteht aus feinen, weißen Nadeln, leicht löslich in Wasser. Das schwefelsaure Salz bildet lange, weiße Nadeln. Quecksilberdoppelsalz: Feine, nadelförmige Blättchen. Ferrocyanid: Kleine, krystallinische Aggregate. Chromat: Feine Nadeln. Hydroperjodid: Kleine, braunrote Krystalle. Pikrat: Goldgelbe, derbe, große Nadeln, die bei 182° schmelzen.

2-Phenyl-4-methyl-8-chinolin-carbonsäure,



Werden 10 g Anthranilsäurechlorhydrat, 10 g Benzalaceton unter Zugabe von 5 Tropfen konzentrierter Salzsäure und 10 ccm Wasser 12 Stunden unter Rückfluß in mäßigem Sieden erhalten, gewinnt man 8,7% der Theorie oben bezeichneten Chinolinderivates.

Durch Verminderung oder Erhöhung der angegebenen Wassermenge konnte unter den angewendeten Bedingungen diese Ausbeute nicht verbessert werden. Auch Zusatz einer geringen Menge Jod bewirkte keine wesentliche Veränderung derselben.

Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes erfolgt am bequemsten in nachstehender Weise: Das aus der 50 fachen Menge heißen Wassers umkrystallisierte Quecksilberdoppelsalz wird mit — ein wenig mehr als berechnet — 2/1-n-Natronlauge unter gelindem Erwärmen verrieben, vom Quecksilberoxyd abfiltriert und im Filtrat die Substanz durch verdünnte Essigsäure gefällt. Der anfangs sehr voluminöse Niederschlag wird durch längeres Kochen krystallinisch. Wiederholung des Lösens in Alkali und Wiederausfällen mit verdünnter Essigsäure führt zu einem aus weißen Krystallen bestehenden, bereits sehr reinen Produkte. Dieses, aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, zeigt den Schmp. 201—202°.

0,2746 g gaben 13,2 ccm N bei 21° und 732 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{13}O_2N$:		Gefunden:
N	5,32	5,41 %.

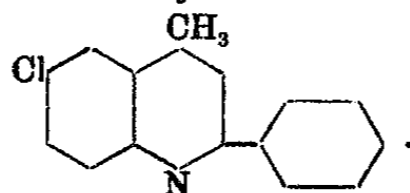
0,7330 g verbrauchten 27,83 ccm n/10-KOH. Ber. 27,86.

Die 2-Phenyl-4-methyl-8-chinolin-carbonsäure ist in verdünntem Alkohol, Äther, Benzol und Toluol schwer löslich.

Das Chlorhydrat bildet lange, weiße Nadeln, welche sich leicht in Wasser lösen. Das schwefelsaure Salz sind lange Nadeln. Quecksilberdoppelsalz: Kleine, feine, weiße Krystalle, in heißem Wasser gut löslich. Ferrocyanid: Kleine Blättchen. Pikrat: Feine, gelbe, in Alkohol schwer lösliche Nadeln. Natrium- und Kaliumsalz: Lange, dünne Nadeln, die sich ver-

hältnismäßig schwer in Wasser lösen. Magnesiumsalz: Aus feinen Nadeln bestehender Krystallfilz. Kalzium- und Bariumsalz: Derbe Nadeln, schwer löslich in Wasser. Quecksilber- und Bleisalz: Feine, lange Nadeln, sehr schwer in Wasser löslich. Eisensalz: Schmutzigweiße, feine Nadeln. Kupfersalz: Kurze, weiße Nadeln. Silbersalz: Weißer, zunächst gallertiger Niederschlag, der nach Kochen aus abgerundeten Blättchen besteht, die in Wasser schwer löslich sind.

2-Phenyl-4-methyl-6-chlor-chinolin,



Eine Reihe von Versuchen ergab, daß man diese Substanz mit der unter den bisher gebrauchten experimentellen Verhältnissen als am besten erkannten Ausbeute von 2,8% der theoretisch möglichen Menge gewinnt, wenn man 11 g salzsaures p-Chloranilin, 10 g Benzalacetone, 5 Tropfen konzentrierte Salzsäure und 2,5 ccm Wasser 12 Stunden, wie früher angegeben, erwärmt und aufarbeitet.

Die Rohbase wird zunächst in das Chlorhydrat verwandelt und dieses zweimal aus Wasser umkrystallisiert. Zerlegung desselben mit Alkali liefert ein weißes, krystallinisches Pulver, das man aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Es resultieren feine, prismatische Nadeln vom Schmp. 91,5°.

0,1084 g gaben 0,2052 g AgCl.

Berechnet für C₁₆H₁₁NCl:

Cl 14,0

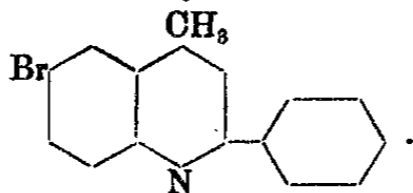
Gefunden:

14,24%.

Das 2-Phenyl-4-methyl-6-chlor-chinolin ist in absolutem Alkohol, Äther, Benzol, Toluol, Tetrachlorkohlenstoff sehr leicht, in Petroläther, Benzin schwer löslich.

Das Chlorhydrat bildet einen Krystallfilz, der aus weißen, feinen Nadeln besteht, die fast unlöslich in verdünnter Salzsäure sind. Das schwefelsaure Salz zeigt stärkere Krystalle. Quecksilberdoppelsalz: Weißer, gallertiger Niederschlag, in kochendem Wasser gut löslich. Ferrocyanid: Sternförmige, kleine Krystalle. Chromat: Gelbe, kurze Nadeln. Pikrat: Gelbe, prismatische Nadeln aus Äther.

2-Phenyl-4-methyl-6-brom-chinolin,



Systematische Versuche erbrachten für dieses Chinolin-derivat die unter den bisher eingehaltenen Verhältnissen erzielbare beste Ausbeute von 3,8%, als 10 g salzsaures p-Bromanilin, 10 g Benzalacetone, 6 Tropfen konzentrierte Salzsäure, 5 ccm Wasser 12 Stunden unter Rückfluß erhitzt wurden.

Die aus dem zweimal umkrystallisierten Quecksilberdoppelsalz in Freiheit gesetzte Base wird, wie beim 2-Phenyl-4-methyl-6-chlorchinolin beschrieben, gereinigt.

Umkristallisation aus verdünntem Alkohol liefert große, derbe, farblose Nadeln, die bei 100° schmelzen.

0,1482 g gaben 0,6720 g AgBr.

Berechnet für C₁₈H₁₅NBr:

Br 26,82

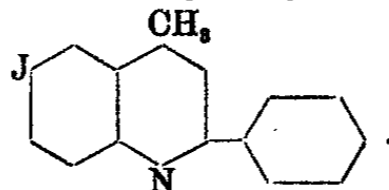
Gefunden:

26,04 %.

Das 2-Phenyl-4-methyl-6-brom-chinolin löst sich in der Kälte leicht in Äther, Benzol, Toluol, Tetrachlorkohlenstoff, schwerer in absolutem Alkohol.

Das Chlorhydrat besteht aus haarförmigen, dünnen Nadeln, die in Wasser gut, in verdünnter Salzsäure schwer löslich sind. Das schwefelsaure Salz bildet prismatische Krystalle. Quecksilberdoppelsalz: Undeutlich ausgebildete Nadeln. Ferrocyanid: Feine, weiße Kryställchen. Chromat: Feine, gelbe Krystalle, die sich in heißem Wasser ziemlich leicht lösen. Pikrat: Gelbe, zu Drusen vereinigte Nadeln, in Alkohol und Äther schwer löslich.

2-Phenyl-4-methyl-6-jod-chinolin,



Diese Verbindung wurde erhalten, als 6 g salzsaures p-Jodanilin, 6 g Benzalacetone, 0,2 ccm konzentrierte Salzsäure, 2,5 ccm Wasser — wie gerade besprochen — erhitzt und aufgearbeitet wurden.

Die Ausbeute war sehr gering.

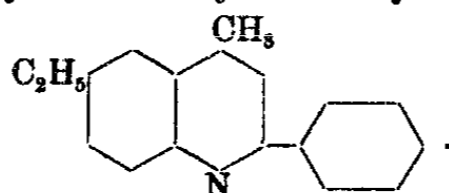
Als Rohbase resultierte ein Öl, welches erst nach wiederholtem Benetzen mit Alkohol und langsamem Verdunstenlassen desselben in der Kälte sich in prismatische, derbe Krystalle umwandelte, die ungefähr bei 50° schmolzen.

Die Löslichkeit dieser Verbindung in Alkohol, Äther ist groß.

Auf die Durchführung einer Analyse mußte mangels Substanz vorläufig verzichtet werden.

Das Chlorhydrat des 2-Phenyl-4-methyl-6-jodchinolins stellt feine, prismatische Nadeln dar, welche sich leicht in Wasser, schwer in Salzsäure lösen. Quecksilberdoppelsalz: Sehr dünne, kleine, weiße Nadeln, löslich in heißem Wasser. Ferrocyanid: Undeutliche Krystalle, schwer löslich in heißem Wasser. Chromat: Kleine, gelbe Krystalle. Pikrat: Feine, gelbe Nadeln aus Äther.

2-Phenyl-4-methyl-6-äthyl-chinolin,



Dieses Chinolinderivat wurde sowohl durch Erhitzen der Komponenten in geschlossenen Röhren, als auch durch Erwärmen des Reaktionsgemisches in offenen Gefäßen gewonnen.

Hierbei wurde einerseits festgestellt, daß bei erstgenannter Arbeitsweise die Höhe der in Anwendung gebrachten Temperatur einen wesentlichen Einfluß auf die Größe der Ausbeute ausübt und zwar stieg die Ausbeute von 5% auf 10%, sobald die Temperatur von 135—140° auf 100° erniedrigt wurde. Andererseits wurde gefunden, daß Zusatz von steigenden Mengen Salzsäure die Ergebnisse nicht verbessert, daß aber durch Vermehrung der beigelegten Wassermenge dieses erreicht wird.

Bei Benützung der an zweiter Stelle genannten Methode wurde das Optimum der unter diesen Bedingungen erzielbaren Ausbeuten mit 15% konstatiert, welches Resultat sich ergibt, wenn 5 g salzsaures p-Aminoäthylbenzol, 8 g Benzalaceton, 5 Tropfen konzentrierte Salzsäure und 2,5 ccm Wasser 12 Stunden

gekocht werden und man die Chinolinbase als Pikrat zur Abscheidung bringt.

Die Rohbase wird zunächst in Salzsäure gelöst und das ausfallende Chlorhydrat zweimal umkrystallisiert. Hierauf zerlegt man dasselbe und krystallisiert aus verdünntem Alkohol um. Aus diesem kommen große, würfelförmige, farblose Krystalle, welche bei 74° schmelzen.

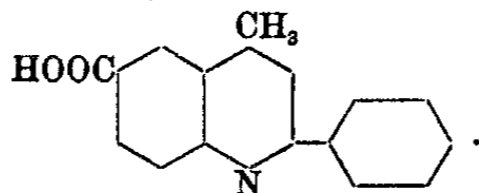
0,2342 g gaben 12,0 ccm N bei 22° und 740 mm.

Berechnet für C ₁₈ H ₁₇ N:		Gefunden:
N	5,67	5,73 %.

Das 2-Phenyl-4-methyl-6-äthyl-chinolin löst sich in der Kälte leicht in absolutem Alkohol, Äther, Benzol, Toluol, Tetrachlorkohlenstoff, in verdünntem Alkohol ist es nur in der Hitze gut löslich.

Das Chlorhydrat bildet weiße Nadeln, die sich in Wasser leicht lösen. Das schwefelsaure Salz sind lange, büschelförmig vereinigte Nadeln. Quecksilberdoppelsalz: Kleine, weiße, meist sternförmig angeordnete Nadeln, ziemlich leicht in Wasser löslich. Ferrocyanid: Kleine Nadeln. Chromat: Nadelförmige, gelbe Krystalle. Pikrat: Wohlausgebildete, kleine, gelbe Krystalle, unlöslich in Äther und verdünntem Alkohol.

2-Phenyl-4-methyl-6-chinolin-carbonsäure,



Dieses Chinolinderivat wird in einer Ausbeute von 5% der theoretisch möglichen Menge erhalten, wenn man 44 g salzsaure p-Aminobenzoesäure, 40 g Benzalacetone, 2,2 ccm konzentrierte Salzsäure und 56 ccm Wasser 12 Stunden in mäßigem Sieden erhält und das Reaktionsprodukt, wie bei Gewinnung der 2-Phenyl-4-methyl-8-chinolin-carbonsäure beschrieben, aufarbeitet.

Nach Umkrystallisation aus verdünntem Alkohol bildet die Substanz farblose Nadeln, die bei 228° schmelzen.

0,2680 g gaben 12,8 ccm N bei 16° und 738 mm.

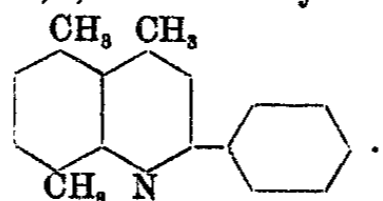
Berechnet für C ₁₇ H ₁₅ O ₂ N:		Gefunden:
N	5,32	5,27 %.

0,7155 g verbrauchten 27,20 ccm n/10-KOH. Ber. 27,19.

Die 2-Phenyl-4-methyl-6-chinolin-carbonsäure löst sich schwer in kaltem, absolutem Alkohol, leicht in Äther und Benzol.

Das Chlorhydrat besteht aus rosettenförmig angeordneten, farblosen Nadeln. Das schwefelsaure Salz sind feine, schwer in Wasser lösliche Nadeln. Quecksilberdoppelsalz: Gallertiger, weißer Niederschlag. Ferrocyanid: Kleine Krystalle. Chromat: Feine, gelbe Prismen, in heißem Wasser löslich. Pikrat: Haardünne Nadeln aus Äther, in verdünntem Alkohol unlöslich. Kali- und Natronsalz: Feine, lange, in Wasser lösliche Nadeln. Die übrigen Metallsalze sind undeutlich krystallisierte, sehr schwer lösliche hellgefärbte Niederschläge.

2-Phenyl-4,5,8-trimethyl-chinolin,



Von drei orientierenden Versuchen erbrachte derjenige die beste Ausbeute von 7,1% der Theorie, bei welchem 40 g salzsaures p-Xylidin, 40 g Benzalacetone, 5 ccm konzentrierte Salzsäure und 25 ccm Wasser, wie bereits angegeben, erhitzt und aufgearbeitet wurden.

Die durch Zerlegung des aus Wasser umkrystallisierten Quecksilberdoppelsalzes gewonnene Rohbase wird zweckmäßig erst in ihr Chlorhydrat übergeführt und dieses, durch zweimaliges Umkrystallisieren aus sehr verdünnter Salzsäure gereinigt. Beim Versetzen der Lösung dieses salzsauren Salzes in Wasser mit Soda — bei etwa 0° — fällt das Produkt krystallisiert aus; sein Schmelzpunkt liegt bei 111,5°. Umkrystallisation aus Alkohol hatte keine Änderung des Schmelzpunktes zur Folge.

0,2530 g gaben 12,8 ccm N bei 20° und 738 mm.

Berechnet für C₁₈H₁₇N:

N 5,67

Gefunden:

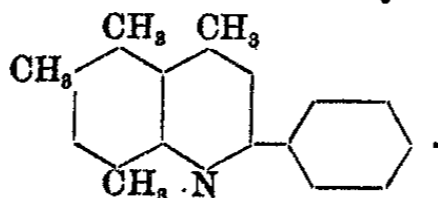
5,76 %.

Das 2-Phenyl-4,5,8-trimethyl-chinolin bildet kleine, prismatische Nadeln, die sich leicht in Alkohol, Äther, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, in verdünntem Alkohol schwer lösen.

Das Chlorhydrat sind lange, feine Nadeln, verhältnismäßig schwer löslich in Wasser. Das schwefelsaure Salz besteht aus

langen, weißen, seidenglänzenden Nadeln, die sich leicht in Wasser lösen. Quecksilberdoppelsalz: Weiße, krumme Nadeln, in heißem Wasser löslich. Ferrocyamid: Undeutlich krystallisierte Niederschlag, schwer in heißem Wasser löslich. Chromat: Kleine, gelbe Krystalle. Hydroperjodid: Öl, das zu kleinen, braunen Krystalldrusen erstarrt. Pikrat: Gelbe Nadeln aus Äther, aus dem es erst nach Reizen oder Impfen krystallisiert.

2-Phenyl-4,5,6,8-tetramethyl-chinolin,



Diese Verbindung kann in einer Ausbeute von 6,2% dargestellt werden, wenn man 50 g salzsaures Pseudocumidin, 40 g Benzalacetone, 2,5 ccm konzentrierte Salzsäure, 25 ccm Wasser 12 Stunden kocht und die Chinolinbase als Quecksilberdoppelsalz abscheidet.

Das notwendigerweise aus viel Wasser umkrystallisierte Quecksilberdoppelsalz wird am besten noch feucht zerlegt. Die Rohbase reinigt man wie beim 2-Phenyl-4,5,8-trimethylchinolin beschrieben. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bildet die Substanz kleine, farblose, quadratische Plättchen, die bei 128° schmelzen.

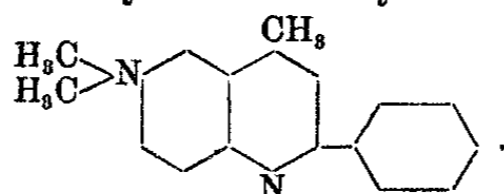
0,2840 g gaben 11,4 ccm N bei 22° und 739 mm.

Berechnet für C ₁₉ H ₁₉ N:	Gefunden:
N 5,37	5,46 %.

Das 2-Phenyl-4,5,6,8-tetramethylchinolin ist in absolutem Alkohol, Äther, Benzol, Toluol, Tetrachlorkohlenstoff leicht, in kaltem, verdünntem Alkohol und Benzin schwer löslich.

Das Chlorhydrat besteht aus feinen, weißen Nadeln, die sich sehr leicht in Wasser lösen. Das gleichfalls in Nadeln krystallisierende schwefelsaure Salz ist in Wasser ziemlich schwer löslich. Quecksilberdoppelsalz: Kleine, weiße Krystalle. Ferrocyamid: In Wasser schwer löslicher, weißer, krystallinischer Niederschlag. Chromat: Gelbe, auch in kochendem Wasser unlösliche Krystalle. Pikrat: Kleine, gelbe Nadeln aus Äther, schwer löslich in Alkohol.

2-Phenyl-4-methyl-6-dimethyl-aminochinolin,



Diese Verbindung wurde zunächst durch 10 stündiges Erhitzen auf 120° von 2 g salzsaurem p-Dimethylphenylendiamin, 3 g Benzalaceton, 3 Tropfen konzentrierter Salzsäure und 10 Tropfen Wasser im Einschlußrohr als rotgefärbtes Quecksilberdoppelsalz in einer Menge von 1,4 g erhalten.

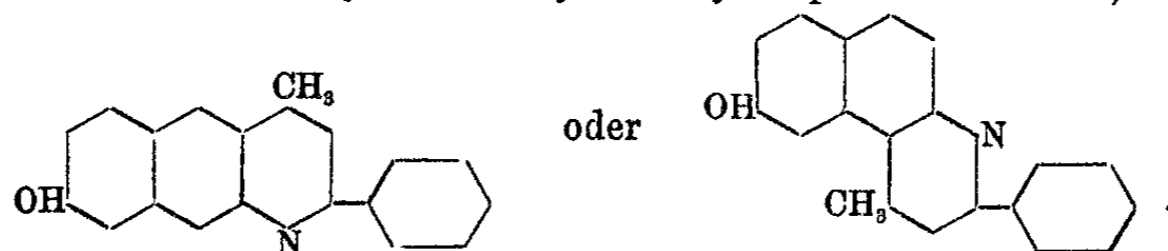
Die aus diesem in Freiheit gesetzte Base wird zweimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und bildet dann schwach gelb gefärbte, quadratische, zu Drusen vereinigte Platten, welche bei $131-132^{\circ}$ schmelzen.

0,1450 g gaben 13,8 ccm N bei 20° und 736 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{18}N_2$:	Gefunden:
N 10,7	10,7 %

Das 2-Phenyl-4-methyl-6-dimethyl-aminochinolin löst sich leicht in absolutem Alkohol, Äther, Benzol — aus letzterem krystallisiert die Base farblos —, Toluol, Tetrachlorkohlenstoff. Beim Liegen an der Luft färbt sich die Substanz dunkel.

Das Chlorhydrat besteht aus feinen, langen, weißen oder schwach gelb gefärbten Nadeln. Das schwefelsaure Salz sind lange, in Wasser leicht lösliche Nadeln. Quecksilberdoppelsalz: Feine, weiße, meist büschelförmig angeordnete Nadeln. Ferrocyanid: Kleine, farblose Würfel. Chromat: Gelbe, undeutliche Krystalle. Pikrat: Rote Prismen, schwer in Äther, leicht in Alkohol löslich.

2-Phenyl-4-methyl-8-oxy-naphthochinolin
oder 3-Phenyl-1-methyl-9-oxy-naphthochinolin,

Man gewinnt 11,8% der theoretisch möglichen Menge dieses Chinolinderivates, wenn man 3 g salzsaures 2,7-Amino-

Substituierte 2-Phenyl-4-methyl-chinoline.



naphthol, 3 g Benzalaceton, 3 Tropfen konzentrierte Salzsäure und 10 Tropfen Wasser 10 Stunden in der Bombe auf 120° erhitzt und die Reaktionsmasse, wie früher angegeben, aufarbeitet.

Die Rohbase bildet nach Abdestillieren des Äthers harte, rote, kugelförmige Krystalldrusen, welche in absolutem Alkohol heiß gelöst werden. Nach Filtration und Zusatz von ein wenig mehr als der berechneten Menge konzentrierter Salzsäure wird die Lösung stark abgekühlt. Es fällt das Chlorhydrat in langen, gelben Nadeln aus, welche mit absolutem Alkohol und trockenem Äther gewaschen werden. Wird dieses Salz in Wasser zu lösen versucht, tritt in der Siedehitze hydrolytische Spaltung ein. Die ausgeschiedene, geschmolzene, freie Base erstarrt beim Erkalten zu einem weißen Krystallkuchen.

Nach Umkrystallisation dieses Produktes aus verdünntem Alkohol resultieren schön ausgebildete, sternförmig angeordnete, prismatische Nadeln, die bei 107—108° schmelzen.

0,2517 g gaben 11,3 ccm N bei 22° und 726 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{15}ON$:

N 4,91

Gefunden:

4,96 %.

Die Substanz löst sich leicht in kaltem, absolutem Alkohol, Äther, Benzol, Toluol, Tetrachlorkohlenstoff.

Das Chlorhydrat kommt aus Alkohol in feinen, gelben Nadeln. Das schwefelsaure Salz besteht aus langen, derben, farblosen Prismen. Pikrat: Rosettenförmig angeordnete Plättchen, schwer löslich in Äther und Alkohol. Kalisalz: Feine, weiße Nadeln, verhältnismäßig schwer löslich in Wasser. Natriumsalz: Feine, weiße Nadeln, in Wasser leicht löslich.

Der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. sei auch an dieser Stelle für die lebenswürdige Überlassung von Ausgangsmaterial nochmals ergebenst gedankt.

Beiträge zur Kenntnis der farbigen Salze der
Di- und Triphenylmethanreihe.

Von

W. Madelung, Freiburg i. B.

(Eingegangen am 19. Juli 1925.)

Die Beziehungen der Di- und Triphenylmethanfarbstoffe
zu den Salzen von Carbonsäuren und Amidinen vom Standpunkte
der Komplexauffassung.

A. v. Baeyer hat in der siebenten Mitteilung¹⁾ seiner klassischen Arbeiten über „Dibenzalacetone und Triphenylmethan“ auf Grund der Ergebnisse seiner Untersuchungen, die ihm zeigten, daß das einfache Triphenylcarbinol und seine Methoxyderivate sich in vielen Beziehungen den Carbinolbasen der Triphenylmethanfarbstoffe analog verhalten, die Ansicht ausgesprochen, daß der üblichen chinoiden Konstitutionsauffassung der basischen Triphenylmethanfarbstoffe eine solche gleichwertig sei, nach der z. B. das normale Farbsalz des Pararosanilins als konstitutionell analog den Carboniumsalzen aus Triphenyl- oder Trianisylcarbinol betrachtet wird. Chemische und optische Eigenschaften der Farbstoffe werden hiernach auf die anomale Valenzbetätigung des aktivierten Zentralkohlenstoffatoms zurückgeführt, die der des Stickstoffs in den Ammoniumverbindungen vergleichbar als Carboniumbindung bezeichnet wird, und für die mit dem Auftreten der Carboniumbindung verbundene Farbe gilt der neue Begriff der Halochromie.

Diese Carboniumannahme der basischen Triphenylmethanfarbstoffe hat Baeyer dann wieder zurückgezogen, als er im Verlauf seiner weiteren Untersuchungen Ergebnisse erhielt, mit denen sie unvereinbar zu sein schienen.²⁾ Die Gründe hierzu haben aber offenbar nicht gleiches Gewicht, da verschiedene

¹⁾ Ber. 38, 569 (1905).

²⁾ Ann. Chem. 354, 152 (1907); 372, 80 (1910).

Beobachtungen als gegen die Carboniumtheorie sprechend angeführt werden, die noch in der siebenten und achten¹⁾ Mitteilung der oben genannten Untersuchungsreihe im Sinne derselben gedeutet wurden. So gilt als gegen die Carboniumtheorie sprechend der Umstand, daß ein Ersatz der Carbinolhydroxyle durch geeignete Säureradikale wohl bei allen Mono-, Di- und Tri-methoxyderivaten des Triphenylcarbinols in der Ortho-, Meta- und Parareihe zu einem gleichartigen, wenn auch hinsichtlich der Farbintensität und Hydrolysenbeständigkeit verschiedenen Halochromiezustand führt, bei den aminosubstituierten Triphenylcarbinolen aber ein der Halochromie jener Verbindungen vergleichbarer Farbsalzzustand nur dann auftritt, wenn wenigstens eine Aminogruppe sich in Parastellung zum zentralen Kohlenstoffatom befindet. Dem läßt sich entgegenhalten, wie auch schon von Baeyer selber in der achten Mitteilung angedeutet wird, daß solche Unterschiede durch die einfache Annahme deutbar sind, daß aminosubstituierte Carboniumsalze nur dann existenzfähig sind, wenn die für paraständige Substituenten als am stärksten aktivierend erkannte Wirkung noch nicht durch die mit ihr konkurrierende in der Ortho- und Metastellung überwiegende Neigung zur Bildung von Ammoniumsalzen überwogen wird.

Auch die Eigenart der Absorption der Fuchsinfarbstoffe kann angesichts des ganz ähnlichen Absorptionsspektrums der p-Trijodtriphenylcarboniumsalze keinen entscheidenden Grund gegen die Carboniumauffassung derselben bilden. Ausschlaggebend für das Fallenlassen seiner umfassenderen Carboniumtheorie war für Baeyer jedenfalls der Umstand, daß ohne eine grundsätzliche Änderung in der Auffassung aller organischen Salze die Übertragung der Carboniumannahme auf die sauerstoffhaltigen Triphenylmethanfarbstoffe nicht möglich war, eine analoge Konstitution sich aber zwingend aus der von ihm festgestellten Identität der Absorption von Farbsalzen des Pararosanilins mit denen des Aurins, von solchen des Doebnerschen Violetts mit denen des Benzaurins ergibt.

Die Frage nach der Konstitution der Farbsalze ist eine solche nach der Konstitution ihrer Ionen. Läßt sich zeigen,

¹⁾ Ber. 38, 1156 (1905).

daß es theoretisch denkbar ist, daß im Ion eines Aurinsalzes drei Reste C_6H_5O gleicher Funktion mit dem zentralen Kohlenstoffatom verbunden sind, so lebt auch die Carboniumauffassung der basischen Farbstoffe als diskutierbar wieder auf. Man kann dann die Carboniumauffassung verallgemeinern als Komplexauffassung, wobei als Komplex ein elektrisch geladenes oder neutrales Atomaggregat definiert werden mag, dem folgende Eigenschaften zukommen:

1. Um ein Zentralatom mit im Sinne der Valenzauffassung anomaler, d. h. in elektrisch neutralen Verbindungen erster Ordnung nicht vorkommender Bindefähigkeit ist eine bestimmte bei allen unter Erhaltung des Komplexes verlaufenden Umwandlungen sich gleich bleibende Zahl (Koordinationszahl) von Liganden (Atomen, Resten, Molekülen) angeordnet.

2. Liganden gleicher Atomart und gleicher Atomverkettung sind nach Bindungsweise und Funktion gleich, und an die Stelle eines Liganden kann nur ein anderer entsprechender Bindungsweise und Funktion treten, wenn nicht der Komplex-typus, d. h. seine Eigenart als ein oder mehrfach geladenes Anion oder Kation bzw. als Neutralkomplex eine Änderung erfahren soll.

Punkt 2 dieser Definition entspricht der Betrachtungsweise, in der man die Ionen der verschiedenen Oniumsalze allgemein aufzufassen pflegt. Bei diesen wird die Annahme gemacht, daß bei der Salzbildung aus Stickstoff-, Schwefel- oder Sauerstoffverbindungen erster Ordnung das an sich negativste Atom unter gleichzeitiger Änderung seiner Bindefähigkeit (Valenz) zum Träger der positiven elektrischen Ladung des Kations wird und die gleiche Annahme macht Baeyer auch für das zentrale Kohlenstoffatom derjenigen Verbindungen, die zweifellos als Carboniumverbindungen angesehen werden müssen. Die Annahme eines bestimmten Atoms als Träger der elektrischen Aufladung läßt sich bei den Oniumverbindungen nur dann rechtfertigen, wenn man die weitere Annahme macht, daß die positiven peripheren Atome oder Reste das Zentralatom so beeinflussen, daß es trotz seiner negativen Natur, die ihm für sich allein die entgegengesetzte Elektroaffinität zuweisen würde, positiv aufgeladen wird. Man kann nun bekanntlich diese einfache Annahme in umgekehrtem Sinne

auch auf die ähnlich aufgebauten Anionen übertragen und in einer früheren Mitteilung¹⁾ wurde zu zeigen versucht, daß bei folgerichtiger Anwendung derselben auch bei den organischen Elektrolyten fast immer eine einheitliche Auffassung ihrer Ionen im Sinne der Komplexauffassung möglich ist.

Es muß nun allerdings zugegeben werden, daß die aus der alten Oniumauffassung abgeleitete einfachste Komplexauffassung weder die einzige Möglichkeit darstellt, nach der ein Ausgleich des Komplexbegriffs mit dem besonders die organische Chemie beherrschenden Valenzbegriff erzielt werden kann, noch auch diejenige Form der Definition, die der Schöpfer des Komplexbegriffs, A. Werner, gewählt hat. Diese Auffassungsform wich in der Anfangszeit der Entwicklung des Komplexgedankens zu sehr von der damals noch in gleicher Weise für anorganische wie organische Verbindungen herrschenden Annahme der Übereinstimmung von Valenzzahl und Zahl der Bindungseinheiten ab, als daß sie sich ohne Kompromiß hätte durchsetzen können. Dieses Kompromiß, die Einführung des Nebenvalenzbegriffs war aber für Werner nur ein Notbehelf, mit dem er den Forderungen der herrschenden Anschauungsweise ausweichen konnte. Er hat in seiner Formulierung der Komplexe diese immer als rein zentral orientierte Gebilde behandelt und mehrfach darauf hingewiesen, daß ein wirklicher Unterschied zwischen Haupt- und Nebenvalenzbindung nicht besteht.

Später hat W. Kossel²⁾ auf Grund der neueren Erkenntnisse über den Atomaufbau die Komplexauffassung bei anorganischen Komplexen im Sinne gleicher Funktion gleichartiger Peripherieteile zu begründen versucht, ohne hierbei ein einzelnes Atom als besonderen Träger der elektrischen Ladung zu betrachten. Die von ihm versuchte rein elektrostatische Auffassung der Valenz ist für auch nur teilweise homöopolare Verbindungen nicht durchführbar. In der Folgezeit hat dann aber doch eine Reihe von Versuchen aus der heutigen Kenntnis des Atomaufbaus heraus dem Problem der Valenz aus der Atombindung in homöo- und heteropolaren

¹⁾ Ann. Chem. 427, 351 (1921).

²⁾ Ann. d. Phys. 49, 229 (1916).

Verbindungen eine neue Grundlage zu geben, mehr oder weniger Erfolge gehabt¹⁾ und es scheint sicher zu sein, daß bei Benutzung von Elektronenformeln nicht nur für die von Kossel allein berücksichtigten heteropolaren, sondern ebenso auch für rein homöopolare Verbindungen eine befriedigendere Auffassung der Valenz- und Atombindungsbeziehungen ermöglicht wird. Es sei hier nur auf die Ausführungen von K. Fajans²⁾ und C. A. Knorr³⁾ hingewiesen, aus denen hervorgeht, wie durch die Annahme von Deformationen der Elektronenhüllen ein vollständiger Übergang der von Kossel allein berücksichtigten elektrostatischen oder ionogenen Bindungsweise in die rein homöopolare möglich ist.

Eine eingehendere Behandlung der bei der Benutzung von Elektronenformeln gewinnbaren Gesichtspunkte, die trotz aller heute noch bestehenden Unvollkommenheiten doch wohl eine vertiefte Einsicht in das Wesen des Komplexgedankens ermöglichen, kann erst am Schlusse der Besprechung der aus diesem ableitbaren Folgerungen gebracht werden. Wir können den Aufbau so komplizierter Moleküle, wie es die salzartigen Triphenylmethanverbindungen sind, nur durch Ableitung aus einfacheren erkennen und wollen daher zunächst diejenigen einfacheren Verbindungen betrachten, aus denen sie in einfacher Weise abgeleitet werden können. Die einfachen Verbindungen, die wir somit als Stammformen der genannten salzartigen Verbindungen betrachten können, sind erstens Carbonate und carbonsaure Salze, zweitens Guanidoniumsalze und Salze der Amidine, drittens Carboniumsalze ohne andere Elemente als Kohlenstoff und Wasserstoff im Kation.

Die gleiche Schwierigkeit, wie sie Baeyer für die Übertragung der Carboniumauffassung auf Benzaurin und Aurinsalze begegneten, findet man, wenn man die Onium- oder Komplexauffassung auf die Salze von Carbonsäuren oder die Carbonate übertragen will. Man müßte bei diesen, wenn man von den mit Einzelvalenzen gleichgesetzten Ladungseinheiten absieht, dem geladenen Kohlenstoff im Ion einer Carbonsäure fünf-

¹⁾ Vgl. G. N. Lewis, Am. Soc. 38, 762 (1916); J. Langmuir, Am. Soc. 41, 868 (1919); 42, 274 (1920).

²⁾ Naturwissenschaften 71, 165 (1923).

³⁾ Z. f. anorg. Chem. 129, 109 (1923).

wertige Bindungsbetätigung, dem eines Carbonations gar sechswertige zuschreiben, eine Annahme, vor der der Komplexauffassung ungewohnte Organiker zurtückscheuen wird, die aber nur folgerichtig ist, wenn man die Komplexe $[\text{NH}_4]'$ und $[\text{BF}_4]'$ als konstitutionell analog gelten läßt. Für die Komplexauffassung der Salze von Carbonsäuren ist kürzlich auf Grund optischer Befunde A. Hantzsch¹⁾ eingetreten, ohne sich allerdings über die angedeutete Schwierigkeit ausführlich zu äußern. Über diese Frage muß aber die Entscheidung fallen. Entweder man entschließt sich dazu, dem Kohlenstoff im geladenen Kohlenstoffkomplex geradeso wie dem Stickstoff oder Bor im geladenen Stickstoff- oder Borkomplex eine die Höchstwertigkeit in elektrisch neutralen Verbindungen übersteigende Bindungswertigkeit zuzuerteilen oder man läßt den Komplexgedanken überhaupt als für die organische Chemie ungeeignet fallen. Zu letzterer Stellungnahme ist man durch die Erfolge der alten organischen Strukturauffassung nicht gezwungen, da sie sich ausschließlich bei der Behandlung der Strukturprobleme von Neutralverbindungen oder der homöopolaren Bestandteile organischer Elektrolyte eingestellt haben. Für den Versuch einer durchgreifenden Durchführung des Komplexgedankens sprechen die zunehmenden Schwierigkeiten in der Deutung von Strukturfragen organischer Ionen, die auch Hantzsch für die Carbonsäureionen zum Komplexgedanken führte, ebenso wie die Forderung einheitlicher Behandlung anorganischer und organischer Strukturfragen. Ob die Ergebnisse der Krystalluntersuchung mit Röntgenstrahlen wie derjenigen des Calcits durch W. L. Bragg²⁾, auf die ich an anderer Stelle bereits hingewiesen habe³⁾, als Beweis für die Richtigkeit der Komplexidee betrachtet werden können, mag dahingestellt sein. Es handelt sich zunächst nur darum, ob die Komplexauffassung brauchbar ist, das kann aber erst entschieden werden, wenn wenigstens der Versuch ihrer Durchführung gemacht worden ist.

Wenn man die Komplexauffassung bei den Salzen von Carbonsäuren und den Carbonaten als gegeben ansehen will,

¹⁾ Ber. 50, 1422 (1917).

²⁾ Z. f. anorg. Chem. 90, 246 (1914).

³⁾ Ann. Chem. 427, 45 (1921).

so erscheint es als durchaus folgerichtig, die gleiche Auffassung auch für die Salze der Amidine und des Guanidins zu vertreten, in deren Kationen NH_2 -Gruppen zum zentralen Kohlenstoffatom im gleichen Verhältnis stehen, wie die Sauerstoffatome in den Ionen von carbon-sauren Salzen und Carbonaten zu dem mit ihnen verbundenen Kohlenstoffatom. Tatsächlich haben wir für die Annahme unterschiedlicher Funktion der in den Kationen jener Verbindungen vorliegenden NH_2 - oder NR_2 -Reste nicht mehr Anhaltspunkte, als für die Annahme unterschiedlicher Funktion der Wasserstoffatome oder Alkylreste im Ammoniumion oder Tetraalkylammoniumion. Für die Salze peralkylierter Amidine war schon länger bekannt und ist auch kürzlich durch die Arbeiten von H. Lecher und F. Graf¹⁾ für peralkylierte Guanidoniumsalze erwiesen worden, daß die alkylierten Aminogruppen einander völlig gleichwertig sind; wir können somit dem Ammoniumkomplex $[\text{NR}_4]^+$ den Guanidoniumkomplex $[\text{C}(\text{NR}_2)_3]^+$ als gleichartiges Gebilde gegenüberstellen.

Wenn man so das Carbonation in Parallele setzt mit dem ebenso als Komplex aufgefaßten Aurinon $[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O})_3]^+$, oder das Guanidoniumion $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]^+$ mit dem Ion der Salze des Pararosanilins $[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_3]^+$, so muß das gleiche auch für andere ionisierbare Triphenylmethyl-derivate gelten in ihrer Beziehung zu solchen Stammformen, aus denen sie durch Zwischenschaltung von Phenylresten zwischen Zentralkohlenstoffatom und peripheren Resten hervorgehen. In diesem Zusammenhang kann darauf hingewiesen werden, daß der Tritolylmethylkomplex $[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3]^+$ als Carboniumion hinsichtlich seiner Hydrolysenbeständigkeit den Triphenylmethylkomplex erheblich übertrifft.²⁾ Seine Stammform wäre der Komplex $[\text{C}(\text{CH}_3)_3]^+$, dessen Existenz als Carboniumion feststeht, da P. Walden³⁾ gezeigt hat, daß tertiäre Butylhalogenide in flüssigem Schwefeldioxyd erhebliches elektrisches Leitungsvermögen zeigen. Der Unterschied im elektrolytischen Dissoziationsvermögen tertiärer und primärer Alkylhalogenide ist wie im Tritolylmethylkomplex auf die aktivierende Wirkung der drei Methylgruppen im Tertiärbutylkomplex zurückführbar. Dieser von Baeyer eingeführte

¹⁾ Ber. 56, 1326 (1923); Ann. Chem. 438, 154 (1924).

²⁾ Mothwurf, Ber. 37, 3153 (1904); Norris, Am. 38, 627 (1907).

³⁾ Ber. 35, 2029, 2031 (1902).

Begriff der aktivierenden Wirkung ist in elektrochemischer Hinsicht identisch mit dem älteren der positivierenden Wirkung, wobei man demselben ebenso wie dem reziproken Begriff der negativierenden Wirkung von Substituenten natürlich nur eine relative Bedeutung beilegen darf. So wird man in absolutem Sinne natürlich nicht davon sprechen können, daß dem Wasserstoffatom eine negativierende Wirkung zukomme, wohl aber im relativen verglichen mit einem Alkylrest, wie denn ja auch aus neueren Untersuchungen von F. Hein, F. Petzschner, K. Wagler, F. A. Seyitz¹⁾ hervorgeht, daß dem Methylrest ebenso, wenn auch schwächer, wie dem Wasserstoffatom die Fähigkeit inne-wohnt, gegenüber Alkalimetallen als Anion zu fungieren, daß aber seine Ionenbildungstendenz ganz erheblich herabgesetzt wird, wenn Wasserstoff des Methylrestes durch Alkyl ersetzt wird.

Die Elektronenformeln.

Sobald man für die Darstellung der Bindungsverhältnisse zu Elektronenformeln übergeht, wird die Fragestellung nach dem Träger der elektrischen Ladung in zusammengesetzten Ionen wesentlich modifiziert, aber doch nicht aufgehoben. Da in den Elektronenformeln normale Bindungen durch zwei Elektronen vermittelt werden, die den durch sie gebundenen Atomen gemeinsam angehören, könnte man bei ihrer Annahme den Standpunkt vertreten, daß einem bestimmten Atom überhaupt keine besondere Ladung zukomme, die Ladung des ganzen Ions nur aus der Differenz der Gesamtzahl der Elektronen und der Gesamtzahl der Kernladung oder praktischerweise besser aus der Differenz der Zahl von in die Formel eingeführten Außenelektronen und der Kernladungszahlen nach Abzug von Innenelektronen abzuleiten sei. Bei der Darstellung durch Elektronenformeln kommt denn auch eine Unterscheidung der in einer Verbindung enthaltenen Atome notwendigerweise nur dadurch zum sichtbaren Ausdruck, daß man bei ungesättigten Verbindungen (Neutralmolekeln oder Ionen) gezwungen ist, einzelnen Atomen eine von der Edelgaskonfiguration abweichende Zahl oder Anordnung seiner

¹⁾ Z. f. anorg. Chem. 141, 161 (1924).

Außenelektronen zuzuweisen. Die größte Bedeutung ist wohl in den Ausführungen Kossels dem Satz beizumessen, daß die im periodischen System den Edelgasen nächststehenden Elemente die stärkste Tendenz besitzen, die Edelgaskonfiguration anzunehmen. Umgekehrt können wir schließen, daß dem in der ersten Periode den Edelgasen Helium und Neon fernstehenden Element Kohlenstoff diese Tendenz am schwächsten zukommt und hierauf wohl auch die Eigenart der Kohlenstoffbindungen zurückgeführt werden kann. Nun ist es eine in der Folge wichtig werdende Frage, ob dem von G. N. Lewis¹⁾ und L. Langmuir¹⁾ allen Elementen zugeschriebenen Bestreben, eine Elektronenhülle von acht Elektronen zu bilden, bei den Verbindungen des Kohlenstoffs eine so überragende Bedeutung beigelegt werden muß. Soll man, um ein Beispiel zu nennen, dem Kohlendioxyd nach Formel I je vier Bindungselektronen mit gesättigter Oktetthülle der Kohlenstoffatome aber bei Fallenlassen der sehr unwahrscheinlichen Annahme eines starren Elektronensystems stark deformierter Elektronenhülle der Sauerstoffatome den Vorzug geben vor Formel II, in der sich das Kohlenstoffatom nur mit vier Außenelektronen begnügen muß, die Elektronenhülle der Sauerstoffatome aber zweifellos viel weniger verzerrt wird?



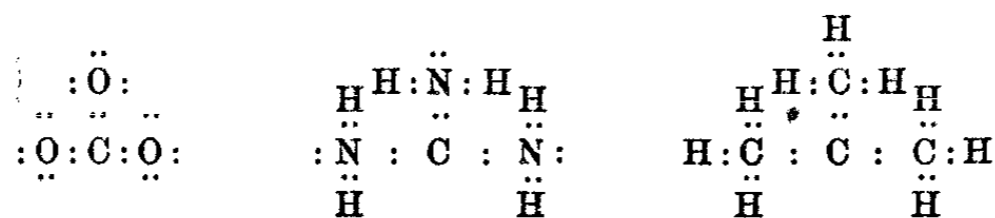
Es fehlen bisher noch alle Hilfsmittel, um diese Frage zu entscheiden, doch möchte ich angesichts des Umstandes, daß bei den Verbindungen des zwei- und dreiwertigen Kohlenstoffs die Schwierigkeiten einer Formulierung im Sinne von Formel I noch beträchtlich wachsen würden und bei denen des Bors, von denen viele den Kohlenstoffverbindungen sehr ähnlich sind, eine solche Oktetthülle ja auch nicht gebildet werden kann, der Formel II den Vorzug geben, also mit dem Bestehen von Quartett- und Sextettsystemen in Carbonyl- und ähnlichen Verbindungen rechnen.

Ein Element, das, wie der Kohlenstoff, schon in seinen Neutralverbindungen so geringen Widerstand gegen Verzerrung und Ungesättigtwerden seiner Elektronenhüllen zeigt, wird auch

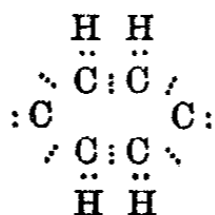
¹⁾ A. a. O.

dann, wenn die „Elektronensättigung“ eines ganzen Moleküls durch Übergang in ein Ion verändert wird, dem Bestreben der mit ihm verbundenen Atome mit größerer Stabilität der Elektronenhülle diese möglichst unverzerrt zu erhalten vermutlich keinen großen Widerstand entgegensetzen. Nur in diesem Sinne aus dem Umstand, daß die Anordnung und Distanz der ein bestimmtes Atom umgebenden Elektronenhülle mehr als bei den mit ihm verbundenen Atomen von der Norm abweichen muß, nicht aber aus der Zahl der in der Formel seine Hülle bildenden Elektronen wird man ableiten können, daß dieses bestimmte Atom zum Träger der elektrischen Ladung geworden ist.

Wie nahe verwandt die in rein chemischem Sinne so verschiedenen Ionen $[\text{CO}_3]''$, $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]'$ und $[\text{C}(\text{CH}_3)_3]'$ in ihrem Aufbau sind, erkennt man bei Benutzung folgender Elektronenformeln:



In allen Fällen der Einschaltung von Phenylresten wäre dann an die Stelle der am zentralen Kohlenstoffatom befindlichen Bindungselektronen der gleiche Rest also etwa



einzuschalten.¹⁾

Man sieht, daß alsdann zwischen der einfachen Bindung von Amino- und Methylgruppen und der doppelten der Sauerstoffatome, zwischen chinoider und benzoider Bindungsweise der Phenylreste kein Unterschied mehr bestände. In allen solchen Formeln kommt den peripheren Bestandteilen des Komplexes die normale Zahl von Elektronen in normaler Anordnung zu. Die Verzerrung, in der sie sich aber doch auch

¹⁾ Vgl. M. L. Huggins, Am. Soc. 44, 1607 (1922); W. O. Kermack u. R. Robinson, Soc. 121, 427 (1922).

befinden müssen, ist nicht darstellbar. Am stärksten verzerrt wäre natürlich die Hülle des Zentralatoms, doch sind hier zweifellos große Unterschiede vorhanden, die von dem Widerstande der peripheren Bestandteile gegen solche Verzerrung abhängen. Demnach wird auch die Beständigkeit bzw. Bildungstendenz des Komplexes von der Größe solcher Verzerrungen abhängen und in den Wechselbeziehungen der Elektronenverzerrung von Zentralatom und Peripherieteilen wird man das Maß der aktivierenden Wirkung letzterer erkennen können. Sind Phenylgruppen eingeschaltet, so würden dieselben durch solche Verzerrungen der an ihnen haftenden Atome natürlich beeinflußt werden und zwar in ähnlicher Weise, wie dies in chinoiden Systemen anzunehmen ist. Das muß sich dann auch in optischer Hinsicht auswirken. Im Methylrest ist das Kohlenstoffatom durch die mit ihm verbundenen Wasserstoffatome gegen Verzerrung der Elektronenhülle stark geschützt und beim einfachen Wasserstoffatom ist eine noch geringere Verzerrung seiner Elektronen zu erwarten. Das muß in den Tritolyl- und Triphenylcarboniumsalzen einerseits optisch infolge der schwächeren Umformung der Phenylreste, andererseits chemisch infolge der hier besonders großen Verzerrung der Elektronenhülle des Zentralatoms zum Ausdruck kommen.

Wir können aus diesen theoretischen Betrachtungen den Schluß ziehen, daß die Bedingungen, die für das Wiederaufleben der Baeyerschen Carboniumtheorie bei den Farbsalzen der Triphenylmethanreihe eingangs gefordert wurden, heute als gegeben angesehen werden können und zwar einerseits aus der folgerichtig entwickelten Komplexauffassung Werners heraus, andererseits aus der Anwendung der Erforschung des Atomaufbaus. Da sich indessen in diesen Betrachtungen noch manche ungesicherte hypothetische Elemente finden, so ist es unerläßlich, weiter zu prüfen, ob solche Ableitungen wirklich berechtigt sind, ob also die einfachen Verbindungen nach ihrem chemischen Verhalten wirklich als Stammformen anzusehen sind und ob die von verschiedener Seite gegen die Komplexauffassung aller dieser Verbindungen erhobenen Einwände wirklich haltbar sind oder nicht.

Die Untersuchung, die hiernach geboten erscheint, ist eine vergleichende. Sie hat sich nicht nur auf die Farbsalze und

ihre, wie oben definierte Stammformen, die Salze der Carbon-säure und Amidine, aus denen sie durch Zwischenschaltung der Phenylengruppen hervorgehen, zu erstrecken, sondern besonders auch auf Übergangsglieder und Mischformen. Als Übergangsglieder bezeichnen wir Formen, die als periphere Teile gleichzeitig solche der Farbsalze der Triphenylmethanreihe wie solche der Stammformen enthalten, als Mischformen solche, bei denen gleichzeitig säure- und basenbildende Peripherieteile am gleichen Kohlenstoffatom haften.

Es wird zweckmäßig sein, dieser vom Standpunkte der Komplexauffassung auszuführenden Untersuchung eine kurze Erörterung voranzuschicken, welche Verbindungen und Zustände von Verbindungen man in die Komplexauffassung organischer Verbindungen einreihen kann, da hierüber noch ziemlich verworrene Anschauungen zu herrschen scheinen.

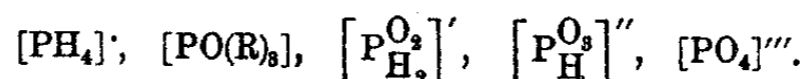
Systematik der einfachsten organischen Komplexe und Übergangsreihen.

A. Hantzsch¹⁾ hat in einer Abhandlung über die Carboniumsalze der Triphenylmethanreihe, die auch er als Komplexverbindung im Sinne Werners betrachtet, es zum ersten Male offen ausgesprochen, daß in ihnen ein Kohlenstoffatom mit der Koordinationszahl „Drei“ enthalten sei. Die Annahme der

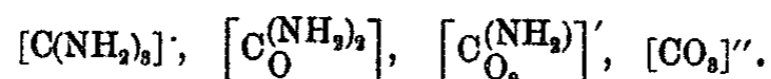
¹⁾ B. 54, 2627 (1921). Ich habe in meiner Abhandlung: „Über Fragen der Konstitution und Funktion der Elektrolyte“ Ann. Chem. 427, 85 (1921), in der ich die Komplexauffassung organischer Salze in viel allgemeinerem Sinne zu begründen versuchte, diese Folgerung aus derselben zwar nicht direkt ausgesprochen, habe aber, wie man aus der von mir gegebenen Begründung leicht erkennen wird, nie einen Zweifel daran gehabt, daß bei Ionen mit Kohlenstoff als Zentralatom diesem die Koordinationszahl „Drei“ zukomme. In diesem Zusammenhang möchte ich, ohne solchen Prioritätsfragen besonderen Wert beizulegen, doch darauf hinweisen, daß die genannte Abhandlung, in der eine Reihe von Gedankengängen mit den von Hantzsch entwickelten übereinstimmen, trotz späteren Erscheinens, fast 10 Monate vor Eingang der Mitteilung Hantzschs bei den Berichten bei der Redaktion der Annalen eingegangen ist. Die darin niedergelegten Ideen habe ich nachweislich bereits in den Jahren 1915 und 1916 in einer brieflichen Korrespondenz und in mündlicher Rücksprache mit Freiburger Kollegen zum Ausdruck gebracht, aber erst nach Kriegsende und Beibringung weiteren experimentellen Materials zur Publikation gegeben.

Koordinationszahl „Drei“ dürfte in diesem Falle, wie in dem analogen des ebenfalls salzartigen Triphenylmethylkaliums selbstverständlich und nicht aus der Reihe fallend sein, wenn man die Wernerschen Komplexvorstellungen auf Kohlenstoffverbindungen überhaupt überträgt, weisen doch auch andere Elemente verschiedene Koordinationszahlen auf, je nachdem, ob sie als Zentralatom von elektrisch neutralen Komplexen auftreten oder als solche von positiv oder negativ aufgeladenen Komplexionen, z. B.: SF_6 , $[\text{SO}_4]''$, $[\text{SR}_3]$. Nur als dem Zentralatom eines gesättigten Neutralkomplexes kommt dem Kohlenstoffatom die Koordinationszahl „Vier“ zu.

Nun findet man aber auch in zahlreicheren Fällen und zwar besonders bei den Elementen, die keine sehr ausgeprägte Elektroaffinität besitzen, im periodischen System also nicht in unmittelbarer Nähe der Edelgase stehen, daß sie in den von ihnen gebildeten Komplexen als Zentralatome die gleiche Koordinationszahl beibehalten, gleichviel, ob es sich um positiv oder negativ aufgeladene oder Neutralkomplexe handelt. Diese Fälle sind von Werner in seinen Übergangsreihen dargestellt worden. Von einfachen Fällen seien hier als Beispiele die Komplexe mit Phosphor als Zentralatom erwähnt:



Wenn man von diesem Beispiel zu den Kohlenstoffverbindungen übergeht, so zeigt sich, daß hier ganz ähnliche Verhältnisse vorliegen, nur mit dem Unterschiede, daß entsprechend der elektropositiveren Natur des Kohlenstoffs innerhalb des Bereiches seines Bindungsvermögens für Wasserstoff ein dem Phosphoniumkomplex entsprechender Kohlenstoffkomplex nicht entstehen kann. Stärker positivierende Radikale wie NH_2 und sogar schon CH_3 sind dazu aber befähigt, ebenso wie auch an die Stelle der peripheren Sauerstoffatome Radikale wie CN oder NO_2 treten können, um negativ aufgeladene Komplexionen zu bilden. So wie sich aus $[\text{PH}_4]'$ und $[\text{PO}_4]'''$ mit ihren Mischformen Übergangsreihen bilden lassen, kann man sie auch aus $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]'$ und $[\text{CO}_3]''$ ableiten, nämlich:



Das neutrale Glied dieser Übergangsreihe wird man mit demselben Recht als Komplex ansprechen dürfen, wie die als Ionen vorliegenden Endglieder der Reihe. Ähnliche Übergangsreihen von Komplexen wird man bilden können, wenn man einen peripheren Teil durch elektrochemisch indifferentere Teile ersetzt, wie Wasserstoff oder Alkyl, nämlich die Ionen der Amidine und Carbonsäuren mit dem neutralen Zwischenglied der Säureamide.

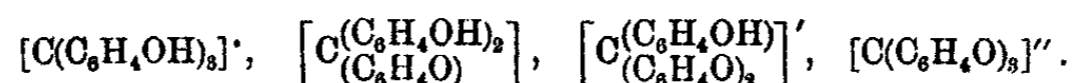
Nun sind die neutralen Zwischenglieder Harnstoff und Carbonsäureamid doch nicht unter allen Bedingungen zur Ionenbildung unfähig, sie können vielmehr sowohl Anionen wie Kationen bilden. Im letzteren Falle, bei der in wäßriger Lösung allerdings nicht erfolgenden Bildung einer ionisierbaren Metallverbindung, muß von einer Aminogruppe ein Wasserstoffatom abgelöst werden unter Übergang derselben in die ein Oxoatom vertretende Iminogruppe, während bei der Kationbildung ein Wasserstoffatom sich an ein Oxo-Sauerstoffatom anlagert unter Überführung dieses in die der Aminogruppe funktionell analoge Hydroxylgruppe. Iminogruppe und Oxo-Sauerstoffatom, Amino- und Hydroxylgruppe können sich also gegenseitig vertreten, ebenso wie Ammin- und Aquorest in anorganischen Komplexen und ebenso sind die Übergänge wasserstoffreicherer in wasserstoffärmerer Komplexe und umgekehrt unter gleichzeitigem Verlust oder Aufnahme einer Ladungseinheit grundsätzlich gleichzusetzen etwa dem Übergang eines anorganischen Aquo- in einen Hydroxokomplex, eines Hydroxo- in einen Oxokomplex und umgekehrt.

Wenn man von den Mischformen übergeht zu reinen Oxo- oder Aminokomplexen, so sieht man, daß hier nur ein Übergang durch Wasserstoffaufnahme bzw. -abgabe zu den ihnen entsprechenden Neutralformen der undissoziierten Carbonsäuren und der freien Amidine leicht erfolgt, die also ebenfalls Komplexe der Koordinationszahl „Drei“ darstellen. Viel größeren Widerstand setzen sie der über diese hinausführenden Wasserstoffaufnahme oder -abgabe entgegen, die aus einer Carbonsäure ein komplexes Kation, aus einem Amidin ein komplexes Anion entstehen lassen würde. Während jener Vorgang nur hypothetisch ist und vielleicht in der erheblichen Leitfähigkeit einer Eisessig-Schwefelsäurelösung in Erscheinung

tritt, scheint sich diese durch den Ersatz eines Wasserstoffatoms von Amidinen durch Metall realisieren zu lassen.

Gehen wir von den einfachen Stammformen zu den ihnen entsprechenden Formen der Triphenylmethanreihe über, so erkennt man leicht, daß vollkommen analoge Verhältnisse obwalten. Es zeigt sich aber, daß hier entsprechend der Abschwächung der einseitigen Ionenbildungstendenz der Stammformen ein Übergang von Anion zum Kation im Sinne Wernerscher Übergangsreihen realisierbar wird.

Als Beispiel betrachten wir die Übergangsreihe der vom Aurin ableitbaren Salze bzw. Ionen.



Komplex-, Oszillations- und Konjunktionsformeln.

Soweit die als Stammformen bezeichneten Verbindungen in Frage kommen, hat sich außer Verfasser besonders A. Hantzsch¹⁾ für die komplexmäßige Auffassung der Salze von Carbonsäuren eingesetzt. Von anderer Seite ist bisher hierzu noch nicht Stellung genommen worden, dagegen haben sich H. Lecher und F. Graf²⁾ gegen die Komplexauffassung der Guanidoniumsalze zugunsten einer Konjunktionsformel ausgesprochen. Die von A. Hantzsch schärfer präzierte Komplexauffassung der Triphenyl- und analogen Carboniumsalze gleichen Verhaltens scheint jetzt allgemein anerkannt zu sein. Die verallgemeinerte Streitfrage, ob die Komplex- oder Valenz-auffassung (im speziellen Falle chinoide Auffassung) ein besseres Bild für die organischen Salze abgebe, ist dagegen noch immer offen. Sie ist seit den Untersuchungen Baeyers ganz überwiegend mit Bezugnahme auf die basischen Farbsalze der Triphenylmethanreihe erörtert worden.

Baeyer hat zwar selber seine Carboniumauffassung nicht als Komplexauffassung bezeichnet, trotzdem ist in seiner Carboniumformel im Gegensatz zur alten Rosenstiehlschen Formel, die die Fuchsinfarbstoffe als Ester darstellte, der Komplexgedanke implicite schon enthalten, wie denn auch die

¹⁾ A. a. O.

²⁾ Ann. Chem. 438, 157 (1924).

Einreihung in die Oniumverbindungen ausdrückt, daß für die Carboniumverbindungen ein ähnliches Konstitutionsproblem vorliegt, wie für die Ammoniumverbindungen. Der Fortschritt, der durch den zuerst von Fierz und Köchlin¹⁾ ausgesprochenen Vorschlag, den Zickzackstrich Baeyers durch das Wernersche Symbol der Einschließung in Klammern zu ersetzen, erzielt wird, ist daher für die Komplexauffassung derselben nicht sehr wesentlich. Wenn diese Autoren es als einen Vorzug der Komplexdarstellung hinstellen, daß über den inneren Aufbau des Komplexes nichts ausgesagt werde, so stimmen sie in dieser Unbestimmtheit ja allerdings mit der älteren Komplexdefinition Werners überein, die aber wohl heute keinen Anhänger Wernerscher Ideen hindern wird, sich z. B. über die Konstitution des Ammoniumkomplexes ganz bestimmte Vorstellungen zu machen.

Für die Grundgedanken der Baeyerschen Komplexauffassung der basischen Triphenylmethanfarbstoffe im Sinne funktioneller Gleichwertigkeit der peripheren Reste haben sich außer Verfasser noch H. Kauffmann²⁾, W. Dilthey³⁾ und K. Brand⁴⁾ ausgesprochen. H. Kauffmann, der die ursprüngliche Annahme Baeyers im Sinne seiner Theorie der Valenzersplitterung modifizierte, zeigte in Gemeinschaft mit F. Kieser⁵⁾, daß durch die weitere Einführung von Methoxylgruppen in die Trianisylcarboniumsalze Baeyers sich ein kontinuierlicher Übergang der Eigenschaften farbiger, salzartiger, von den methoxylsubstituierten Triphenylcarboniumsalzen zu den Fuchsinfarbstoffen erzielen läßt, da seine Hexamethoxytriphenylcarboniumsalze den letzteren hinsichtlich der Hydrolysenbeständigkeit schon sehr nahe stehen. K. Brand konnte zeigen, daß durch den Ersatz von Methoxyl durch Methylmercaptogruppen auch in optischer Hinsicht ein völliger Anschluß an die Fuchsinfarbstoffe erzielt wird, ohne daß zwischen Methoxy- und Mercaptoverbindungen im chemischen Verhalten wesentliche Unterschiede bestehen.

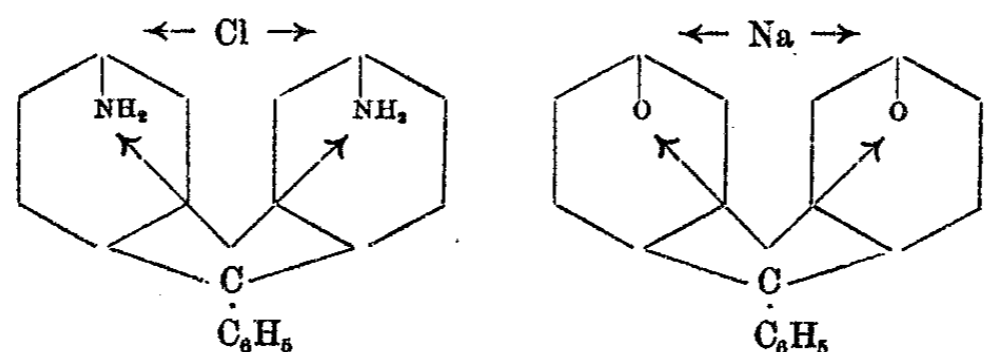
¹⁾ Helv. chim. Acta 1, 211 (1918).

²⁾ „Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Konstitution.“ Stuttgart (1920).

³⁾ Ber. 53, 261 (1920); dies. Journ. [2] 109, 273 (1925).

⁴⁾ Dies. Journ. [2] 109, 1 (1925). ⁵⁾ Ber. 45, 781, 2333 (1912).

Die Bedenken, die sich für A. v. Baeyer gleichzeitig gegen die reine Komplex- bzw. Carboniumformulierung, wie gegen die reine Valenzformel ergaben, führten ihn nach Aufgabe der ersteren zur Aufstellung seiner Oszillationsformeln, die zwar wieder Wesensverschiedenheit chinoider und benzoider Gruppen einführt, aber durch dauerndes Wechseln der Funktion innerhalb der beiden oder der drei Gruppen gleicher Atomverkettung (Oszillation) die funktionelle Differenzierung aufzuheben sucht.



Da bei der hier wieder angenommenen Lokalisierung der elektrischen Ladungen in den Stickstoff- bzw. Sauerstoffatomen in das Anion der Aurinsalze zwei elektrische Pole eingeführt werden müßten, wäre hierdurch jedoch eine bei den allein dargestellten Formeln von Benzaurinnatrium und Döbners Violett noch nicht hervortretende Schwierigkeit vorhanden, wenn man die Analogie zwischen den entsprechenden Salzen von Aurin und Pararosanilin zum Ausdruck bringen will.

Soweit Gründe, die sich aus den optischen Befunden ableiten, bei Aufstellung der Oszillationsformel maßgebend waren, teilen sie, wie von Brand¹⁾ gezeigt wurde, das Schicksal anderer Modifikationen der Valenzformel, insbesondere der Hantzschschen Koordinationsformel, daß nämlich ihre Annahme zu einer entsprechenden Formulierung der mit dem peralkylierten Aminoderivaten optisch übereinstimmenden Methylmercapto- und damit auch der Methoxyderivate der Triphenylcarboniumsalze führen müßte, für deren Auffassung als Carboniumsalze Baeyer stichhaltige Gründe gegeben hat.

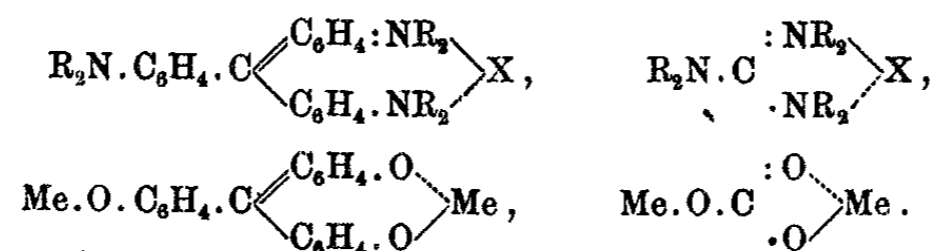
Hantzsch²⁾ schreibt aus optischen, übrigens hinsichtlich ihrer Stichhaltigkeit von Brand bestrittenen Gründen den beiden Aminogruppen seiner Fuchsinformel verschiedene Funk-

¹⁾ A. a. O.

²⁾ Ber. 52, 514 (1919).

tion zu. Die eine durch Konjunktion mit der Iminogruppe des chinoiden Restes verbundene soll danach an der Salz- bildung teilnehmen, die andere nicht. Für die Salze des Aurins ist dann natürlich, wie auch von Hantzsch angedeutet wird, Konjunktion zwischen nur einer salzbildenden phenolischen Hydroxylgruppe und dem Chinonsauerstoff anzunehmen.

Es leuchtet ohne weiteres ein, daß eine solche Konjunk- tionsannahme auch für die Stammformen, nämlich die Salze des Guanidins und der Kohlensäure sowie für Übergangsglieder und Mischformen gemacht werden kann, und H. Lecher und F. Graf¹⁾ haben sich kürzlich für eine entsprechende Auffassung der Guanidoniumsalze ausgesprochen, während Hantzsch aller- dings für die Salze der Carbonsäuren und damit wohl auch der Kohlensäure der Komplexauffassung den Vorzug gibt. Die Konjunktionsformeln sind in der Hantzschen Schreibweise:



Wenn man von der formellen Mißverständlichkeit solcher Formeln absieht, daß nämlich punktierte Striche üblicher- weise Nebervalenzbindungen ausdrücken, und solche zwischen einem Ion und seinem entgegengesetzt geladenen Partner nicht wohl denkbar sind, so dürften wohl auch in sachlicher Hin- sicht erhebliche Einwände berechtigt sein. Man käme z. B. für das Carbonat eines zweiwertigen Metalls zu der eigentüm- tümlichen Folgerung, daß in einem solchen, etwa dem Calcium- carbonat



(die dicken Striche bedeuten die normale, nicht konjugierte Bindung) die drei Sauerstoffatome in dreifach verschiedener

¹⁾ A. a. O. Nach diesen Autoren kann die Konjunktion der Guanido- niums Salze durch eine Elektronenformel ausgedeutet werden, in der je zwei Stickstoffatome durch Vermittlung von drei dem Kohlenstoffatom gleich- zeitig angehörenden Elektronen an dieses gebunden werden, während das dritte in normaler Weise durch zwei gebunden wird.

Funktion sowohl an das Kohlenstoff-, wie an das Calciumatom gebunden sind, eine Folgerung, die jedenfalls mit dem oben erwähnten, dem Krystallaufbau betreffenden Befunde Braggs in Widerspruch stände.

Auch die Konjunktionsformel der Salze des Guanidins scheint kein guter Ausdruck für diese nur als einsäurige Salze vorkommenden Verbindungen zu sein, denn da man der Salzbildung des konjugierten Amino-Iminosystems wohl nicht eine negativierende Wirkung auf den Rest des Moleküls zuschreiben kann, fehlt die Erklärung, warum das Salzbildungsvermögen der dritten nach der Formel normalen Aminogruppe erloschen ist.¹⁾

Ableitung von Komplexformeln aus den Eigenschaften der Salze.

Von den Schlüssen, die man für die feinere Konstitutionsermittlung von Verbindungen bekannter Atomverkettung aus dem analogen oder abweichenden Verhalten im Vergleich mit solchen ziehen kann, deren Konstitution als feststehend angesehen wird, dürften die sich auf den Vergleich des rein chemischen Verhaltens stützenden im allgemeinen schwerer wiegen, als die sich auf den Vergleich optischer Eigenschaften stützenden. Wenn deshalb aus der wirklichen oder nach Brand nur scheinbaren optischen Unterschiedlichkeit einfacher Triphenylcarboniumsalze von den echten Farbsalzen der Triphenylmethanreihe oder derjenigen dieser von den ihnen entsprechenden aminosubstituierten Triphenylmethylradikalen (Wieland, Popper und Seefried²⁾) Schlüsse auf Unterschiedlichkeit in der Konstitution dieser Verbindungen gezogen worden sind, so

¹⁾ Wie sehr das der Fall ist, wird besonders deutlich am Verhalten von mono-Guanidoniumsalzen zweibasischer Säuren. So ist das saure oxalsaure Salz mit Kalilauge und Phenolphthalein als Indicator scharf titrierbar und gibt mit Ammoniak neutralisiert ein krystallisierbares Ammonium-Guanidonium-oxalat, dessen Eigenschaften völlig denen des Kalium-Ammonium-oxalats entsprechen. Das saure Salz ist als schwer lösliche Verbindung leicht erhältlich und fällt aus, wenn man die gesättigte Lösung eines leicht löslichen Guanidoniumsalzes mit gesättigter Oxalsäurelösung versetzt. Es krystallisiert in derben Prismen, das Ammoniumdoppelsalz in Nadeln.

²⁾ Ber. 55, 1822 (1922).

scheinen uns solche Unterschiede besonders, sofern sie zwischen nicht völlig vergleichbaren Verbindungen bestehen, nicht ein solches Gewicht zu haben, wie die rein chemischen Unterschiede zwischen den als chinoiden Imoniumsalzen angesprochenen Fuchsinfarbstoffen und den Verbindungen, die zweifellos als Imoniumsalze aufzufassen sind.

Schon Baeyer¹⁾ hat darauf hingewiesen, daß Chinonimine nach den Feststellungen Willstätters nur schwach basischen Charakter haben im Gegensatz zu den sehr stark basischen aminosubstituierten Fuchsoniminen. Die aus ihnen hervorgehenden echten Farbbasen sind nach den Feststellungen von Hantzsch und Osswald²⁾ in ihrer Basizität den Alkali-hydroxyden vergleichbar und sie entsprechen auch in dieser Beziehung vollkommen ihrer Stammform, den Amidinen und dem Guanidin sowie Mischformen wie Auramin, von denen gleiches gilt.

Im engen Zusammenhang mit der Basizität von Amino-verbindungen steht die Beständigkeit ihrer Nitrite. Für Amidine und Guanidin ist charakteristisch die von Lossen³⁾ entdeckte ungewöhnlich große Beständigkeit ihrer Nitrite. Es läßt sich zeigen, daß auch die ihnen vergleichbaren Verbindungen beständige Nitrite geben. Durch doppelte Umsetzung von Lösungen leicht löslicher Salze des Pararosanilins oder Auramins, wie der essigsäuren Salze des Pararosanilins oder Auramins wurden so Nitrite erhalten, deren Lösung ebenso wie die des Guanidoniumnitrits langdauerndes Kochen verträgt, ohne daß sie sich irgendwie anders verhalten als ihre Salze mit anderen Säuren. Stärker basische Amine wie auch Ammoniak selber kann man zwar auch in krystallisierbare Nitrite überführen. Siedebeständigkeit dürfte aber sonst bei keinem reinen Ammoniumnitrit zu beobachten sein und ist bei einem Imoniumnitrit wohl erst recht nicht zu erwarten.

Eine Parallele zu dem Vergleich der Basizitäten von Chinoniminen und aminosubstituierten Fuchsoniminen ergibt der Vergleich der Acidität von Oxyfuchsonen und einfachen Phenolen. Aurin und Benzaurin sind wesentlich stärkere

¹⁾ Ber. 38, 578 (1905).

²⁾ Ber. 33, 278, 752 (1900).

³⁾ Ann. Chem. 265, 166, 170 (1891).

Säuren als einfache Phenole, da sie sich ebenso wie die auch hierher gehörenden Phthaleine schon in einer Lösung von Kohlensäure, in der Hitze sogar essigsaurem Natrium mit der Farbe ihrer Alkaliverbindungen lösen, demnach aus Kohlensäuren und sogar essigsauren Salzen die Säure austreiben. Auch gibt das Aurin ein recht beständiges, gut krystallisierendes Ammoniumsalz.

Weniger deutlich als auf die Unterschiede in der Basizität, die Baeyer als Stütze seiner Carboniumtheorie anführte, ist bisher auf einen Unterschied eingegangen worden, der beim Vergleich der Salze von aminosubstituierten Fuchsoniminen und ihren Stammformen mit den Salzen von Chinoniminen wie auch allen sonstigen Ketiminen auffällt. Eine charakteristische Eigenschaft der Salze der Chinonimine ebenso wie aller anderen gewöhnlichen Imine ist die, daß sie meist schon beim Eintragen in kaltes Wasser in Chinon bzw. Keton und Ammoniumsalz zerfallen. Wäßrige Lösungen der Fuchsinsalze können stundenlang ohne Zersetzung gekocht werden und das gleiche gilt für die Salze der Stammformen, nämlich der Amidine und des Guanidins. Auch die Mischform, das Auraminsalz, ist in völlig neutraler Lösung noch nach einstündigem Sieden größtenteils unzersetzt. Der große Unterschied im chemischen Verhalten zeigt sicher einen konstitutionellen Unterschied an, der jedenfalls nicht in einer Valenzformel, wohl aber in einer bestimmten Komplexformel ausgedrückt werden kann. Aber auch im Lichte der Komplexauffassung werden sich solche Unterschiede nicht deuten lassen, wenn man nach Dilthey¹⁾ die elektrische Ladung dem ganzen Komplex zuschreibt und ebenso bringt uns die Vorstellung der Valenzersplitterung H. Kauffmanns²⁾ für die in einem Ion vorliegenden Verhältnisse nicht viel weiter. Sie werden aber leicht verständlich, wenn man sich vorstellt, daß die elektrische Ladung, d. h. also in einem Kation der Ausfall eines Elektrons mindestens vorwiegend in einem bestimmten Atom zur Auswirkung kommt. Die Baeyersche Carboniumvorstellung für Fuchsinsalze überträgt bereits die Tatsache, daß positivierende Reste das

¹⁾ Ber. 53, 268 (1920).

²⁾ Ber. 52, 1422 (1919).

Zentralatom aktivieren auf die Aminogruppen des Komplexes und wir werden diese Vorstellung unbedenklich auf die Stammformen übertragen können. Hierdurch würde, wie besonders deutlich am Guanidoniumkomplex erkennbar wird, das selbständige Salzbildungsvermögen der peripheren Aminogruppen herabgesetzt werden, gradeseo wie in Metallammoniaken die Tendenz zur Bildung von selbständigen Ammoniumkomplexen verringert ist. Wird aber das zentrale Kohlenstoffatom nicht durch das Zusammenwirken mehrerer Aminogruppen hinreichend aktiviert, so gewinnt die Tendenz der stickstoffhaltigen Gruppen zur Bildung des Stickstoffkomplexes die Oberhand. Eine einfache Iminoverbindung wird dann bei der Salzbildung zunächst in den koordinativ ungesättigten Imoniumkomplex $\left[\begin{array}{c} \text{N}^{\text{H}_2} \\ \text{C} : \text{R}_2 \end{array} \right]^+$ übergehen, der als stark ungesättigter Komplex in wäßriger Lösung sein Sättigungsbestreben durch Anlagerung von Wasser befriedigt.

Es müssen dann offenbar ganz verschiedene Verhältnisse eintreten, je nachdem, ob es sich um die Iminogruppe eines einfachen Ketimins oder Aldimins handelt oder um eine solche eines chinoiden Restes wie im Fuchsonimin. Der im ersten Falle entstehende Komplex I zerfällt leicht in den Ammoniumkomplex und Keton bzw. Aldehyd, der im zweiten Falle entstehende Komplex II ist in der Stickstoff-Kohlenstoffbindung beständig, und zerfällt nur hydrolytisch an der Stickstoff-Wasserstoffbindung:



Im Gegensatz zu dem leichten Zerfall dieser Komplexe zeigen die Komplexe, die sich von Amidinen und Guanidin, Amino- und Diaminofuchsonimin ableiten, keine oder jedenfalls sehr geringe Neigung zu zerfallen oder Wasser anzulagern und erweisen damit die Abwesenheit einer koordinativ ungesättigten Imoniumgruppe, dagegen das Bestehen eines koordinativ gesättigten, nämlich des Carboniumkomplexes.

Es bestehen aber auch da Unterschiede, die jetzt leicht verständlich werden. Durch Erwärmen oder unter dem Einfluß des Lichtes wird die Elektronenbeweglichkeit erhöht und es kann daher vorübergehend durch Hinüberschwingen eines Elek-

trons vom Stickstoff zum Kohlenstoff der Carboniumzustand in den Imoniumzustand übergeführt werden. So finden wir denn auch, daß sowohl durch Erhitzen wie durch Bestrahlung¹⁾ wäßrige Lösungen des Malachitgrüns²⁾ und besonders leicht des Doebnerschen Violetts³⁾ teilweise hydrolytisch zersetzt werden unter Bildung der Carbinolbase. Daß das auch nach der Baeyerschen Potenzenregel als wesentlich beständiger zu erwartende Krystallviolett oder Parafuchsin bei solcher Behandlung viel weniger beeinflußt werden, steht mit obiger Deutung im Einklange. Die Beständigkeit entspricht der Bildungstendenz des farbigen Komplexes, die bei den dreifach aminosubstituierten Triphenylmethylverbindungen weitaus die der nur zweifach substituierten übertrifft. So wird die Carbinolbase des Pararosanilins und Krystallvioletts in alkoholischer Lösung durch eingeleitetes Kohlendioxyd alsbald in das Farbsalz übergeführt, die des Malachitgrüns und Doebnerschen Violetts nicht.

Im Lichte der durch die Elektronenformeln angedeuteten Auffassung würden sich die Verhältnisse so darstellen lassen, daß in den Triaminoderivaten der höchste Grad von Symmetrie im Sinne einer gleichmäßigen Verzerrung der Elektronenhülle des Zentralkohlenstoffatoms nach den drei Seiten eines gleichseitigen Dreiecks erreicht ist, die durch Wechselwirkung mit ihr bedingte Art der Verzerrung der Elektronenhüllen der Stickstoffatome aber von derjenigen in einer Oniumverbindung am meisten abweicht. Beim Monoaminoderivat findet eine solche Wechselwirkung im wesentlichen einseitig zwischen Zentralkohlenstoff und dem einen Stickstoffatom statt, wodurch jenes dem Zustande eines gewöhnlichen ungesättigten Atoms angenähert, dieses aber, in der Form seiner Elektronenhülle den Verhältnissen in einem Chinoniminsalz vergleichbar, mehr den Charakter eines Oniumsalzes annimmt. Bei den zwischen ihnen stehenden Diaminoderivaten ist noch eine Symmetrie des Komplexes nach zwei Richtungen zu erwarten, diese kann aber durch Elektronenverschiebung infolge äußerer Einflüsse (Wärme, Licht) wenigstens vorübergehend aufgehoben und der

¹⁾ K. Gebhard, dies. Journ. [2] 84, 584 (1911).

²⁾ J. Piccard, zitiert nach Ber. 52, 510 (1919).

³⁾ Döbner, Ann. Chem. 217, 245 (1883).

Zustand des Komplexes dem des Monoaminoderivates genähert werden. Bei den Stammformen der Amidine sind ähnliche Verhältnisse natürlich auch zu erwarten, sie kommen aber wegen der viel größeren Festigkeit des Komplexes nicht so deutlich zum Ausdruck wie hier.

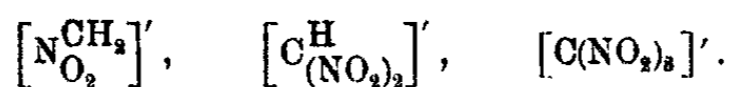
Sind die hier versuchten Betrachtungsweisen frei von Fehlschlüssen, so müssen sich auch in optischer Hinsicht Folgerungen daraus ergeben, aus denen sich ihre Berechtigung ableiten ließe. Das ist nun in der Tat der Fall. Wenn man die Salze des Fuchsonimins ganz oder teilweise als solche eines Immoniumkomplexes auffaßt, diejenigen aber, die sich von Mono- und Diaminofuchsonimin ableiten, als Carboniumverbindungen, so könnte man die Gründe, die Hantzsch¹⁾ veranlassen, die Komplexauffassung der Fuchsinfarbstoffe abzulehnen, geradezu also eine Stütze derselben betrachten.²⁾ Nach Hantzsch ist nämlich die optische Verschiedenheit der Salze des einfachen Fuchsonimins von ihren einander optisch sehr ähnlichen Mono- und Diaminoderivaten mit der Komplexauffassung nicht verträglich, während sie jetzt als Folgerung derselben erscheint.

Über die gegenseitigen Beziehungen von Aminofuchsonimininen, Farbsalzen und echten Farbbasen, Carbonium- und Pseudosalzen, Carbinol- und anderen Pseudobasen.

Die Beziehungen der von den Fuchsinfarbstoffen ableitbaren Basen zueinander scheinen heute nach der intensiven Bearbeitung dieses Gebietes besonders dank den Arbeiten von Hantzsch und Baeyer im wesentlichen geklärt zu sein. Wir haben zu unterscheiden zwischen der ätherlöslichen chinoiden Iminbase (Homolkas Base), die, nur aus den nicht peralkylierten Farbstoffen gewinnbar, sich in ihrer gelbbraunen Farbe

¹⁾ Ber. 52, 529 (1919).

²⁾ Das gleiche dürfte auch für die Beweisführung Hantzschs gegen die Komplexauffassung anderer organischer Verbindungen gelten, bei denen die Komplexannahme besonders nahe liegt. So erklärt sich der optische Unterschied zwischen den farblosen Salzen des Nitromethans und den gelben des Di- und Trinitromethans leicht dadurch, daß verschiedenartige Komplexe vorliegen; vgl. Ber. 52, 493 (1919); 55, 2043 (1922):



vom Farbsalz optisch wesentlich unterscheidet. Die Iminbase reagiert mit Wasser, das sie ihrer ätherischen Lösung entzieht, sofort, indem sie in eine nicht isolierbare und in wäßriger Lösung unbeständige echte Farbbase übergeht, die in ihrer Farbe und ihrer starken alkaliähnlichen Dissoziation als wahres Analogon der Farbsalze erscheint und daher von Hantzsch entsprechend seiner für diese geltenden Auffassung als Ammoniumbase (wohl besser Imoniumbase) bezeichnet wird. Ob diese, wie Hantzsch annimmt, sich zur Carbinolbase isomerisiert, oder ob nach der Baeyerschen Auffassung die Iminbase direkt Wasser anlagert, gilt als noch nicht entschieden.

Hantzsch und Osswald¹⁾, die zuerst die Existenz echter Farbbasen der Fuchsinfarbstoffe nachwiesen, bezeichnen es als auffallend, daß dieselben sich nicht leichter anhydrieren, in dessen erscheint jetzt gerade diese Eigenschaft bei der Ableitung aus ihrer Stammform, der Guanidoniumbase, als durchaus wahrscheinlich. Das in Äther sehr leicht lösliche Guanidin läßt sich nämlich auch aus seiner konzentriertesten wäßrigen Lösung erst nach Zusatz von Alkalihydroxyd ausäthern. Das ist ein Verhalten, aus dem der sehr starke Widerstand gegen den Übergang aus der salzartigen, ionisierten Form in die elektrisch neutrale freie Form hervorgeht.

Nach Hantzsch und Osswald ist die Carbinolbase oder Pseudobase die stabile Form zweier Isomeren, indem sich die in der echten Farbbase als Ion vorliegende Hydroxylgruppe an das zentrale Kohlenstoffatom in nicht mehr dissoziierender Weise anlagert. Diese Ansicht ist nun nicht ganz richtig, es besteht vielmehr zwischen echter Farbbase und Pseudobase ein Gleichgewichtszustand. Wenn die genannten Autoren dies nicht erkannt haben, so liegt es jedenfalls daran, daß sie ihre Untersuchungen in wäßriger Lösung durchführten. Eine wäßrige Lösung der echten Farbbase entfärbt sich zwar langsam, aber schließlich doch annähernd vollständig, indem sich gleichzeitig hiermit die in Wasser praktisch unlösliche Carbinolbase ausscheidet. Durch das Ausscheiden der einen Komponente wird aber der Gleichgewichtszustand aufgehoben. Führt man den Versuch in einem Lösungsmittel durch, in dem die Carbinol-

¹⁾ Ber. 33, 278 (1900).

base gelöst bleibt, so tritt eine vollständige Entfärbung nicht ein.

E. Fischer¹⁾ will im Hantzschschen Laboratorium gefunden haben, daß die Iminbase aus Fuchsin oder Neufuchsin sich in einer Reihe organischer Lösungsmittel wie Chloroform, Aceton, Pyridin, Nitrobenzol und Benzylcyanid mit der Farbe einer Fuchsinlösung auflöst und spricht von der solchen Solvaten zukommenden Solvatochromie. Die Nachprüfung dieser Angabe zeigte, daß hiervon keine Rede sein kann. Alle diese Lösungsmittel lösen für sich mit der gleichen gelbbraunen Farbe, die auch die Ätherlösung besitzt. Wohl aber läßt sich bestätigen, daß diese Lösungen schon bei geringem Feuchtigkeitsgehalt die Farbe der echten Farbbase erkennen lassen, die aber beim Schütteln mit ein wenig festem Kaliumhydroxyd oder Kaliumcarbonat sofort in die gelbbraune der Iminbase übergeht. Bemerkenswerterweise sind alle von Fischer angegebenen Lösungsmittel solche, in denen auch das Farbsalz Fuchsin sich in meist nicht unerheblicher Menge löst. In allen Lösungen ist, wie auch in einer Lösung über Kaliumhydroxyd destilliertem und sicher säurefreien Alkohols, zweifellos die echte Farbbase enthalten. Was aber unseres Erachtens bei diesen Versuchen das Wesentliche ist, das ist die Tatsache, daß solche Lösungen im Gegensatz zu der wäßrigen nicht entfärbt werden. Wenn also eine Isomerisierung zur Carbinolbase stattfindet, so muß im Endzustand eine ebensolche Umwandlung der Carbinolbase in die echte Base stattfinden.

Es ist demnach vorauszusehen, daß das Gleichgewicht sich auch im umgekehrten Sinne einstellen wird, wenn man von der farblosen Carbinolbase ausgeht. Wenn man die farblose Lösung der Carbinolbase des Parafuchsins oder Krystallvioletts in einem geeigneten Lösungsmittel, z. B. Aceton, Pyridin, Nitrobenzol gelöst in einem eingeschmolzenen Rohr, also sicher bei Ausschluß von Kohlensäure und anderen Säuren, aufhebt, so beobachtet man, daß sie im Verlauf mehrerer Tage zunehmend die Farbe des entsprechenden Farbsalzes annimmt. Höhere Temperatur wirkt beschleunigend und ganz besonders

¹⁾ Sitzungsberichte der Gesellschaft deutscher Naturforscher und Ärzte, Leipzig 1922; Z. f. angew. Chem. 35, 578 (1922).

Bestrahlung, so daß man im direkten Sonnenlichte schon nach Bruchteilen einer Minute am Auftreten bzw. der Verstärkung der Farbe die Umwandlung deutlich erkennen kann. Für die Lösung von Pararosanilin in Aceton wurde das Gleichgewicht bestimmt. Es tritt ein, wenn 7% der Carbinolbase in die echte Farbbase umgewandelt sind.

Die Bestimmung wurde folgendermaßen ausgeführt. Reines, zweimal umkrystallisiertes Pararosanilin wurde in der tausendfachen Menge Aceton gelöst und die Lösung mit Calciumhydroxyd geschüttelt, bis sie farblos geworden war. Die Lösung enthielt zweifellos nur die Carbinolbase, da sie auch auf Wasserzusatz farblos blieb, ebenso war die in käuflichem Aceton immer, wenn auch nur spurenweise enthaltene Säure, neutralisiert. Die Lösung wurde jetzt nach Abfiltrieren vom Calciumhydroxyd in zwei Flaschen mit eingeschliflenen Stopfen verteilt, von denen die eine im Dunkeln aufgehoben, die andere dem Sonnenlichte ausgesetzt wurde. Bei dieser trat die Färbung sehr schnell ein und übertraf bald bei weitem die der unbelichteten Lösung, die sich aber ebenfalls nach einer Stunde nicht unerheblich tingiert hatte. Nach 24 Stunden wurde der Gehalt an echter Farbbase bestimmt durch colorimetrischen Vergleich mit einer gleichen, aber um das Zehnfache verdünnten Lösung, der eine zur Salzbildung hinreichende Menge Eisessig hinzugefügt war. Bei der belichteten Lösung war das Maximum der Färbung bereits eingetreten, da sich diese auch nach weiterer Belichtung während der beiden folgenden Tage nicht verstärkte. Der Gehalt der unbelichteten Lösung an echter Farbbase war nach einem Tage auf 6% gestiegen und erreichte am folgenden Tage den der belichteten, um dann ebenfalls konstant zu bleiben.

Für die Deutung des Vorgangs dürfte es wichtig sein, daß für ihn die Natur des Lösungsmittels sehr wesentlich ist. Es wurde gefunden, daß Säureamide ganz besonders wirksam sind und zwar von den hierauf untersuchten besonders Formamid und Acetamid, schwächer Harnstoff und Acetanilid. Zu reinem Formamid und Acetamid wurden einige Tropfen Natronlauge zugegeben, so daß Phenolphthalein gerötet wurde, dann eine farblose Lösung der Carbinolbase in Aceton zugefügt. Bei kurzem Erhitzen auf dem Wasserbade tritt intensive

Färbung auf, die auch nicht durch die Anwesenheit von Wasser oder wäßriger Ammoniaklösung in nicht zu großem Überschuß verhindert wird. Auch Zusatz von Natriumcarbonat beeinträchtigt die Haltbarkeit der farbigen Lösung lange nicht so sehr wie bei Abwesenheit des Säureamids.

Dieses Verhalten der Säureamide gegenüber Carbinolbasen ist besonders bemerkenswert, da E. Knecht¹⁾ gezeigt hat, daß die animalische Faser nur den farbigen organischen Rest beim Färbvorgang aufnimmt, das mit ihr verbundene Säureion aber nicht mit auf die Faser zieht, sondern vollständig in der erschöpften Färbeflotte zurückbleibt. Da die animalische Faser als Proteinstoff aus komplizierten Säureamiden besteht, wird es jetzt verständlich, warum sie auch aus einer farblosen Lösung der Carbinolbase mit der Farbe der Farbsalze ausgefärbt wird. Knecht erklärt das damit, daß die Proteine Säureeigenschaft besitzen und Farbsalze (Lacke) bilden. Nun ist die animalische Faser auch bei Anwesenheit ziemlich großer Mengen von Ammoniak oder Natriumcarbonat und kräftig alkalischer Reaktion färbbar, also unter Bedingungen, bei denen weder einfache Fettsäuren noch Aminosäuren unter Farbsalzbildung reagieren. Die Deutung Knechts scheint daher insofern unzureichend zu sein, als sie immer noch die Farbstoffbildung unerklärt läßt, und man wird wohl auf Grund des oben beschriebenen Modellversuches in dem Vorhandensein von Säureamidbindungen in den Proteinen die primäre Ursache des Aufziehens von Farbstoffen unmittelbar aus ihrer Carbinolform zu suchen haben, wenn es natürlich auch möglich ist, daß in einem weiteren Stadium unter teilweiser Verseifung der Amidgruppen Farbsalzbildung (Lackbildung) eintritt.

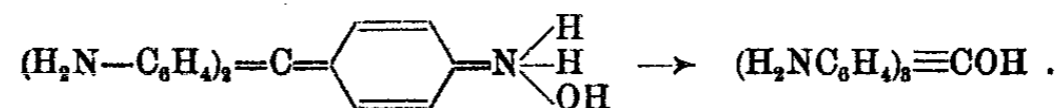
Der Einfluß des Lösungsmittels bei der Umwandlung der farblosen Carbinolbase ist wohl nur so zu verstehen, daß sich jenes mit der Hydroxylgruppe assoziiert und sie dadurch leichter ablösbar macht. Bei dieser Dissoziation entsteht dann neben dem positiv aufgeladenen Farbkomplex nicht etwa ein einfaches Hydroxylion, sondern ein Komplexion OH, X ; wobei X eines der verschiedensten assoziationsfähigen Moleküls unter anderem jedenfalls auch OH_2 sein kann. Es erscheint daher

¹⁾ Ber. 21, 1556 (1888).

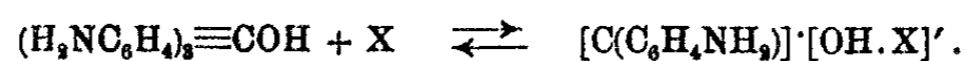
fraglich, ob überhaupt eine mit der Carbinolbase isomere farbige Verbindung existiert, die als salzartige Verbindung mit Carbonium- oder Imoniumkomplex als Kation und Hydroxyl als Anion zu betrachten wäre. Wir können das in den Worten formulieren: Die Hydroxylgruppe kann komplexen Kationen gegenüber nur in Form einer Anlagerungsverbindung, d. h. als Teil eines komplexen Anions OH^-X bestehen, wobei X ein anlagerungsfähiges Molekül sein mag.

Daß diese Auffassung auch in allgemeinerem Sinne berechtigt ist, dürfte daraus hervorgehen, daß auch echte Ammoniumbasen niemals in Substanz isoliert worden sind. In den wenigen Fällen, in denen es bisher gelungen ist eine Ammoniumbase in kristallisierter Form zu isolieren, wie z. B. in der als Tetramethylammoniumhydroxyd angesprochenen Verbindung, enthält die Ammoniumbase Wasser und es gelingt nicht das letzte Molekül Wasser zu entfernen, ohne den Komplex selber zu zerstören.

Von der von Hantzsch und Osswald entwickelten Vorstellung über die Beziehungen von echter Farbbase und Pseudobase unterscheidet sich also die hier entwickelte in mehrfacher Hinsicht. Nach diesen Autoren handelt es sich bei dem Übergang von echter Farbbase in Pseudobase um einen einseitigen Isomerisierungsvorgang, den sie z. B. für Pararosanilin und die ihm entsprechende echte Farbbase folgendermaßen formulieren:



Nach der neuen Annahme ist der Vorgang nicht einseitig verlaufender, die Umwandlung der Pseudobase in die echte stellt nur eine von zwei zu einem Gleichgewichtszustand führenden Reaktionen dar. Auch handelt es sich nicht um einen einfachen Isomerisierungsvorgang, sondern das Medium ist hieran wesentlich beteiligt. Unabhängig hiervon ist die für die folgende Reaktionsgleichung benutzte Komplexformulierung der echten Base, wofür das in den vorhergehenden Kapiteln Gesagte gilt.



Der Einfluß des Lichtes auf die Umwandlung der Carbinolbase in die echte Base, gibt Anlaß zu einigen theoretischen Bemerkungen. Im vorausgehenden Abschnitte wurde auf die Wirkung des Lichtes auf die Lösungen einiger Triphenylmethanfarbstoffe hingewiesen, durch die dieselben in ihre Carbinolbasen übergeführt werden. Es wurde dort gesagt, daß eine einfache Elektronenverschiebung innerhalb des farbigen Komplexes diesen in einen Zustand überführen muß, der den Komplex bei geeigneten Bedingungen zur leichten Umwandlung in die Carbinolbase zwingt. Ganz das gleiche gilt auch für die Überführung der Pseudobase in die echte Base. Nach der früher entwickelten theoretischen Annahme braucht man sich nur zu denken, daß ein dem Kohlenstoffatom der Hydroxylgruppe angehörendes Elektron zur Hydroxylgruppe hinüberwandert, um sofort den positiv geladenen Komplex und das negativ geladene Hydroxylion zu bilden. Ein solches System wird aber unbeständig sein und sich sofort wieder in die Pseudobase zurückverwandeln, wenn nicht ein anderes Molekül zugegen ist, mit dem sich die Hydroxylgruppe zu einem stabilen negativ aufgeladenen Komplex vereinigen kann. Wer sich jemals mit Farbstoffen von der Art der Triphenylmethanfarbstoffe beschäftigt hat, wird die Beobachtung gemacht haben, daß Carbinolbasen in feuchtem Zustande sich außerordentlich leicht im Lichte färben. Hierfür ist die Anwesenheit von Kohlensäure und anderen Säuredämpfen nicht erforderlich, die oberflächliche Färbung tritt auch in einer säurefreien Atmosphäre ein.

Das, was für die Carbinolbasen gesagt wurde, gilt ebenso auch für diejenigen Derivate des aminosubstituierten Triphenylmethans, in denen die OH-Gruppe der Carbinolbase durch O-Alkyl, SH, S-Alkyl, NH_2 , SO_3H , SO_2H und CN ersetzt ist, Verbindungen, bei denen es z. T. zweifelhaft ist, ob man sie unter die von Hantzsch geprägten Begriffe Pseudobasen oder Pseudosalze rubrizieren soll.

Von diesen Verbindungen wird von den Gegnern der Rosenstiehl'schen Fuchsinformel besonders auf die Cyanoderivate oder Leukocyanide hingewiesen, die sich wegen des ihnen fehlenden Dissoziationsvermögens und der Farblosigkeit prinzipiell von den Farbstoffen unterscheiden sollen. Es ist

nun bekannt, daß neben den farblosen auch farbige Cyanide bestehen. Tortelli¹⁾ hat sich bemüht, solche farbige salzartige Cyanide in krystallisiertem Zustande zu isolieren. Das ist ihm aber nur dann geglückt, wenn der Cyanrest komplexartig, z. B. mit Quecksilbercyanid verbunden war. Farbige einfache Cyanide scheinen für sich nicht beständig zu sein. In Lösung lassen sie sich aber nach Tortelli nachweisen und Hantzsch und Osswald²⁾ verfolgten messend die Umwandlung solcher echten salzartigen Cyanide in Leukocyanide. Hier gilt aber wieder das für die Umwandlung echter Basen in Pseudobasen Gesagte. Vollständige Umwandlung tritt nur in wäßriger Lösung ein. Wenn man z. B. Pseudobasen in wasserfreier Blausäure auflöst, so lösen sie sich mit der Farbe der Farbsalze und die Farbe bleibt dauernd erhalten. Den genannten Autoren ist es ebensowenig wie anderen Untersuchern der Leukocyanide gelungen, diese in Farbsalze zurückzuverwandeln, doch ist daraus nicht der Schluß zu ziehen, daß die Dissoziation unter Rückbildung des Farbkomplexes nicht möglich ist. Bereits E. und O. Fischer³⁾ haben festgestellt, daß das salzsaure Salz des Hydrocyanrosanilins bei 180—190° glatt in HCl, HCN und Rosanilinsalz zerfällt. Es wurde nun gefunden, daß für eine solche Dissoziation nicht vorhergehende Salzbildung notwendig ist, doch tritt sie in deutlich erkennbarer Weise nur unter dem Einflusse der Wärme oder des Lichtes ein. Auch hier ist der Einfluß des Mediums feststellbar. Wenn man ein sorgfältig gereinigtes Präparat von Hydrocyanrosanilin zusammen mit Säureamiden wie Acetamid oder Harnstoff auf Temperaturen über 150° erhitzt, so bemerkt man intensive Rotfärbung, die beim Erkalten der Schmelze wieder abbläßt. Hiermit ist dann allerdings auch eine bei der hohen Temperatur leicht verständliche teilweise Acylierung der Aminogruppen verbunden, wie auch daran erkannt wird, daß das Reaktionsprodukt noch in starker Salzsäure farbig gelöst wird, die einfache Rosanilinsalze entfärbt.

Weit stärkere Wirkung hat das Licht. Die Wirkung ultravioletter Lichtstrahlen auf die Leukocyanide der basischen

¹⁾ Ber. 28, 1705 (1898).

²⁾ A. a. O.

³⁾ Ann. Chem. 194, 274 (1878).

Triphenylmethanfarbstoffe ist bereits von J. Lifschitz¹⁾ beobachtet worden, der zeigen konnte, daß diese unter dem Einfluß des Lichtes des Eisenbogens bis zu einem für das gewählte Leukocyanid und das Medium, in dem es gelöst ist, charakteristischen Maximum den Zustand des echten Salzes annimmt. Er konnte den Grad der Umwandlung durch den Vergleich der Leitfähigkeit mit der einer Farbstofflösung messen, doch ist das offenbar auch auf colorimetrischem Wege möglich. Die von ihm beobachteten Maxima entsprechen offenbar den Gleichgewichten unter den von ihm gewählten Versuchsbedingungen. Da nämlich festgestellt wurde, daß die Farbe bzw. Leitfähigkeit der Lösungen mit einer für das jeweils untersuchte Cyanid charakteristischen Geschwindigkeit wieder im Dunkeln zurückgeht, erkennt man, daß die physikalischen Existenzbedingungen nicht nur auf den Zeitfaktor der Einstellung auf ein bestimmtes Gleichgewicht, sondern auch auf dieses selber von Einfluß sind. Für die Beobachtung und Messung des Grades der Lichtwirkung ist beim Cyanid des Pararosanilins dessen Umwandlung in das Pseudosalz nur sehr langsam erfolgt, die Benutzung künstlicher Lichtquellen nicht erforderlich. Bei Belichtung des Hydrocyanpararosanilins mit direktem Sonnenlicht beobachtet man sofort einsetzende Rotfärbung. Eine ein Promille enthaltende Lösung in Aceton hatte sich, wie durch colorimetrischen Vergleich mit einer äquimolekularen Fuchsinlösung festgestellt wurde, nach 5 Stunden zu 3, nach 10 Stunden zu 4⁰/₁₀ dissoziiert, um nach weiteren 10 Stunden mit 4¹/₂ ⁰/₁₀ konstant zu bleiben. Wesentlich beschleunigt wird natürlich die Dissoziation, wenn durch Gegenwart freier Säure die Rückbildung des Pseudosalzes verhindert oder erschwert wird. Eine Lösung in Eisessig konnte so schon nach 5 stündiger Belichtung als zu 30 ⁰/₁₀ dissoziiert erkannt werden.

Die Erkenntnis, daß für die Entstehung farbiger Lösungen mit freiem Farbkomplex vorhergehende Salzbildung der Aminogruppen in den Pseudobasen und Pseudosalzen der Fuchsinfarbstoffe nicht erforderlich ist, ist für die Theorie der Farb-

¹⁾ Ber. 52, 1919 (1919); J. Lifschitz u. C. L. Joffé, Ph. Ch. 97, 428 (1921).

salzbildung aus diesen in allgemeinerem Sinne wichtig, und es erscheint daher besonders bemerkenswert zu sein, daß das auch für die Leukocyanide gilt, da hier infolge der Eigenart der Kohlenstoff-Kohlenstoffgruppe die Eigentümlichkeiten anderer Pseudobasen und Pseudosalze ins Extreme verstärkt erscheinen.

Es ist schon lange bekannt und von A. Hantzsch¹⁾ durch messende Versuche bestätigt und sichergestellt worden, daß bei der Überführung der Carbinolbasen in Farbsalze durch Einwirkung von Säuren primär die farblosen in ihren Eigenschaften den Anilinsalzen entsprechenden Salze der Pseudobasen entstehen, die dann in wäßriger Lösung unter Wasserabspaltung und gleichzeitiger Abschwächung der salzbildenden Eigenschaften der Aminogruppen in die Farbsalze übergehen. Wenn man in die ätherische Lösung der Carbinolbase des Krystallvioletts Chlor- oder Bromwasserstoff einleitet, so erhält man nach Hantzsch die entsprechenden Trichlor- oder Tribromhydrate dieser Carbinolbase, die eine bemerkenswerte Beständigkeit zeigen und sich in kaltem Wasser farblos lösen. Wenn man dagegen zu einer solchen ätherischen Lösung der Carbinolbase des Krystallvioletts oder auch Malachitgrüns einen Tropfen Eisessig gibt, so entsteht sofort eine tief violette bzw. grüne Lösung des Farbsalzes.

Hieraus dürfte im Zusammenhang mit den neuen Beobachtungen der Schluß zu ziehen sein, daß die alte Annahme, wonach bei der Überführung von Carbinolbasen in Farbsalze diese aus den Salzen der Carbinolbase durch Wasserabspaltung entstehen, unrichtig sein muß. Der primäre Vorgang bei solcher Überführung setzt vielmehr an der Carbinolgruppe ein und durch Salzbildung der Aminogruppe wird die Bildung des Farbsalzes weder bedingt noch erleichtert, sondern erschwert.

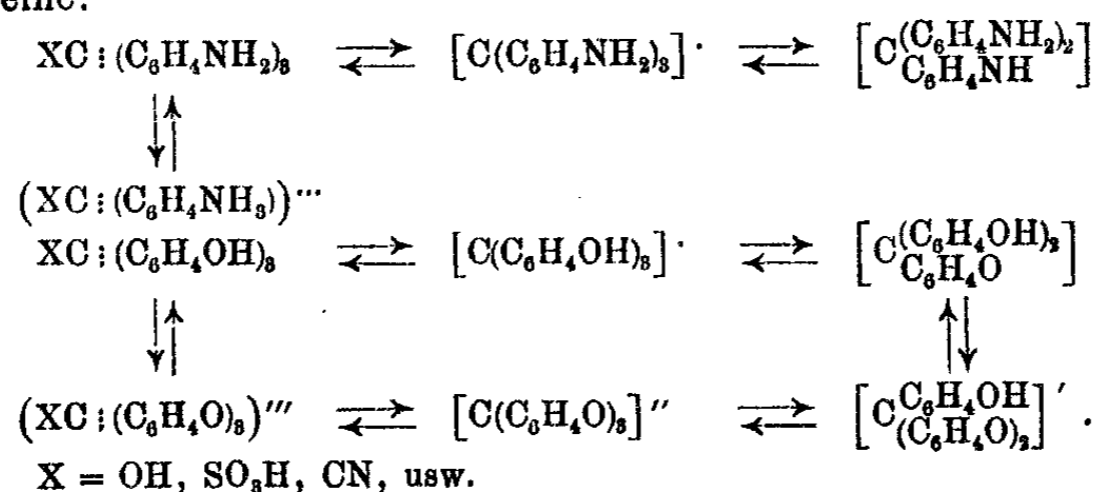
Zwischen Leukocyaniden und Carbinolbasen der Triphenylmethanfarbstoffe stehen in ihren Eigenschaften die Leukosulfonsäuren. Diese zersetzen sich schon beim Erhitzen mit Wasser unter Farbsalzbildung und H. Wieland und G. Scheuing²⁾ haben gezeigt, daß als erstes Zersetzungsprodukt z. B. der

¹⁾ Ber. 33, 752 (1900).

²⁾ Ber. 54, 2539 (1921).

Pararosanilinleukosulfonsäure oder leichter noch ihres Alkalisalzes das Parafuchsin Salz dieser Säure entsteht. Sie erwähnen auch, daß durch Salzbildung mit starken Säuren die Haftfestigkeit der Sulfongruppe erhöht wird und zwar zunehmend mit der Konzentration der Säure. Also auch hier wieder dieselbe Erscheinung wie bei Leukocyanid oder Carbinolbase. Es sei dazu noch bemerkt, daß auch die Leukosulfonsäuren stark lichtempfindlich sind.

Für das bei den Verbindungen der Fuchsinreihe als Gleichgewichtszustand charakterisierte Verhältnis zwischen farbigen Komplexen mit der Koordinationszahl „Drei“ ihres Zentralatoms und ihren durch Übergang desselben in ein Kohlenstoffatom der Koordinationszahl „Vier“ entstehenden farblosen Derivaten findet sich ein vollständiger Parallelismus bei den sauerstoffhaltigen Verbindungen der Triphenylmethanreihe:



Den zum Vergleich hier nochmals angeführten Übergängen der vom Pararosanilin ableitbaren Verbindungen folgt ein Schema der Übergänge des selber ein Neutralkomplex darstellenden Aurins in farbige Komplexionen und farblose Verbindungen. Hierbei ist zu beachten, daß der Beständigkeit bzw. Bildungstendenz bestimmter Verbindungstypen der Fuchsinreihe nicht die gleiche in der Aurinreihe entspricht. So ist aus der früher als Pseudobasen und Pseudosalze bezeichneten Verbindungsklasse hier die Carbinolform nicht faßbar, wohl aber Leukosulfonsäure¹⁾ und Leukocyanid²⁾, ebenso von Salzen mit

¹⁾ Dale u. Schorlemmer, Ann. Chem. 166, 285 (1873).

²⁾ Graebe u. Caro, Ann. Chem. 179, 199 (1875); Zalkowsky, M. 1, 782 (1881).

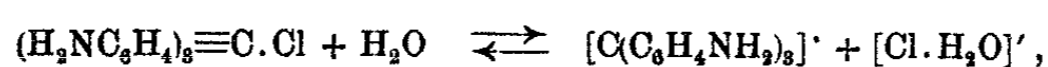
farbigem Kation nur solche starker Mineralsäuren. Da die Formen mit geringem Wasserstoffgehalt in der Aurinreihe große Bildungstendenz haben im Gegensatz zu der des Pararosanilins, wo unter den feststellbaren Komplexformen der Neutralkomplex, die sehr unbeständige Homolka'sche Base, das Endglied bildet, läßt sich in jener ein vollkommener Kreisprozeß der Übergänge darstellen. Man kann feststellen, daß diejenigen physikalischen Existenzbedingungen, die in der Pararosanilinreihe die Bildung farbiger Komplexe begünstigen, dies auch in der Aurinreihe tun. So wird bekanntlich Aurinnatrium durch überschüssige Natronlauge entfärbt, in dem jedenfalls das phenolische Salz des dem Aurin entsprechenden Carbinols entsteht. Sofern der Laugenüberschuß nicht zu groß ist, tritt beim Erhitzen einer solchen die rote Farbe wieder auf, um beim Erkalten wieder zu verschwinden. Das entspricht vollkommen dem Verhalten einer durch überschüssige Säure gerade entfärbten Fuchsinlösung, die beim Erhitzen ihrer Farbe zurückgewinnt. Auch eine Lösung des aurinleukosulfonsauren Natriums etwa in Eisessig wird beim Erhitzen tief orangegelb, um beim Erkalten wieder farblos zu werden.

Besonderes Interesse dürfte auch unter den Aurinverbindungen der Leukocyanverbindung zukommen. Wenn man zu einer Lösung von Aurinnatrium Natriumcyanid hinzugibt, so hellt sich die tiefrote Lösung besonders in der Hitze schnell auf. Vollkommene Entfärbung tritt aber auch nach langem Stehen der Lösung nicht ein. Die Farbtiefe entspricht nach Zugabe der fünffach molekularen Menge im Endzustand immer noch etwa derjenigen, die bei 100facher Verdünnung der Aurinatlösung erzielt wird. Umgekehrt löst sich das Leukocyanid in verdünnter Natronlauge zunächst farblos, färbt sich aber beim Stehen allmählich rot. Die Farbe wird beim Erhitzen der Lösung viel tiefer und blaßt beim Erkalten wieder ab. Den gleichen Effekt wie beim Erhitzen beobachtet man auch, wenn man eine solche Lösung dem direkten Sonnenlicht aussetzt. Die Intensität der Färbung entspricht dann etwa der des belichteten Leukocyanids des Pararosanilins. Wir finden also auch hier das typische Bild eines Gleichgewichts, das durch die Wirkung der Temperatur und der Belichtung eine Verschiebung zugunsten der farbigen Form erfährt.

Die Leukosulfonsäure wird schon durch kalte Natronlauge sofort mit wesentlich tieferer Farbe aufgenommen als beim Leukocyanid erreichbar ist, erreicht aber ihrerseits lange nicht die Farbintensität einer Lösung von Aurinnatrium. Im Gleichgewichtsverhältnis zwischen aurinleukosulfonsaurem Natrium mit Salzfunktion der phenolischen Hydroxyle und dem System Aurinfarbsalz + Sulfit ist dieses also begünstigter als das entsprechende System Farbsalz + Cyanid aber weniger begünstigt als das System Farbsalz + Natriumhydroxyd in den Gleichgewichten mit den entsprechenden farblosen Cyan- und Hydroxylverbindungen.

Die Unterschiede in den Bildungstendenzen der im obigen Gleichgewichtsschema angeführten Verbindungsformen sind also nur gradueller Natur und die Gleichgewichte der Oxy- und Amino-, bzw. Oxo- und Iminoformen entsprechen einander vollkommen.

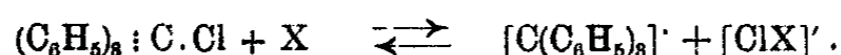
Wenn man die Leukocyanide der Fuchsinfarbstoffe als extreme Beispiele der vorwiegenden Tendenz zur Bildung von Pseudosalzen betrachtet, so stellen die Fuchsinisalze mit Mineralsäureanion extreme Beispiele der Tendenz zur Bildung des echten Salzes mit farbigem Komplex dar. Ihnen entsprechende isomere Pseudosalze sind bei den aminosubstituierten Triphenylmethanderivaten nicht bekannt. Trotzdem ist aus Analogiegründen zu vermuten, daß auch bei den eigentlichen Farbsalzen und den ihnen entsprechenden hypothetischen Pseudosalzen in Lösungen die gleichen Gleichgewichtsverhältnisse obwalten, z. B.:



nur, daß hier die rechte Seite der Gleichung die begünstigste ist. Dadurch könnte die Reaktion eine Erklärung finden, die die Farbsalze mit Ammoniak und Aminen bei der Bildung der Carbinolamine eingehen. Die Deutung derselben im Sinne einer Anlagerung an die Iminbase findet im experimentellen Befund keine Begründung, da z. B. die Homolkasche Base für sich keineswegs leicht Ammoniak anlagert, und noch weniger ist natürlich die Übertragung der Annahme Hantzschs eines Isomerisierungsvorganges wie bei der Bildung von Pseudobase aus echter Base hier anwendbar. Man könnte die

Reaktion als eine solche der undissoziierten oder Pseudosalzform auffassen und sie in Analogie stellen zu der der entsprechenden Reaktion der ebenfalls als Pseudosalze vorliegenden Triphenylmethylhalogenide, von denen bekannt ist, daß sie sich mit Ammoniak und Aminen mit großer Leichtigkeit umsetzen, wie sie sich auch mit Pyridin zu einem quartären Pyridoniumsalz umsetzen. Zu erwägen wäre allerdings auch die Möglichkeit, daß auch für diese wie für alle Alkylhalogenide ein Gleichgewichtszustand zwischen der Form des Pseudosalzes und des echten Salzes besteht und daß immer nur die Form des im Gleichgewicht minder begünstigten echten Salzes die reaktionsfähige ist. Dafür würde sprechen, daß bei Leitfähigkeitsbestimmungen organischer Halogenverbindungen z. B. in Schwefeldioxydlösung die Jodverbindungen sich als am meisten dissoziiert erweisen, diese es aber auch sind, die sich mit Aminen am leichtesten zu Ammoniumsalzen vereinigen. Wie man auch die Bildung einfacher und substituierter Triphenylcarbinolamine auffassen mag, auf jeden Fall ist es in hohem Grade wahrscheinlich, daß der Mechanismus ihrer Bildung prinzipiell derjenigen der Carbinole und anderer Pseudobasen oder Pseudosalze entspricht.

Auch das Verhältnis des normalerweise farblosen und nicht salzartigen Zustandes der Triphenylmethylhalogenide zu ihrem farbigen Carboniumzustand, der durch Anlagerung verschiedener Verbindungen zu einem mehr oder weniger stabilen werden kann, wird wohl am besten unter der Betrachtungsweise eines Gleichgewichtszustandes zwischen Pseudosalzform und Carbonium- oder Komplexform verständlich:



X kann in diesem Falle HCl, MeCl_n, SO₂, C₆H₅OH usw. sein.

Dadurch, daß sich eine der unter X zu rechnenden Verbindungen an das Halogenatom anlagert, erlangt die Gruppe —Cl...X eine viel größere Tendenz dem benachbarten Kohlenstoffatom ein Elektron zu entreißen und damit selber zu einem stabilen Ion zu werden, als sie dem einfachen Halogenatom innewohnte. Gleichzeitig wird dem Rest des Moleküls die elektrische Ladung aufgezwungen, die es trotz der hierzu in diesem Fall sehr geringen Tendenz als Ion behalten muß.

Zur Aufzwingung einer elektrischen Ladung auf den unsubstituierten Triphenylmethylrest sind nur diejenigen Säuren geeignet, deren Anionen sehr starke Bildungstendenz haben. Die Überchlorsäure hat von allen Säuren die stärkste Neigung zur Ionenbildung, ihrem Ion kommt damit die stärkste Bildungstendenz von allen Säureionen zu und tatsächlich scheint nur dem Überchlorsäureion die Fähigkeit innezuwohnen für sich allein dem Triphenylmethylkomplex und unter normalen Bedingungen auch seinen Derivaten mit mäßig aktivierenden Substituenten wie der Methyl- und Methoxylgruppe seine Ladung aufzuzwingen ohne selber Neigung zur Bildung von Komplexen höherer Ordnung zu zeigen. Andere Sauerstoffsäuren wie Schwefelsäure und Salpetersäure ergeben dagegen selbst bei Anwesenheit überschüssiger Carbinolbase übersaure Salze und es ist nur indirekt möglich durch Umsatz der Halogenverbindungen mit Silbersulfat oder -nitrat einfache Carboniumsalze darzustellen.

Nun enthalten konzentrierte Sauerstoffsäuren, vermutlich ähnlich der Fluorwasserstoffsäure, höher komplexe Anionen und es ist charakteristisch für sehr schwache Basen, daß sie solche Komplexe nicht aufzulösen vermögen, sondern vorwiegend übersaure anomale Salze bilden, gerade so wie sehr schwache Säuren besonders leicht basische Salze bilden, in denen wir komplexe Kationen höherer Ordnung erkennen. Es ist wohl nur Zufall, bedingt durch besseres Krystallisationsvermögen und leichtere Isolierung, daß von übersauren Salzen besonders solche der Halogenwasserstoffsäuren beschrieben worden sind.¹⁾ Der Umstand, daß den echten Halogenosalzen der Fuchsinfarbstoffe solche ihrer Chromogene, der Triphenylmethylhaloide nicht entsprechen, bringt also nur die Tatsache zum Ausdruck, daß die Ionenbildungstendenz des Triphenylmethylrestes sehr klein, die des Tri-p-aminotriphenylmethylrestes sehr groß ist. Wir dürfen aber als Analoga der Triphenylmethylhaloide nicht solche Pseudosalze des p-aminosubstituierten Triphenylmethyls suchen, bei denen ein am zentralen Kohlenstoffatom haftendes

¹⁾ Man beachte das Kapitel über „Komplexe Halogenverbindungen des Wasserstoffs“ in A. Werners „Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie“.

Atom bzw. ein diesem entsprechender Rest selber eine erhebliche Ionenbildungstendenz besitzt, wodurch die Neigung der beiden das Molekül bildenden Komponenten zu dissoziieren bzw. im krystallisierten Zustande ein Ionengitter zu bilden, sich gegenseitig unterstützt, sondern bei solchen Pseudosalzen bzw. Pseudobasen, bei denen, wie bei den früher besprochenen, der Fuchsinfarbstoffe diese Neigung wenigstens bei einer, in diesem Falle der anionischen Komponente nur sehr schwach ist, und bei denen daher wie bei den unsubstituierten Triphenylmethylhaloiden Salzbildung nur erfolgt, wenn dieselbe infolge von Komplexbildung erhöht wird. Man hat also auch keinen Anlaß einen grundsätzlichen Unterschied zwischen ein- und mehrsäurigen Salzen zu suchen, wie dies noch kürzlich von W. Dilthey¹⁾ geschehen ist, oder mit ihm an der Vollgültigkeit der Kehrmannschen Deutung²⁾ des Einflusses von in zunehmender Menge zu Triphenylmethanfarbstoffen zugesetzter Mineralsäure auf die Farbe derselben im Sinne der optischen Ausschaltung der Auxochrome durch eigene Salzbildung zu zweifeln, die z. B. beim Krystallviolett über die deutlich erkennbare Absorption der aminosubstituierten Zwischenglieder hinweg zu der reinen Triphenylcarboniumfarbe führt, die beim einsäurigen Perchlorat identisch ist mit der des mehrsäurigen Sulfats.

Nun kann Dilthey zur Stütze seiner Auffassung allerdings darauf hinweisen, daß überschüssige Säure oder Metallhalogenid in manchen Fällen von Additionshalochromie keine optische oder bathochrome Wirkung hat. Auch scheint tatsächlich das von Gomberg dargestellt normale Triphenylmethylsulfat intensiver farbig zu sein als das mehrsäurige Sulfat, das wohl auch in der Lösung des Triphenylcarbinols in konzentrierter Schwefelsäure enthalten ist. Ebenso hat auch Hydratwasser, wie im wasserhaltigen Triphenylmethylperchlorat farbabschwächende Wirkung. Zu Schlüssen, die mehr als Vermutungen sind, fehlen aber noch die Unterlagen. Wir wissen weder, ob in Lösungen noch in den Ionengittern der krystallisierten Verbindungen nur Ionen einer Art ent-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 109, 277 (1925).

²⁾ Kehrman u. Sandor, Ber. 51, 915 (1918).

halten sind, noch welche Teile jeweilig als den Kationen, welche als den Anionen zugehörig, anzusehen sind. Da Triphenylammonium- und Triphenylmethylpyridoniumsalze farblos sind, so kann man es wohl als wahrscheinlich ansehen, daß im wasserhaltigen Triphenylmethylperchlorat Oxoniumionen enthalten sind, das Hydratwasser also wenigstens teilweise die gleiche Funktion ausübt, wie Ammoniak und Pyridin in den durch Vereinigung derselben mit Triphenylmethylchlorid entstehenden komplexen Ionen. Auf die in den übersauren Salzen und in den farbigen Lösungen in überschüssiger Säure möglichen Verhältnisse, wird durch die neueste Mitteilung A. Hantzschs¹⁾ ein neues Licht geworfen. A. Hantzsch hat die schon früher von mir ausgesprochene Vermutung²⁾ experimentell bestätigt, daß in konzentrierten Säuren so wenig wie in verdünnten wirkliche H-Ionen enthalten sind, sondern komplexe Kationen, die durch Vereinigung von Wasserstoff mit der Pseudosäure in der gleichen Weise entstehen wie Ammonium- und Hydroxoniumionen durch Vereinigung jenes mit Ammoniak und Wasser. Die Existenz des Nitroniumkomplexes ist jetzt sichergestellt und von Hantzsch wird auch auf die Wahrscheinlichkeit des Bestehens eines Sulfuryliumkomplexes hingewiesen. Ein Rest, wie der des Triphenylmethyls, kann nun offenbar auch ein Wasserstoffatom eines Nitronium- oder Sulfuryliumkomplexes vertreten und es ist also mit der Möglichkeit zu rechnen, daß in den mehrsäurigen Salzen Komplexe höherer Ordnung vorkommen, also außer den farbigen Carboniumionen solche, bei denen etwa ein Säuremolekül zusammen mit dem Triphenylmethylrest ein Kation bildet, in dem also dieser nicht die Carboniumfunktion ausübt, sondern nur wie in den Pseudosalzen koordinativ vierwertige Kohlenstoffatome besitzt. Für die Wahrscheinlichkeit einer solchen Annahme spricht der Umstand, daß bei den mehrsäurigen Nitraten und Sulfaten das Verhältnis von Salpeter- bzw. Schwefelsäurerest zu dem in verschiedener Weise substituierten Triphenylmethylrest in unregelmäßiger Weise schwankt. So wurden als Säurebestandteile gefunden beim p-Tritolylmethyl-nitrat³⁾ $\text{NO}_3 + 2\text{NO}_2\text{H}$,

¹⁾ Ber. 58, 941 (1925).

²⁾ Ann. Chem. 427, 74 (1921).

³⁾ Norris, Am. 38, 627 (1907).

beim p-Trianisylmethyl-nitrat¹⁾ $\text{NO}_3 + 1\frac{1}{2}\text{NO}_3\text{H}$, beim Phenyl- und p-Anisyl-dinaphthoxanthyl-sulfat²⁾ $\text{SO}_4\text{H} + \frac{1}{2}\text{SO}_4\text{H}_2$, beim p-Bromphenyl-dinaphthoxanthyl-sulfat³⁾ $\text{SO}_4\text{H} + \text{SO}_4\text{H}_2$.

Wenn wir als Pseudosalz eine Verbindung bezeichnen, die aus zwei Komponenten besteht, von denen die eine erhebliche Tendenz besitzt als Ion aufzutreten und z. B. mit H oder OH verbunden in wäßriger Lösung wesentlich als solches erscheint, während die andere nur in Bindung mit einem Rest stärkerer Ionenbildungstendenz als Ion erhältlich ist, dann läßt sich erkennen, daß durch Eingriffe und Veränderungen von dreierlei Art die Umwandlung eines solchen Pseudosalzes in ein echtes Salz erzielt werden kann.

Die erste beruht einfach darauf, daß durch Änderung in den physikalischen Existenzbedingungen die Neigung zur Dissoziation und Annahme des Ionenzustandes erhöht wird. So lösen sich nach G o m b e r g⁴⁾ Triphenylmethylchlorid und -bromid in Benzonitril in der Kälte farblos beim Erwärmen unter Gelbfärbung, ferner geben Baeyer und Villiger⁵⁾ für eine Reihe der von ihnen untersuchten Methoxyderivate des Triphenylcarbinols an, daß sie sich in heißem Eisessig farblich also jedenfalls unter Bildung des Carboniumacetats lösen, während die Lösung in kaltem Eisessig farblos ist, und schließlich hat Dilthey⁶⁾ kürzlich ähnliche Beobachtungen über das Auftreten von nur als Halochromie deutbarer Färbung beim Erhitzen geeigneter Vertreter der Triarylmethylhalogenide in den verschiedensten Lösungsmitteln, besonders schön und anhaltend in Chlorbenzol, mitgeteilt. Da die Stärke der Färbung sehr von der Wahl des Lösungsmittels abhängt, ist dieses zweifellos an dem Vorgang beteiligt, wobei es aber fraglich ist, ob die stärkere Dissoziation nur infolge des stärkeren Dielektrikums auftritt oder ob man auch hier noch eine Komplexbildung infolge von Assoziation des Lösungsmittels in Betracht ziehen darf, die in ihrer Wirkung allerdings hinter der reinen Temperaturwirkung

¹⁾ v. Baeyer, Ber. 35, 1998 (1902).

²⁾ G o m b e r g u. C o n e, Ann. Chem. 370, 168, 172 (1909).

³⁾ C o n e u. W e s t, Am. 33, 1546 (1911).

⁴⁾ Ber. 35, 2404 (1902).

⁵⁾ Ber. 35, 3024 (1902).

⁶⁾ Dies. Journ. [2] 109, 289 (1925).

zurücktritt. Da der Grad der Assoziation des Lösungsmittels an dem gelösten Stoff nicht bestimmt werden kann und man nur im allgemeinen weiß, daß Assoziation, Dissoziationsfähigkeit und Dielektrizitätskonstante einander parallel gehen, scheint mir für den völligen Ausschluß dieser Möglichkeit von Dilthey noch kein stichhaltiger Beweis erbracht worden zu sein. Die gleiche Unsicherheit wie hier gilt dann auch für die entsprechenden Erscheinungen bei den von den Fuchsin- und Aurinfarbstoffen ableitbaren farblosen Verbindungen, von denen im ersten Teil dieses Kapitels die Rede war. Es darf hier wohl auch die Vermutung ausgesprochen werden, daß wie bei diesen nicht nur die Temperatur, sondern auch das Licht einen Einfluß auf die Gleichgewichte zwischen farbigen und farblosen Formen der nicht eigentlichen Farbstoffcharakter besitzenden Verbindungen der Triphenylmethanreihe ausübt.

Die zweite Halochromie erzeugende Änderung ist die mehrfach angeführte, bei der durch Anlagerung und Komplexbildung bei der Komponente stärkerer Ionenbildungstendenz diese Eigenschaft weiter verstärkt wird, bis schließlich auch der anderen Ionencharakter aufgezwungen wird.

Die dritte ist die, bei der durch Veränderungen in der Komponente schwächerer Ionenbildungstendenz diese erhöht wird. Das kann bei Triphenylmethylpseudosalzen wie den Halogeniden entweder dadurch geschehen, daß, wie von Schlenk gezeigt wurde, an die Stelle von Phenylgruppen Biphenyl- oder Naphthylreste eintreten, oder daß in einen oder mehrere Phenylreste aktivierende Gruppen, wie Methyl- oder Methoxylreste, eintreten. Wie aus einer Reihe von Arbeiten von Baeyer, Gomberg, Kauffmann, Schlenk und anderen Forschern, sehr einleuchtend auch aus der neuesten oben erwähnten von Dilthey hervorgeht, lassen sich so die verschiedensten Stufen der Übergänge von Pseudosalz zu echtem Salz erzielen. Die erste beim Triphenylmethylchlorid noch nicht beobachtbare wäre wohl die, in der in Eisessiglösung also vermutlich durch Assoziation des Halogens mit Essigsäure die Umwandlung eintritt, in einer weiteren läßt sich das Halogen durch mittelstarke Säurereste wie die halogenierten Essigsäuren und schwache wie die der Essigsäure ersetzen, ohne aber in wäßriger Lösung beständige Salze zu bilden, bis schließlich im in

verdünnt essigsaurer Lösung beständigen Acetat des Hexamethoxytriphenylmethyls eine Verbindung erhalten wird, die in ihren Eigenschaften sich schon unmittelbar an die eigentlichen Triphenylmethanfarbstoffe anschließt.

Da es besonders interessiert, bis zu welchem Grade die aminosubstituierten Triphenylmethanderivate in diese Reihe hineingehören, wurde die folgende Untersuchung am acetylierten Mono-, Di- und Tri-p-aminotriphenylcarbinol angestellt.

Über Farbsalze aus acetylierten p-Aminotriphenylcarbinolen.

J. v. Braun¹⁾ hat das Konstitutionsproblem der basischen Triphenylmethanfarbstoffe dadurch aufzuklären versucht, daß er in den Dimethylamidogruppen der Carbinolbase des Malachitgrüns je eine Methylgruppe durch Cyan, Nitroso- und Phenylthiocarbaminsäurereste ersetzte. Diese Verbindungen lösen sich in starken Säuren mit roter Farbe; durch Zusatz von Wasser verschwindet die Farbe und das farblose Carbinol wird wieder ausgeschieden. Die Schlußfolgerung des genannten Autors aus diesem Verhalten, daß zwar diesen salzartigen roten Verbindungen, deren Aminogruppen das selbständige Salzbildungsvermögen genommen ist, die Konstitution der einfachen Triphenylcarboniumsalze zukomme, diese Konstitution sich aber von der des Malachitgrüns wegen des Farbunterschiedes unterscheiden müsse, hat A. v. Baeyer²⁾ bereits als nicht stichhaltig abgelehnt. Sie ist schon aus dem Grunde nicht haltbar, weil jede Änderung der nach Baeyer als nur aktivierend angenommenen Aminogruppen von einer Farbenänderung begleitet ist, auch ohne daß irgendeine Änderung in der Konstitution in Frage käme.

Nun ist es aber denkbar, daß durch Einführung schwächerer negativer Gruppen in die Aminogruppen basischer Triphenylmethanfarbstoffe die bei diesen vorausgesetzte aktivierende Wirkung solcher Gruppen wohl dem Wirkungsgrade der in dieser Beziehung best untersuchten Methoxygruppe angenähert aber doch nicht so weit abgeschwächt wird, daß eigenes Salzbildungsvermögen ganz fortfällt. Von diesem Gesichtspunkte aus wurden

¹⁾ Ber. 37, 633 (1904).

²⁾ Ber. 38, 578 (1905).

die Acetylderivate des Mono-, Di- und Tri-p-aminotriphenylcarbinols einer vergleichenden Untersuchung unterzogen.

Von den aus diesen Verbindungen darstellbaren Farbsalzen sind besonders die dem Doebnerschen Violett und dem Parafuchsin entsprechenden charakteristisch und lassen sich in Form ihrer schön krystallisierenden Perchlorate isolieren. Solche Farbsalze sind nach ihrer äußeren Erscheinung bei dem starken Metallglanz ihrer Oberflächenfarbe und ebenso hinsichtlich der Tieffarbigkeit ihrer Lösungen von den nicht acetylierten Farbstoffen nicht allzu verschieden. In rein chemischer Hinsicht stehen sie aber erwartungsgemäß den von Baeyer und Villiger beschriebenen Methoxyderivaten der Triphenylcarboniumsalze näher und man kann von der acetylierten Aminogruppe feststellen, daß sie wohl etwas stärker aktivierend wirkt als die Methoxygruppe, ihre Wirkung aber doch schwächer ist, als die vereinigte Wirkung zweier Methoxygruppen in den von H. Kauffmann¹⁾ untersuchten Hexamethoxytriphenylcarboniumsalzen, denn wann auch die Basizitätsbestimmung nach der Methode von Baeyer und Villiger²⁾ beim acetylierten Parafuchsin und Doebnerschen Violett nicht mehr durchführbar wird, weil besonders bei ersterer Verbindung eine annähernd vollständige Entfärbung der eisessig-schwefelsauren Lösung durch Verdünnen mit wäßrigem Alkohol nicht mehr erzielt werden kann, ist doch in verdünnter Essigsäure eine farbige Lösung nicht mehr erhältlich. In kaltem Eisessig ist beim dreifach substituierten Carbinol deutliche, beim zweifach substituierten schwache Halochromie feststellbar, beim einfach substituierten nicht mehr. Die Absorption dieser Lösungen wird beim Erhitzen sehr viel stärker, beim zwei- und dreifach substituierten ist sie ein kräftiges Rot, beim einfach substituierten ein schwaches Gelb. Ähnliches gilt von den Lösungen der Perchlorate in Alkohol. Das dreifach substituierte löst sich mit deutlich roter Farbe, das zweifach substituierte zeigt nur Andeutung von Farbe; beim Erhitzen wird die Absorption viel kräftiger; Wasserzusatz entfärbt bei Abwesenheit freier Mineralsäure.

Die Farbe der acetylierten Aminotriphenylcarbinole in

¹⁾ A. a. O.

²⁾ Ber. 35, 3020 (1902).

eisessig-schwefelsaurer Lösung oder starker Salzsäure ist ein tiefes blaustichiges Rot bei den zwei- und dreifach substituierten, beim einfach substituierten viel gelbstichiger. Wenn man die Verbindungen dagegen in konzentrierter Schwefelsäure löst, so erhält man gelbe Lösungen, deren Absorption derjenigen der nicht substituierten Triphenylcarboniumsalze entspricht. Da dieses Verhalten vollkommen dem der Fuchsinfarbstoffe entspricht, bei denen nach der erwähnten Kehrmannschen Deutung¹⁾ die Wirkung der Auxochrome durch eigene Salzbildung derselben ausgeschaltet wird, so dürfte wohl auch hier das gleiche gelten. Dann geht aber auch aus diesem Verhalten hervor, daß für die Annahme einer prinzipiell verschiedenen Ursache der Farbsalzbildung oder Halochromie bei den Farbsalzen vom Fuchsinotypus und ihren Acetylderivaten kein Anlaß besteht.

Experimentelles.

Zur Darstellung der drei acetylierten p-aminosubstituierten Triphenylcarbinole kann angegeben werden, daß für Mono- und Diderivat schon von A. v. Baeyer und V. Villiger²⁾, für das Triderivat von O. Fischer und G. Schmidt³⁾ als geeignete Methode die der Acetylierung der entsprechenden Amino-derivate des Triphenylmethans und nachfolgende Oxydation mit Chromsäure bzw. Braunstein oder Bleisuperoxyd und Schwefelsäure in essigsaurer Lösung angegeben wird.

Die letztgenannten Autoren benutzen auch den Umweg über die Leukoverbindung, um Pararosanilin in sein Triacetyl-derivat überzuführen. Das ist aber dann, wenn man von einem reinen Präparat ausgeht, nicht notwendig. Die Acetylierung erfolgt auch hier glatt, wenn man die Lösung in Essigsäureanhydrid nach Zusatz von etwa 10% Natriumacetat so lange zum Sieden erhitzt, bis die anfangs intensiv rote Lösung nur noch ganz schwach gefärbt erscheint. Nach dem Zersetzen des Essigsäureanhydrids mit viel Wasser wird das Reaktionsprodukt in Eisessig aufgenommen und bis zur beginnenden

¹⁾ Ber. 51, 468 (1918).

²⁾ Ber. 37, 599, 2860 (1904).

³⁾ Z. f. Farben- u. Textilchemie 3, 3 (1904).

Trübung mit Wasser versetzt. Die Verbindung scheidet sich dann beim Stehen in krystallisiertem Zustande aus und das Auskrystallisieren kann durch allmählichen weiteren Zusatz von Wasser vervollständigt werden.

Auch die Salze des Pararosanilins lassen sich acetylieren. Wenn man vom Perchlorat ausgeht, so beobachtet man beim Eintragen in heißes Essigsäureanhydrid zunächst Lösung, unmittelbar darauf folgend bei nicht zu großer Verdünnung Ausscheidung des schwer löslichen Acetylderivates.

Für die Darstellung der Perchlorate aus den Carbinolen fügt man zu der Lösung in Essigsäureanhydrid eine zur Salzbildung hinreichende Menge 70 Prozent. Überchlorsäure zu. Da überschüssige Überchlorsäure besonders beim Diaminoderivat das Auskrystallisieren verhindert, kann man dann durch Zusatz von Äther das Perchlorat ausfällen und aus reinem Essigsäureanhydrid umkrystallisieren. Durch Verdünnen mit Benzol kann das Auskrystallisieren vervollständigt werden. Das Perchlorat des Monoderivates konnte wegen schlechten Krystallisierens bei großer Empfindlichkeit nicht isoliert werden.

Die Perchlorate des Di- und Triderivates krystallisieren bei feiner Ausbildung in Blättchen, deren Oberflächenfarbe lebhaften Goldglanz zeigt. In anderen Fällen der Krystallausbildung näherte sich das Aussehen der trisubstituierten Verbindung in der Oberflächenfarbe mehr dem von Fuchsinkristallen, die disubstituierte zeigte mehr stahlblauen Glanz.

0,1148 g gaben 0,0880 g AgCl.

0,1910 g „ 0,0574 g AgCl.

Berechnet für $C_{23}H_{21}O_6N_2Cl$:

Cl 7,77

Gefunden:

8,19 7,43 %

0,1740 g gaben 0,0520 g AgCl.

Berechnet für $C_{25}H_{24}O_7N_2Cl$:

Cl 6,90

Gefunden:

7,28 %.

Schlußwort.

Die Aufgabe dieser Mitteilung ist, zu zeigen, daß die von A. v. Baeyer entwickelte Carboniumauffassung von Salzen der Triphenylmethanreihe sich einer allgemeinen Komplexauffassung der organischen Salze im Sinne Werners als Teilglied einordnen läßt. In Fortführung früherer Entwicklungen zum

Problem der Konstitutionsauffassung von Elektrolyten und unter Bezugnahme auf neuere Ergebnisse der Arbeiten anderer Forscher (Kauffmann, Hantzsch, Brand, Dilthey), die aus ähnlichen Gedankengängen entstanden sind, mögen sie dazu dienen, das aus den klassischen Arbeiten Baeyers entwickelte Bild des metallähnlichen organischen Komplexes zu erweitern, zu präzisieren und die Bedenken dagegen zu zerstreuen. Solche Bedenken waren noch zurzeit der letzten Arbeiten Baeyers berechtigter als heute, es ist aber auch jetzt noch ganz verständlich, daß der im Gedankenkreis der reinen Strukturchemie befangene Organiker sich nur zögernd zu einer Verallgemeinerung der bei den Triphenylcarboniumsalzen bisher nur als Ausnahmefall betrachteten Komplexauffassung entschließt. Es erscheint jedoch reizvoll, diese vom Range eines Spezialproblems zu dem eines Programmes einer allgemeineren Theorie zu erheben und sie auf ausgedehnterem Gebiete auf ihre Berechtigung zu untersuchen. In weiteren demnächst erscheinenden Mitteilungen sollen von gleichen Gesichtspunkten aus diejenigen Verbindungen untersucht werden, die im ersten Teil dieser Mitteilung als Mischformen und Übergangsformen zwischen den Farbsalzen der Triphenylmethanreihe und einfacheren Typen organischer Salze bezeichnet wurden.

Freiburg i. Br., Chem. Laboratorium der Universität.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der
Universität Bonn.

Über die Einwirkung von Zinntetrachlorid und Zirkon-
tetrachlorid auf 1,3-Diketone.

(VI. Mitteilung über 1,3-Diketonate von Metalloiden.¹⁾)

Von

Walther Dilthey.

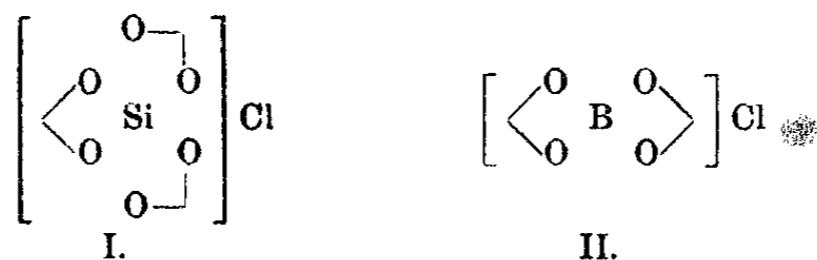
(Eingegangen am 31. Juli 1925.)

Vor Jahren wurde gezeigt, daß Silicium und Bor und in untergeordnetem Maße auch Titan als Zentralatom positiver Ionen fungieren können.¹⁾ Dieser salzartige Zustand wird erreicht, wenn drei Chloratome im Siliciumtetrachlorid durch 1,3-Diketonreste ersetzt sind. $[\text{Ac}_3\text{Si}]\text{Cl}^2)$, $[\text{Benzac}_3\text{Si}]\text{Cl}^2)$, $[\text{Dibenz}_3\text{Si}]\text{Cl}^2)$ sind keine Derivate des Siliciumtetrachlorids mehr, sondern Salze einer Siliconiumbase. Ihr Chloratom besitzt alle Eigenschaften eines Ions und kann z. B. durch einfachen Ionenaustausch durch Br, J, NO_3 , SO_4H usw. ersetzt werden. Eine Erklärung dieses merkwürdigen Verhaltens bot die Anwendung der Wernerschen Koordinationslehre. Es wurde angenommen, daß das zweite Sauerstoffatom jedes der drei Diketonreste in (nebenvalenzchemische) direkte Bindung mit dem zentralen Si-Atom tritt, was durch Bildung eines aus vier C-Atomen, zwei O-Atomen und einem Si-Atom bestehenden Sechsringes begünstigt wird. Da hierdurch sechs Sauerstoffatome in die erste Koordinationszone des Siliciums treten, wird dessen Koordinationszahl „Sechs“ erreicht und es bleibt nun für das Cl-Atom kein Platz mehr in der ersten Zone, es wird abgedrängt und erhält hierdurch ionoiden Charakter

¹⁾ I.—V. Mitteilung: Ber. 36, 923, 1595, 3207 (1903); 37, 588 (1904); Ann. Chem. 344, 300 (1905).

²⁾ Ac bedeutet $(\text{CH}_3\text{CO})_2\cdot\text{CH}$; Benzac = $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \\ \diagdown \\ \text{CH} \\ \diagup \\ \text{CH}_3\text{CO} \end{matrix}$; Dibenz = $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\cdot\text{CH}$.

(Formel I).¹⁾ In ganz analoger Weise wirken zwei Diketonreste auf Borchlorid. [Dibenz₂B]Cl (Formel II) ist ebenso ein



Salz wie [Dibenz₂Si]Cl und damit war die Koordinationszahl „Vier“ des Bors kräftig gestützt.²⁾

Die Übertragung der Reaktion auf Titan-tetrachlorid hatte eine Verbindung von der Zusammensetzung Ac₂TiCl₂ ergeben, die jedoch durch Verdreifachung auf ein Titan-chloriddoppelsalz zu bringen war, da es gelang, die Doppelsalze [Ac₃Ti]FeCl₄ und [Ac₃Ti]₂PtCl₆ zu erhalten, aber es unterlag keinem Zweifel, daß die Salznatur des komplexen Chlorids in diesem Falle sehr viel weniger deutlich ausgeprägt war, als bei den entsprechenden Derivaten des Siliciums und Bors. Beim Zinn und Antimon vollends verschwand jede Salznatur. Die Verbindungen Ac₂SnCl₂ und AcSbCl₄ konnten nicht als Doppelsalze mit dreifachem Mol aufgefaßt werden, sondern mußten die einfachen Formeln behalten.

In neuester Zeit haben sich nun Morgan und Drew³⁾ mit den Zinnverbindungen wieder befaßt und behauptet, ich hätte für dieselben eine dreifache Formel befürwortet. Dies ist jedoch unrichtig. Ich habe natürlich diese Salzformel in Erwägung ziehen müssen und auch zunächst für wahrscheinlich gehalten. In meiner letzten zusammenfassenden Mitteilung über diesen Gegenstand habe ich jedoch keinen Zweifel daran übrig gelassen, daß die Zinnchloriddiketonate keine Salze sind und daher die einfache Formel behalten müssen. Die Untersuchungen der englischen Autoren bedeuten daher lediglich eine

¹⁾ Der Einfachheit halber sind nur die O-Atome der Diketone ausgeschrieben.

²⁾ Kürzlich hat W. A. Wahl (Z. f. anorg. Chem. 146, 201) gemeint, in diesen Boronumsalzen könnte Bor 5-wertig sein. Es wäre sehr interessant, die Wahlsche Formel kennen zu lernen. Vorläufig muß ein Versuch, die Valenzstufe des Bors auf -5- zu erhöhen, gerade an diesen Salzen mit positivem Boronium scheitern. Anm. bei der Korr.

³⁾ Journ. Chem. Soc. 125, 372 (1924).

Bestätigung meiner Ergebnisse, ebenso wie die im folgenden experimentellen Teil beschriebenen neuen Zinntetrachloridderivate von 1,3-Diketonen, die alle den gleichen Typus $(\text{Diket})_2\text{SnCl}_2$ aufweisen. Bemerkenswert ist, daß wir einige dieser Produkte aus heißem Alkohol unverändert umkrystallisieren konnten.

Infolge ihres Gehaltes an Hafnium und des Mangels geeigneter Trennungsmethoden gewinnen Zirkonderivate erhöhtes Interesse. Aus diesem Grunde und um festzustellen, wie sich die Diketonate des Zirkons verhalten würden, ließen wir Zirkontetrachlorid auf Dibenzoylmethan einwirken und erhielten zunächst immer, da wir in ätherischer Lösung arbeiteten, die Verbindung $\text{Dibenz}_2\text{ZrCl}_2$, die den Zinnverbindungen durchaus analog ist und sich in keiner Weise als Salz verhält. Erst später, als wir bei höherer Temperatur in Benzol arbeiteten, gelang uns die Darstellung von $\text{Benzac}_3\text{ZrCl}$ und $\text{Dibenz}_3\text{ZrCl}$, Verbindungen, die dem Typus der Siliciumverbindungen $\text{Diket}_3\text{SiCl}$ entsprachen. Eine inzwischen erschienene Arbeit von G. T. Morgan und A. Riley Bowden¹⁾, deren Ergebnisse wir, auch in bezug auf die nur äußerst schwach ausgeprägte Fähigkeit des $\text{Dibenz}_3\text{ZrCl}$ zur Doppelsalzbildung, wir bestätigen können ($\text{Benzac}_2\text{ZrCl}$ lieferte auch uns kein Doppelsalz mehr²⁾), und die auch die Beziehungen der aus wasserfreiem Zirkonchlorid mit Acetylaceton gewonnenen Produkte zu dem von H. Biltz³⁾ erhaltenen vier Acetylacetonreste aufweisenden Ac_4Zr , in denen dem Zirkon vielleicht die Koordinationszahl „Acht“ zukommt, klarstellte, sowie eine Privatmitteilung von G. Jantsch, daß er ebenfalls eine Versuchsserie auf diesem Gebiete begonnen habe, veranlassen uns zu dieser kurzen Mitteilung.

Versuchstell.

Bearbeitet von P. Schier.

Zirkontetrachlorid und Benzoylaceton a) in absolutem Äther $\text{Benzac}_2\text{ZrCl}_2$.

Kocht man feinst pulverisiertes Zirkontetrachlorid in viel absolutem Äther rückfließend, so geht der größte Teil in

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 125, 1252 (1924).

²⁾ Dieser Verbindung darf man daher auch keine Salzformel beilegen.

³⁾ Z. f. anorg. Chem. 40, 218 (1904).

Lösung. Zu der von Ungelöstem abfiltrierten, klaren Lösung gibt man eine absolute ätherische Lösung von 3 Mol. Benzoyl-aceton und kocht die Mischung mehrere Stunden. Während dieser Zeit hat sich ein gelbliches, krystallinisches Pulver abgeschieden, welches aus Chloroform und Äther umgelöst bei 232—234° schmolz.

0,1005 g gaben 0,0246 g ZrO_2 .
0,1025 g „ 0,0593 g AgCl.

Berechnet für $C_{20}H_{18}O_4Cl_2Zr$:		Gefunden:
Zr	18,7	18,1 %
Cl	14,66	14,3 „ .

Infolge anhaftenden Lösungsmittels sind die gefundenen Werte etwas zu niedrig. Bei Trocknungsversuchen verliert die Substanz über 10% an Gewicht, gibt hierbei jedoch auch etwas Salzsäure ab. Salzartige Eigenschaften besitzt die Verbindung nicht.

b) in kochendem Benzol $Benzac_3ZrCl$.

Zirkontetrachlorid wird mit einem Überschuß an Benzoyl-aceton in Benzollösung mehrere Tage gekocht. Die Flüssigkeit wird, wenn trübe, filtriert. Schwach gelbliche, derbe Nadeln vom Schmp. 128—129°. ¹⁾ Salzartige Eigenschaften zeigt das Produkt nicht. Die Analyse ergab 15,03% Zr (ber. 14,9) und 5,2% Cl (ber. 5,6).

Die Einwirkung von $3\frac{1}{2}$ Mol. Dibenzoylmethan auf Zirkontetrachlorid führt in benzolischer sowie ätherischer Lösung zum $Dibenz_3ZrCl$ vom Schmp. 260° (ber. 4,47, gef. 4,43%). Die salzbildenden Fähigkeiten der Substanz sind nur sehr schwach ausgebildet, doch konnten wir das Eisensalz entsprechend den Angaben von Morgan und Bowden darstellen.

Zirkonoxychlorid gibt mit Acetylaceton beim Kochen keine Salzsäure ab, löst sich jedoch darin auf. Beim Erkalten krystallisieren prächtige, farblose Speere aus, die ein Additionsprodukt von Acetylaceton an Zirkonoxychlorid vorstellen. Ihre Zusammensetzung variiert mit dem Chlor- und Wassergehalt des Oxychlorids.

¹⁾ Morgan u. Bowden, a. a. O., geben 126—127° an.

Antimonpentachlorid und Benzoylaceton¹⁾ BenzacSbCl₄.

Auf 1 Mol. in Chloroform gelöstem Chlorid gibt man 1½—2 Mol. Benzoylaceton und kocht so lange, als noch Chlorwasserstoff entweicht. Die beim Einengen sich abscheidende Krystallmasse wird aus Benzol-Ligroin umgelöst und in prächtigen, orangefarbenen Speeren oder würfelförmigen Krystallen erhalten, die beide den gleichen Schmp. 184° aufweisen.

0,1210 g gaben	0,0443 g Sb ₂ O ₄ .	
0,1060 g „	0,1460 g AgCl.	
Berechnet für C ₁₀ H ₈ O ₂ Cl ₄ Sb:		Gefunden:
Sb	28,42	28,9 %
Cl	33,55	34,07 „

Antimonpentachlorid und Dibenzoylmethan
DibenzSbCl₄.

Die Kondensation erfolgt in siedendem Chlorbenzol bis zum Aufhören der HCl-Entwicklung. Die abgeschiedenen orangefarbenen Krystalle wurden aus Chlorbenzol umkrystallisiert und zeigen dann den Schmp. 232—234°. Salzartige Eigenschaften liegen nicht vor.

0,1063 g gaben	0,0333 g Sb ₂ O ₄ .	
0,1232 g „	0,1466 g AgCl.	
Berechnet für C ₁₅ H ₁₁ O ₂ Cl ₄ Sb:		Gefunden:
Sb	24,78	24,74 %
Cl	29,24	29,44 „

Zinntetrachlorid und Benzoylaceton Benzac₂SnCl₂.²⁾

2½ Mol. Keton werden in Chloroform so lange mit 1 Mol. Zinntetrachlorid gekocht, als noch Chlorwasserstoff entweicht. Es fällt zunächst ein gelbbrauner, äußerst hygroskopischer Körper aus, der aber nach wiederholtem Umlösen aus Chloroform in nur noch schwach gelblichen beständigen Krystallen vom Schmp. 220° erscheint.

¹⁾ Das Einwirkungsprodukt von Antimonpentachlorid auf Acetylaceton AcSbCl₄ wurde früher beschrieben. Ann. Chem. 344, 300 (1905). Vgl. auch Rosenheim, Loewenstamm u. Singer, Ber. 36, 1833 (1903).

²⁾ Das entsprechende Reaktionsprodukt mit Acetylaceton Ac₂SnCl₂ wurde bereits beschrieben. Ber. 36, 929 (1903); Ann. Chem. 344, 339 (1905). Zinnbromiddiketonate wurden beschrieben von Morgan und Drew, Journ. Chem. Soc. 125, 372 (1924).

0,1476 g gaben	0,0434 g	SnO ₂ .	
0,1296 g	„	0,0756 g	AgCl.
Berechnet für		C ₃₀ H ₁₈ O ₄ Cl ₂ Sn:	Gefunden:
Sn	23,21		23,16 %
Cl	13,87		14,43 „

Zinntetrachlorid und Dibenzoylmethan Dibenz₂SnCl₂.

Darstellung wie bei vorstehender Substanz. Das zunächst aus der Chloroformlösung ausfallende Produkt ist außerordentlich hygroskopisch, verliert diese Eigenschaft jedoch durch Auskochen mit Ligroin. Schmp. 243—244°.

0,1485 g gaben	0,0347 g	SnO ₂ .	
0,1403 g gaben	0,0678 g	AgCl.	
Berechnet für		C ₃₀ H ₂₂ O ₄ Cl ₂ Sn:	Gefunden:
Sn	18,67		18,4 %
Cl	11,13		11,95 „

Um zu beweisen, daß die Substanz sehr beständig ist, wurde sie aus Alkohol, in dem sie sehr schwer löslich ist, umkrystallisiert und in fast weißen Nadeln vom Schmp. 243 bis 244° zurückerhalten.

Es wurde nun versucht, mehr als 2 Mol. Dibenzoylmethan mit Zinntetrachlorid in Reaktion zu bringen. Zu diesem Zweck wurde 1 Mol. SnCl₄ in Chlorbenzollösung mit 5 Mol. Dibenzoylmethan mehrere Tage rückfließend gekocht. Die ausgeschiedene Masse wurde mehrmals aus Chlorbenzol umkrystallisiert und zeigte dann den konstanten Schmp. 258—259°. Erstarrt beim Abkühlen wieder krystallinisch.

0,1671 g (bei 100° getrocknet) gaben 0,0726 g AgCl.
Gef. 10,75% Cl.

Hier liegt also auch nur ein Dibenz₂SnCl₂ vor, ein drittes Molekül des Diketons war nicht in Reaktion zu bringen. Die verschiedenen Schmelzpunkte (243—244° und 258—259°) für dieselbe Substanz fanden ihre Erklärung einmal in dem Umstande, daß nur geringfügige Verunreinigungen den Schmp. (258 bis 259°) der reinen Substanz erheblich herabdrücken, dann aber auch dadurch, daß eine Mischprobe beider Produkte ebenfalls bei 258° und schließlich ein vorher bei 243—244° glatt schmelzendes Präparat später bei der Kontrolle auch bei 258° schmolz. Vielleicht besitzt die Substanz daher einen doppelten Schmelzpunkt.

**In m-Stellung substituierte Triphenylpyrylium-
verbindungen.**
(Pyryliumverbindungen. XV.¹⁾ Arylierte Pyridine. VII.²⁾

Von

W. Dilthey und W. Radmacher.

(Eingegangen am 31. Juli 1925.)

Die ersten in m-Stellung eines Phenylkerns substituierten Triphenylpyryliumsalze wurden von Chr. Bloss³⁾ dargestellt. Damals wurde beobachtet, daß 2-(m-Methoxyphenyl)-4,6-diphenylpyryliumsalze, sowie ihre Entmethylierungsprodukte an Beständigkeit die nicht substituierten Pyryliumsalze überträfen und sogar nicht hinter den in p-Stellung methoxylierten Derivaten zurückständen. Wir haben diese Beobachtung durch Messungen zu stützen versucht und uns dabei im Prinzip jener bekannten Methode von Baeyer und Villiger⁴⁾ bedient, nach welcher die Beständigkeit eines Salzes (Basizität) beurteilt wird nach der Menge Wasser, die zu einer Lösung des Salzes bis zur Ausfällung der Pseudobase gegeben werden muß. Je größer die Wassermenge, desto beständiger das Salz. Zu diesem Zweck wurden je 0,1 g der unten aufgeführten Perchlorate in einer Mischung von 50 ccm Alkohol und 20 ccm Aceton gelöst und nun mit Wasser versetzt, bis eintretende Trübung das Ausfallen der Pseudobase anzeigte. Diese relativ große Menge Lösungsmittel war notwendig, um ein Ausfällen der allgemein

¹⁾ XIV. Mitt.: Ann. Chem. 440, 89 (1924). In der XIII. Mitt. [Ber. 57, 1658 (1924)] wurde einer brieflichen Mitteilung des Herrn J. M. Heilbron Erwähnung getan, nach welcher er (H.) die Reaktionsfähigkeit der Methyle in Benzopyryliumverbindungen aufgefunden habe. Durch ein bedauerliches Versehen ist von mir jedoch nicht darauf hingewiesen worden, daß W. Borsche [Ann. Chem. 411, 88 (1915)] das Verdienst hat, als erster diese Reaktion beschrieben zu haben.

²⁾ VI. Mitt.: Dies. Journ. [2] 108, 332 (1924).

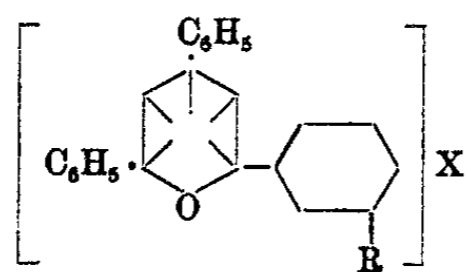
³⁾ IX. Mitt.: Dies. Journ. [2] 101, 207 (1920).

⁴⁾ Ber. 35, 3019 (1902).

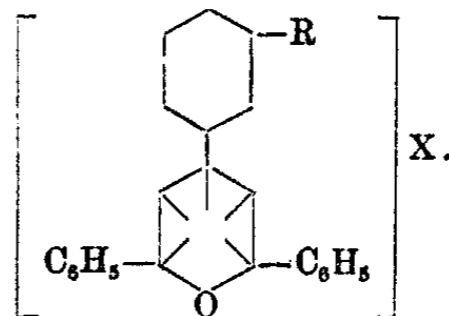
schwer löslichen Perchlorate durch Wasser hintanzuhalten. Beide Lösungsmittel waren neutral, ebenso wie das zugesetzte Wasser keine Spur Alkali enthalten darf, da sonst bei den p-Oxyppyryliumsalzen sofort Violettfärbung durch Bildung der Anhydrobase auftritt. Während nun Baeyer und Villiger nur Lösungen der Carbinole in konzentrierter Schwefelsäure untersuchen konnten, hatten wir die Möglichkeit, von wohl definierten und analysierten Salzen auszugehen.

Basizitätsbestimmungen an Perchloraten des
2,4,6-Triphenylppyryliums.

	Substituent R in m- oder p-Stellung des 2-Phenylkerns	Verbrauchte ccm H ₂ O pro 1 g Substanz	Äquimoleku- lare Zahlen, wenn Tri- phenylppyry- lium = 0,1 g	Verhältnis- zahlen, wenn die Basizität des Triphenylppyry- liums = 1 ist
1	—	41,2	41,2	1
2	NO ₂ (m) Formel nach I	29,9	33	0,8
3	OCH ₃ (m) Formel V	91,7	99	2,4
4	OCH ₃ (p) Formel VI	95,4	102,6	2,49
5	OH (m) Formel VII	102,9	107	2,6
6	OH (p) Formel VIII	keine Trübung		



I.

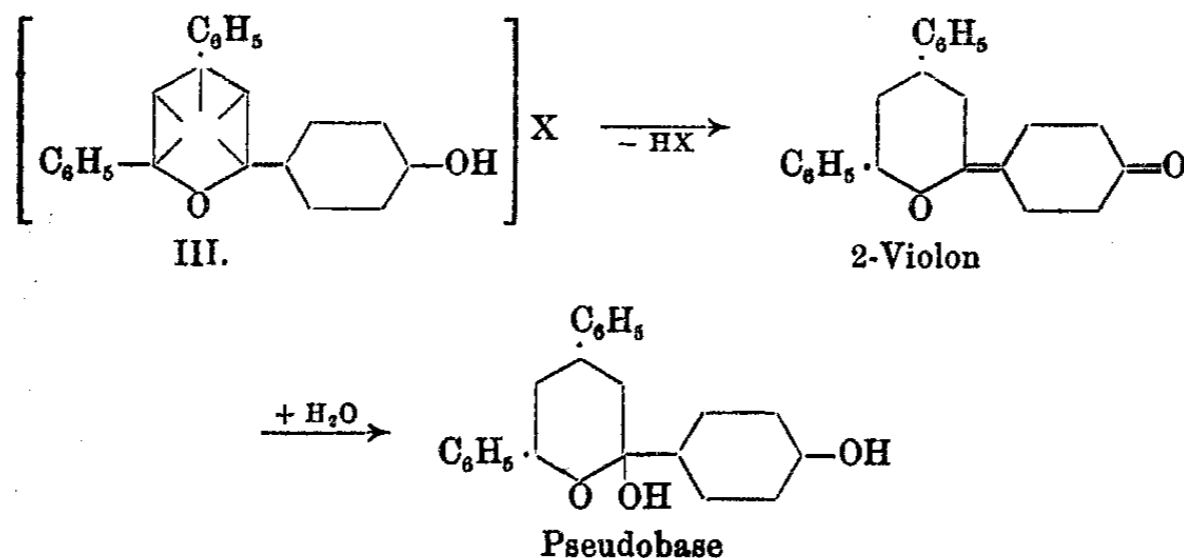


II.

Die voranstehende Tabelle zeigt, daß ein m-ständiges Methoxyl (3) in bezug auf Basizitätsverstärkung kaum hinter einem p-ständigen (4) zurückbleibt, letzteres aber in entmethyltem Zustande (5) noch übertrifft. Ganz auffällig ist aber die Beständigkeit des p-Oxytriphenylppyryliumperchlorats (6), welches nach Zugabe von 180 ccm noch keine Trübung zeigte. Bei dieser Verdünnung war das Salz noch vollkommen intakt, denn es krystallisierte nach 2 Tagen unverändert (Schmp. 278 bis 280°) wieder aus. Selbst bei Steigerung der zugegebenen

In m-Stellung substituierte Triphenylpyryliumverb. 155

Wassermenge auf 40 Liter, also sozusagen unendlicher Verdünnung, fand kein Zerfall des Salzes statt. Sobald jedoch eine Spur Alkali, z. B. ein paar Tropfen Leitungswasser, hinzukamen, trat sofort infolge von Anhydrobasenbildung Violett-färbung ein. Es zeigt dieser Versuch deutlich, daß die Bildung des Violons direkt durch Säureabspaltung erfolgt und nicht etwa



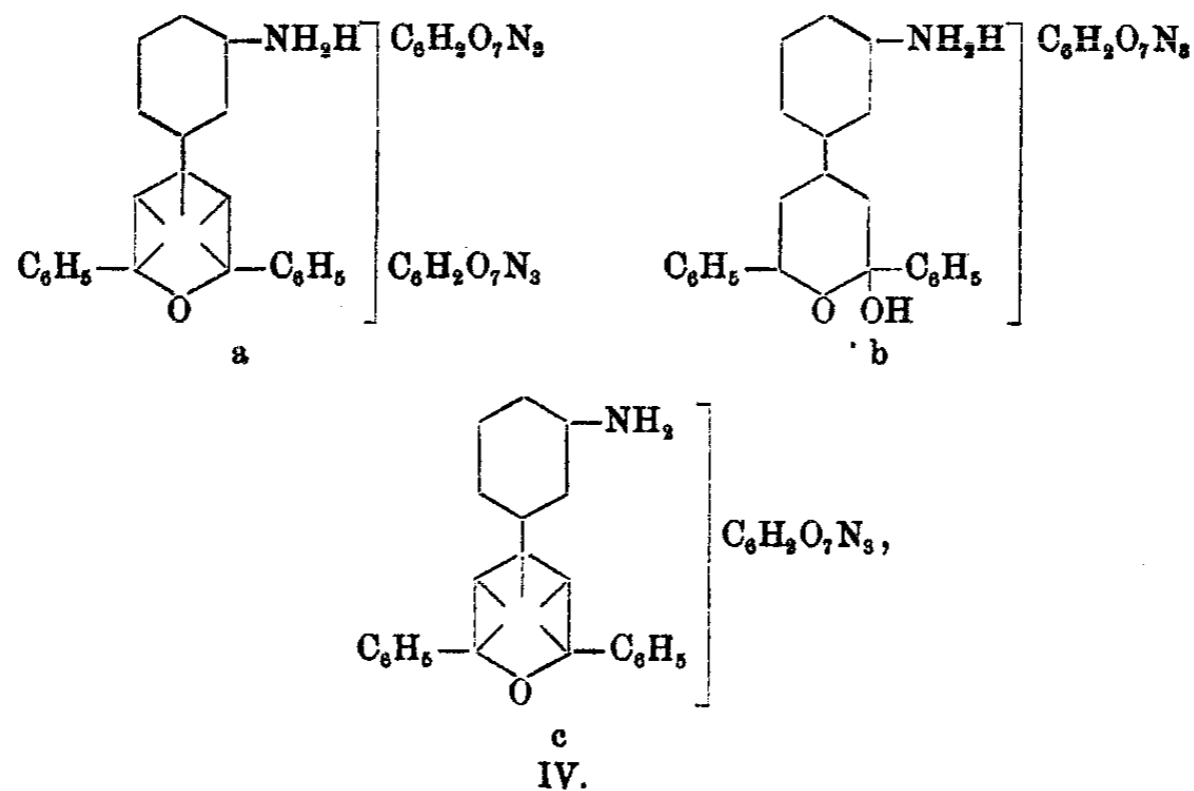
über die Pseudobase mit nachheriger Wasserabspaltung, wie hier und da angenommen wird. Die Pseudobase entsteht vielmehr erst allmählich aus dem Violon, wenn diese mit wäßrig-organischen Lösungsmitteln in Berührung bleibt. Nun besitzen diese Messungen ja keinen absoluten Wert. Für eine vergleichende Betrachtung wird man daher den Versuch 6 nur in dem Sinne verwerten, als er eine bedeutend größere Beständigkeit des Salzes (6) gegenüber den anderen anzeigt, nicht aber annehmen, daß diese Beständigkeit der Wassermenge entsprechend also unendlichmal größer sei als die der übrigen Salze.

Recht interessant ist aber die vergleichende Betrachtung der Salze 3—5. Sie zeigt, daß die Beständigkeit bei m- und p-ständigem Methoxyl fast gleich ist, und daß auch ein freies Hydroxyl in m-Stellung die Basizität nur geringfügig erhöht. Dieses Ergebnis steht mit den von Baeyer und Villiger an Methoxytriphenylcarbinolen ermittelten Resultaten nicht im Einklang. Die genannten Forscher fanden eine verhältnismäßig sehr starke Wirkung des Methoxyls in p- und sehr schwache in m-Stellung. So erhöht sich die Salzbeständigkeit bei Tri-(m-methoxyphenyl)-carbinol, also durch drei Methoxyle nur von 1 : 1,7, wenn die Basizität des Triphenylcarbinols = 1

ist, während nur eine p-ständige Methoxygruppe im p-Anisyl-diphenylcarbinol bereits ein Verhältnis von 1:6,3, drei p-ständige Methoxyle ein Tri-(p-anisyl)-carbinol jedoch 1:283 ergeben. In unserem Falle lauten die Verhältniszahlen beim 2-(m-Methoxyphenyl)-diphenylpyryliumsalz (V) 1:2,4, bei der entsprechenden p-Verbindung (VI) 1:2,49, die Basizität des Triphenylpyryliums = 1 gesetzt.

Dieser Befund gibt Veranlassung, die Basizitätsverhältnisse am Triarylpyrylium noch einer weiteren Untersuchung zu unterziehen, bei der nicht nur die beiden anderen Phenylkerne, sondern auch o-Derivate berücksichtigt werden sollen.

Ausgehend vom m-Aminochalkon gelang die Einführung einer Aminogruppe in einen Phenylkern des Triphenylpyryliums. Da hierdurch ein Additionszentrum für H-Ionen entsteht, waren drei Reihen von Salzen zu erwarten, die wir bei den Pikraten auch beobachten konnten. Wir erhielten ein braunes Dipikrat

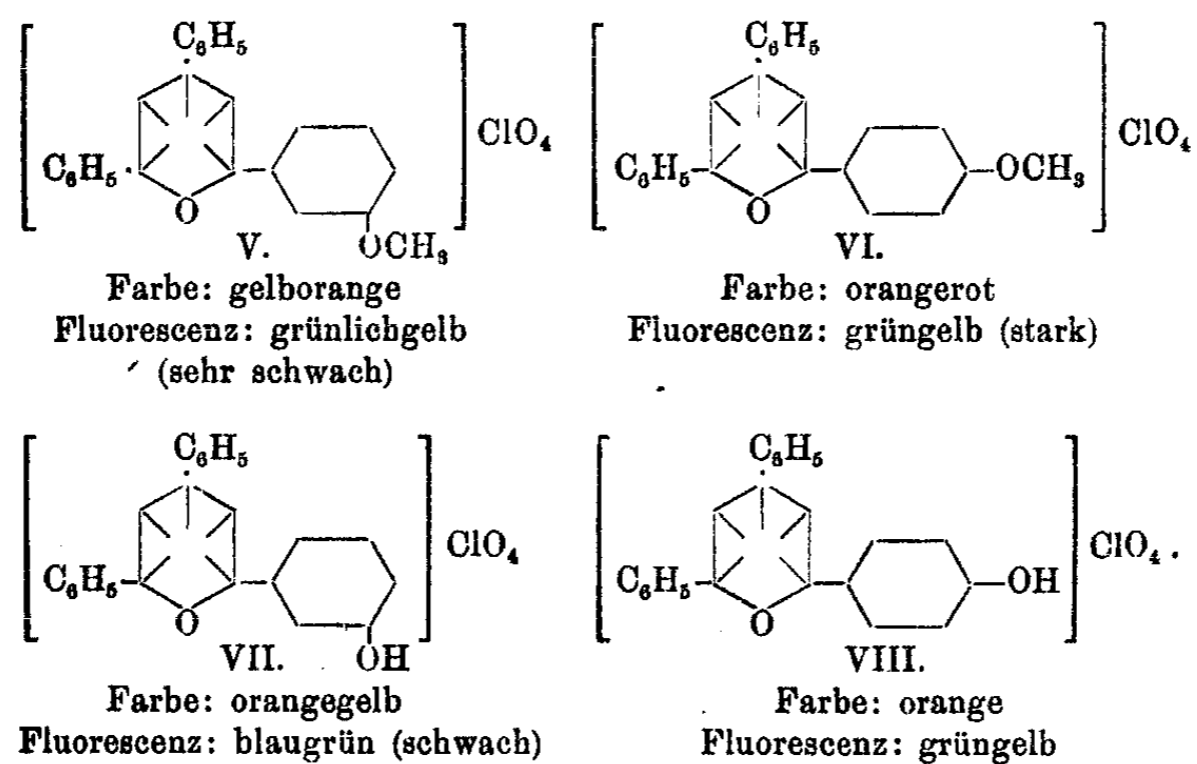


dem man jedenfalls Formel IVa beilegen wird, nach welcher es Pyrylium- und Ammoniumsalz ist. Dem gelben Monopikrat kommt Formel IVb zu, während das braunrote Monopikrat in Übereinstimmung mit der Erfahrung, daß einsäurige Pyryliumsalze einen tieferen Farbton aufweisen, Formel IVc erhält. Die Monopikrate müssen natürlich mit einem Überschuß an

In m-Stellung substituierte Triphenylpyryliumverb. 157

Pseudobase dargestellt werden, da sonst stets das Dipikrat erhalten wird.

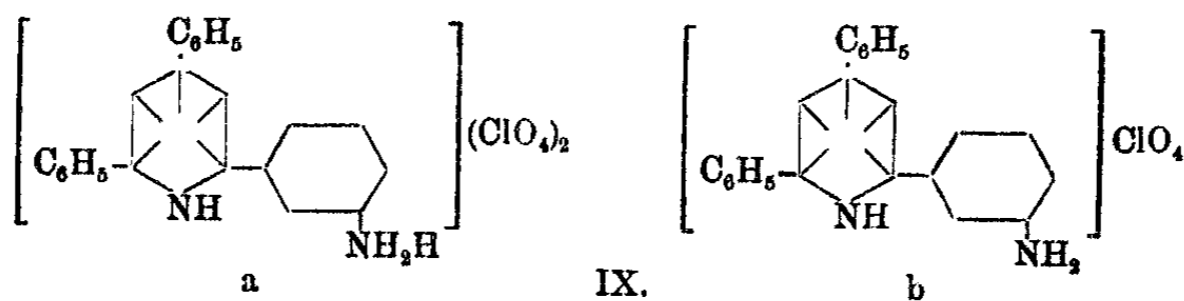
Was die Fluorescenz betrifft, so ist auffällig, daß die m-Nitroverbindungen, und zwar sowohl die im 2- als auch die im 4-Phenylkern nitrierten, in konzentrierter Schwefelsäure ohne Fluorescenz blieben, die aber recht stark auftritt, wenn man mit Wasser verdünnt. Die Fluorescenzfarbe ist alsdann grün, gegenüber grünblau beim Triphenylpyranol. Es übt also eine m-ständige Nitrogruppe bathofluore Wirkung aus, obwohl die Basizität (2) sich um 20% vermindert hat. Interessant ist ferner ein Vergleich von Farbe, Fluorescenz (in H_2SO_4 konz.) und Basizität bei m- und p-Methoxy- und Oxy-triphenylpyryliumperchloraten. Aus nachstehender Tabelle geht hervor, daß entsprechend unseren Vorstellungen die Verschiebung eines Auxochroms von der m- in die p-Stellung sowohl bathochrom als auch bathofluor wirkt.



Mit den ermittelten Basizitätswerten steht die Farbe jedoch in keinem klaren Verhältnis, jedenfalls scheint dem basischsten Kation VIII nicht die tiefste Farbe zuzugehören, welche bei VI liegt. An größerem Material wird diese Frage noch genauer zu prüfen sein.

Aus den Pyryliumsalzen erhielten wir unschwer die entsprechenden m-Amino-triphenylpyridine.

Vom 2-(m-Aminophenyl)-4,6-diphenylpyridin wurde ein fast farbloses Diperchlorat (IXa), sowie ein gelbes Monoperchlorat erhalten, welches seiner Farbe wegen als Pyridiniumsalze IX b



zu formulieren ist, während die Darstellung eines farblosen Monoperchlorats von Ammoniumsalzstruktur nicht gelang.

Was die Fluorescenz in konzentrierter Schwefelsäure (blauviolett) angeht, so unterscheiden sich hierin weder 2-(m-Aminophenyl)-4,6-diphenyl-, noch 4-(m-Aminophenyl)-2,6-diphenylpyridin vom 2,4,6-Triphenylpyridin selbst.

Versuche.

Kondensation von m-Nitroacetophenon mit Benzalacetophenon.

2-(m-Nitrophenyl)-4,6-diphenylpyryliumchlorid-Eisensalz (nach Formel I ($R=NO_2$)).

Eine Lösung von 2 g m-Nitroacetophenon¹⁾ und 2,5 g Benzalacetophenon in 10—12 ccm Eisessig wird nach und nach mit festem Eisenchloridhydrat versetzt, bis das Doppelsalz sich auszuscheiden beginnt. Die heiße Lösung wird noch kurze Zeit auf dem Wasserbade gehalten, das abgeschiedene Salz nach längerem Stehen filtriert. Es bildet aus Aceton-Äther umgelöst grüngelbe Nadelchen vom Schmp. 218°. Ausbeute 2,6 g.

0,3725 g gaben 0,0548 g Fe_2O_3 .

0,1586 g verbrauchten 11,1 ccm n/10- $AgNO_3$ -Lösung.

Berechnet für $C_{23}H_{16}O_3NCl_4Fe$:	Gefunden:
Fe 10,12	10,29 %
Cl 25,70	25,67 „

In verdünnter Schwefelsäure zeigt sich grüne Fluorescenz.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 101, 209 (1920).

In m-Stellung substituierte Triphenylpyryliumverb. 159

Pseudobase. 2-(m-Nitrophenyl)-4,6-diphenylpyranol.¹⁾

Diese Verbindung, die man aus dem Eisensalz mit 90% Ausbeute erhält, erwies sich als amorph und recht unbeständig, weshalb wir auf die Analyse verzichteten und nur einige Salze beschreiben.

Pikrat. Aus obiger Pseudobase mit Pikrinsäure in alkoholischer Lösung. Aus Eisessig umkrystallisierbar, bildet feine orangefarbene Nadelchen vom Schmp. 251°.

0,1967 g gaben 16,1 ccm N bei 14° und 752 mm.

Berechnet für $C_{28}H_{18}O_7N_4$:	Gefunden:
N 9,62	9,63 %.

Perchlorat. Aus der alkoholischen Lösung der Pseudobase mit Überchlorsäure erhalten. Umkrystallisiert aus Eisessig-Acetanhydrit bildet es goldgelbe Blättchen vom Schmp. 276—277°.

0,2049 g gaben 5,6 ccm N bei 13° und 755 mm.

Berechnet für $C_{28}H_{18}O_7NCl$:	Gefunden:
N 3,08	3,24 %.

2-(m-Nitrophenyl)-4,6-diphenylpyridin
(nach Formel I, O]X=N, R=NO₂).

Diese Base wird leicht durch Behandeln des entsprechenden Pyryliumeisensalzes in alkoholischer Aufschlämmung mit gasförmigem Ammoniak erhalten, bis mit verdünnter Schwefelsäure keine Fluorescenz mehr auftritt. Die vom Eisenschlamm mit verdünnter Salzsäure befreite Base wird aus Benzol-Ligroin in farblosen Nadelchen vom Schmp. 141—142° erhalten. Die Base ist diazotierbar.

0,1776 g gaben 11,9 ccm N bei 14° und 756 mm.

Berechnet für $C_{28}H_{18}O_5N_2$:	Gefunden:
N 7,96	7,93 %.

Pikrat. Bildet warzenförmige gelbe Prismen vom Schmelzpunkt 184°.

0,2078 g gaben 21,8 ccm N bei 17° und 756 mm.

Berechnet für $C_{29}H_{19}O_5N_5$:	Gefunden:
N 12,05	12,31 %.

¹⁾ Über die Formulierung der Pseudobase vgl. W. Dilthey u. Th. Böttler, Ber. 52, 2040 (1919).

Perchlorat. Schwach gelbliche Kryställchen. Schmp. 176°. Die Überchlorsäure wurde titrimetrisch bestimmt.

0,2057 g verbrauchten 4,58 ccm n/10-NaOH.

Berechnet für $C_{23}H_{17}O_6N_2Cl$:	Gefunden:
HClO ₄ 22,2	22,4 %.

2-(m-Aminophenyl)-4,6-diphenylpyridin
(nach Formel I, O]X=N, R=NH₂).

5 g Nitropyridinbase versetzt man in alkoholischer Suspension mit 13 g Zinnchlorür und allmählich mit 10 ccm rauchender Salzsäure. Nach einstündigem Kochen versetzt man mit viel Wasser und behandelt den Niederschlag zur Entfernung des Zinns mit starker Natronlauge. Farblose Blättchen aus Alkohol. Schmp. 151°. Ausbeute 3,5 g. Mit konzentrierter Schwefelsäure zeigt die Base kaum merkbare, blauviolette Fluorescenz.

0,1382 g gaben 9,9 ccm N bei 16° und 768 mm.

Berechnet für $C_{23}H_{18}N_2$:	Gefunden:
N 8,7	8,55 %.

Benzoylderivat. Aus Benzol umkrystallisiert farblose, seidenglänzende Nadelchen vom Schmp. 224—225°.

0,1401 g gaben 8,2 ccm N bei 17° und 758 mm.

Berechnet für $C_{30}H_{22}ON_2$:	Gefunden:
N 6,58	6,87 %.

Dipikrat des 2-(m-Aminophenyl)-4,6-diphenylpyridins
(entspr. Formel IX_a).

Aus alkoholischer Lösung gelbe Nadelchen vom Schmp. 207°.

0,2692 g verbrauchten 6,86 ccm n/10-NaOH.

Berechnet für $C_{35}H_{24}O_{14}N_2$:	Gefunden:
Pikrinsäure 58,7	58,38 %.

Monoperchlorat (Formel IX_b). Die alkoholische Lösung der Base wird nach Zugabe von 1 Mol. Überchlorsäure mit Wasser versetzt, wobei das Salz ausfällt. Nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhält man gelbe Nadelchen vom Schmp. 235°.

0,2296 g verbrauchten 5,4 ccm n/10-NaOH.

Berechnet für $C_{23}H_{19}O_4N_2Cl$:	Gefunden:
HClO ₄ 23,76	23,81 %.

In m-Stellung substituierte Triphenylpyryliumverb. 161

Diperchlorat (Formel IXa). Die mit Alkohol angeschlämmte Base wird mit viel 70 prozent. Überchlorsäure bis zur Lösung versetzt. Der nach einiger Zeit ausgefallene Niederschlag wird noch einmal der gleichen Operation unterzogen. Man erhält fast farblose Nadelchen vom Schmp. 170—171°.

0,1488 g verbrauchten 5,5 ccm n/10-NaOH.

Berechnet für $C_{23}H_{20}O_8N_2Cl_2$:	Gefunden:
HClO ₄ 38,4	38,3 %.

Kondensation von m-Nitrobenzalacetophenon mit Acetophenon zu 4-(m-Nitrophenyl)-2,6-diphenylpyryliumchlorid-Eisensalz (nach Formel II, R=NO₂).

Zur Darstellung dieses Salzes folgt man der oben für das α -Nitrophenylderivat gegebenen Vorschrift. Man erhält gelbe längliche Tafeln vom Schmp. 237—238°. Ausbeute 35% der Theorie. In verdünnter Schwefelsäure zeigt sich grüne Fluoreszenz.

0,1673 g gaben 0,1718 g AgCl.

Berechnet für $C_{28}H_{18}O_8NCl_4Fe$:	Gefunden:
Cl 25,7	25,4 %.

Pseudobase. Aus der Acetonlösung des Eisensalzes erhält man mit sehr viel Wasser, dem etwas Natriumacetat zugegeben ist, einen durch Eisenhydroxyd braun gefärbten Niederschlag, dem man das Eisen durch Zusatz von ganz verdünnter Salzsäure entzieht. Aus Alkohol umkrystallisiert bildet die Pseudobase gelbliche Nadelchen vom Schmp. 135°. In verdünnter Schwefelsäure (1 : 1) zeigt sich grüne Fluoreszenz. Ausbeute 85% der Theorie.

0,1537 g gaben 0,4181 g CO₂ und 0,0651 g H₂O.

Berechnet für $C_{33}H_{17}O_4N$:	Gefunden:
C 74,4	74,2 %
H 4,6	4,7 „

Pikrat. Aus Eisessig rötlichgelbe, warzenförmig angeordnete Nadelchen vom Schmp. 248°.

0,1559 g gaben 13,1 ccm N bei 21° und 754 mm.

Berechnet für $C_{29}H_{18}O_{10}N_4$:	Gefunden:
N 9,6	9,7 %.

Perchlorat. Dieses wird aus voranstehender Pseudobase mit Überchlorsäure erhalten. Man kann es jedoch auch direkt

erhalten, indem man äquimolekulare Mengen von Acetophenon und Nitrobenzalacetophenon in Acetanhydridlösung nach Zusatz von 5—6 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure etwa 20 Stunden auf 50—60° erwärmt, dann mit 70% Überchlorsäure versetzt und durch Äther das Perchlorat ausfällt. Aus Aceton-Äther dunkelgelbe, glänzende Blättchen vom Schmp. 268°.

0,1602 g gaben 0,0495 g AgCl.

Berechnet für $C_{28}H_{16}O_7NCl$:	Gefunden:
Cl 7,8	7,65 %.

4-(m-Nitrophenyl)-2,6-diphenylpyridin
(nach Formel II, O]X=N, R=NO₂).

Aus dem entsprechenden Pyryliumeisensalz mit Ammoniak, siehe oben. Aus einer Mischung von 2 Teilen Benzol und 3 Teilen Alkohol farblose Nadeln vom Schmp. 150—151°. Ausbeute 80% der Theorie.

0,187 g gaben 13,3 ccm N bei 23° und 756 mm.

Berechnet für $C_{28}H_{16}O_2N_2$:	Gefunden:
N 7,96	8,16 %.

Pikrat. Aus Alkohol gelbe Prismen vom Schmp. 188°.

0,2138 g verbrauchten 3,7 ccm n/10-NaOH.

Berechnet für $C_{28}H_{16}O_9N_5$:	Gefunden:
$C_6H_5O_7N_3$ 39,4	39,6 %.

Perchlorat. Aus benzolhaltiger alkoholischer Lösung der Base mittels Überchlorsäure fast farblose dünne Nadeln vom Schmp. 271—272°.

0,2002 g verbrauchten 4,5 ccm n/10-NaOH.

Berechnet für $C_{28}H_{17}O_6N_2Cl$:	Gefunden:
HClO ₄ 22,2	22,6 %.

4-(m-Aminophenyl)-2,6-diphenylpyridin
(nach Formel II, O]X=N, R=NH₂).

3 g der Nitropyridinbase werden in alkoholischer Aufschlammung mit 8 g Zinnchlorür und 6 g rauchender Salzsäure eine Stunde gekocht. Nach Verdünnen mit Wasser und Auslaugen des Zinns mit Natronlauge krystallisiert man aus Alkohol um und erhält fast farblose, feine Prismen vom Schmp. 168 bis 169°. Gibt in konzentrierter Schwefelsäure violette Fluorescenz. Ausbeute 2,2 g.

In m-Stellung substituierte Triphenylpyryliumverb. 163

0,1573 g gaben 12,3 ccm N bei 21° und 755 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{18}N_2$:	Gefunden:
N 8,7	9,02 %.

Dipikrat. Aus alkoholischer Lösung der Base mit Pikrinsäure. Läßt sich aus Eisessig umkrystallisieren. Schmp. 209°.

0,2404 g verbrauchten 6,14 ccm n/10-NaOH.

Berechnet für $C_{35}H_{24}O_4N_8$:	Gefunden:
$C_8H_8O_7N_8$ 58,7	58,5 %.

4-(m-Aminophenyl)-2,6-diphenylpyrylium-diperchlorat (nach Formel II, $R=NH_2$).

2 g m-Aminobenzalacetophenon¹⁾ und 1,1 g Acetophenon werden in üblicher Weise in 10 ccm Acetanhydrid mit 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure durch 20 stündiges Erwärmen auf 50—60° kondensiert. Man fällt mit Überchlorsäure im Überschuß und krystallisiert das Perchlorat aus Alkohol um. Schmp. 281—282°. Ausbeute nur 15% der Theorie. Zeigt in konzentrierter Schwefelsäure stark grünblaue Fluorescenz.

0,1691 g gaben 0,0912 g AgCl.

Berechnet für $C_{28}H_{19}O_9NCl_2$:	Gefunden:
Cl 13,5	13,8 %.

Pseudobase des 4-(m-Aminophenyl)-2,6-diphenylpyryliumsalzes.

Das vorstehend beschriebene Perchlorat wird in Pyridin gelöst und mit der 20fachen Menge Wasser versetzt. An einem kühlen Ort scheidet sich die Base über Nacht in fast farblosen Nadeln ab. Schmp. 132—133°. Ausbeute fast quantitativ. Zeigt mit konzentrierter Schwefelsäure grünblaue Fluorescenz. Ist an der Luft wenig beständig.

0,1869 g gaben 0,5526 g CO_2 und 0,0961 g H_2O .

0,1601 g „ 5,8 ccm N bei 16° und 742 mm.

Berechnet für $C_{28}H_{19}O_2N$:	Gefunden:
C 80,9	80,66 %
H 5,6	5,75 „
N 4,15	4,2 „

Hydrobromid. Leitet man in die alkoholische Lösung der Pseudobase Bromwasserstoff bis zur Sättigung, so erhält

¹⁾ H. Kaufmann u. H. Burckhardt, Ber. 46, 3812 (1914).

man goldgelbe Nadeln, die aus HBr-haltigem Alkohol umgelöst werden können. Sie zersetzen sich oberhalb 290° langsam, ohne zu schmelzen.

0,1502 g gaben 0,3577 g CO₂ und 0,0668 g H₂O.

Berechnet für C ₂₈ H ₂₀ O ₄ NBr:		Gefunden:
C	65,4	64,97 %
H	4,78	4,98 „

Dipikrat (Formel IVa), Eine alkoholische Lösung der Pseudobase wird mit Pikrinsäure im Überschuß versetzt. Das braune Pikrat wird aus Eisessig bei Gegenwart überschüssiger Pikrinsäure umkrystallisiert. Braune Nadelchen vom Schmp. 232—233°. Fast unlöslich in Alkohol und kaltem Eisessig.

0,1796 g gaben 0,3537 g CO₂ und 0,0548 g H₂O.

0,1567 g „ 17,4 ccm N bei 24° und 762 mm.

Berechnet für C ₂₅ H ₂₅ O ₁₅ N ₇ :		Gefunden:
C	53,8	53,73 %
H	2,97	3,41 „
N	12,6	12,8 „

Gelbes Monopikrat (Formel IVb). Eine benzolische Lösung von 1,5 Mol Pseudobase wird mit einer Lösung von 1 Mol Pikrinsäure versetzt. Nach kurzer Zeit fällt das Pikrat in mikroskopisch feinen gelben Nadelchen aus, die bei 230 bis 231° schmelzen. Sie sind in Eisessig und heißem Alkohol leicht löslich.

0,157 g gaben 0,3498 g CO₂ und 0,055 g H₂O.

0,1091 g „ 9,0 ccm N bei 13° und 750 mm.

Berechnet für C ₂₉ H ₂₂ O ₆ N ₄ :		Gefunden:
C	61,04	60,78 %
H	3,89	3,92 „
N	9,83	9,72 „

Rotes Monopikrat (Formel IVc). Zu einer Lösung von 1,5 Mol Pseudobase in Eisessig gibt man eine Eisessiglösung von 1 Mol. Pikrinsäure. Nach einiger Zeit beobachtet man ein Gemisch von roten und gelben Krystallen. Dies wird abgesaugt und mit warmem Alkohol so lange digeriert, bis alle gelben Krystalle in Lösung gegangen sind, während die roten bei nicht zu starkem Erwärmen zurückbleiben. Es sind wohl- ausgebildete braunrote Prismen mit violetter Glanz vom

In m-Stellung substituierte Triphenylpyryliumverb. 165

Schmp. 236—237°, die man so in allerdings mäßiger Ausbeute erhält. In kochendem Alkohol lösen sie sich zwar auf, beim Erkalten scheidet sich jedoch wieder ein Gemisch ab.

2,758 mg gaben 0,28 ccm N bei 14° und 746 mm.¹⁾

Berechnet für C ₂₆ H ₂₀ O ₈ N ₄ :	Gefunden:
N 10,1	9,74 %.

Leider reichte unser Material für eine gründlichere Untersuchung nicht aus, so daß die Möglichkeit eines Wassergehaltes in der Substanz nicht ausgeschlossen ist; auch konnten die Umwandlungsbedingungen des roten Pikrats in das gelbe nicht ermittelt werden.

2-(m-Methoxyphenyl)-4,6-diphenylpyrylium-perchlorat²⁾ (Formel V).

Man kondensiert durch etwa 20 stündiges Erwärmen 2,8 g Benzalacetophenon und 2 g m-Methoxyacetophenon in 10 bis 12 ccm Acetanhydrid nach Zusatz von 3—4 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure, gibt dann Überchlorsäure zu und fällt mit Äther. Aus Alkohol umkrystallisiert gelbe Nadelchen vom Schmp. 194°. Ausbeute 1,4 g.

0,2132 g verbrauchten 4,9 ccm n/10-NaOH.

Berechnet für C ₂₄ H ₁₈ O ₆ Cl:	Gefunden:
HClO ₄ 22,9	23,1 %.

2-(m-Oxyphenyl)-4,6-diphenylpyryliumperchlorat (Formel VII).

Entweder durch Entmethylieren der entsprechenden Methoxyverbindung oder durch direkte Kondensation von Chalkon und m-Oxyacetophenon, wie oben. Aus Alkohol feine gelbe Nadelchen vom Schmp. 193—194°. Zeigt mit konzentrierter Schwefelsäure schwach blaugrüne Fluoreszenz.

0,2205 g gaben 0,0766 g AgCl.

Berechnet für C ₂₃ H ₁₇ O ₆ Cl:	Gefunden:
Cl 8,35	8,6 %.

¹⁾ Analyse der „Feinchemie G. m. b. H.“ Tübingen.

²⁾ Vgl. auch W. Dilthey u. Chr. Bloss, a. a. O.

166 W. Dilthey u. W. Radmacher: In m-Stellung usw.

2-(p-Methoxyphenyl)-4,6-diphenylpyrylium-
perchlorat¹⁾ (Formel VI).

Aus Chalkon und p-Methoxyacetophenon. Gelbrote Prismen
vom Schmp. 235—236°.

0,1973 g gaben 0,0646 g AgCl.

Berechnet für C ₂₄ H ₁₉ O ₆ Cl:	Gefunden:
Cl 8,08	8,1 % .

2-(p-Oxyphenyl)-4,6-diphenylpyryliumperchlorat¹⁾
(Formel VIII).

Durch Entmethylieren entsprechender Methoxyverbindung.
Goldgelbe Prismen vom Schmp. 278—280°.

0,1573 g verbrauchten 3,65 ccm n/10-AgNO₃.

Berechnet für C ₂₃ H ₁₇ O ₆ Cl:	Gefunden:
Cl 8,35	8,25 % .

¹⁾ Ber. 52, 1195 (1919).

Mitteilung aus dem chemischen Institut der
Universität Heidelberg.

Über die Anlagerung von Azodicarbonsäureester an
aromatische Kohlenwasserstoffe.

Von

R. Stollé und G. Adam.

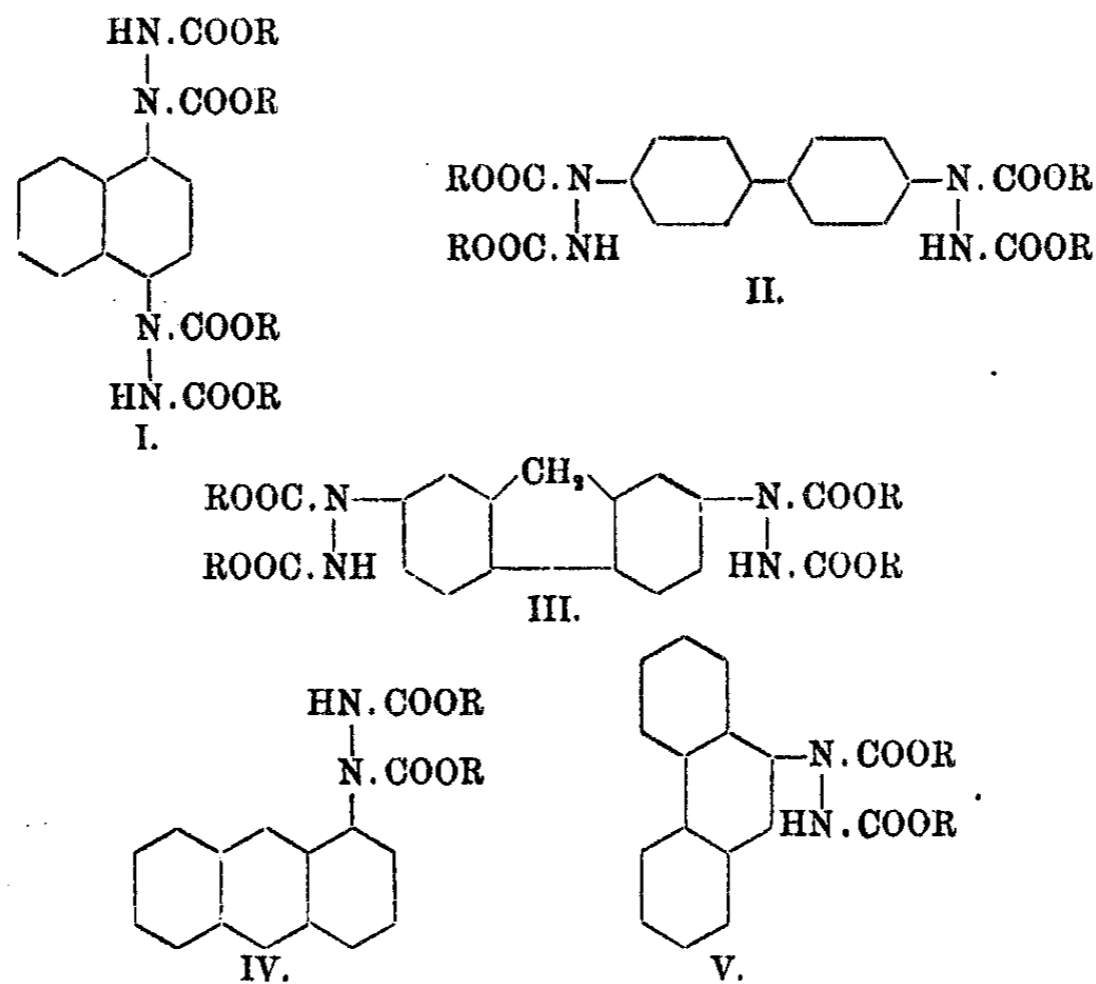
(Eingegangen am 22. August 1925.)

R. Stollé und K. Leffler¹⁾ haben gezeigt, daß 2 Mol. Azodicarbonsäureester sich an Benzol in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure unter Bildung von Abkömmlingen des p-Phenylendihydrazins anlagern. Bei Ausdehnung der Versuche auf andere Kohlenwasserstoffe ergab sich, daß Chlorwasserstoff in manchen Fällen das geeignetste oder überhaupt wirksame Kondensationsmittel ist, und daß weiter ein Zusatz von etwas Jod, z. B. bei Anlagerung von Azodicarbonsäureester an Diphenyl, Bedingung sein kann, so daß diese Kondensationsmittel in den nachstehend beschriebenen Fällen in Anwendung gebracht wurden.

Anlagerung von 2 Mol. Azodicarbonsäureester an einen aromatischen Kern tritt ein bei Naphthalin unter Bildung von Naphthylen-1,4-dihydrazintetracarbonsäureester (I), während eine Azodicarbonsäureestergruppe an je einen aromatischen Kern tritt bei Diphenyl unter Bildung von p-Bis-[dicarboxalkylhydrazino]-diphenyl (II) und bei Fluoren unter Bildung von Bis-[dicarboxalkylhydrazino]-2,7-fluoren (III).

Anthracen und Phenanthren lagern nur ein Azodicarbonester-molekül an unter Bildung von Dicarboxalkylhydrazino-1-anthracen (IV) und Dicarboxalkylhydrazino-3-phenanthren (V).

¹⁾ Ber. 57, 1061 (1924).



Die Konstitution der entstehenden Verbindungen wurde jeweils nach Spaltung derselben mit Eisessig-Jodwasserstoffsäure durch die dabei entstehenden Aminverbindungen festgestellt, indem Diamino-1,4-naphthalin, Benzidin, Diamino-2,7-fluoren, α -Anthramin und Amino-9-phenanthren gebildet wurden. Versuche, unter Abspaltung der Carboxalkylgruppen die entsprechenden, nicht substituierten Hydrazinoabkömmlinge zu erhalten, sind noch nicht abgeschlossen.

Beschreibung der Versuche.

Naphthylen-1,4-dihydrazintetracarbonsäuremethylester (I).

Die Lösung von 2,6 g (20 mm) Naphthalin und 5,8 g (40 mm) Azodicarbonsäuredimethylester in einigen ccm trockenem Äther wurde nach Zusatz von einigen Körnchen Jod mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt. Der im Verlaufe von etwa 12 Stdn. gebildete Krystallbrei wurde abgesaugt und mit Äther gut ausgewaschen. Ausbeute etwa 4 g (10 mm). Die durch Umkry-

stallisieren aus Eisessig gewonnenen reinweißen Kryställchen schmelzen bei 250° unter Zersetzung.

0,1158 g gaben 0,2176 g CO₂ und 0,0530 g H₂O.

0,1024 g „ 11,45 ccm N bei 14° und 760 mm.

Berechnet für C ₁₆ H ₂₀ O ₈ N ₄ :		Gefunden:
C	51,45	51,27 %.
H	4,76	5,08 „
N	13,33	13,10 „

Nicht in Wasser, kaum in Äther und Alkohol, nicht in Benzol, leicht in heißem Eisessig löslich. Die wäßrige Aufschlammung reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung in der Hitze nach Zusatz von Natronlauge.

Naphthylen-1,4-dihydrazintetracarbonsäuremethylester ist auch in der Hitze sehr beständig gegen Säuren, erleidet andererseits beim Erwärmen mit Alkalien leicht tiefergreifende Zersetzung.

Der nach dem gleichen Verfahren erhaltene Naphthylen-1,4-dihydrazintetracarbonsäureäthylester (I) stellt, aus Eisessig umkrystallisiert, bei 234° unter Zersetzung schmelzende farblose Kryställchen dar und zeigt ähnliche Eigenschaften und Löslichkeitsverhältnisse.

0,3398 g gaben 34,25 ccm N bei 16,5° und 756 mm.

Berechnet für C ₂₂ H ₂₈ O ₈ N ₄ :		Gefunden:
N	11,76	11,62 %.

Spaltung des Naphthylen-1,4-dihydrazintetracarbonsäuremethylesters.

Die Lösung von einigen Gramm des Esters in einem Gemisch von gleichen Raumteilen Eisessig und starker Jodwasserstoffsäure (d 1,7) wurde etwa eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Die sich beim Erkalten der dunkelbraun gefärbten Lösung abscheidenden Krystalle wurden abgesaugt, mit Eisessig gewaschen und zur Darstellung des Benzoylderivats sofort mit Natronlauge und Benzoylchlorid geschüttelt. Die flockige Ausscheidung wurde abgesaugt, gut ausgewaschen, getrocknet und aus Tetralin umkrystallisiert. Weiße Nadelchen, die bei 276° unter Dunkelrotfärbung schmelzen.

0,3113 g gaben 21,2 ccm N bei 23° und 744 mm.

Berechnet für C ₂₄ H ₁₈ O ₂ N ₂ :		Gefunden:
N	7,66	7,48 %.

Nicht in Wasser, Äther, schwer auch in der Hitze in Alkohol, mäßig in heißem Tetralin und Nitrobenzol löslich.

Das so gewonnene Dibenzoylderivat des Naphthylen-1,4-diamins wurde als solches auch durch Übereinstimmung in den Eigenschaften und dem Schmelzpunkt einer Mischprobe mit einem durch Benzoylierung von Naphthylen-1,4-diaminsulfat nach Schotten-Baumann erhaltenen Präparat gekennzeichnet.

p-Bis-[dicarboxymethylhydrazino]-diphenyl (II).

Ein auf dem Wasserbade erwärmtes Gemisch von 3,1 g (20 mm) Diphenyl und 5,8 g (40 mm) Azodicarbonsäuredimethylester wurde nach Zusatz einiger Körnchen Jod mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt. Der im Verlaufe von etwa 48 Stdn. gebildete Krystallbrei wurde mit Alkohol angerührt, abgesaugt, mit Alkohol ausgewaschen und aus Eisessig umkrystallisiert. Weiße Kryställchen, die bei 246° unter lebhafter Gasentwicklung schmelzen. Ausbeute durchschnittlich etwa 2,7 g (6 mm).

0,0940 g gaben 0,1868 g CO₂ und 0,0452 g H₂O.
0,2015 g „ 22,2 ccm N bei 19° und 751 mm.

Berechnet für C ₂₀ H ₂₂ O ₆ N ₄ :		Gefunden:
C	53,80	54,15 %
H	4,95	5,37 „
N	12,55	12,49 „

Nicht in Wasser, Äther, Benzol, sehr schwer auch in der Hitze in Alkohol, leichter in heißem Eisessig löslich. Die wäßrige Aufschlammung reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung beim Kochen erst nach Zusatz von Natronlauge. Selbst stundenlanges Kochen des Anlagerungsproduktes mit starker Salzsäure bewirkt keine Veränderung.

Der entsprechende Äthylester (II) wurde nach dem gleichen Verfahren dargestellt und stellt, aus Eisessig umkrystallisiert, weiße, unter Zersetzung bei 195° schmelzende Kryställchen dar.

0,2162 g gaben 21,0 ccm N bei 13° und 750 mm.

Berechnet für C ₂₄ H ₃₀ O ₆ N ₄ :		Gefunden:
N	11,16	11,28 %

Nicht in Wasser, kaum in Äther, mäßig in heißem Alkohol, leicht in der Hitze in Eisessig löslich. Auch der Äthylester reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung in der Hitze erst auf Zusatz von Natronlauge.

Spaltung des p-Bis-[dicarboxymethylhydrazino]-
diphenyls.

Dieselbé wurde wie die des 1,4-Naphthylendihydrazin-tetracarbonsäuremethylesters durch Erhitzen mit Eisessig-Jodwasserstoffsäure erzielt. Das zunächst in Form des jodwasserstoffsäuren Salzes herausgearbeitete Benzidin wurde zum Teil mit Benzoylchlorid und Natronlauge in das bei 356° schmelzende Dibenzoylbenzidin¹⁾, andererseits durch Schütteln mit Benzaldehyd in die in gelben Blättchen krystallisierende Benzylidenverbindung²⁾ vom Schmp. 231° übergeführt; beide Verbindungen wurden als solche durch Eigenschaften und Schmelzpunktsbestimmung von Mischproben gekennzeichnet.

Bis-[dicarboxymethylhydrazino]-2,7-fluoren (III)

wurde nach dem für die Darstellung des p-Bis-[dicarboxymethylhydrazino]-diphenyls angegebenen Verfahren gewonnen. Ausbeute aus 3,3 g (20 mm) Fluoren und 5,8 g (40 mm) Azodicarbonsäuredimethylester etwa 3,5 g (8 mm). Weiße Nadelchen aus Methylalkohol, die bei 200° schmelzen.

0,0678 g gaben 0,1372 CO₂ und 0,0320 g H₂O.

0,2030 g „ 22,3 ccm N bei 21° und 748 mm.

Berechnet für C₂₁H₂₂O₈N₄:

	Berechnet	Gefunden:
C	55,00	55,25 %
H	4,81	5,24 „
N	12,28	12,25 „

Nicht in Wasser, kaum in Äther, ziemlich schwer in der Hitze in Alkohol, leicht in heißem Eisessig löslich. Die wäßrige Aufschlämmung reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung beim Erhitzen erst auf Zusatz von Natronlauge. Der Ester liefert beim Erwärmen mit Natronlauge eine gelblich gefärbte Lösung.

Das entsprechend aus Fluoren und Azodicarbonsäurediäthylester (III), aber in sehr schlechter Ausbeute, gewonnene Bis-[dicarboxäthylhydrazino]-2,7-fluoren stellt, aus Methylalkohol umkrystallisiert, weiße Nadelchen vom Schmp. 152° dar und zeigt bis auf die größere Löslichkeit in heißem Alkohol die gleichen Eigenschaften, wie der Methylester.

¹⁾ Ber. 35, 1969 (1902).

²⁾ Ber. 11, 832 (1878); Ann. Chem. 258, 375 (1890).

0,1573 g gaben 15,6 ccm N bei 21° und 752 mm.

Berechnet für $C_{25}H_{30}O_8N_4$:	Gefunden:
N 10,90	11,12 %.

Spaltung des Bis-[dicarboxymethylhydrazino]-
2,7-fluorens.

Dieselbe wurde durch Erhitzen mit Eisessig-Jodwasserstoff durchgeführt. Die wäßrige Lösung des so gewonnenen jodwasserstoffsäuren Salzes des 2,7-Diaminofluoren lieferte auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure einen weißen, krystallinen Niederschlag des schwerlöslichen 2,7-Diaminofluorensulfats und auf Zusatz von Ammoniak eine Ausscheidung, die die Farbreaktionen des 2,7-Diaminofluorens¹⁾ (blaue Färbungen bzw. Niederschläge mit Lösungen von rotem Blutlaugensalz oder Chlorkalk) zeigte. Das aus dem jodwasserstoffsäuren Salz nach Schotten-Baumann dargestellte Dibenzoyldiamino-2,7-fluoren krystallisiert aus Nitrobenzol in weißen Kryställchen vom Schmp. 324°.

0,1516 g gaben 9,7 ccm N bei 22° und 754 mm.

Berechnet für $C_{27}H_{20}O_2N_2$:	Gefunden:
N 6,94	7,16 %.

Nicht in Wasser und Äther, sehr schwer in der Hitze in Alkohol und Eisessig, etwas leichter in heißem Nitrobenzol löslich; krystallisiert aus heißem Eisessig in feinen Nadelchen.

Der Schmelzpunkt einer Mischprobe mit einem zum Vergleich aus 2,7-Diaminofluoren²⁾, welches aus 2,7-Dinitrofluoren gewonnen war, dargestellten Dibenzoylderivat sank nicht.

Das gleicherweise noch unbekanntes Dibenzylidendiamino-2,7-fluoren wurde durch Schütteln einer mit etwas Natriumacetat versetzten wäßrigen Lösung des bei der Spaltung erhaltenen jodwasserstoffsäuren Salzes mit Benzaldehyd gewonnen und einwandfrei durch Vergleich mit der aus auf oben angegebene Weise dargestelltem 2,7-Diaminofluoren erhaltenen Benzylidenverbindung gekennzeichnet. Aus Alkohol ocker-gelbe Kryställchen, die bei 248° unter Dunkelbraunfärbung schmelzen.

¹⁾ Ann. Chem. 203, 101 (1880).

²⁾ Chem. Zentralbl. 1915, II, 277.

Azodicarbonsäureester u. arom. Kohlenwasserstoffe. 173

0,2170 g gaben 15,2 ccm N bei 23° und 752 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{10}N_2$:		Gefunden:
N	7,53	7,76 %.

Nicht in Wasser, sehr schwer in Äther und heißem Alkohol, etwas besser in der Hitze in Nitrobenzencol löslich.

Dicarboxymethylhydrazino-1-anthracen (IV)

wurde aus Anthracen und überschüssigem Azodicarbonsäuredimethylester bei Einwirkung von Chlorwasserstoff in Äther unter Zusatz von etwas Jod erhalten. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Aus Eisessig schwach grünlich gefärbte Kryställchen, die bei 265° unter Gasentwicklung und Braunfärbung schmelzen.

0,1050 g gaben 0,2578 g CO_2 und 0,0502 g H_2O .

0,2052 g „ 15,9 ccm N bei 19° und 748 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{10}O_4N_2$:		Gefunden:
C	66,69	66,96 %
H	4,94	5,34 „
N	8,64	8,72 „

Nicht in Wasser, wenig in Äther und heißem Alkohol, mäßig in heißem Eisessig löslich, wobei intensiv violette Fluorescenz wahrnehmbar ist.

Der Ester löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe, die nach kurzer Zeit in Schmutzigviolett übergeht. Die wäßrige Aufschlämmung reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung beim Erhitzen nach Zusatz von Natronlauge.

Das unter den gleichen Bedingungen aus Anthracen und überschüssigem Azodicarbonsäurediäthylester gewonnene Dicarboxäthylhydrazino-1-anthracen (IV) stellt, aus Eisessig umkrystallisiert, schwach grünlich gefärbte Kryställchen, die bei 241° unter Zersetzung schmelzen, das und zeigt gleiche Löslichkeitsverhältnisse und Eigenschaften wie die Carboxymethylverbindung. Auch hier ist die Ausbeute fast quantitativ.

0,2068 g gaben 14,8 ccm N bei 18° und 750 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{20}O_4N_2$:		Gefunden:
N	7,96	8,14 %.

Spaltung des Dicarboxymethylhydrazino-1-anthracens.

Dasselbe lieferte, mit Eisessig-Jodwasserstoffsäure 1 bis 2 Stunden erhitzt, das jodwasserstoffsäure Salz des α -Anthramins

(Amino-1-anthracen), allerdings in schlechter Ausbeute. Die alkoholische Lösung desselben schied beim Versetzen mit wäßrigem Ammoniak goldgelbe Blättchen aus, die bei etwa 120° stark zu schrumpfen beginnen und unscharf bei 130° schmelzen. Der Schmelzpunkt einer Mischprobe mit einem nach Ilie J. Pisovschi¹⁾ aus α -Anthrol und Chlorcalciumammoniak dargestellten Präparat sank nicht.

Zur weiteren Kennzeichnung wurde eine Probe des durch Spaltung gewonnenen α -Anthramins durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in die Acetylverbindung übergeführt, die, aus Alkohol umkrystallisiert, grünliche Nadelchen vom Schmelzpunkt 198°, wie H. Dienel²⁾ angibt, darstellen.

Dicarboxymethylhydrazino-9-phenanthren (V).

Die durch Zusammenlagerung von 5,3 g (30 mm) Phenanthren und 5,1 g (35 mm) Azodicarbonsäuredimethylester mit trockenem Chlorwasserstoff unter Zusatz von etwas Jod gewonnene glasartig erstarrte Masse wurde mit Äther behandelt. Das sich nach und nach ausscheidende Krystallpulver wurde abgesaugt und aus Eisessig umkrystallisiert. Ganz schwach violett fluorescierende, weiße Kryställchen vom Schmp. 214°. Ausbeute im Durchschnitt etwa 2,5 g (8 mm).

0,0942 g gaben 0,2308 g CO₂ und 0,0450 g H₂O.
0,2010 g „ 15,8 ccm N bei 18° und 746 mm.

Berechnet für C ₁₆ H ₁₆ O ₄ N ₂ :		Gefunden:
C	66,69	66,81 %
H	4,94	5,31 „
N	8,64	8,86 „

Nicht in Wasser, wenig in Äther, gut in heißem Alkohol, leicht in der Hitze in Eisessig löslich. Die Lösungen fluorescieren intensiv violett. Die wäßrige Aufschlämmung des Dicarboxymethylhydrazino-9-phenanthrens reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung beim Erhitzen erst auf Zusatz von Natronlauge.

¹⁾ Ber. 41, 1434 (1908), vgl. auch Ber. 38, 2865 (1905).

²⁾ Ber. 38, 2866 (1905).

Dicarboxäthyldiazino-9-phenanthren (V)

wurde aus Phenanthren und Azodicarbonsäurediäthylester gewonnen und stellt, aus Alkohol umkrystallisiert, weiße Kryställchen dar, die unter vorhergehendem Schrumpfen bei 158° schmelzen. Ausbeuten, Löslichkeitsverhältnisse und Eigenschaften entsprechen ungefähr denen des Dicarboxymethylhydrazino-9-phenanthrens.

0,2330 g gaben 17,3 ccm N bei 21° und 742 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{20}O_4N_2$:	Gefunden:
N 7,96	8,21 %.

Spaltung des Dicarboxymethylhydrazino-9-phenanthrens.

Dieselbe wurde durch Erhitzen mit Eisessig-Jodwasserstoffsäure durchgeführt und ergab das jodwasserstoffsäure Salz des Amino-9-Phenanthrens in gelblichen Kryställchen, die bei etwa 295° schmelzen. Das aus der alkoholischen Lösung desselben durch Fällung mit wäßrigem Ammoniak in weißen Krystallen gewonnene Amino-9-phenanthren wurde als solches durch den Schmp. 132°, auch den einer Mischprobe, und die Eigenschaften gekennzeichnet, außerdem durch Überführung in das Benzoylderivat. Letzteres, durch Schütteln einer ätherischen Lösung des Amino-9-phenanthrens mit Natronlauge und Benzoylchlorid gewonnen, stellt, aus Alkohol umkrystallisiert, schöne weiße Nadelchen dar, die Schmelzpunkt (199°) und Eigenschaften, wie im Schrifttum¹⁾ angegeben, zeigen.

0,2488 g gaben 10,7 ccm N bei 20° und 754 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{18}ON$:	Gefunden:
N 4,72	4,96 %.

Der Schmelzpunkt der Mischprobe mit einem nach der Vorschrift von E. Schmidt und M. Strobel (a. a. O.) dargestellten Vergleichspräparat lag gleicherweise bei 199°.

Heidelberg, 22. August 1925.

¹⁾ Ber. 34, 1466 (1901).

Mitteilung aus dem pharm.-chem. Laboratorium der
Technischen Hochschule zu Braunschweig.

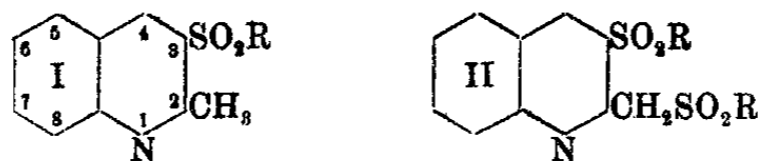
β -Ständige o- und p-Anisol- und Phenetolsulfon-
chinaldine, ihre Derivate und ihr Verhalten gegen
naszierenden Wasserstoff.

Von

J. Tröger und C. Brohm.

(Eingegangen am 1. August 1925.)

Durch die Arbeiten von J. Tröger und W. Menzel¹⁾ einerseits und von J. Tröger und K. v. Seelen²⁾ andererseits ist gezeigt, daß in β -ständigen Arylsulfonchinaldinderivaten vom Typus I und II der β -ständige SO_2R -Rest weder durch

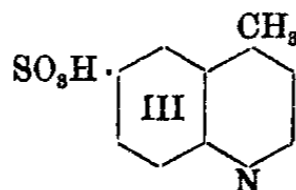


Schmelzen mit KOH noch durch Erhitzen mit starker HCl unter Druck abgespalten werden kann, während in den Verbindungen vom Typus II der α -ständige Rest SO_2R durch Salzsäure unter Druck eliminiert wird. Durch das letztgenannte Verhalten haben die an zweiter Stelle genannten Autoren bei Chinaldinderivaten vom Typus II, die nach der bekannten Friedländerschen Chinolinsynthese bereitet und deren Radikale in den beiden SO_2R -Gruppen verschieden waren, entscheiden können, welcher von den SO_2R -Resten in α - oder β -Stellung eingetreten war. Ebenso widerstandsfähig wie gegen Basen und Säuren sind aber auch Verbindungen vom Typus I gegen Oxydationsmittel. Das α -ständige CH_3 ist weder als solches, noch nach Einführung eines Aldehydrestes zu oxy-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 103, 188, (1921).

²⁾ Dies. Journ. [2] 105, 208 (1922).

dieren, während dies doch nach E. Jacobson und C. L. Reimer¹⁾ beim Benzalchinaldin möglich ist. Diese große Widerstandsfähigkeit gegen Oxydationsmittel, die schon J. Tröger und W. Menzel (a. a. O.) bei den Aldehydkondensationsprodukten von β -arylsulfonylierten Chinaldinen beobachteten, muß entschieden der β -ständigen SO_2R -Gruppe zugeschrieben werden. Daß ein S-haltiger Rest die Widerstandsfähigkeit einer im Pyridinkern stehenden Methylgruppe gegen Oxydationsmittel steigern kann, lehrt die Tatsache, daß in einer Lepidin-6-sulfosäure (III) die γ -ständige Methylgruppe erst dann oxydabel



wird, wenn man einen Aldehydrest einführt, also für eine Doppelbindung sorgt. Zu einer ähnlichen Beobachtung kamen neuerdings auch E. Besthorn und B. Geisselbrecht²⁾, die aus einer Chinaldin- β -sulfosäure die CH_3 -Gruppe beseitigen konnten, wenn sie die entsprechende Benzalverbindung in alkalischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur oxydierten. Nachdem so durch alte und neue Versuche die große Haftfestigkeit des SO_2R -Restes in den Verbindungen vom Typus I und II erkannt war, mußte es auffallen, wie leicht sich dieser Rest bei Einwirkung von naszierendem Wasserstoff beseitigen läßt. Gerade bei den in dieser Arbeit untersuchten Anisolsulfon- und Phenetolsulfonderivaten ließ sich die Abspaltung des β -ständigen Restes besonders leicht an der Flüchtigkeit des als Spaltungsprodukt auftretenden Methoxy- oder Äthoxythiophenols bei der Einwirkung von naszierendem Wasserstoff erkennen. Anfangs glaubten wir durch langsames Eintragen von Zinn in die salzsaure Lösung des Chinaldinderivates die Umsetzung zu begünstigen. Diese Ansicht hat sich als falsch erwiesen, im Gegenteil, je stürmischer die Wasserstoffentwicklung von vornherein einsetzt, um so glatter verläuft die reduzierende Spaltung. Das Wesentlichste ist hierbei die Beschaffenheit des Zinns, das am besten als Blattsinn (ein Präparat,

¹⁾ Ber. 16, 2602 (1883).

²⁾ Ber. 53, 1017 (1920).

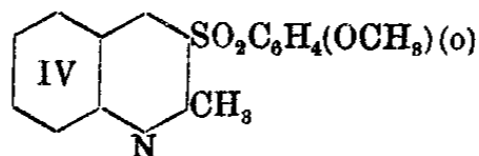
das im Handel bezogen war, als Zinn geliefert wurde, ohne doch Stanniol zu sein) sich bewährte. Anfangs wurde die Beschaffenheit des angewandten Zinns nicht genügend berücksichtigt und so kam es, daß die gleiche reduzierende Spaltung beim β -Benzolsulfonchinaldin, die zu Thiophenol führen mußte, dasselbe am Geruch wohl erkennen ließ, ohne daß merkliche Mengen des Thiophenols mit Wasserdampf abgeblasen werden konnte. Dieser so zu sagen negative Ausfall des Versuchs, den wir anfangs dem Radikal C_6H_5 zuschoben, lag an einer ungenügenden Reduktionskraft des Zinns, die man, wie spätere Versuche gelehrt, noch wesentlich durch Zusatz eines Katalysators (einige Tropfen Kupfersulfatlösung) steigern kann. Bei den in dieser Arbeit beschriebenen Versuchsreihen gehen die Thiophenolderivate relativ glatt über, sobald man während der Einwirkung von Zinn in die salzsaure Lösung gleichzeitig Wasserdampf einleitet. Zur Identifizierung wurden sie dem Destillat mit Äther, letzterem mit Natronlauge entzogen, dann durch Eintragen von gepulvertem Jod in die alkalische Lösung als Disulfide abgeschieden und durch den Schmelzpunkt identifiziert. Durch Wägung des bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Disulfides konnten bis zu 87% des sauren Spaltungsproduktes ermittelt werden. Neben dem abgespaltenen Thiophenolderivat entsteht als zweites Spaltungsprodukt das Tetrahydrochinaldin, das zum größten Teil, wie inzwischen ausgeführte Reduktionsversuche lehren, ein im Pyridinkern tetrahydriertes Chinaldin ist, während nur eine geringe Menge davon ein Bzl.-Tetrahydrochinaldin bildet. Wird in ein Chinaldinderivat vom Typus I ein Aldehydrest eingeführt, so bleibt dieser bei der Reduktion haften, nimmt aber 2 H-Atome auf, während der β -ständige SO_2R -Rest verschwindet. Auf diese Weise konnte bei der reduzierenden Spaltung des β (o)-Anisolsulfon- α -benzalchinaldins als saures Spaltungsprodukt o-Methoxythiophenol und als basisches, mit Wasserdampf gleichfalls flüchtiges Spaltungsprodukt, das von Grabski¹⁾ schon beschriebene Tetrahydrostilbazolin $C_9H_9NH(CH_2 \cdot CH_2C_6H_5)$ erhalten werden. Die Bereitung von Chinophtalonen, wie sie J. Tröger und W. Menzel (a. a. O.) bei β -arylsulfonierten

¹⁾ Ber. 35, 1958 (1902).

Chinaldinen erhalten haben, stieß in der vorliegenden Arbeit auf Schwierigkeiten, so daß von Reduktionsversuchen mit diesen Verbindungen abgesehen werden mußte.

Experimenteller Teil.

β (o)-Anisolsulfonchinaldin, $C_{17}H_{15}NO_3S$ (Formel IV), entsteht, wenn man äquivalente Mengen von o-Amidobenzaldehyd¹⁾



und o-Anisolsulfonaceton²⁾ in alkoholischer Lösung nach Zusatz einiger Tropfen Natronlauge einige Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt. Bereits nach kurzem Erhitzen bräunt sich die Lösung und scheidet nach vollendeter Umsetzung bei genügend konzentrierter Lösung beim längeren Stehen die Base in reichlicher Menge ab. Aus Alkohol umkrystallisiert, erhält man derbe, farblose Prismen vom Schmelzpunkt 159°, die in heißem Alkohol leicht, schwerer löslich in Äther und Petroläther, löslich in Mineralsäuren, unlöslich in Wasser sind:

- I. 0,1525 g gaben 0,8660 g CO_2 und 0,0657 g H_2O .
- II. 0,2868 g „ 10,75 ccm N bei 16° und 750 mm.
- III. 0,1508 g „ 0,1115 g $BaSO_4$.

Berechnet:		Gefunden:		
		I.	II.	III.
C	65,16	65,47	—	— %
H	4,82	4,83	—	— „
N	4,47	—	4,29	— „
S	10,24	—	—	10,15 „ .

Chlorhydrat, $C_{17}H_{15}NO_3S.HCl$. In Form weißer feiner Nadeln erhält man dieses Salz, wenn man die Base in wenig 25 Prozent. Salzsäure löst, die Lösung mit heißem Wasser verdünnt und dann erkalten läßt. Die Säure ist nur locker ge-

¹⁾ Der o-Amidobenzaldehyd wurde nach Friedländer [Ber. 15, 2572 (1882)] unter Berücksichtigung der von J. Tröger und W. Menzel (a. a. O.) gegebenen Maßregeln bereitet.

²⁾ J. Tröger u. O. Beck, dies. Journ. [2] 87, 293 (1913).

bunden und wird beim längeren Erhitzen des trockenen Salzes auf 105° abgespalten.

0,2028 g gaben 0,0829 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	10,24	10,40 %

Nitrat, $C_{17}H_{15}NO_3S.HNO_3$, wird beim sehr langsamen Abkühlen einer Lösung der Base in heißer Salpetersäure (25 prozentig) in farblosen, derben einseitigen Balken erhalten, die beim Erhitzen auf 105° sich unter Gelb- und Braunfärbung zersetzen.

0,2048 g gaben 13,5 ccm N bei 22° und 762 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	7,45	7,47 %

Sulfat, $C_{17}H_{15}NO_3S.H_2SO_4$. Die Darstellung dieses sauren Sulfates bietet gewisse Schwierigkeiten. Mit verdünnter Schwefelsäure erhält man zwar gut krystallisierende Produkte, aber, infolge von hydrolytischer Spaltung, kein einwandfreies Sulfat. Bei Benutzung von 5 prozent. Schwefelsäure enthielt das vermeintliche Salz 19%, 19,32% und 19,30% H_2SO_4 , bei Anwendung von 10 prozent. Schwefelsäure 20,37 und 20,15% H_2SO_4 , während für obige Formel 23,84% verlangt wird. Da bei 25 prozent. H_2SO_4 die Krystalle, wahrscheinlich infolge anhaftender Säure, einen zu hohen Schwefelsäuregehalt zeigten, so wurde zur Bereitung des Sulfates die Base in wenig Alkohol und wenig H_2SO_4 (25 prozentig) gelöst und die heiße Lösung mit der gleichen Säure bis zur beginnenden Trübung versetzt. Beim langsamen Erkalten schieden sich dann schwach gelbliche, durchsichtige, vierseitige Prismen ab, die scharf abgesaugt, mit etwas Alkohol gewaschen und zwischen Fließpapier abgetrocknet wurden.

I. 0,2262 g gaben 0,1288 g $BaSO_4$.
II. 0,2057 g „ 0,1170 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
Angelagerte H_2SO_4	23,84	23,92	23,90 %

Zur Analyse diente eine ammoniakalische Digestion des Salzes. Das saure Sulfat ist in Wasser sehr schwer, in verdünnter Salzsäure und Salpetersäure leichter löslich. In kaltem

Alkohol ist die Löslichkeit des Salzes größer als die der freien Base. Bei 105° ist es beständig, Zersetzung tritt erst gegen 200° ein.

Platindoppelsalz, $(C_{17}H_{15}NO_3S)_2H_2PtCl_6$, aus der Lösung der Base in heißer Salzsäure (12,5%) mit Platinchlorid in goldgelben, durchsichtigen, sechsseitigen Prismen mit zugespitzten Enden erhalten. In heißem verdünnten Alkohol leicht löslich, bei 105° beständig, Zersetzung erfolgt erst gegen 230°.

0,2451 g gaben 0,0461 g Pt.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	18,83	18,81 %

Oxydationsversuche mit dem $\beta(o)$ -Anisolsulfonchinaldin. Es bestand die Möglichkeit, daß CH_3 bei der Oxydation in $COOH$ überging, eventuell dann die gebildete Säure CO_2 abgab, dann hätte ein bisher noch unbekannter Repräsentant eines β -arylsulfonierten Chinolins entstehen können. Auch an eine Aufspaltung des Pyridin- bzw. Benzolringes war bei einer Oxydation zu denken. Alles dies trat aber nicht ein. In Eisessiglösung gab die Base bei 45° mit Eisessig-Chromsäuremischung nach längerem Stehen zwar eine grüne Lösung, doch wurde bei der Aufarbeitung vorwiegend nicht angegriffenes Ausgangsmaterial zurückerhalten. Oxydation mit $KMnO_4$ und Schwefelsäure verschiedenster Konzentration, bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt, schien in der Hauptsache bis auf geringe Mengen das Ausgangsmaterial vollkommen zu zerstören. Nicht günstiger verliefen, wie weiter gezeigt werden wird, die Oxydationsversuche, die mit der Äthyliden-, Benzyliden- und Cinnamylidenverbindung der obigen Base ausgeführt sind.

Reduktion des $\beta(o)$ -Anisolsulfonchinaldins. Nach zahlreichen, in der verschiedensten Weise modifizierten Reduktionsversuchen hat sich folgendes Verfahren am besten bewährt. Man löst die Base in der etwa 5fachen Menge rauchender Salzsäure in der Wärme, gibt dann die gleiche Menge 25 prozentiger Salzsäure und genügend Zinn¹⁾ hinzu, erhitzt auf freiem Feuer und treibt durch gleichzeitiges Einleiten von

¹⁾ Die Beschaffenheit des Zinns ist ausschlaggebend. Bei diesen Versuchen wurde fein geraspeltes Zinn benutzt, während bei neueren Versuchen eine Art Blattsinn Verwendung findet.

Wasserdampf das mit diesem flüchtige Mercaptan über. Man destilliert über, bis das anfangs dickmilchige Destillat klar übergeht. Durch erneute Zugabe von Zinn und Salzsäure kann man feststellen, ob die Reduktion beendet, da, wenn dies nicht der Fall gewesen, beim wiederholten Erhitzen weitere Mengen von Mercaptan sich übertreiben lassen. Schon durch seinen mercaptanähnlichen Geruch und durch seine Löslichkeit in Natronlauge gab sich das Destillat als ein Thiophenolderivat zu erkennen. Es handelt sich um das von Gattermann¹⁾ beschriebene *o*-Methoxythiophenol, $C_6H_4(OCH_3)SH-1,2$. Am besten identifiziert man diese Verbindung, indem man sie in das gut krystallisierende Disulfid, $(C_6H_4(OCH_3)S)_2$, durch Oxydation überführt. Zu diesem Zwecke äthert man das Destillat aus, entzieht dem Äther mit verdünnter Natronlauge das Mercaptan, das man durch Eintragen von feingepulvertem Jod in die alkalische Lösung zum Disulfid oxydiert. Das nach einigem Stehen abgeschiedene Disulfid zeigte sowohl den in der Literatur angegebenen Schmelzpunkt 120° , als auch die für diese Verbindung sonst noch beschriebenen Eigenschaften. Wird der salzsaure Destillationsrückstand alkalisch gemacht und von neuem der Wasserdampfdestillation unterworfen, so geht ein chinaldinähnlich riechendes Produkt über, in dem Chinaldin aber nicht vorlag, da ein bereitetes Platinsalz keinen bestimmten Schmelzpunkt zeigte, während das Platinsalz vom Chinaldin bei 226° schmilzt. Die Analyse des Pt-Salzes sowie der bei 118° schmelzenden Benzoylverbindung und die nach O. Döbner und W. v. Miller²⁾ als charakteristischer Unterschied zwischen Chinaldin und Tetrahydrochinaldin mit Eisenchlorid auftretende Rotfärbung beweisen, daß in dem zweiten Spaltungsprodukt das Tetrahydrochinaldin vorliegt.

0,0782 g gaben 0,0218 g Pt.

Berechnet für $(C_{10}H_{13}N)_2H_2PtCl_6$:	Gefunden:
Pt 27,72	27,88 %.

0,1137 g gaben 0,3380 g CO_2 und 0,0689 g H_2O .

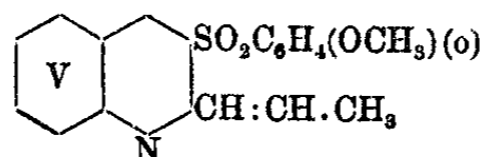
Berechnet für $C_{11}H_{12}N.COC_6H_5$:	Gefunden:
C 81,23	81,08 %
H 6,82	6,78 „ .

¹⁾ Ber. 22, 1147 (1882).

²⁾ Ber. 16, 2467 (1883).

Um die schon früher angedeuteten Oxydationsversuche an Chinolinderivaten, welche in α -Stellung eine Seitenkette mit doppelter Bindung enthalten, anstellen zu können, sind die Kondensationsprodukte des β (o)-Anisolsulfonchinaldins mit verschiedenen Aldehyden bereitet worden.

Äthylidenverbindung des β (o)-Anisolsulfonchinaldins, $C_{19}H_{17}NO_3S$ (Formel V). Wird genannte Base mit Par-



aldehyd und wenig Chlorzink 2 Stunden am Rückfluß auf 150° erhitzt, so besteht das Kondensationsprodukt nach dem Erkalten aus einer bräunlichen krystallinischen Masse, deren Reinigung sehr einfach sich vollzieht, wenn man dieselbe nach dem Zerreiben in wenig heißem Anilin löst und diese Lösung bis zur Trübung mit Alkohol versetzt. In kurzer Zeit scheiden sich farblose, vierseitige, flach dachförmig zugespitzte Prismen vom Schmp. 216° ab, die in Alkohol und Aceton schwer, in Salzsäure leicht löslich sind.

0,2087 g gaben 0,5011 g CO_2 und 0,0966 g H_2O .

	Berechnet:	Gefunden:
C	67,23	67,09 %
H	5,05	5,31 „

Mit dieser Äthylidenverbindung ist die Oxydation der Seitenkette mit Salpetersäure (1,4) versucht worden. Mehrtägiges Erhitzen bei Wasserbadtemperatur führte einfach zum Nitrat.

Benzalverbindung des β (o)-Anisolsulfonchinaldins, $C_{24}H_{19}NO_3S$. Wird die Base mit Benzaldehyd und einigen Körnchen Chlorzink 5 Stunden auf 140° erhitzt, so resultiert eine rotbraune sirupöse, beim Erkalten erstarrende Masse, die sich in einem Gemisch von Alkohol und rauchender Salzsäure in der Wärme leicht löst und beim Erkalten der filtrierten Lösung winzig kleine gelbe Nadeln gibt. Beim Digerieren der letzteren mit Ammoniak entsteht die freie Base als weiße käsige Masse, die beim längeren Erhitzen mit Aceton am Rückfluß sich löst und beim Erkalten der Lösung in schön ausgebildeten, farblosen, abgeschrägten, vierseitigen Prismen

vom Schmp. 198° erhalten wird. In Aceton, Chloroform und Eisessig ist die Verbindung löslich, schwer in Alkohol, Äther und Salzsäure.

0,1426 g gaben 0,3756 g CO_2 und 0,0606 g H_2O .

	Berechnet:	Gefunden:
C	71,79	71,83 %
H	4,77	4,75 „

Chlorhydrat, $\text{C}_{24}\text{H}_{10}\text{NO}_3\text{S}\cdot\text{HCl}$, aus der heißen Lösung der Base in alkoholischer Salzsäure beim langsamen Erkalten in gelben, sechsseitigen Tafeln erhalten. Verliert beim längeren Erhitzen auf 105° , allmählich unter Entfärbung seine gesamte Salzsäure. Zur Analyse diente die lufttrockene Substanz.

0,0863 g gaben 0,0276 g AgCl .

	Berechnet:	Gefunden:
HCl	8,33	8,13 %

Der in Eisessiglösung mit der Benzalverbindung mittels Chromsäure ausgeführte Oxydationsversuch, der bei Wasserbadwärme stattfand, ließ ein saures Produkt nicht erkennen.

Reduktion der Benzalverbindung. Die Reduktion der Benzalverbindung vollzieht sich langsamer als die des Chinaldins, was in der Schwerlöslichkeit der Benzalverbindung in Salzsäure seinen Grund hat. Während der Einwirkung von Zinn und Salzsäure vermindert sich aber nach und nach die Suspension und bei erneuter Zugabe von Zinn und Säure kann man genau wie bei den früheren Versuchen das entstandene *o*-Methoxythiophenol mit Wasserdampf abblasen und in bekannter Weise identifizieren. Wird der saure Destillationsrückstand nach dem Alkalisieren mit einem kräftigen Dampfstrom abgeblasen, so geht ein gelbliches Öl über, das leicht in Salzsäure sich löst. Das Chlorhydrat aus diesem basischen Bestandteil konnte in Form von weißen Nadeln isoliert werden, die nach vorherigem Bräunen bei 210° schmolzen. Es handelt sich um das Chlorhydrat einer Verbindung, die F. v. Grabski¹⁾ durch Reduktion des Stilbazols, $\text{C}_9\text{H}_6\text{N}\cdot\text{CH}:\text{CHC}_6\text{H}_5$, mit Natrium und absolutem Alkohol bereitet hat. Es liegt eine Hexahydroverbindung vor, die 4H-Atome am Pyridinkern und 2H-Atome an der ursprünglichen Doppelbindung aufgenommen

¹⁾ Ber. 35, 1958 (1902).

hat. Die Benzalverbindung des β (o)-Anisolsulfonchinaldins ist somit durch den naszierenden Wasserstoff in o-Methoxythiophenol und das Stilbazolin, $C_9H_{10}N.CH_2CH_2C_6H_5$, gespalten worden.

Cinnamylidenverbindung des β (o)-Anisolsulfonchinaldins, $C_{26}H_{21}NO_3S$. Zu dieser Verbindung gelangt man, wenn man die genannte Base mit Zimtaldehyd und wenig Chlorzink 3 Stunden auf 140—150° erhitzt, die bräunliche dickflüssige Masse, die hierbei entsteht, in heißer alkoholischer Salzsäure löst, das in goldgelben Krystallen abgeschiedene Chlorhydrat durch Digerieren mit Ammoniak in die amorphe citronengelbe Base umsetzt und schließlich aus einem Alkohol-Acetongemisch krystallisiert. Man erhält so die Base in gelben, durchsichtigen Blättchen vom Schmp. 203°. In Aceton und Essigester ist sie leicht, in Alkohol und Äther schwerer löslich.

0,1380 g gaben 0,3695 g CO_2 und 0,0629 g H_2O .

	Berechnet:	Gefunden:
C	73,02	73,01 %
H	4,95	5,10 „

Bei der Oxydation dieser Verbindung konnte weder mit Eisessig-Chromsäure noch mit Salpetersäure ein Oxydationsprodukt gefaßt werden.

Zur Bereitung des p-Anisolsulfonchinaldins bedurfte es noch der Darstellung des Anisolsulfonacetons.

p-Anisolsulfonaceton, $CH_3COCH_2SO_2C_6H_4(OCH_3)$ (p), wird aus p-anisolsulfinsaurem Natrium und Monochloraceton gewonnen. Flache, farblose, monokline Prismen, dachförmig zugespitzt, Schmp. 76,5°, in Alkohol und Äther leicht, in Wasser schwer löslich.

0,1003 g gaben 0,1030 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
S	14,05	14,14 %

Oxim, $CH_3.C(NO_2)CH_2SO_2C_6H_4(OCH_3)$ (p) farblose, vierkantige Nadeln, Schmp. 134°, in Alkohol leicht, in heißem Wasser schwer löslich.

0,1269 g gaben 6 ccm N bei 20° und 750 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	5,76	5,91 %

Phenylhydrazon, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{N}:\text{NHC}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ (p). Gelblichweiße, derbe, an den Enden unregelmäßig dachförmig abgeflachte Prismen, die beim längeren Liegen sich gelbbraun färben. Schmp. 140° .

0,1640 g gaben 13,25 ccm N bei 21° und 752 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	8,80	9,05 %.

β (p)-Anisolsulfonchinaldin, $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{NSO}_3$, analog der o-Verbindung aus p-Anisolsulfonaceton bereitet. Aus Alkohol in farblosen derben, flachen Prismen oder in feinen langen, an den Enden zugespitzten Balken vom Schmp. 122° erhalten.

0,2528 g gaben 10 ccm N bei $17,5^\circ$ und 752 mm.

0,1546 g „ 0,1146 g BaSO_4 .

	Berechnet:	Gefunden:
N	4,47	4,51 %
S	10,24	10,18 „

Chlorhydrat, $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{NSO}_3 \cdot \text{HCl}$, aus der Lösung der Base in 12,5 Prozent. Salzsäure schnell krystallisierend, büschelförmig angeordnete, feine weiße Nadeln, in heißem Wasser sehr schwer löslich, leichter in angesäuertem Wasser. Bei 105° , längere Zeit erhitzt, verliert es seine gesamte Salzsäure. Es zeigt daher denselben Schmelzpunkt wie die Base (122°).

0,1515 g gaben 0,0620 g AgCl .

	Berechnet:	Gefunden:
HCl	10,42	10,41 %.

Nitrat, $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{NSO}_3 \cdot \text{HNO}_3$, derbe, farblose Balken, die sich schon bei 105° zersetzen.

0,1185 g gaben 8 ccm N bei 26° und 760 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	7,44	7,45 %.

Sulfat, $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{NSO}_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, aus alkoholhaltiger, 25 Prozent. Schwefelsäure erhalten. Feine, farblose, zu Bündeln gelagerte, biegsame Nadeln. Bei 105° beständig, Zersetzung erfolgt erst bei 130° .

0,2211 g gaben 0,1258 g BaSO_4 .

	Berechnet:	Gefunden:
H_2SO_4	23,84	23,90 %.

Zur Analyse diente die ammoniakalische Digestion, welche die angelagerte Schwefelsäure enthielt.

β -Anisol- und Phenetolsulfonchinaldine. 187

Goldsalz, $C_{17}H_{15}NSO_3 \cdot HAuCl_4$, erhält man, wenn man zu der Lösung des Chlorhydrates in salzsäurehaltigem Wasser Goldchlorid gibt, in Form goldgelber, durchsichtiger, monokliner Prismen, die bei 105° beständig sind und nicht scharf bei 183° unter Zersetzung und Bräunung schmelzen.

0,3538 g gaben 0,1065 g Au.

	Berechnet:	Gefunden:
Au	30,18	30,10 %.

Reduktion des $\beta(p)$ -Anisolsulfonchinaldins. Da die Base in Salzsäure leicht löslich ist, vollzog sich die Reduktion schnell mit guter Ausbeute. In der früher beschriebenen Weise reduziert, lieferte die Wasserdampfdestillation der sauren Lösung das *p*-Methoxythiophenol, $C_6H_4(OCH_3)SH$ -1,4, dessen durch Oxydation mit Jod erhaltenes Disulfid bei 45° schmolz (Gattermann gibt den Schmp. $44-45^\circ$ an). Eine quantitative Bestimmung dieses Disulfides ergab aus 1 g Ausgangsmaterial 0,3890 g Disulfid, entspr. 87,6 % Methoxythiophenol. Nach dem Alkalisieren wurde das Tetrahydrochinaldin mit Wasserdampf abgeblasen, dem Destillat mit Äther entzogen und ins Chlorhydrat verwandelt. Zu diesem Zwecke wurde in die gut getrocknete ätherische Lösung HCl-Gas eingeleitet. Die Menge des gewogenen Chlorhydrates betrug 0,4712 g auf 1 g Ausgangsmaterial. Dies würde 80,4 % Tetrahydrochinaldin entsprechen. Als Schmp. für das Chlorhydrat wurde 196° gefunden, übereinstimmend mit der Literaturangabe.

Benzalverbindung des $\beta(p)$ -Anisolsulfonchinaldins, $C_{24}H_{19}NO_3S$, analog der *o*-Verbindung gewonnen und über das citronengelbe Chlorhydrat gereinigt, wird die Base aus einer heiß gesättigten Anilinlösung durch Zugabe des gleichen Volumens Alkohol in feinen, farblosen, balkenförmigen Kristallen vom Schmp. 200° erhalten. In Alkohol und Aceton ist die Base löslich, schwer in Ligroin.

0,1480 g gaben 0,3889 g CO_2 und 0,0652 g H_2O .

	Berechnet:	Gefunden:
C	71,79	71,67 %
H	4,77	4,98 „

Oxydationsversuche mit der Benzal- und der nachstehend beschriebenen Cinnamylidenverbindung sind unterlassen, nach-

dem entsprechende Versuche in der o-Reihe zu keinem Ergebnis geführt.

Cinnamylidenverbindung des β (p)-Anisolsulfonchinaldins, $C_{26}H_{21}NO_5S$. Eine dickflüssige, dunkelbraune, in Alkohol leicht lösliche Masse wurde als Reaktionsprodukt erhalten, als die Chinaldinbase mit Zimtaldehyd und etwas Chlorzink 5 Stunden auf 160° erhitzt wurde. Auf Zusatz von rauchender Salzsäure zur alkoholischen Lösung entstanden braunrote Krystalle des Chlorhydrates. Die durch Digestion des Chlorhydrates mit Ammoniak frei gemachte Base wird aus Alkohol in derben, durchsichtigen, wetzsteinförmigen Krystallen vom Schmp. 149° erhalten.

0,1497 g gaben 0,4008 g CO_2 und 0,0709 g H_2O .

	Berechnet:	Gefunden:
C	73,02	72,92 %
H	4,95	5,30 „

Weitere Versuchsreihen erstrecken sich auf die β -Phenetolsulfonchinaldine, zu deren Darstellung das o-Phenetolsulfonaceton nötig, aber bisher noch nicht dargestellt war, während die p-Verbindung bereits bekannt ist.

o-Phenetolsulfonaceton, $CH_3COCH_2 \cdot SO_2C_6H_4(OC_2H_5)(o)$, aus Monochloraceton und o-phenetolsulfinsaurem Natrium bereitet, bildet es lange, seidenglänzende balkenförmige Nadeln, die in Alkohol und Äther löslich sind und bei 59° schmelzen.

I. 0,1613 g gaben 0,3226 g CO_2 und 0,0850 g H_2O .

II. 0,1566 g „ 0,1450 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
C	54,52	54,50	— %
H	5,82	5,89	— „
S	13,23	—	12,72 „

Oxim, $C_{11}H_{15}NSO_4$, farblose, flache, monokline Prismen vom Schmp. 122° , die in Alkohol leicht, in heißem Wasser schwer löslich sind.

0,2044 g gaben 9,75 ccm N bei 19° und 762 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	5,44	5,47 %

β (o)-Phenetolsulfonchinaldin, $C_{18}H_{17}NO_5S$. Als o-Phenetolsulfonaceton mit o-Amidobenzaldehyd in alkoholischer

Lösung in Gegenwart einiger Tropfen Natronlauge annähernd 6 Stunden erhitzt wurde, schied sich die Verbindung beim halbtägigen Stehen der erkalteten Flüssigkeit in nadelförmigen Krystallen in reichlicher Menge ab, weitere Mengen konnten dann noch aus der Mutterlauge erhalten werden: Aus Alkohol krystallisiert, bildet die Base farblose, balkenförmige, an den Enden abgeschrägte Krystalle vom Schmp. 184°, die in Alkohol Äther und Eisessig löslich, in Wasser fast unlöslich sind.

- I. 0,1495 g gaben 0,3606 g CO₂ und 0,0708 g H₂O.
- II. 0,2400 g „ 9 ccm N bei 16° und 754 mm.
- III. 0,1529 g „ 0,1091 g BaSO₄.

	Berechnet:	Gefunden:		
		I.	II.	III.
C	66,05	65,8	—	— %
H	5,23	5,3	—	— „
N	4,28	—	4,31	— „
S	9,79	—	—	9,79 „

Chlorhydrat, C₁₈H₁₇NO₃S.HCl. Im Gegensatz zu den anderen, in dieser Arbeit behandelten Chinaldinbasen ist das o-Phenetolderivat in verdünnter Salzsäure schwer löslich. Es diente deshalb zur Bereitung des Chlorhydrates rauchende Salzsäure (38prozent.), in der die Base gelöst wurde. Gibt man dann die gleiche Menge heißen Wassers hinzu und läßt langsam abkühlen, so scheiden sich farblose würfelförmige Krystalle aus, die in Wasser sehr schwer, in verdünntem, Salzsäure haltigem Alkohol leichter löslich sind. Bei 105° verlor das Salz nur etwa 3% an Gewicht infolge HCl-Abgabe, schmilzt bei 213° unter Bräunung, unterscheidet sich in diesem Punkte von den anderen beschriebenen Chlorhydraten, die bei 105° ihre ganze Salzsäure abgeben und dann den Schmelzpunkt der Base zeigen.

0,2012 g gaben 0,0796 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
HCl	10,03	10,07 %

Nitrat, C₁₈H₁₇NO₃S.HNO₃, aus 25prozent. Salpetersäurelösung in flachen, vierseitigen, an den Enden abgeschrägten Prismen von schwach gelblicher Farbe erhalten, die sich bei 105° schon unter Bräunung zersetzen.

0,1549 g gaben 9,8 ccm N bei 20° und 762 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	7,17	7,4 %.

Sulfat, $C_{18}H_{17}NO_3S.H_2SO_4$, analog den anderen Sulfaten bereitet, bildet es zu Bündeln gelagerte, schwach gelbe, durchsichtige lange Nadeln mit zugespitzten Enden. Bei 105° beständig, schmilzt es gegen 186° unter Bräunung. (Base, Schmp. 184°.)

0,1990 g gaben 0,1094 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2SO_4	23,06	23,10 %.

In dem Sulfat wurde nicht der Gesamt-S, sondern nur die angelagerte Schwefelsäure bestimmt.

Platindoppelsalz, $(C_{18}H_{17}NO_3S)_2H_2PtCl_6$. Zur Gewinnung dieses Salzes wurde zu der Lösung der Base in gleichen Teilen rauchender Salzsäure und Alkohol Platinchlorid gefügt. Vierseitige, schwach gelbe, durchsichtige Prismen, an den Enden dachförmig abgeflacht. Zersetzt sich gegen 178° unter Gasentwicklung. Leicht löslich in heißem verdünnten Alkohol.

0,1702 g gaben 0,0310 g Pt.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	18,38	18,26 %.

Reduktion des o-Phenetolsulfonchinaldins. Die Reduktion ging infolge der geringen Löslichkeit der Base in Salzsäure nur langsam vor sich. Aus saurer Lösung ließ sich mit Wasserdampf das o-Äthoxythiophenol, $C_6H_4(OC_2H_5)SH$ -1,2 als schwach gelbliches Öl übertreiben und wurde durch sein Disulfid (Schmp. 90°) als solches identifiziert.

Zur Darstellung des β (p)-Phenetolsulfonchinaldins diente das von J. Tröger und O. Beck¹⁾ schon beschriebene p-Phenetolsulfonaceton, zu dessen Charakterisierung das noch nicht bekannte Semicarbazon, $CH_3.C(N.NHCO.NH_2)CH_2SO_2C_6H_4(OC_2H_5)(p)$, bereitet wurde. Dasselbe bildet feine weiße Nadeln, Schmp. 179°.

0,1033 g gaben 13,3 ccm N bei 17,5° und 743 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	14,04	14,5 %.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 87, 293 (1918).

β (p)-Phenetolsulfonchinaldin, $C_{18}H_{17}NO_3S$, aus p-Phenetolsulfonaceton und o-Amidobenzaldehyd gewonnen, krystallisiert es in farblosen, derben Balken vom Schmp. 113° , ist leicht in heißem, schwer in kaltem Alkohol löslich und leicht löslich im Gegensatz zur o-Verbindung in heißer, verdünnter Salzsäure.

0,2013 g gaben 8 ccm N bei 22° und 759 mm.

0,1530 g „ 0,1113 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
N	4,28	4,4 %
S	9,79	9,9 „

Chlorhydrat, $C_{18}H_{17}NO_3S.HCl$, feine, farblose, zu Büscheln vereinigte Nadeln, die in heißem, schwach angesäuerten Wasser und in Alkohol leicht löslich sind. Verliert bei 105° alle Salzsäure und zeigt den Schmelzpunkt der Base.

0,2026 g gaben 0,0801 g $AgCl$.

	Berechnet:	Gefunden:
HCl	10,07	10,03 %

Nitrat, $C_{18}H_{17}NO_3S.HNO_3$, aus 25 Prozent. Salpetersäure in flachen, vierseitigen Prismen mit abgeschrägten Enden erhalten. Bei 105° zersetzt es sich unter Gelb- und Braunfärbung und schmilzt allmählich dann bei 135° .

0,1675 g gaben 10 ccm N bei 24° und 761 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	7,17	6,9 %

Sulfat, $C_{18}H_{17}NO_3S.H_2SO_4$, lange, farblose, balkenförmige Krystalle, bei 105° beständig, schmelzen bei 173° unter Braunfärbung (Base Schmp. 113°).

0,2350 g gaben 0,1299 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2SO_4	23,06	23,22 %

Auch in diesem Sulfate wurde nur die angelagerte Schwefelsäure bestimmt.

Quecksilberchloriddoppelsalz, $(C_{18}H_{17}NO_3S)_2HgCl_4.H_2O$. Kocht man die Lösung der Base in 12prozent. Salzsäure nach Zugabe von Quecksilberchlorid kurze Zeit, so scheidet die klare Lösung beim Erkalten filzige weiße Nadeln ab, die unter dem Mikroskop als Balken erscheinen. Das Salz ist in Wasser

und Salzsäure schwer, in Alkohol leicht löslich. Es ist bei 105° beständig und schmilzt bei 135° . Zur Analyse wurde das Salz mit Königswasser eingedunstet, mit heißem Wasser der Rückstand aufgenommen und das Quecksilber in der filtrierten Flüssigkeit als HgS gefällt.

0,2499 g gaben 0,0581 g HgS.

	Berechnet:	Gefunden:
Hg	19,98	20,0 %.

Reduktion des β (p)-Phenetolsulfonchinaldins. Als saures Reduktionsprodukt war, wie zu erwarten, mit Wasserdampf p-Äthoxythiophenol, $C_6H_4(OC_2H_5)SH$ -1,4, flüchtig. Für das hieraus bereitete Disulfid wurde der Schmp. 49° ermittelt, während Gattermann hierfür den Schmp. $48-49^{\circ}$ fand. Bei einem quantitativen Versuche wurden aus 2 g Ausgangsmaterial 0,6354 g Disulfid erhalten. Hieraus ergibt sich eine Ausbeute an Mercaptan von 67%. Das zweite Spaltungsprodukt, das nach dem Alkalisieren mit Wasserdampf übergetrieben wurde, war wieder Tetrahydrochinaldin, für dessen Chlorhydrat der Schmp. 196° gefunden wurde.

Alle vier in dieser Arbeit beschriebenen Mercaptane gingen relativ leicht bei der reduzierenden Spaltung mit Wasserdampf über. Um so merkwürdiger war es daher, daß Versuche mit β -Benzolsulfonchinaldin nur Spuren von Thiophenol gaben, während dessen Phtalophenonderivat bei der gleichen Behandlung sofort das Thiophenol liefert. Bei dem Versuche, aus den Anisol- und Phenetolsulfonchinaldinen analoge Phtalophenone darzustellen, sind wir auf Schwierigkeiten gestoßen. Eine Umsetzung schien zwar einzutreten, doch ist es bisher nicht gelungen, einwandfreie Reaktionsprodukte zu gewinnen. Daß es aber auch gelingt, aus dem Benzolsulfonchinaldin durch die reduzierende Spaltung den S-haltigen Rest abzuspalten, sollen weitere bereits abgeschlossene Versuchsreihen lehren, über die in nächster Zeit ausführlich berichtet werden wird.

Mitteilungen aus dem pharm.-chem. Laboratorium der
Technischen Hochschule zu Braunschweig.

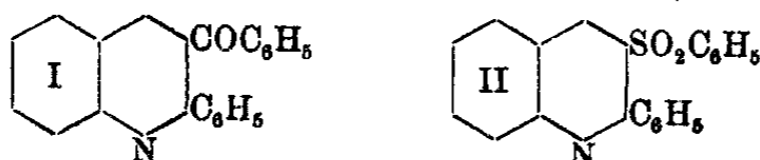
Über α -Phenyl- β -anisolsulfonchinoline und
 α -Phenyl- β -phenetolsulfonchinoline.

Von

J. Tröger und D. Dimitroff.

(Eingegangen am 1. August 1925.)

Wenn bei der Friedländerschen Chinolinsynthese das Erhitzen des *o*-Amidobenzaldehyds mit Ketonderivaten in alkoholischer Lösung in Gegenwart von wenig Natronlauge oder Natriumäthylat nicht zum Ziele führt, hat zuweilen bloßes Erhitzen der Komponenten im Rohr ohne jede Zugabe die genannte Synthese ermöglichen lassen. So haben z. B. P. Friedländer und C. F. Goehring¹⁾ schwierig verlaufende Chinolinsynthesen erzwingen können. Auf demselben Wege ist J. Tröger und W. Menzel²⁾ die Darstellung der β -Arylsulfon- α -phenylchinoline, J. Tröger und P. Köppen-Kastrop³⁾ die Synthese von β -Arylsulfoncarbostyriolen und J. Tröger und K. v. Seelen⁴⁾ diejenige von β -Arylsulfonchinolyl- α -arylsulfonmethanen gelungen. Die letztgenannten Autoren haben sich auch mit dem Studium der von J. Tröger und W. Menzel (a. a. O.) zuerst beschriebenen α -Phenyl- β -arylsulfonchinoline befaßt und den Nachweis erbracht, daß im Gegensatz zu dem von O. Stark⁵⁾ beschriebenen α -Phenyl- β -benzoylchinolin (Formel I) das



α -Phenyl- β -benzolsulfonchinolin (und dessen Homologe) gegen Salzsäure bei 290° sehr beständig ist und seinen β -ständigen

¹⁾ Ber. 16, 1888 (1883).

²⁾ Dies. Journ. [2] 103, 188 (1921).

³⁾ Dies. Journ. 104, 355 (1922).

⁴⁾ Dies. Journ. 105, 208 (1922).

⁵⁾ Ber. 42, 715 (1909).

Rest nicht verliert, während bei Verbindung (I) die Benzoylgruppe durch Schmelzen mit KOH als Benzoesäure abgespalten wird, ein Mittel, das auch Verbindungen vom Typ II unberührt läßt. Der Zweck der vorliegenden Arbeit war es, im Anschluß an die Arbeit von J. Tröger und K. Seelen (a. a. O.) weitere Repräsentanten solcher α -Phenyl- β -arylsulfonchinoline darzustellen, um diese in ihrem Verhalten gegen nascierenden Wasserstoff zu prüfen. Des weiteren sollte versucht werden, ob ein oxydativer Abbau oder der Hofmannsche Abbau bei den Jodmethylaten der genannten Verbindungen sich durchführen läßt.

Nach Claus und Nicolaysen¹⁾ ist α -Phenylchinolin in alkalischer Lösung durch KMnO_4 nur schwierig, in schwefelsaurer Lösung hingegen leicht aufzuspalten und gibt im zweiten Falle Benzoylanthranilsäure. Die α -Phenyl- β -arylsulfonchinoline hätten nun bei der Oxydation unter Eliminierung des SO_2R -Radikales gleichfalls die genannte Säure geben müssen, haben sich aber bei der Oxydation als resistent erwiesen. Nach A. Kaufmann und J. M. Plá y Janini²⁾ ist α -Phenylchinolinjodmethylat beim Hofmannschen Abbau zu einer Aufspaltung im Pyridinkern fähig. Aus der Pseudobase, die hierbei entsteht, bildet sich durch den Luftsauerstoff eine Verbindung $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NO}_2$, in der Benzoyl-*o*-methylaminoacetophenon erkannt wurde. Bei den β -Arylsulfon- α -phenylchinolinen war über das Jodmethylat eine analoge Aufspaltung nicht zu erzielen, sondern die Einwirkung von Silberoxyd auf die entsprechenden Jodmethylate führte über die quaternäre Ammoniumbase unter Austritt von Methylalkohol zu dem ursprünglichen Chinolinderivat zurück. Während Oxydationsmittel die β -Arylsulfon- α -phenylchinoline nicht angreifen, bewirkt nascierender Wasserstoff, der in Form von Zinn und Salzsäure zur Anwendung kam, die Abspaltung des β -ständigen SO_2R -Restes in Form von Thiophenolderivaten, die aus der sauren Flüssigkeit mit Wasserdampf abgeblasen und durch Überführung in ihre Disulfide identifiziert werden konnten. Als zweites Spaltungsstück entsteht bei dieser Reduktion ein Tetrahydro- α -phenyl-

¹⁾ Ber. 18, 2701 (1885).

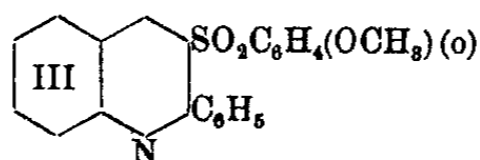
²⁾ Ber. 44, 2670 (1911).

chinolin, das nach dem Entzinnen der sauren Reduktionsflüssigkeit als Chlorhydrat isoliert und analysiert wurde. Im Anschluß an frühere Untersuchungen über die Beständigkeit der Salze β -arylsulfonierter Chinolinderivate ist in der vorliegenden Arbeit auch die Beständigkeit der Salze der α -Phenyl- β -arylsulfonchinoline geprüft worden. Am hitzebeständigsten erwiesen sich die sauren Sulfate, deren Darstellung nur mit Schwefelsäure hoher Konzentration gelang. Viel weniger beständig sind die leichter zu gewinnenden Chlorhydrate. Alle Salze neigen zur hydrolytischen Spaltung und sind nur mit nicht zu stark verdünnten Säuren zu erhalten.

Experimenteller Teil.

Als Ausgangsmaterial für das nachstehend beschriebene Chinolinderivat diente das von J. Tröger und O. Beck¹⁾ schon dargestellte *o*-Anisolsulfonacetophenon (Schmp. 79°).

α -Phenyl- β (*o*)-anisolsulfonchinolin, $C_{22}H_{17}NSO_3$ (Formel III), entsteht, wenn man vorgenanntes Keton und



o-Amidobenzaldehyd, beide in reinster Form, im Rohr 6 bis 8 Stunden auf 220° erhitzt, bis deutliche Wasseransammlung im oberen kälteren Rohrteile die Kondensation anzeigt. Der geschmolzene Rohrinhalt ist von brauner Farbe und klebrig, er wird wiederholt mit 20 Prozent Salzsäure ausgekocht. Hierbei bleibt ein Teil Keton, das sich der Umsetzung entzogen, ungelöst. Von diesem trennt man die salzsaure Lösung durch Filtrieren, engt sie ein und fällt das Chinolinderivat schließlich mit Alkali aus. Aus Alkohol wird dann die Base in gelblichen rhombischen Krystallen, die zu Schuppen vereinigt sind, gewonnen. Sie schmilzt bei 219°.

0,1150 g gaben 0,2960 g CO_2 und 0,0472 g H_2O .

	Berechnet:	Gefunden:
C	70,4	70,2 %
H	4,57	4,56 „

¹⁾ Dies. Journ. [2] 87, 299 (1913).

Chlorhydrat, $C_{22}H_{17}NSO_3 \cdot HCl$. In 20 Prozent. Salzsäure löst sich die Base, gibt beim Verdünnen mit Wasser eine Fällung, die beim Erhitzen sich wieder löst und aus der Lösung scheidet sich beim Erkalten das Salz in gelblich weißen Tafeln aus.

0,0920 g gaben 0,0316 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	8,61	8,49 %.

Im Gegensatz zu analogen bisher untersuchten Salzen ist das Chlorhydrat ziemlich hitzebeständig, es zeigte bei 105° nur eine geringe Abnahme (0,0007 g auf 0,0254 g Salz), vertrug auch noch Erhitzen auf 160°.

Nitrat, $C_{22}H_{17}NSO_3 \cdot HNO_3$. Dieses Salz scheidet sich aus der Lösung der Base in 20 Prozent. Salpetersäure erst nach dem Verdünnen mit Wasser aus und bildet längliche Tafeln.

0,0814 g gaben 4,6 ccm N bei 24° und 762 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	6,39	6,51 %.

Bei 105° verlor das Nitrat 12,7% an Gewicht, Erhitzen auf 150° zeigte keine weitere Gewichtsabnahme. Die Abspaltung der ganzen Salpetersäure würde eine Gewichtsabnahme von 14,4% verlangen.

Saures Sulfat, $C_{22}H_{17}NSO_3 \cdot H_2SO_4$. Dieses Salz erhält man durch Lösen der Base in 40 Prozent. Schwefelsäure und nachträgliches Verdünnen mit verdünnter Säure als gelbliche, tafelförmige Krystalle, die man auf der Tonplatte von anhängender Flüssigkeit befreien muß. Bestimmt wurde bei der Analyse nur die angelagerte Schwefelsäure.

0,1176 g gaben 0,0586 g BaSO₄.

	Berechnet:	Gefunden:
H ₂ SO ₄	20,72	20,93 %.

Beim Erhitzen des Sulfates auf 105° und schließlich auf 160° konnte eine Abnahme nicht festgestellt werden.

Oxydations- und Reduktionsversuche mit α -Phenyl- β (o)-anisolsulfonchinolin. Die Oxydation, die mit KMnO₄ bei α -Phenylchinolin, wie schon in der Einleitung erwähnt, Benzoylanthranilsäure gibt, führte weder das α -Phenyl- β (o)-anisolsulfonchinolin, noch die später zu besprechende

p-Anisolverbindung in ein faßbares Oxydationsprodukt über. Zur Ausführung der Reduktion wurde das Chinolinderivat in rauchender Salzsäure gelöst und nach Zusatz von konzentrierter Salzsäure und Zinn unter gleichzeitigem Einleiten von Wasserdampf erhitzt. Es beginnt sehr bald eine stürmische Wasserstoffentwicklung und mit den Wasserdämpfen geht das gebildete o-Thioguajacol, $C_6H_4(OCH_3)SH$, über. Das bereits bekannte ölige Mercaptan wurde in Äther aufgenommen, dann dem Äther mit Natronlauge entzogen und durch Eintragen von gepulvertem Jod in die alkalische Lösung das gleichfalls schon bekannte, bei 120° schmelzende Disulfid $(C_6H_4(OCH_3)S)_2$ erhalten. Der β -ständige Anisolsulfonrest war also durch den nascierenden Wasserstoff als Thioguajacol abgespalten. Um den zweiten bei der reduzierenden Spaltung entstehenden Bestandteil zu fassen, eignet sich die Wasserdampfdestillation aus der alkalisch gemachten Reduktionsflüssigkeit nicht, da hierbei kein flüchtiger Anteil überging. Es wurde deshalb die saure Flüssigkeit entzinkt, das Filtrat vom Schwefelzinn eingeengt und zwecks Fällung eines Platinsalzes Platinchlorid zu der konzentrierten salzsauren Lösung gegeben. Eine Fällung erfolgte hierbei jedoch nicht, während nach einiger Zeit die Lösung fast rein weiße Krystalle abschied, in denen nicht das gewünschte Platinsalz, sondern nur ein Chlorhydrat¹⁾ vorlag. Schon die Farbe des Salzes sprach gegen ein Platinsalz, desgleichen der Umstand, daß die Verbindung nach Dennstedt restlos verbrannte, ohne im Schiffchen den geringsten Rückstand zu hinterlassen. Wenn die Analysen auch manches zu wünschen übrig lassen, so dürfte es doch als ziemlich sicher anzunehmen sein, daß es sich in dem analysierten Salze um das Chlorhydrat des Tetrahydro- α -phenylchinolins handelt.

- I. 0,0707 g gaben 0,1884 g CO_2 und 0,0437 g H_2O .
II. 0,0614 g „ 0,1642 g CO_2 „ 0,0406 g H_2O .

¹⁾ Die abnorme Erscheinung, daß im vorliegenden Falle das Chlorhydrat und nicht das Platindoppelsalz entstanden ist, wird verständlich, wenn man berücksichtigt, daß die Darstellung des Platindoppelsalzes vom Tetrahydrochinaldin (vgl. Träger u. Brohm) gleichfalls Schwierigkeiten bot, so daß sehr oft Gemische von Chlorhydrat und Platinsalz resultierten und die Reinheit immer erst unter dem Mikroskop festgestellt werden mußte.

α -Phenylchinolinchlorhydrat, $C_{15}H_{11}N.HCl$, verlangt C = 74,53 und H = 5,0 %; Tetrahydro- α -phenylchinolinchlorhydrat, $C_{15}H_{15}N.HCl$, C = 73,32 und H = 6,57 %.

Gef.: I. C = 72,69 H = 6,86 %
 „ II. C = 72,94 H = (7,4) „ .

Da β -Anisol- und Phenetolsulfonchinaldine bei der reduzierenden Spaltung neben den Mercaptanen stets Tetrahydrochinaldin liefern, so darf man wohl auch im vorliegenden Falle mit einer Hydrierung des α -Phenylchinolins rechnen.

Jodmethylat des α -Phenyl- β (o)-anisolsulfonchinolins, $C_{22}H_{17}NSO_3.CH_3J$, wird beim mehrstündigen Erhitzen der Base mit Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung im Rohr bei Wasserbadtemperatur erhalten. Der Rohrinhalt wird durch Abdampfen vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand aus Alkohol krystallisiert. Beim längeren Stehen schied die alkoholische Lösung tiefrote, sechseckige kleine Prismen vom Schmp. 206—208° ab.

0,1064 g gaben 0,0484 g AgJ.

	Berechnet:	Gefunden:
J	24,55	24,59 %.

Die Einwirkung von Silberoxyd auf dieses Jodmethylat erfolgte in alkoholischer Lösung bei Wasserbadtemperatur. Das Filtrat vom gebildeten Jodsilber, welches hellgelb gefärbt war und smaragdgrüne Fluorescenz zeigte, schied beim Erkalten das α -Phenyl- β (o)-anisolsulfonchinolin ab. Es war somit keine Aufspaltung des Pyridinkerns eingetreten, sondern die aus dem Jodmethylat mit Silberoxyd entstehende quaternäre Ammoniumbase ist in Methylalkohol und die Chinolinbase zerfallen.

Als Ausgangsmaterial für das α -Phenyl- β (p)-anisolsulfonchinolin war das bisher noch unbekannte p-Anisolsulfonacetophenon erforderlich.

p-Anisolsulfonacetophenon, $(OCH_3)C_6H_4SO_2CH_2COC_6H_5$, erhält man beim Erhitzen von ω -Bromacetophenon mit p-anisolsulfinsaurem Natrium in alkoholischer Lösung. Das Sulfinat, von dem man einen geringen Überschuß anwendet, wurde nach der Landsbergerschen Methode (vgl. Lassar-Cohn) bereitet. Aus Alkohol krystallisiert das Keton in weißen, seideglänzenden, zu einer filzigen Masse verflochtenen Nadeln, die bei 110° schmelzen.

0,1102 g gaben 0,2517 g CO₂, 0,0460 g H₂O und 0,0891 g BaSO₄.

	Berechnet:	Gefunden:
C	62,05	62,29 %
H	4,86	4,63 „
S	11,05	11,10 „

Oxim, C₁₅H₁₅SO₄N, in alkoholisch-wäßriger Lösung aus dem Keton mit salzsaurem Hydroxylamin und Soda zunächst nach dem Abdampfen des Lösungsmittels als zäher Rückstand gewonnen. Nach dem öfteren Durchkneten mit Wasser, aus Alkohol krystallisiert, bildet das Oxim farblose, bei 134° schmelzende Prismen.

I. 0,1106 g gaben 0,2398 g CO₂, 0,0494 g H₂O u. 0,0849 g BaSO₄.
 II. 0,1552 g „ 6,6 ccm N bei 16° und 751 mm.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
C	59,01	59,12	— %
H	4,95	4,96	— „
S	10,5	10,54	— „
N	4,59	—	4,96 „

Phenylhydrazon, C₂₁H₂₀N₂SO₃, aus der Base mit Phenylhydrazinchlorhydrat und essigsauerm Natrium in alkoholischer Lösung bereitet. Aus reinem sowie verdünntem Alkohol nur in drusenartigen Gebilden, nicht in wohl ausgebildeten Krystallen vom Schmp. 138° erhalten.

0,0894 g gaben 5,5 ccm N bei 18° und 760 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	7,37	7,31 %

α -Phenyl- β (p)-anisolsulfonchinolin, C₂₂H₁₇NSO₃. Als das vorgenannte Keton mit o-Amidobenzaldehyd mehrere Stunden im Rohr im Luftbade auf 190—205° erhitzt wurde, bildete der Rohrinhalt eine bräunliche Schmelze und in dem oberen Rohrende war deutlich das abgespaltene Wasser zu bemerken. Durch Auskochen des Rohrinhaltes mit 18 prozent. Salzsäure resultierte eine orangerote Lösung, in der nicht in Reaktion getretenes Keton suspendiert war. Von diesem durch Filtrieren getrennt, gab die beim Einengen hellgelb werdende salzsaure Lösung mit Natronlauge die Chinolinbase als weiße Fällung, die, aus viel Alkohol krystallisiert, den Schmp. 187° zeigte.

- I. 0,0982 g gaben 0,2532 g CO₂ und 0,0424 g H₂O.
 II. 0,0942 g „ 3,1 ccm N bei 21° und 770 mm.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
C	70,4	70,33	— %
H	4,57	4,78	— „
N	3,74	—	3,87 „

Chlorhydrat, C₂₂H₁₇NSO₃.HCl. Scheidet sich aus der gelblich gefärbten Lösung der Base in 18 prozent. heißer Salzsäure beim Erkalten in farblosen Nadeln ab. Konzentrierte Salzsäure löst die Base sehr leicht auf, verdünnte Salzsäure sehr schwer.

0,0726 g gaben 0,0258 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	8,62	8,80 %

Als das exsiccatorrockene Salz erst bei 105°, dann schließlich bis 155° erhitzt wurde, trat eine stetige Gewichtsabnahme ein, die weit größer war, als die Abspaltung von 1 Mol. HCl fordert: 0,0296 g Salz (exsiccatorrocken), blieb bis 105° beständig, verlor bei 125° 11,5%, bei 135° 17,5%, bei 155° war eine weitere Gewichtsabnahme nicht mehr festzustellen. Es muß hier eine tiefergehende Zersetzung eingetreten sein, da bei der Abspaltung von 1 Mol. HCl der Gewichtsverlust etwa 9%, bei einer gleichzeitigen Entmethylierung der Verlust etwa 12% betragen würde.

Nitrat, C₂₂H₁₇NSO₃.HNO₃. In verdünnter Salpetersäure löste sich die Base kaum, in mäßig konzentrierter Säure dagegen beim längeren Kochen. Aus einer solchen Lösung schied sich das Nitrat beim Erkalten in farblosen Prismen ab.

0,1180 g gaben 6,45 ccm N bei 15° und 757 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	6,39	6,45 %

Als das exsiccatorrockene Nitrat auf 105° erhitzt wurde, war auffallender Weise eine Abnahme nicht festzustellen, bei 110° trat Schmelzen und ein Gewichtsverlust von 12% ein, bei 145° ein Verlust von 15,7%, also weit mehr als der Abspaltung von 1 Mol. HNO₃ (14,3%) entsprechen würde. Es scheint demnach, analog dem Chlorhydrat, das Nitrat eine tiefergehende Zersetzung zu erfahren.

Saures Sulfat, $C_{22}H_{17}NSO_3 \cdot H_2SO_4$. In verdünnter Schwefelsäure ist die Base unlöslich, in konzentrierter Schwefelsäure schon in der Kälte löslich. Setzt man zu der letztgenannten Lösung vorsichtig nach und nach verdünnte Schwefelsäure, so scheidet sich das Sulfat in farblosen Krystallen ab, die aus feinen Nadeln bestehen. Die Krystalle wurden gesammelt und von anhängender Flüssigkeit mittels Tonplatte befreit. Daß beim Lösen in der konzentrierten Säure keine Sulfonierung eingetreten, sondern nur eine Sulfatbildung erfolgt war, lehrte die Digestion mit Soda, die zu der bei 187° schmelzenden Chinolinbase zurückführte. Bei $105-108^\circ$ war das Sulfat beständig, Gewichtsabnahme trat erst bei 170° ein. Bestimmt wurde in nachstehender Analyse nur die angelagerte Schwefelsäure.

0,1014 g gaben 0,0509 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2SO_4	20,72	21,09 %.

Oxydations- und Reduktionsversuche mit α -Phenyl- β (p)-anisolsulfonchinolin. Auch hier bot die Oxydation große Schwierigkeiten, da in ziemlich konzentrierter schwefelsaurer Lösung mit festem $KMnO_4$ gearbeitet werden mußte. Bei dieser energischen Einwirkung schien allerdings eine Reaktion einzutreten, da dem Braunsteinniederschlage sich mit Soda ein saures Produkt in sehr geringer Menge entziehen ließ. Die Reduktion mit Zinn und Salzsäure lieferte bei der Wasserdampfdestillation das feste, in der Wärme leicht schmelzende p-Thioguajacol, $C_6H_4(OCH_3)SH$, das bei der Oxydation mit Jod in alkalischer Lösung in das bereits bekannte Disulfid, $(C_6H_4(OCH_3)S)_2$, vom Schmp. $44-45^\circ$ überging. Als zweites Spaltungsprodukt entstand auch hier das Tetrahydro- α -phenylchinolin.

Jodmethylat des α -Phenyl- β (p)-anisolsulfonchinolins, $C_{22}H_{17}NSO_3 \cdot CH_3J$. Analog der o-Verbindung gewonnen, bildet es nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol orangegelbe, schön ausgebildete Nadeln vom Schmp. $133-135^\circ$.

0,1548 g gaben 0,0709 g AgJ.

	Berechnet:	Gefunden:
J	24,55	24,76 %.

Die Umsetzung dieses Jodmethylates mit feuchtem Silberoxyd in alkoholischer Lösung führte zum α -Phenyl- β (p)-anisolsulfonchinolin zurück. Im Anschluß an die Anisolreihe sind weitere Versuche in der Phenetolreihe durchgeführt. Hierzu war das bisher noch unbekannte o-Phenetolsulfonacetophenon noch darzustellen.

o-Phenetolsulfonacetophenon, $(o)(OC_2H_5)C_6H_4SO_2 \cdot CH_2COC_6H_5$, aus ω -Bromacetophenon und o-phenetolsulfinsaurem Natrium in alkoholischer Lösung bereitet, bildet es zunächst ein öliges, aber fest werdendes Produkt und krystallisiert aus Alkohol in farblosen prismatischen Nadeln vom Schmp. 99° .

0,1196 g gaben 0,2762 g CO_2 , 0,0578 g H_2O und 0,0900 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
C	63,16	62,99 %
H	5,26	5,36 „
S	10,33	10,48 „

Oxim, $C_{16}H_{17}NSO_4$, in der üblichen Weise bereitet, bildet es zunächst ein öliges Produkt, das beim Verreiben mit Wasser zäh wird und beim langsamen Verdunsten der alkoholischen Lösung Warzen bzw. Krystalldrüsen vom Schmp. 129° liefert:

I. 0,1374 g gaben 0,3027 g CO_2 , 0,0652 g H_2O und 0,1011 g $BaSO_3$.
 II. 0,1236 g „ 4,75 ccm N bei 18° und 744 mm.

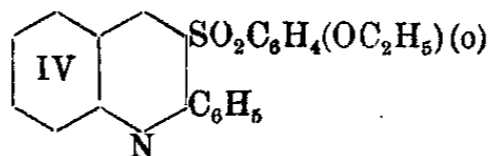
	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
C	60,19	60,18	— %
H	5,33	5,27	— „
S	10,03	10,03	— „
N	4,39	—	4,41 „

Phenylhydrazon, $C_{22}H_{22}N_2SO_3$, in der üblichen Weise bereitet und aus wenig Eisessig krystallisiert, bildet es gelblich gefärbte, rhombische Blättchen vom Schmp. 177° .

I. 0,1249 g gaben 0,3062 g CO_2 und 0,0638 g H_2O .
 II. 0,1224 g „ 7,6 ccm N bei 20° und 767 mm.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
C	67,00	66,96	— %
H	5,58	5,68	— „
N	7,11	—	7,17 „

α -Phenyl- β (o)-phenetolsulfonchinolin, $C_{23}H_{19}NSO_3$
(Formel IV) wird erhalten, wenn man o-Amidobenzaldehyd und



o-Phenetolsulfonacetophenon im Rohr mehrere Stunden auf $180-200^\circ$ erhitzt. Der Rohrinhalt bildete eine dunkelgelbe geschmolzene Masse, die durch Lösen in heißer konzentrierter Salzsäure von nicht in Reaktion getretenem Keton getrennt wurde. Die filtrierte salzsaure Lösung gab mit Natronlauge einen gelblichen Niederschlag, der, aus Alkohol krystallisiert, gelblich weiße Prismen vom Schmp. $174-175^\circ$ lieferte.

I. 0,0690 g gaben 0,1792 g CO_2 und 0,0286 g H_2O .

II. 0,1040 g „ 3,45 ccm N bei 19° und 757 mm.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
C	70,95	70,83	— %
H	4,92	4,64	— „
N	3,60	—	3,77 „

Chlorhydrat, $C_{23}H_{19}NSO_3 \cdot HCl$. Die vorgenannte Base löst sich beim Erwärmen mit 18 Prozent. Salzsäure glatt auf und aus der Lösung schied sich beim Erkalten das Chlorhydrat in farblosen, rhombischen Plättchen aus.

0,1142 g gaben 0,0417 g $AgCl$.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	8,38	8,32 %

Ungewöhnlich ist bei diesem Salze, daß es bei 105° keine Salzsäure verliert. Eine Abnahme stellt man erst bei 130 bis 145° fest. Bei 130° betrug der Verlust 4,1%, bei 145° etwa 4,6%. Es war bei dieser erhöhten Temperatur kaum die Hälfte der angelagerten Salzsäure verloren gegangen. Dies ist um so merkwürdiger, als das Chlorhydrat der entsprechenden p-Anisolverbindung bei 125° einen Verlust von 11,5% und bei 135° einen solchen von 17,5% zeigte.

Nitrat, $C_{23}H_{19}NSO_3 \cdot HNO_3$. Wird aus der heißen Lösung der Base in 20 Prozent. Salpetersäure beim Erkalten in oktaedrischen Krystallen abgeschieden.

0,0386 g gaben 2,05 ccm N bei 16° und 750 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	6,19	6,20 %

Bei 105° zeigte das Nitrat keine Abnahme, bei 110° schmolz es, bei 145° hatte es 18% an Gewicht verloren, mehr als der angelagerten Salpetersäure entspricht, es muß deshalb eine tiefergreifende Zersetzung eingetreten sein.

Saures Sulfat, $C_{23}H_{19}NSO_3 \cdot H_2SO_4$. In verdünnter Schwefelsäure ist die Base nicht löslich, löst sich aber in 40 Prozent Schwefelsäure und scheidet nach Zusatz von verdünnter Säure aus der Lösung beim Stehen das Salz in rhombenförmigen Plättchen von verschiedener Größe aus.

0,1308 g gaben 0,0626 g $BaSO_4$.

Berechnet für angelagerte		Gefunden:
H_2SO_4	20,12	20,10 %.

Bei 110° und auch bei 145° zeigte das Salz keine Gewichtsabnahme, eine solche machte sich erst bei 170° bemerkbar.

Oxydations- und Reduktionsversuche des α -Phenyl- β (o)-phenetolsulfonchinolins. Die Oxydation mußte auch hier in ziemlich starker schwefelsaurer Lösung mit festem Kaliumpermanganat durchgeführt werden, führte aber nur zu Spuren einer sauren Substanz, die mit Soda dem Braunsteinniederschlag zu entziehen waren. Die Reduktion mit Zinn und Salzsäure wurde analog den früheren Versuchen durchgeführt. Aus saurer Lösung ließ sich mit Wasserdampf das o-Äthoxythiophenol, $C_6H_4(OC_2H_5)SH$, abblasen, das als festes Produkt überging und durch sein bei 89—90° schmelzendes Disulfid, $(C_6H_4(OC_2H_5)S)_2$, identifiziert wurde. Aus der entzintten Reduktionsflüssigkeit läßt sich das Tetrahydro- α -phenylchinolin isolieren.

Jodmethylat des α -Phenyl- β (o)-phenetolsulfonchinolins, $C_{23}H_{19}NSO_3 \cdot CH_3J$. Wie üblich bereitet, bildet es nach dem Krystallisieren aus Alkohol goldgelbe, derbe Prismen vom Schmp. 122°.

0,1294 g gaben 0,0574 g AgJ.

Berechnet:		Gefunden:
J	23,90	23,98 %.

Bei diesem Jodmethylate ist wegen Mangel an der schwierig zu beschaffenden Base der Hofmannsche Abbau unterblieben, da anzunehmen war, daß auch analog den Ver-

suchen in der Anisolreihe man zu der Ausgangsbasis zurückgelangen würde.

α -Phenyl- β -(p)-phenetolsulfonchinolin, $C_{23}H_{19}NSO_3$. Wird aus dem von J. Tröger und O. Beck (a. a. O.) schon beschriebenen p-Phenetolsulfonacetophenon (Schmp. 130°) und o-Amidobenzaldehyd erhalten, wenn man diese Komponenten etwa 10 Stunden im Rohr auf 200° erhitzt. Der Rohrinhalt wurde erst mit heißem Wasser ausgekocht, um nicht in Reaktion getretenen Aldehyd zu entfernen, der Rückstand hierauf mit heißer 20-prozent. Salzsäure behandelt, nicht gelöstes Keton durch Filtrieren getrennt und die Base schließlich aus der salzsauren Lösung durch Natronlauge gefällt. Aus Alkohol krystallisiert die Chinolinbase in langen weißen Prismen vom Schmp. $153-154^\circ$.

0,0717 g gaben 0,1858 g CO_2 und 0,0331 g H_2O .

	Berechnet:	Gefunden:
C	70,95	70,67 %
H	4,92	5,13 „

Chlorhydrat, $C_{23}H_{19}NSO_3 \cdot HCl$, dasselbe scheidet sich aus der Lösung der Base in 15-prozent. Salzsäure in farblosen, langen Nadeln ab.

0,1890 g gaben 0,0641 g $AgCl$.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	8,33	8,39 %

Dieses Chlorhydrat ist wieder weniger hitzebeständig, bei 105° verliert es 11,4%, bei 160° etwa 12%. Der Gewichtsverlust ist größer als einem Molekül angelagerter Salzsäure entspricht, ist vielleicht durch eine gleichzeitige Entäthylierung zu erklären.

Nitrat, $C_{23}H_{19}NSO_3 \cdot HNO_3$. Das Salz scheidet sich in farblosen, prismatischen Nadeln aus der Lösung der Base in 15-prozent. Salpetersäure ab.

0,1005 g gaben 5,55 ccm N bei 24° und 762 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	6,19	6,36 %

Bei 105° verlor das Nitrat 13,8%, bei 150° 15,8% zwischen 130 und 140° schmolz es, bei 105° entspricht der Verlust etwa 1 Mol. HNO_3 , bei 150° scheint hingegen eine tiefergreifende Zersetzung vor sich zu gehen.

206 J. Tröger u. D. Dimitroff: α -Phenyl- usw.

Saures Sulfat, $C_{23}H_{19}NSO_3 \cdot H_2SO_4$. Aus einer Lösung der Base in 30 prozent. Schwefelsäure schied sich das Salz beim längeren Stehen in farblosen Krystallen ab.

0,1485 g gaben 0,0716 g $BaSO_4$.

Berechnet für angelagerte:	Gefunden:
H_2SO_4 20,12	20,25 %.

Bei 105° ist das Sulfat beständig, bei 130° verlor es 5,3% an Gewicht. Die Reduktion des α -Phenyl- β (p)-phenetolsulfonchinolins, entsprechend den früheren Versuchen durchgeführt, gab neben dem Tetrahydro- α -phenylchinolin das p-Äthoxythiophenol, $C_6H_4(OC_2H_5)SH$, das durch die Überführung in das bei $48-49^\circ$ schmelzende Disulfid identifiziert wurde.

Jodmethylat des α -Phenyl- β (p)-phenetolsulfonchinolins, $C_{23}H_{19}NSO_3 \cdot CH_3J$, schöne, tiefrote Prismen. Schmp. $169-170^\circ$.

0,0982 g gaben 0,0436 g AgJ .

Berechnet:	Gefunden:
J 23,90	24,00 %.

Mit Silberoxyd wurde auch dieses Jodmethylat nicht umgesetzt, da nach früheren Versuchen nur mit der Zurückgewinnung der Base zu rechnen war.

2-Amino-3-methoxybenzaldehyd und einige Derivate desselben.

Von

J. Tröger und **E. Dunker.**

(Eingegangen am 1. August 1925.)

Die ersten Versuche, einen mononitrierten *m*-Oxybenzaldehyd zu reduzieren, liegen von F. Tiemann und R. Ludwig¹⁾ vor, die sowohl ihr α -Nitroprodukt (den heutigen 4-Nitro-3-oxybenzaldehyd) als auch ihr β -Nitroprodukt (den heutigen 6-Nitro-3-oxybenzaldehyd) zu reduzieren versuchten, um daran anschließend über die Diazoniumsalze NO_2 durch OH zu ersetzen. Bei dem α -Körper führten die genannten Prozesse, bei denen die Amidoverbindungen selbst nicht isoliert sind, nur zu harzigen, undefinierbaren Verbindungen, während bei dem β -Körper der Vorgang etwas glatter verlief. Ganz neuerdings ist nun von H. H. Hodgson und H. Greensmith Beard²⁾ gelegentlich der Darstellung von Bromderivaten des *m*-Oxybenzaldehydes die Reduktion des 4-, 6- und 2-Nitro-*m*-oxy- bzw. *m*-methoxybenzaldehydes ausgeführt worden. Bei den Nitroderivaten des Oxyaldehydes haben Vff. sich des Natriumhydro-sulfites, bei den Nitroderivaten des Methoxybenzaldehydes des Na_2S_2 bedient. Im ersteren Falle sind andere Reduktionsmittel am nitrierten Oxyaldehyd und seinen Derivaten erfolglos versucht, das Hydrosulfit hat scheinbar auch zu mangelhaften Ausbeuten geführt, die Amidoaldehyde sind selbst nicht isoliert, sondern in Lösung gleich zu weiteren Umsetzungen gebraucht worden. Besser scheint die Reduktion der nitrierten *m*-Methoxybenzaldehyde den genannten Autoren gelungen zu sein, doch haben sie auch hier nicht die freien Amido-*m*-methoxybenzaldehyde, sondern nur deren Sulfate isoliert. Daß durch

¹⁾ Ber. 15, 2052 (1882).²⁾ Journ. Chem. Soc. London 127, 875 (1925).

Anwendung der NaHSO_3 -Verbindung sowohl der 2- als auch der 6-Nitro-3-methoxybenzaldehyd mit Ferrosulfat und Soda sich zu den entsprechenden Amido-m-methoxybenzaldehyden reduzieren lassen, ist sowohl durch die vorliegende Arbeit als auch durch die in diesem Journal erschienene Arbeit von J. Tröger und H. Fromm¹⁾ zu ersehen. Die englischen Autoren haben besonders bei den nitrierten Oxyaldehyden die Reduktion sich dadurch erschwert, daß sie die Aldehyde in wäßriger Suspension anwandten, ein Fall, der auch bei Darstellung des m-Amidobenzaldehydes aus m-Nitrobenzaldehyd schon Berücksichtigung gefunden hat und dadurch vermieden wird, daß man den m-Nitrobenzaldehyd in Form seiner NaHSO_3 -Verbindung reduziert. Merkwürdig ist, daß von den beiden isomeren Aldehyden, die beide NO_2 in Orthostellung enthalten, dem 1,2,3-Nitromethoxybenzaldehyd (Schmp. 102°) und dem 1,6,3-Nitromethoxybenzaldehyd (Schmp. 83°), dessen Reduktion in der Arbeit von J. Tröger und H. Fromm (a. a. O.) besprochen ist, das Reduktionsprodukt des Aldehydes vom Schmp. 102° sehr leicht rein und in relativ guter Ausbeute (höchste Ausbeute bisher 84%) analysenrein erhalten wird, während der aus dem bei 83° schmelzenden Aldehyd gewonnene Amidoaldehyd sich als solcher nicht isolieren ließ, da er nach Abdunsten des Lösungsmittels kein zur Analyse verwendbares Produkt liefert. Daß aber auch dieser 6-Amino-3-methoxybenzaldehyd bei vorgenanntem Reduktionsverfahren entsteht, lehrten die Analysen seines Chlorhydrates, seines Phenylhydrazons und einiger Kondensationsprodukte mit Arylsulfonacetonitrilen. Der 4-Amino-3-methoxybenzaldehyd ist ebenso wie der in dieser Arbeit beschriebene 2-Amino-3-methoxybenzaldehyd in reiner Form bekannt und zwar als ein mit Wasserdampf nicht flüchtiger, in heißem Wasser löslicher krystallinischer Körper von E. Khotinsky und W. Jacopson Jacopmann²⁾ aus dem 4-Nitro-m-kresolmethyläther durch Erhitzen mit alkoholischer Natronlauge und Schwefel erhalten worden. Was nun den öligen 2-Amino-3-methoxybenzaldehyd betrifft, so zeigt derselbe ein außergewöhnliches Reaktionsvermögen.

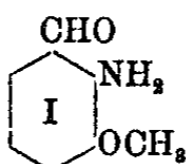
¹⁾ Vgl. dies. Journ. [2] 111, 230 (1925).

²⁾ Ber. 42, 3097 (1909).

Dies wird einerseits durch die von J. Tröger und H. Fromm erzielten Kondensationen mit Arylsulfonacetonitrilen, andererseits durch Kondensationsversuche bewiesen, über die zum Teil im nachstehenden, zum Teil in später erscheinenden Mitteilungen berichtet werden soll.

Experimenteller Teil.

Darstellung des 2-Amino-3-methoxybenzaldehydes, $C_8H_9NO_2$ (Formel I). Als Ausgangsmaterial zur Ge-



winnung dieser Verbindung diente m-Oxybenzaldehyd, der, anfangs selbst bereitet, später als technisches Produkt bezogen wurde. Die Nitrierung des Methyläthers geschah ebenso wie die Trennung der hierbei entstehenden drei isomeren Mononitro-m-methoxybenzaldehyde nach dem Verfahren von Fr. Rieche.¹⁾ Von diesen drei Isomeren sind bisher Reduktionsversuche mit dem vicinalen Mononitroderivat (1,2,3, Schmp. 102°) nicht versucht, bei den anderen beiden Isomeren haben F. Tiemann und R. Ludwig²⁾ eine Amidierung und anschließende Diazotierung versucht, sind hierbei aber nicht zu brauchbaren Oxy-methoxyaldehydpräparaten gelangt. Die erwähnten Versuche sind nur kurz besprochen und es ist nicht einmal des Reduktionsmittels Erwähnung getan. Unsere ersten Versuche, bei denen wir mit Zinnchlorür die Umwandlung der Nitrogruppe in die Amidogruppe erreichen wollten, haben zu einem positiven Ergebnis nicht geführt. Diese Reduktion gelang erst, als wir als Reduktionsmittel Ferrosulfat und kohlensaures Natrium benutzten und den $\nu(o)$ -Nitro-m-methoxybenzaldehyd in Form seiner NaHSO_3 -Verbindung anwandten. Die von uns benutzte Methode wurde wie folgt ausgeführt: 1,8 g des genannten Aldehydes wurden in 30 ccm Wasser und einer zur Lösung ausreichenden Menge Natriumbisulfit gelöst, diese

¹⁾ Ber. 22, 2347 (1889).

²⁾ Ber. 15, 2052 (1882).

Lösung zu einer siedenden Lösung von 15 g Ferrosulfat in 150 ccm Wasser gegeben und zu dem siedenden Gemisch eine Natriumcarbonatlösung unter häufigem guten Schütteln bis zum Eintritt der alkalischen Reaktion zugefügt. Es ist ratsam, ein nicht zu stark oxydiertes Ferrosulfat anzuwenden und eventuelle geringe Beimengungen von basischem Ferrisulfat durch Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure zum Wasser in Lösung zu bringen. Ist die erwähnte alkalische Reaktion auf Zusatz von Natriumcarbonat erreicht, so hält man das Gemisch noch einige Zeit unter häufigem guten Schütteln im Kochen, trennt dann das Eisenhydroxyd durch Filtrieren von der siedend heißen, wäßrigen Lösung und zieht den Niederschlag noch wiederholt mit siedendem Wasser aus. Man gewinnt so eine gelbgrüne bzw. gelb gefärbte Lösung, die beim Erkalten sich infolge Abscheidung von kleinen Öltröpfchen trübt. Nach dem Erkalten entzieht man dieser wäßrigen Lösung sowie auch dem Niederschlage durch Ausäthern den öligen Aldehyd, trocknet die ätherische Lösung mit festem Chlorcalcium, destilliert aus der filtrierten Lösung den Äther ab und beseitigt aus dem öligen Rückstande die letzten Anteile Äther durch Erhitzen unter gleichzeitigem Evakuieren. Auf diese Weise wird der 2-Amino-3-methoxybenzaldehyd als dickflüssiges, rotbraunes Öl erhalten. Die Analyse beweist, daß die gewünschte Verbindung vorliegt. Die günstigste Ausbeute, die nach diesem Verfahren erzielt wurde, betrug 84% der Theorie.

0,2044 g gaben 0,4792 g CO₂ und 0,1144 g H₂O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	63,60	63,96 %
H	6,01	6,26 „

Mit Wasserdampf ist der Aldehyd nicht flüchtig, er besitzt basische Eigenschaften, doch ist die Darstellung eines einwandfreien krystallinischen Chlorhydrates oder Platindoppelsalzes nicht geglückt. Es sind deshalb zur Charakterisierung des Aldehydes ein Oxim, Semicarbazon und ein Phenylhydrazon bereitet worden.

Oxim, (OCH₃)(NH₂)C₆H₃.CH(NO₂H). Der in Alkohol gelöste Amidoaldehyd wurde nach Zusatz von Hydroxylaminchlorhydrat und Soda, beide in wenig Wasser gelöst, einige Stunden auf

dem Wasserbade erhitzt. Beim Erkalten hatte sich das Oxim in großen Nadeln abgeschieden, es wurde, aus verdünntem Alkohol gereinigt, in langen weißen Nadeln vom Schmp. 142° erhalten: In reinem Alkohol ist das Oxim sehr leicht löslich.

- I. 0,1192 g gaben 0,2518 g CO₂ und 0,0704 g H₂O.
 II. 0,1084 g „ 15,2 ccm N bei 22° und 757 mm.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
C	57,83	57,61	— %
H	5,93	6,56	— „
N	16,88	—	16,94 „

Semicarbazon, (OCH₃)(NH₂)C₆H₃CH:N.NHCONH₂. Dasselbe wurde in wäßrig-alkoholischer Lösung aus dem Amid-aldehyd, Semicarbazidchlorhydrat und essigsauerm Natrium als gelbe Masse gewonnen, die, aus verdünntem Alkohol krystallisiert, gelbe lange Nadeln vom Schmp. 223° lieferte.

0,1052 g gaben 24 ccm N bei 18° und 777 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	26,93	27,36 %

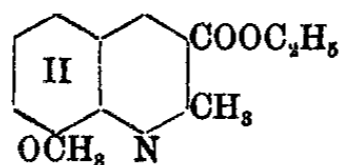
Phenylhydrazon, (OCH₃)(NH₂)C₆H₃CH:N.NHC₆H₅, entsteht beim Zugeben von Phenylhydrazin zum öligen Aldehyd als feste Masse, die, aus Alkohol krystallisiert, lange weiße Nadeln vom Schmp. 139° liefert.

0,1104 g gaben 16,6 ccm N bei 23° und 769 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	17,5	17,54 %

Die große Reaktionsfähigkeit des 2-Amino-3-methoxybenzaldehydes ergibt sich aus den Kondensationsversuchen mit Acetessigester. In alkoholischer Lösung in Gegenwart einer geringen Menge Alkali entsteht hierbei ein o-Methoxychinaldin-β-carbonsäureester, während beim Erhitzen der Komponenten ohne Lösungsmittel und ohne Katalysator das o-Methoxy-β-acetylcarbostyryl gebildet wird.

o-Methoxychinaldin-β-carbonsäureäthylester, C₁₄H₁₅NO₃ (Formel II). Dieser scheinbar 1 Mol. Krystallwasser



enthaltende Ester wird sehr leicht und in guter Ausbeute gewonnen, wenn man 2-Amino-3-methoxybenzaldehyd und Acetessigester mit wenig Alkohol und einigen Tropfen NaOH einige Zeit (1—2 Stunden) auf dem Wasserbade erhitzt. Wenn man nur so viel Alkohol anwendet als zum Verschwinden der durch die wäßrige Natronlauge verursachten Trübung ausreicht, so bildet nach dem Erhitzen der Kolbeninhalt eine feste Krystallmasse. Ist mehr Alkohol ursprünglich verwendet worden, so fällt das Reaktionsprodukt erst nach dem Verdünnen der alkoholischen Lösung mit Wasser als weißer voluminöser Krystallbrei aus. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bildet der Ester eine aus langen, dünnen, weißen Nadeln bestehende seidenglänzende filzige Masse. Lufttrocken abgepreßt oder auf Tonteller getrocknet, schmilzt der Ester unscharf zwischen 76 und 79°, nach eintägigem Stehen über Schwefelsäure schmilzt er bei 102,5°. Es lag die Annahme nahe, daß es sich in dem niedrig schmelzenden Produkte um ein Hydrat handeln könne. Dies wird durch die Analyse sehr wahrscheinlich gemacht:

3,4683 g des auf Tonteller getrockneten Esters verloren nach eintägigem Stehen über Schwefelsäure 0,2663 g an Gewicht, eine weitere Gewichtsabnahme trat beim längeren Verweilen über Schwefelsäure nicht ein. Der Gewichtsverlust beträgt 7,68%, während 1 Mol. H₂O 6,85% fordert. Hiernach scheint es, als wenn die Verbindung nur 1 Mol. H₂O enthält und das gefundene Plus dadurch zu erklären ist, daß bei der filzigen Beschaffenheit des Produktes selbst das Aufstreichen auf Tonplatten zur Beseitigung der letzten Spuren anhaftender Feuchtigkeit nicht ausreichend gewesen. Alle lufttrockenen, um 80° herum schmelzenden Proben lieferten bereits nach kurzem Liegen über Schwefelsäure den höheren Schmelzpunkt. Zur Analyse diente ein über Schwefelsäure getrocknetes Produkt.

- I. 0,1410 g gaben 0,3546 g CO₂ und 0,0841 g H₂O.
 II. 0,1420 g „ 6,65 ccm N bei 19° und 768 mm.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
C	68,57	68,61	— %
H	6,17	6,67	— „
N	5,71	—	5,53 „

Platindoppelsalz, $(C_{14}H_{15}NO_3)_2H_2PtCl_6$. Dieses Platinsalz erhält man aus dem Ester, wenn man dessen salzsaure Lösung mit Platinchlorid versetzt. Bereits nach kurzer Zeit scheiden sich dann naviculaartige Kryställchen aus, die aus verdünnter Salzsäure in Form langer gelber Nadeln wasserfrei krystallisieren.

0,1148 g gaben 0,0248 g Pt.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	21,74	21,70 %.

o-Methoxychinaldin- β -carbonsäure. Diese Säure wird durch Verseifen des Esters erhalten, ist aber schwer zu isolieren. Erhitzt man den Äthylester der genannten Säure mit konzentrierter Salzsäure im Rohr auf 120° , so erhält man das Chlorhydrat der Säure. Wird dieses in Wasser nach dem Sammeln und Trocknen gelöst, die Salzsäure mit Silbernitrat und im Filtrat vom Chlorsilber das Silbersalz durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak gefällt, so erhält man dieses als eine voluminöse, grauviolett gefärbte Masse. Durch Zersetzen des gesammelten Silbersalzes in wäßriger Suspension mit Schwefelwasserstoff gelingt es die Säure frei zu machen und durch Einengen auf ein kleines Volumen krystallinisch zu gewinnen. Die durch Aufstreichen auf einen Tonteller von der Mutterlauge getrennten Krystalle waren von weißer Farbe und schmolzen bei 126° unter starkem Aufbrausen. Die Analyse führte zu Werten, die auf eine wasserhaltige Säure, $C_{12}H_{11}NO_3 + 3H_2O$, schließen lassen, doch gelang es nicht, durch Trocknen bei 105° die Wassermenge zu ermitteln, da bei dieser Temperatur eine weitgreifende Zersetzung eingetreten zu sein schien.

I. 0,0812 g gaben 0,1574 g CO_2 und 0,0456 g H_2O .

II. 0,0966 g „ 0,1890 g CO_2 „ 0,0484 g H_2O .

Hieraus berechnen sich die Werte für C = 52,88 (I) und 53,37 (II), sowie für H = 6,28 (I) und 5,60 (II), während eine 3 Mol. H_2O enthaltende Säure für C = 53,2% und für H = 6,27% verlangt.

Bei einem analog ausgeführten Versuche zur Darstellung der freien Säure hatten sich insofern Schwierigkeiten ergeben, als bei Zersetzung des Silbersalzes in wäßriger Suspension mit Schwefelwasserstoff eine kolloidale Lösung entstanden war, aus

der das Ag_2S erst nach Zufügen von wenig verdünnter Salpetersäure und kräftigem Schütteln mit Filtrierpapierschnitzeln zur Abscheidung gebracht werden konnte. Das gelb gefärbte, auf diese Weise völlig klar gewordene Filtrat gab nach dem Einengen und Erkalten nicht weiße, sondern ziemlich intensiv gelb gefärbte kompakte Krystalle, die bei 136° zu sintern begannen und bei 146° unter starker Rotbräunung und Schäumen schmolzen. Es war hierbei infolge der zugesetzten Salpetersäure das Nitrat der Säure und nicht die freie Säure entstanden. Als dieses in Wasser gelöst, beim Zugeben von Ammoniak nur geringe Krystallabscheidung hervorrief, wurde zu der möglichst neutralen bzw. schwach ammoniakalischen Lösung Silbernitrat gegeben und das Silbersalz der Säure, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{NO}_3\text{Ag}$, als rein weißer amorpher Niederschlag gefällt. Das erst über Schwefelsäure, dann bei 150° im Luftbad getrocknete Salz gab den für das Silbersalz berechneten Wert.

0,1528 g gaben 0,0506 g Ag.

	Berechnet:	Gefunden:
Ag	33,29	33,12 %

Einfacher gelangt man zum gut krystallisierenden gelb gefärbten Chlorhydrat der Säure, wenn man den Ester mit einem Gemisch von wäßriger Natronlauge und Alkohol durch Erhitzen auf dem Wasserbade verseift, den Verdampfungsrückstand mit wenig Wasser aufnimmt und dann mit verdünnter Salzsäure versetzt. Es fällt hierbei sofort das schwefelbis braungelb gefärbte Salz in Form von kurzen sechsseitigen Säulen aus. Wiewohl das Chlorhydrat der Säure ganz einheitlich unter dem Mikroskope erscheint und vorzüglich krystallisiert, ist es bisher nicht möglich gewesen, bei der Analyse den für ein normales Chlorhydrat berechneten Chlorwert zu erhalten. Bei Produkten verschiedener Darstellung wurden für Cl die Werte 13,33; 13,37 und 13,07% ermittelt, während ein wasserfreies Salz $\text{Cl} = 13,99\%$ verlangt. Gegen ein Hydrat spricht die geringe Abnahme, welche das Salz bei 105° erfährt. Es bliebe, da eine Verunreinigung des Salzes ausgeschlossen scheint, nur die Möglichkeit über, daß das Salz sein Krystallwasser fester gebunden enthielte, da ein Salz, $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}_3 \cdot \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$, einen Chlorgehalt von 13,05% fordert.

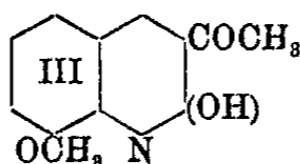
Das aus dem Chlorhydrat bereitete Platinsalz der Säure, $(C_{12}H_{11}NO_3)_2H_2PtCl_6$, wird in der üblichen Weise in Form langer braunroter Nadeln erhalten.

0,1106 g des bei 105° getrockneten Salzes gaben 0,0258 g Pt.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	23,13	23,32%

Bezeichnend für die Schwierigkeit, welche die Isolierung der freien Säure bietet, ist der Umstand, daß als ein kleiner Rest des vorstehend beschriebenen analysenreinen Silbersalzes in wäßriger Suspension mit H_2S zerlegt und das Filtrat vom Schwefelsilber eingeeengt wurde, nur eine schwach bräunlich gefärbte dickliche Flüssigkeit resultierte, die auch nach längerem Stehen nicht krystallisieren wollte. Als diese nun mit wenigen Tropfen kohlen-sauren Natrium versetzt wurde, begann die rein weiße Säure auszukrystallisieren, die den Schmp. 126° zeigte. Daß die Säure als Sulfat in Lösung gehalten war, ist kaum anzunehmen, da bei der Schwerlöslichkeit des Chlorhydrates und Nitrates in kaltem Wasser auch mit einer solchen des Sulfates zu rechnen ist, außerdem die mit H_2S gesättigte Lösung des Salzes keine Möglichkeit zur Oxydation hatte. Erwähnt sei noch, daß der Ester der Säure bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure vermutlich sich hydrieren läßt, da nach dem Entzinnen eines solchen Reduktionsproduktes das Filtrat vom Schwefelzinn mit Eisenchlorid die für hydrierte Chinolinderivate charakteristische Rotfärbung gibt. Dieser Versuch wird fortgesetzt.

o-Methoxy- β -acetylcarbostyryl, $C_{12}H_{11}NO_3$ (Formel III).



Zur Bereitung dieser Verbindung wurden äquivalente Mengen von Acetessigester und 2-Amino-3-methoxybenzaldehyd im kurzen Rohre 3 Stunden im Ölbad ohne Lösungsmittel und Katalysator auf 160° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres war starker Überdruck im Rohr vorhanden und der ölige Rohrinhalt lieferte beim Erkalten lange gelbe Nadeln. Dieselben wurden abgesaugt und mit Äther nachgewaschen. Man gewinnt so

das Keton in Form langer kanariengelber Nadeln vom Schmelzpunkt 183°.

0,1183 g gaben 0,2896 g CO₂ und 0,0538 g H₂O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	66,33	66,78 %
H	5,10	5,08 „

Die Ketonnatur kommt durch das Phenylhydrazon, $(\text{OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{OH})\text{C}(\text{CH}_3):\text{N}\cdot\text{NHC}_6\text{H}_5$, zum Ausdruck. Dasselbe entsteht, wenn man das Keton in essigsaurer Lösung mit Phenylhydrazin 2 Stunden bei Wasserbadtemperatur erhitzt, die entstandene Trübung durch Zusatz von etwas Eisessig beseitigt und dann erkalten läßt. Hierbei scheiden sich kleine Drusen von orangegelber Farbe ab, die bei 119° schmelzen.

0,0854 g gaben 9,6 ccm N bei 18° und 768 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	13,68	13,33 %

Über einige Kondensationsversuche des 2-Amido-3-methoxybenzaldehydes mit Arylsulfonacetonitrilen wird in der Mitteilung von J. Tröger und H. Fromm, über Kondensationsversuche mit Ketonen, Arylsulfonacetonen, Benzylecyanid, Cyanessigester, Malonsäure und Barbitursäure in späteren Mitteilungen berichtet werden.

**Über den Einfluß der Stellung
der NO₂- und NH₂-Gruppe auf die Reaktionsfähigkeit
der Aldehydgruppe in Nitro- und Amidoderivaten von
m-Oxybenzaldehyd und m-Methoxybenzaldehyd.**

Von

J. Tröger und H. Fromm.

(Eingegangen am 1. August 1925.)

Mononitroderivate des m-Oxybenzaldehydes sind zuerst von Fr. Tiemann und R. Ludwig¹⁾ dargestellt worden. Genannte Autoren beschreiben drei Isomere vom Schmp. 128°, 166° und 138° und geben als Schmelzpunkte für die entsprechenden Methyläther 107°, 83° und 98° an. Einige Jahre später hat Ulrich²⁾ durch Nitrieren von m-Methoxybenzaldehyd drei isomere Mononitroprodukte vom Schmp. 107°, 82—83° und 97° erhalten, von denen die ersten beiden mit Aceton und Natronlauge Indigoreaktion geben, also NO₂ in Orthostellung (2 oder 6) enthalten müssen. Nach einer weiteren Mitteilung von Fr. Tiemann³⁾ sowie von Fr. Rieche⁴⁾ soll die Nitrierung von m-Methoxybenzaldehyd drei Isomere vom Schmp. 102°, 83° und 104° liefern. Die ersten beiden Isomeren vom Schmp. 83° und 102° hält Tiemann für identisch mit den Ulrichschen Aldehyden vom Schmp. 83° und 107°, während für das dritte Isomere der Konstitutionsbeweis auf indirektem Wege geführt wird. Es sei bemerkt, daß die Aldehyde vom Schmp. 107° von Ulrich einerseits und Tiemann andererseits nicht identisch sind. Nach Tiemann und Ludwig⁵⁾ liefert der Nitro-m-oxybenzaldehyd vom Schmp. 128° bei der Methylierung einen Nitro-m-methoxybenzaldehyd, der in kompakten Krystallen, bei 107°, in feinen Nadeln krystallisierend, bei 104—105° schmilzt

¹⁾ Ber. 15, 2052 (1882).

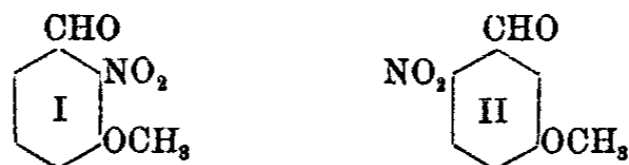
²⁾ Ber. 18, 2571 (1885).

³⁾ Ber. 22, 2341 (1889).

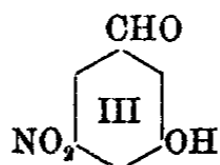
⁴⁾ Ber. 22, 2347 (1889).

⁵⁾ Ber. 15, 3052 (1882).

und keine Indigoreaktion gibt, er entspricht somit dem Tiemannschen Isomeren 104°, während der Ulrichsche Aldehyd vom Schmp. 107° dem Tiemannschen Aldehyd 102° entspricht. Während für den Aldehyd vom Schmp. 102° die 1,2,3-Stellung (I) und für den Aldehyd vom Schmp. 83° die Stellung (1,3,6) (Formel II) als bewiesen gilt, herrscht in der Literatur über



das dritte Isomere eine ziemliche Unklarheit. Beilstein (III. Auflage und Erg.-Bände) beschreibt z. B. den Nitro-m-oxybenzaldehyd vom Schmp. 128° als 2-Nitroverbindung. Auch R. Pschorr¹⁾ spricht bei der Nitrierung vom m-Oxybenzaldehyd von einem 2- und 6-Nitroprodukt, wobei es sich in der 2-Nitroverbindung nur um den Aldehyd vom Schmp. 128° handeln kann. Rieche (a. a. O.), der den p-Nitro-m-methoxybenzaldehyd nach Landsberg als eine bei 63° schmelzende, mit Wasserdampf leicht flüchtige Verbindung erhalten hat, gibt Tiemann Veranlassung, den 128° Aldehyd für die symmetrische Verbindung (III) zu erklären. In einer neueren Arbeit von

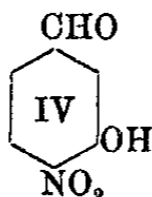


P. Friedländer und O. Schenck²⁾, die über Hydroxylderivate des Indigblaus handelt und auf die wir erst durch eine englische Arbeit in allerletzter Zeit geführt sind, nachdem unsere Versuche längst abgeschlossen waren, wird im experimentellen Teile die Darstellung der Nitro-m-oxybenzaldehyde behandelt. Aus dem Nitrierungsgemisch ist durch Krystallisieren aus Benzol der Aldehyd vom Schmp. 166° leicht zu isolieren, aus der Benzolmutterlauge läßt sich dann nach Verdampfen des Benzols mit Wasserdampf der Aldehyd vom Schmp. 128° abblasen, während man aus dem Destillationsrückstand den bei 152° schmelzenden 2-Nitro-3-oxybenzaldehyd erhält, der bisher noch unbekannt war, da in dem von Tiemann und Ludwig

¹⁾ Ber. 34, 4000 (1901).

²⁾ Ber. 47, 3040 (1914).

beschriebenen dritten Isomeren vom Schmp. 138° sicher ein Gemenge vorgelegen hat. Das Auffallendste aber an der Friedländerschen Arbeit ist der Konstitutionsbeweis, daß in dem Aldehyd vom Schmp. 128° der 4-Nitro-3-oxybenzaldehyd (IV)



vorliegt. Genannte Autoren haben nämlich durch Oxydation des p-Sulfotoluolesters den entsprechenden Ester einer Nitrooxybenzoesäure erhalten, die sich als identisch mit der von P. Griess beschriebenen 4-Nitro-3-oxybenzoesäure erwies. Da uns bei den ziemlich umfangreichen und sehr widersprechenden Literaturangaben über die Nitrierungsprodukte des m-Oxy- bzw. m-Methoxybenzaldehydes die erwähnte Friedländersche Arbeit entgangen war, so haben wir zur Trennung der Nitroprodukte erst den Aldehyd vom Schmp. 128° abgeblasen und den Aldehyd vom Schmp. 166° durch seine geringere Löslichkeit in Chloroform von dem dritten Isomeren, das wir allerdings nicht weiter gereinigt und untersucht haben, getrennt, da es uns mehr um die Isolierung des 166° Aldehydes zu tun war. Wir haben somit, unbeeinflusst durch die Friedländerschen Angaben, gleichfalls die Wasserdampfdestillation zur Reinigung des Aldehydes vom Schmp. 128° verwertet und dann erst den Aldehyd vom Schmp. 166° gereinigt.

Das ursprüngliche Ziel der vorliegenden Arbeit war, den Aldehyd vom Schmp. 166° durch Reduktion in den 6-Amido-3-oxybenzaldehyd überzuführen, um diesen nach der Friedländerschen Chinolinsynthese zum Aufbau von p-Oxychinolinderivaten zu benutzen, die als Ausgangsmaterialien für andere Versuchsreihen dienen sollten. Da diese Reduktion nicht gelang, ist der weitere Versuch unternommen, den nitrierten Aldehyd, analog den Versuchen von J. Tröger u. P. Köppen-Kastrop¹⁾ mit Arylsulfonacetonitrilen erst zu kondensieren und durch nachträgliche Reduktion den Chinolinringschluß zu bewirken. Der erste Schritt aber hat sich nur schwierig, der

¹⁾ Dies. Journ. [2] 104, 335 (1922).

zweite praktisch gar nicht erreichen lassen. Um so auffallender war daher die weitere Beobachtung, daß im Gegensatz zu dem bei 166° schmelzenden Aldehyde der Nitroaldehyd vom Schmp. 128° mit Arylsulfonacetonitrilen sehr glatt reagiert, vorzüglich krystallisierende Kondensationsprodukte liefert, leider aber, infolge der in 4 stehenden NO₂-Gruppe bei einer nachträglichen Reduktion zu einem Chinolinringschluß nicht befähigt ist. In der Annahme, daß die freie OH-Gruppe in dem Nitrooxybenzaldehyd bei der beabsichtigten Reduktion störend wirkt, sind weitere Versuchsreihen auf Nitro- bzw. Amidomethoxybenzaldehyde ausgedehnt worden, um mit letzteren die geplante Chinolinsynthese verwirklichen zu können. F. Tiemann und R. Ludwig¹⁾, die sich mit der Nitrierung des m-Methoxybenzaldehydes befaßt haben, versuchten auch die Reduktion der entstandenen Nitroprodukte und wollten über die nicht isolierten Amino-m-methoxybenzaldehyde mittels der Diazoniumverbindungen zu Oxy-m-methoxybenzaldehyden gelangen. Bei dem Methyläther des 4-Nitro-3-oxybenzaldehydes (Schmp. 107° für den Äther, 128° für die freie Oxyverbindung, nach Bezeichnung der alten Autoren: α -Verbindung) gab Amidierung und Diazotierung nur harzige, undefinierbare Produkte, bei der sogenannten β -Verbindung (1,3,6), Schmp. 83°, verliefen die genannten Prozesse etwas glatter. In einer erst vor kurzem erschienenen Arbeit von H. H. Hodgson und H. Greensmith Beard²⁾ ist zwecks Ersatz der NO₂-Gruppe durch Br sowohl die Reduktion der 6-, 4- und 2-Nitro-3-oxybenzaldehyde als auch der 6-, 4- und 2-Nitro-3-methoxybenzaldehyde ausgeführt, ohne jedoch die freien Amidoaldehyde hierbei zu isolieren. Bei den Oxyaldehyden wurde die Reduktion in wäßriger Suspension mit Natriumhydrosulfit (Vf. schreiben sodium hyposulphite) bewerkstelligt, nachdem verschiedene Reduktionsmittel bei dem 6-Nitro-3-oxybenzaldehyd und einigen Derivaten (Acetylverbindung, Oxim und acetyliertes Oxim) desselben versagt hatten. Bei den Nitromethoxybenzaldehyden verwandten genannte Autoren Natriumdisulfid (Na₂S₂) in alkoholischer Lösung und isolierten die Sulfate der ent-

¹⁾ Ber. 15, 2052 (1882).

²⁾ Journ. Chem. Soc. London 127, 875.

sprechenden Amidverbindungen. Wir haben nun schon vor längerer Zeit die Aminverbindungen vom Aldehyd (102°) und vom Aldehyd (83°) dadurch erhalten können, daß wir die NaHSO₃-Lösungen der entsprechenden Aldehyde mit Ferrosulfat und Soda reduzierten und die wäßrige Lösung ausätherten. Über die Bereitung des 6-Amino-3-methoxybenzaldehydes wird in dieser Arbeit, über diejenige des 2-Amino-3-methoxybenzaldehydes ist in der früheren Arbeit berichtet worden. In beiden Fällen gaben diese Amidoaldehyde mit den Arylsulfonacetonitrilen Chinolinderivate. Betreffs der Kondensation der genannten Nitrile mit 2-, 6- und 4-Nitro-3-methoxybenzaldehyd ist zu erwähnen, daß die 2- und 4-Nitroverbindung leicht die 6-Nitroverbindung kaum kondensiert.

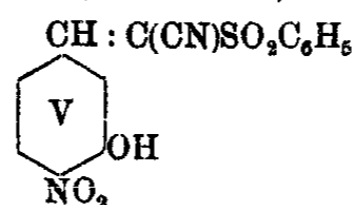
Experimenteller Teil.

Den als Ausgangsmaterial für unsere Untersuchungen nötigen m-Oxybenzaldehyd haben wir anfangs selbst bereitet; indem wir vom m-Nitrobenzaldehyd ausgingen, diesen in Form seiner NaHSO₃-Verbindung mit Ferrosulfat und Soda reduzierten und die aus dem nicht isolierten Amidoaldehyd bereitete Diazoniumverbindung durch Erhitzen zersetzten. Der aus Wasser krystallisierte m-Oxybenzaldehyd zeigte den in der Literatur angegebenen Schmp. 104°. Für spätere Versuchsreihen diente ein Handelsprodukt. Die Nitrierung erfolgte nach den Angaben von Tiemann und Ludwig (a. a. O.), die Trennung der Isomeren durch Abblasen mit Wasserdampf, wobei der 4-Nitro-3-oxyaldehyd vom Schmp. 128° überging. Aus dem Destillationsrückstand wurde der 6-Nitro-3-oxyaldehyd von seinem dritten Isomeren durch Krystallisieren aus wenig Chloroform getrennt und dann nochmals aus Wasser krystallisiert, er schmolz bei 166°. Die entsprechenden Methyläther wurden mit Jodmethyl und alkoholischer KOH erhalten.

Kondensationsversuche des 4- bzw. 6-Nitro-3-oxyaldehydes mit Arylsulfonacetonitrilen. Die außergewöhnliche Reaktionsfähigkeit genannter Nitrile gegenüber Aldehyden veranlaßte uns, auch die beiden angeführten Aldehyde in ihrem Verhalten gegen diese Nitrile zu untersuchen

mit der ursprünglichen Absicht, das bei dem 6-Nitro-3-oxybenzaldehyd entstehende Kondensationsprodukt durch nachträgliche Reduktion in ein β -arylsulfoniertes α -Amidochinolin überführen zu können. Leider ließ sich dieser Plan nicht verwirklichen, da wohl der 4-, nicht aber der 6-Nitroaldehyd mit genannten Nitrilen sich leicht kondensieren läßt. In einzelnen Fällen gelang es ein solches Kondensationsprodukt auch bei dem 6-Nitroaldehyd zu fassen, doch lehren die Versuche, daß sich die Kondensation bei der Stellung von NO_2 in 4 sehr gut, in 6 hingegen sehr schlecht vollzieht, zum mindesten die Isolierung der Reaktionsprodukte im ersteren Falle sehr leicht, im zweiten Falle sehr schwierig sich erreichen läßt.

α -Benzolsulfon- β -3-oxy-4-nitrophenylacrylnitril, $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{SO}_5$ (Formel V), entsteht, wenn man äquivalente



Mengen von Benzolsulfonacetonitril¹⁾ und 4-Nitro-3-oxybenzaldehyd (Schmp. 128°) in wenig Alkohol ohne jeden Katalysator auf dem Wasserbade erhitzt. Bereits nach 2 stündigem Erhitzen beobachtet man das Auftreten hellgelber Nadeln, deren Menge sich bei weiterem Erhitzen vermehrt und die nach abermaligem Umkrystallisieren bei 155/156° schmelzen.

I. 0,050 g gaben 0,0999 g CO_2 und 0,0139 g H_2O .

II. 0,0991 g „ 0,073 g BaSO_4 .

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
C	54,53	54,49	— %
H	3,05	3,08	— „
S	9,71	—	10,12 „

α (p)-Toluolsulfon- β -3-oxy-4-nitrophenylacrylnitril, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{SO}_5$, auch dieses Nitril erhält man ohne jedes Kondensationsmittel, wenn man 4-Nitro-3-oxybenzaldehyd mit p-Toluolsulfonacetonitril in alkoholischer Lösung erhitzt. Nach

¹⁾ Dieses, sowie die anderen in dieser Arbeit berücksichtigten Nitrile sind nach den Angaben von J. Tröger u. W. Hille, sowie von J. Tröger u. Fr. Volkmer, dies. Journ. [2] 71, 221 und 236 (1905) bereitet.

Beeinflussung der Reaktion der Aldehydgruppe. 223

etwa 4 Stunden erfolgte bereits die Abscheidung des Reaktionsproduktes, rascher geschah diese Abscheidung, als bei einem zweiten Versuche Pyridin als Reaktionsbeschleuniger der alkoholischen Lösung zugesetzt worden war. Aus Alkohol gereinigt, bildet die Verbindung gelbe Krystalle vom Schmp. 184°.

0,0967 g gaben 0,1976 g CO₂ und 0,0308 g H₂O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	55,79	55,73 %
H	3,52	3,54 „

α (p)-Chlorbenzolsulfon- β -3-oxy-4-nitrophenylacrylnitril, C₁₅H₉N₂SO₅Cl. Aus p-Chlorbenzolsulfonacetonitril und 4-Nitro-3-oxybenzaldehyd mit und ohne Pyridinzusatz beim Erhitzen der alkoholischen Lösung erhalten. Aus der dunkel gefärbten Lösung schied sich ein braungelber Körper aus, der aus viel Alkohol krystallisiert, helle goldglänzende Nadeln vom Schmp. 170° lieferte. Ohne Pyridinzusatz trat die Abscheidung der Verbindung bereits nach 2 stündigem Erhitzen ein.

I. 0,0658 g gaben 0,1191 g CO₂ und 0,0150 g H₂O.

II. 0,1003 g „ 0,0391 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
C	49,38	49,37	— %
H	2,49	2,53	— „
Cl	9,72	—	9,64 „

α (p)-Brombenzolsulfon- β -3-oxy-4-nitrophenylacrylnitril, C₁₅H₉N₂SO₅Br. Mit und ohne Pyridinzusatz, ausgehend vom p-Brombenzolsulfonacetonitril bereitet. Ohne Pyridin erfolgte die Abscheidung nach 4 stündigem Erhitzen. Eigelbe prismatische Nadeln, aus Alkohol, Schmp. 182/183°.

0,0923 g gaben 0,0426 g AgBr.

	Berechnet:	Gefunden:
Br	19,53	19,64 %

α (β)-Naphthalinsulfon- β -3-oxy-4-nitrophenylacrylnitril, C₁₉H₁₂N₂SO₅. Mit und ohne Pyridinzusatz bereitet, erfolgt die Abscheidung des aus β -Naphthalinsulfonacetonitril erhaltenen Kondensationsproduktes nach etwa 2 stündigem Erhitzen. Beim Krystallisieren aus viel Alkohol erhält man die Verbindung in eigelben Nadeln vom Schmp. 174°.

0,0993 g gaben 0,0620 g BaSO₄.

	Berechnet:	Gefunden:
S	8,48	8,57 %.

$\alpha(o)$ -Anisolsulfon- β -3-oxy-4-nitrophenylacrylnitril, C₁₆H₁₂N₂SO₆ = (OH)(NO₂)C₆H₃CH:C(CN)SO₂C₆H₄(OCH₃)(o). Aus *o*-Anisolsulfonacetonitril in Gegenwart einiger Tropfen Pyridin meist nach 1—2 stündigem Erhitzen abgeschieden. Aus Alkohol, in dem es schwer löslich ist, in gelben prismatischen Nadeln vom Schmp. 187° erhalten. Dieses Nitril war das erste von uns mit vorgenanntem Aldehyd bereitete Kondensationsprodukt, es ist deshalb eingehender untersucht worden. In den meisten Lösungsmitteln war es schwer, in Natronlauge und Ammoniak hingegen leicht löslich. Es konnte weder nach der Zininschen Methode die NO₂-Gruppe reduziert, noch mit Methylsulfat und Alkali die OH-Gruppe in dieser Verbindung methyliert werden, hingegen gelang die Darstellung eines Acetylderivates.

- I. 0,0530 g gaben 0,1035 g CO₂ und 0,0162 g H₂O.
 II. 0,1012 g „ 0,0659 g BaSO₄.
 III. 0,1002 g „ 0,0645 g BaSO₄.

	Berechnet:	Gefunden:		
		I.	II.	III.
C	53,32	53,26	—	— %
H	3,36	3,39	—	— „
S	8,9	—	8,94	8,84 „

Acetylverbindung, (CH₃CO.O)(NO₂)C₆H₃CH(CN)SO₂C₆H₄(OCH₃)(o), wurde erhalten, als die vorgenannte Verbindung vom Schmp. 187° nach dem Lösen in wenig Essigsäureanhydrid kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und die Lösung hierauf in viel Wasser gegossen wurde. Nach längerem Stehen hatte sich ein festes Produkt abgeschieden, das aus Eisessig, der mit wenig Wasser verdünnt war, umkrystallisiert wurde. Die Acetylverbindung bildet hellgelbe, kompakte Krystalle vom Schmp. 156/157°.

0,1001 g gaben 0,0572 g BaSO₄.

	Berechnet:	Gefunden:
S	7,97	7,86 %.

$\alpha(p)$ -Phenetolsulfon- β -3-oxy-4-nitrophenylacrylnitril, C₁₇H₁₄N₂SO₆. Unter Benutzung von *p*-Phenetolsulfonacetonitril gelang die Darstellung dieser Verbindung auch ohne

Anwendung von Pyridin. In der gelb gefärbten Lösung trat erst nach 5 stündigem Erhitzen Krystallabscheidung ein, die hell goldgelbe, prismatische Nadeln vom Schmp. 188° lieferte.

- I. 0,0524 g gaben 0,1047 g CO₂ und 0,0180 g H₂O.
 II. 0,0991 g „ 0,0625 g BaSO₄.

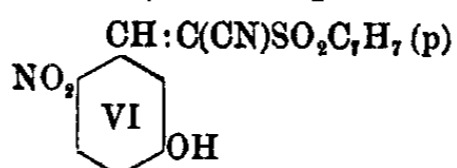
	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
C	54,83	54,49	— %
H	3,77	3,82	— „
S	8,57	—	8,66 „

Wie aus den angeführten Beispielen ersichtlich, erfolgte die Kondensation des 4-Nitro-3-oxybenzaldehydes mit den Arylsulfonacetonitrilen mit und ohne Pyridin sehr glatt und führte zu intensiv gelb gefärbten, gut krystallisierenden Produkten, deren Schmelzpunkte nach Eintritt verschiedener Substituenten in C₆H₅, wie aus nachstehender Zusammenstellung hervorgeht, nur geringe Unterschiede aufweisen.

Benzolverbindung	Schmp. 156°
p-Toluolverbindung	„ 184°
p-Chlorbenzolverbindung	„ 170°
p-Brombenzolverbindung	„ 182°
o-Anisolverbindung	„ 187°
p-Phenetolverbindung	„ 188°
β-Naphthalinverbindung	„ 174°

Kondensationsversuche, die nun in analoger Weise mit dem 6-Nitro-3-oxybenzaldehyd ausgeführt wurden, gaben, selbst bei Pyridinzusatz, keine schwer löslichen bzw. gut krystallisierende Verbindungen. Daß aber auch hier eine Kondensation möglich ist und nur die Aufarbeitung und Reingewinnung der Reaktionsprodukte Schwierigkeiten bieten, mögen nachstehende Versuche zeigen.

α(p) - Toluolsulfon - β - 3 - oxy - 6 - nitrophenylacrylnitril, C₁₀H₁₂N₂SO₆ (Formel VI). Als äquivalente Mengen des



p-Toluolsulfonacetonitrils (Schmp. 145—146°) und des 6-Nitro-3-oxybenzaldehydes (Schmp. 166°) längere Zeit in alkoholischer Lösung nach Zusatz einiger Tropfen Pyridin auf dem Wasser-

bade erhitzt wurden, war die Lösung zwar tiefbraun gefärbt, hatte aber kein Reaktionsprodukt abgeschieden. Nach dem Abdampfen des Alkohols entstand eine braune klebrige Masse, die längere Zeit mit heißem Wasser zur Entfernung des nicht in Reaktion getretenen Aldehydes digeriert wurde. Der in Wasser unlösliche Teil wurde in Alkohol gelöst, die Lösung mit Tierkohle entfärbt und die auf vorsichtigen Wasserzusatz erhaltene Krystallabscheidung nochmals aus verdünntem Alkohol krystallisiert. Auf diese Weise wurde ein weißes Krystallpulver vom Schmp. 115—116° erhalten. Eine Schwefelbestimmung, die mit diesem Produkte ausgeführt wurde, ließ erkennen, daß es sich um die erwartete Verbindung handelt, wengleich auch diese Bestimmung einen etwas zu hohen S-Wert ergab. Auffallend ist im Gegensatz zu den mit dem 4-Nitro-3-oxybenzaldehyd erhaltenen Kondensationsprodukt die Löslichkeit und weiße Farbe der Verbindung.

α (p)-Chlorbenzolsulfon- β -3-oxy-6-nitrophenylacrylnitril, $C_{15}H_9N_2SO_6Cl$. Zu dieser, ein braunes, klebriges harziges Öl darstellenden Verbindung gelangt man, wenn man p-Chlorbenzolsulfonacetonitril und 6-Nitro-3-oxybenzaldehyd in alkoholischer Lösung mit Pyridinzusatz 1 Tag lang auf dem Wasserbade erhitzt. Da der Abdampfrückstand der alkoholischen Lösung nach dem Auskochen mit Wasser nur einen öligen, in keiner Weise zu reinigenden Rückstand ergab, so wurde die Darstellung einer Acetylverbindung versucht.

Acetylverbindung, $C_{17}H_{11}N_2SO_6Cl = (CH_3CO.O)(NO_2)C_6H_3CH:C(CN)SO_2C_6H_4Cl(p)$. Diese entsteht, wenn man das vorgenannte ölige Reaktionsprodukt mit Essigsäureanhydrid kurze Zeit erwärmt und das nach dem Eingießen in viel Wasser nach längerer Zeit abgeschiedene feste Produkt aus Eisessig umkrystallisiert, der mit wenig Wasser verdünnt ist. Auf diese Weise erhält man die Acetylverbindung in weißen, wolligen, seidenglänzenden Krystallen vom Schmp. 130—131°.

- I. 0,1003 g gaben 0,0350 g AgCl.
 II. 0,1000 g „ 6,3 ccm N bei 21° und 762 mm.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
Cl	8,72	8,63	— %
N	6,89	—	6,83 „

α (o)-Anisolsulfon- β -3-acetoxy-6-nitrophenylacrylnitril, $C_{18}H_{14}N_2SO_7 = (CH_3CO.O)(NO_2)C_6H_3CH:C(CN)SO_2C_6H_4(OCH_3)(o)$, wurde beim 2 tägigen Erhitzen von o-Anisolsulfonacetonitril und 6-Nitro-3-oxybenzaldehyd in alkoholischer Lösung unter Pyridinzusatz bei Wasserbadtemperatur bereitet. Die stark gefärbte alkoholische Lösung gab beim Abdampfen ein braunes zähes Öl, das nach längerem Digerieren mit heißem Wasser erhärtete. Da eine Reinigung dieses fest gewordenen Produktes mit Lösungsmitteln nicht gelang, so wurde dieses mit Essigsäureanhydrid acetyliert und die Acetylverbindung aus Eisessig, der mit etwas Essigsäure verdünnt war, umkrystallisiert. Man gewinnt so silberglänzende weiße Nadeln, die bei 140° sinterten und bei $142/143^\circ$ schmolzen. Dasselbe Produkt wurde auch erhalten, als o-Anisolsulfonacetonitril und 6-Nitro-3-oxybenzaldehyd mit wenig Essigsäureanhydrid 1 Tag auf dem Wasserbade erhitzt wurden, die Lösung dann mit Wasser verdünnt und das allmählich erhärtende, abgeschiedene Öl in der früher beschriebenen Weise gereinigt wurde. In diesem Falle wurden weiße, sternförmig angeordnete Krystallgebilde vom Schmp. $142/143^\circ$ erhalten.

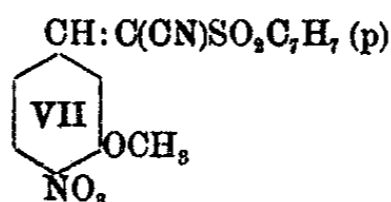
0,0997 g gaben 0,0577 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
S	7,96	7,93 %.

Ein weiterer Versuch, p-Phenetolsulfonacetonitril mit 6-Nitro-3-oxybenzaldehyd in Gegenwart von Pyridin umzusetzen, gab bei Aufarbeitung eines braunen schmierigen Reaktionsproduktes in der Hauptsache die Ausgangsprodukte zurück.

In der Erwartung, daß die Methyläther von 6- bzw. 4-Nitro-3-oxybenzaldehyd zur Kondensation mit den Arylsulfonacetonitrilen sich besser eignen dürften, sind diese Äther aus den genannten Nitro-3-oxybenzaldehyden durch Erhitzen mit Jodmethyl und alkoholischer Kalilauge bereitet worden. Bei den entsprechenden Kondensationsversuchen war es wieder der Aldehyd mit der NO_2 -Gruppe in 6-, der Schwierigkeiten bot und entweder kein faßbares Reaktionsprodukt oder dasselbe nur in sehr geringer Menge ergab, während bei dem 4-Nitroaldehyd die Umsetzung sehr glatt vor sich geht und zu gut krystallisierenden, schwer löslichen Produkten führt.

α (p)-Toluolsulfon- β -3-methoxy-4-nitrophenylacrylnitril, $C_{17}H_{14}N_2SO_5$ (Formel VII). Die Umsetzung des 3-Methoxy-4-nitrobenzaldehydes mit p-Toluolsulfonacetonitril erfolgte in alkoholischer Lösung, auch ohne Pyridinzusatz außergewöhnlich schnell. Nach halbstündigem Erhitzen bei Wasserbadtemperatur war bereits die Umsetzung vollendet, es hatte sich ein hellgelbes krystallinisches Produkt abgeschieden, das, nochmals aus Alkohol krystallisiert, hellgelbe prismatische Nadeln vom Schmp. 188° lieferte.



oxy-4-nitrobenzaldehydes mit p-Toluolsulfonacetonitril erfolgte in alkoholischer Lösung, auch ohne Pyridinzusatz außergewöhnlich schnell. Nach halbstündigem Erhitzen bei Wasserbadtemperatur war bereits die Umsetzung vollendet, es hatte sich ein hellgelbes krystallinisches Produkt abgeschieden, das, nochmals aus Alkohol krystallisiert, hellgelbe prismatische Nadeln vom Schmp. 188° lieferte.

0,1031 g gaben 0,0673 g BaSO_4 .

	Berechnet:	Gefunden:
S	8,95	8,96 %.

α (p)-Chlorbenzolsulfon- β -3-methoxy-4-nitrophenylacrylnitril, $C_{16}H_{11}N_2SO_5\text{Cl}$. Diese Verbindung scheidet sich bereits nach 5 Minuten langem Erhitzen der mit einigen Tropfen Pyridin versetzten alkoholischen Lösung von p-Chlorbenzolsulfonacetonitril und 4-Nitro-3-methoxybenzaldehyd ab. Zur Reinigung genügt es, das gesammelte Produkt mit heißem Alkohol nachzuwaschen. Es bildet gelbe, bei 206° schmelzende Blättchen.

0,1258 g gaben 0,0472 g AgCl .

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	9,36	9,28 %.

α (p)-Brombenzolsulfon- β -3-methoxy-4-nitrophenylacrylnitril, $C_{16}H_{11}N_2SO_5\text{Br}$, analog der Chlorverbindung, ausgehend vom p-Brombenzolsulfonacetonitril, bereitet. Bei Benutzung von Pyridin trat die Abscheidung des Reaktionsproduktes bereits ein, als wenige Minuten erhitzt worden war.

0,1488 g gaben 0,0654 g AgBr .

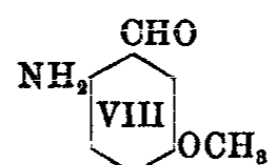
	Berechnet:	Gefunden:
Br	18,9	18,7 %.

Als hingegen der bei 83° schmelzende 6-Nitro-3-methoxybenzaldehyd mit p-Chlorbenzolsulfonacetonitril in analoger

Weise wie die entsprechende 4-Nitroverbindung zur Umsetzung gebracht werden sollte; konnte aus dem schmierigen Abdampfrückstände außer nicht in Reaktion getretenem Nitril nur eine sehr geringe Menge eines weißen krystallinischen Produktes vom Schmp. 117/118° gefaßt werden, dessen Menge aber zu einer näheren Untersuchung nicht ausreichend war. Aus dem schmierigen Rückstände wurde das Nitril durch Digerieren mit Natronlauge, in dem es löslich ist, entfernt und aus der alkalischen Digestion nach dem Ausfällen mit Säure isoliert. Daß der zu diesen, auch mit anderen Nitrilen ohne Erfolg ausgeführten Kondensationsversuchen benutzte Aldehyd vom Schmp. 83° ein einwandfreies Produkt war, wurde durch Darstellung seines Phenylhydrazons (prächtige blutrote Krystalle, Schmp. 154°) bewiesen. Diese beschriebenen Versuche lehren, daß die Stellung des NO₂ in 4 bei einem nitrierten 3-Methoxybenzaldehyd die Reaktion in hohem Grade begünstigt, hingegen NO₂ in 6 die Reaktion erschwert oder unmöglich macht.

Es ist nun ein weiterer Versuch unternommen worden, den 6-Nitro-3-methoxybenzaldehyd zu 6-Amino-3-methoxybenzaldehyd zu reduzieren, da bei einer Kondensation des Aminoaldehydes mit den öfter genannten Nitrilen ein Chinolinring-schluß zu erwarten war. Nach vielen vergeblichen Versuchen gelang diese Reduktion, bei der man den gewünschten Aldehyd am besten in Form seines Chlorhydrates isoliert.

6-Amino-3-methoxybenzaldehyd, C₉H₉NO₂ (Formel VIII). Wird die wäßrige Lösung der NaHSO₃-Verbindung



des 6-Nitro-3-methoxybenzaldehydes nach dem Vermischen mit einer Lösung der zur Reduktion nötigen Ferrosulfatmenge mit Soda in der Hitze unter häufigem guten Schütteln bis zur bleibend alkalischen Reaktion versetzt und nach dem Erkalten mit Äther das Ganze gut ausgeschüttelt, indem man zweckmäßig Niederschlag und Flüssigkeit getrennt mit Äther behandelt, so entzieht letzterer den gebildeten Aminoaldehyd. Es ist anfangs auch versucht worden, den Aldehyd durch Wasserdampf überzutreiben, eine Operation, die aber sehr

langsam vor sich geht und ein nachträgliches Ausäthern des vom übergegangenen Aldehyd gelb gefärbten wäßrigen Destillates noch benötigt. Leitet man in die vorher gut getrocknete ätherische Ausschüttelung HCl-Gas ein, so scheidet sich das Chlorhydrat des Aminoaldehydes als weißes, aus kleinen Nadelchen bestehendes Pulver ab, das beim Liegen an der Luft eine Rosafärbung annimmt. Daß in dem so erhaltenen Produkte das gewünschte Chlorhydrat vorliegt, bestätigt die Analyse.

0,0752 g gaben 0,0570 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	18,92	18,75 %.

Außerdem wurde durch Bereitung eines Hydrazons die Aldehydnatur in dem erhaltenen Reduktionsprodukte nachgewiesen. Die ätherische, mit etwas Alkohol versetzte Lösung des Aldehydes wurde nach Vertreiben des Äthers mit Phenylhydrazin und 30 Prozent. Essigsäure erhitzt und, wenn beim Abkühlen keine Abscheidung eintrat, die Lösung etwas eingengt. Das so gewonnene Produkt ist das Phenylhydrazon des 6-Amino-3-methoxybenzaldehydes, $(\text{NH}_2)(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_3\text{CH:N.NHC}_6\text{H}_5$, es bildet fast rein weiße, bei 179/180° schmelzende Blättchen.

0,1008 g gaben 15,75 ccm N bei 22° und 741 mm.

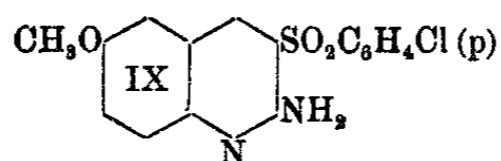
	Berechnet:	Gefunden:
N	17,44	17,55 %.

Den freien Aldehyd in reiner Form zu fassen, ist bisher nicht geglückt. Dunstet man aus der ätherischen Lösung des Amidoaldehydes den Äther ab, so scheint in dem gelben festen Rückstand, den man dann erhält, ein Polymerisations- oder Kondensationsprodukt vorzuliegen, da dieser Rückstand in Alkohol und Äther schwer löslich ist. In Mineralsäuren löst sich hingegen der Rückstand, aus dieser Lösung fällt Alkali ein schmutzig graues Produkt, das in Äther relativ leicht löslich ist. Auffallend ist bei dem 6-Amino-3-methoxybenzaldehyd die gelbe Farbe, welche das Destillat zeigt, wenn man diesen Aldehyd mit Wasserdampf abbläst, da sowohl 6-Nitro-3-oxy-, als auch 6-Nitro-3-methoxybenzaldehyd ungefärbte Verbindungen sind. Doch beobachtet man ähnliche Erscheinungen auch bei Bereitung des o-Amidobenzaldehydes. Letzterer wird

bei richtig geleiteter Reduktion aus dem o-Nitrobenzaldehyd beim Kühlen des Destillates in farblosen Krystallschuppen erhalten, während bei unrichtig geleiteter Reduktion, wie eine Arbeit von E. Besthorn und B. Geisselbrecht¹⁾ lehrt, man nur ein gelb gefärbtes Destillat erhält.

Da der freie Aldehyd bisher nicht in reinem Zustande erhalten werden konnte, so hat zu den nachstehend beschriebenen Kondensationen eine alkoholische Lösung des 6-Amido-3-methoxybenzaldehydes gedient, die durch Zusatz von Alkohol zu dessen ätherischer Ausschüttelung und Verjagen des Äthers bereitet war. Der ätherische Auszug hatte zur Darstellung des Chlorhydrates, die alkoholische Lösung zur Bereitung des Phenylhydrazons gedient.

α -Amido- β (p)-chlorbenzolsulfon-p-methoxychinaldin, $C_{16}H_{13}N_2SO_3Cl$ (Formel IX). Als die vorgenannte alko-



holische Lösung des 6-Amido-3-methoxybenzaldehydes mit p-Chlorbenzolsulfonacetonitril nach Zusatz einiger Tropfen Natronlauge längere Zeit bei Wasserbadtemperatur erhitzt wurde, konnte eine Abscheidung eines festen Reaktionsproduktes nicht beobachtet werden. Nach dem Abdampfen des Alkohols löste sich der Rückstand in heißer konzentrierter Salzsäure und Natronlauge schied aus dieser Lösung einen eigelben Niederschlag ab, der in Alkohol mit stark grüner Fluorescenz löslich war und beim Stehen der Lösung gelbe Kryställchen abschied, die unter dem Mikroskop als rechteckige Blättchen erkannt wurden. Der Schmelzpunkt dieser Chinaldinbase wurde bei 181/182° ermittelt.

0,0448 g gaben 0,0190 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	10,17	10,49 %.

Bei einem zweiten, mit p-Toluolsulfonacetonitril ausgeführten Kondensationsversuche wurde der 6-Amido-3-methoxybenzaldehyd in Form seines Chlorhydrates verwendet. Es

¹⁾ Ber. 53, 1017 (1920).

entstand eine braungelbe basische Verbindung, die aus verdünntem Alkohol als braungelbes Krystallpulver vom Schmelzpunkt 164° erhalten wurde. Zur Analyse reichte leider die Menge nicht aus.

Da man bei der Nitrierung von m-Oxybenzaldehyd neben wenig 2-Nitro-3-oxybenzaldehyd vorwiegend zu der asymmetrischen p-Verbindung vom Schmp. 128° und der asymmetrischen o-Verbindung vom Schmp. 166° gelangt, die erstere aber überhaupt nicht und die zweite nur sehr schwierig zu einer Chinolinsynthese sich verwerten läßt, so ist ein weiterer Versuch unternommen worden, von der bereits in der Literatur bekannten Nitrierung des m-Methoxybenzaldehydes ausgehend, zu o-Nitroderivaten zu gelangen, die nach der Reduktion zur Chinolinsynthese verwendbar sind. Das Ausgangsmaterial, der m-Methoxybenzaldehyd wurde nach den Angaben von G. Deutsch¹⁾ durch Methylierung von technischem m-Oxybenzaldehyd mit Methylsulfat und Natronlauge in der üblichen Weise bereitet. Da aber die Ausbeute an Methyläther wesentlich von der Stärke der Lauge abhängig ist und die genannte Literaturangabe betreffs Darstellung des Äthers jede nähere Angabe unterläßt, so sei hier der Weg kurz angegeben, nach dem die beste Ausbeute (50 g reiner Methyläther aus 50 g m-Oxybenzaldehyd) erzielt wurde: 50 g Oxyaldehyd in 60 ccm NaOH (1 : 3) und 200 ccm Wasser gelöst und mit 55 g Dimethylsulfat in einer Schüttelmaschine geschüttelt; gab beim Abblasen mit Wasserdampf den Methyläther, der nach dem Sammeln, Trocknen und Destillieren den vorgeschriebenen Siedepunkt zeigt (Sdp. 230°). Die Nitrierung des m-Methoxybenzaldehydes wurde nach Rieche (a. a. O.) ausgeführt, ebenso die Trennung der drei Isomeren: Wirklich rein erhält man so nur den vicinalen Nitro-m-methoxybenzaldehyd vom Schmp. 102°, während man bei der Trennung der beiden asymmetrischen Formen (o und p) deshalb meist auf Schwierigkeiten stoßen wird, weil die Benzolmutterlauge, aus der sich der Aldehyd vom Schmp. 102° abgeschieden hat, immer noch größere und geringere Mengen dieses Aldehydes aufweisen kann. Die Trennung durch Wasserdampfdestillation kann aber deshalb

¹⁾ Ann. Chem. 388, 44 (1912).

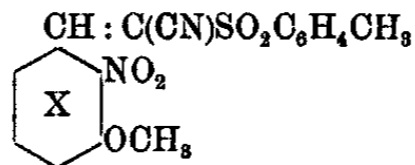
kein befriedigendes Resultat liefern, weil nach den Literaturangaben sowohl der bei 83° als auch der bei 104° schmelzende Aldehyd mit Wasserdampf flüchtig sein sollen, nur soll der Aldehyd vom Schmp. 104° schwerer flüchtig sein als der vom Schmp. 83°.

Wir haben daher, trotz wiederholten Umkrystallisierens, den Schmelzpunkt des mit Wasserdampf flüchtigen Anteiles nicht höher als bis 81° treiben können und sind deshalb, wie aus dem an früherer Stelle schon Mitgeteilten hervorgeht, zur Darstellung der Aldehyde vom Schmp. 83° und 104° von den entsprechenden Nitro-3-oxybenzaldehyden ausgegangen, die wir durch Methylierung mittels Jodmethyl und Alkalilauge in die entsprechenden Methyläther verwandelt haben. Über die Nitrierung des m-Methoxybenzaldehydes gehen die Literaturangaben sehr auseinander. Nach Rieche (a. a. O.) soll die Nitrierung mit einer stickoxydfreien Salpetersäure (1,46) bei 5° in wenigen Minuten beendet sein und der Eintritt der Nitrierung am Festwerden einer mit Wasser verdünnten Probe erkannt werden. Nach Friedländer und Schreiber¹⁾ erfordere die Nitrierung keine besonderen Vorsichtsmaßregeln, wenn man den Aldehyd in unter 0° gekühlte HNO₃ (1,46) auf einmal einträgt und dann eine Stunde bei 10° stehen läßt. Unsere sehr oft wiederholten Nitrierungsversuche haben diese Angaben nicht bestätigen können. Niemals war eine Nitrierung nach Minuten und auch kaum nach einer Stunde beendet, in der Regel erforderte dieselbe 2—2½ Stunden. Die Versuche sind in verschiedener Weise hierbei modifiziert, in der Mehrzahl der Fälle wurde der zu nitrierende Aldehyd auf einmal, in anderen Fällen aber auch nach und nach unter ständigem Rühren zugegeben. War die Einwirkungszeit zu gering, so resultierten beim Eingießen in Wasser halbfeste oder ölige Produkte. Eine eigenartige Erscheinung beobachteten wir, daß nämlich bei mehreren gleichzeitig unter ganz denselben Bedingungen ausgeführten Versuchen zuweilen bei dem einen eine ganz plötzliche Reaktion einsetzt, die zu einer stürmischen Stickoxydentwicklung unter starker Temperaturerhöhung führt und eine Bildung von mononitrierten Aldehyden in reiner Form

¹⁾ Ber. 28, 1385 (1895).

ausschließt. Diese heftige Reaktion muß durch äußere, bisher noch nicht erkannte Einflüsse bedingt sein, da die anderen gleichzeitig angesetzten Nitrierversuche normal verliefen. Ist die Nitrierung insofern gelungen, daß die Lösung des nitrierten Produktes beim Eingießen in Wasser einen festen Körper abscheidet, so bietet die Trennung der drei Isomeren besondere Schwierigkeiten. Es wurde, da ein zweckmäßiges und zuverlässiges Trennungsverfahren bisher sich nicht ermitteln ließ, nur die vicinale Nitroverbindung isoliert, zu der man in relativ schlechter Ausbeute gelangt, wenn man das von Nitrosäuren befreite rohe Nitrierungsprodukt in wenig Benzol löst und die erste, aus schönen rhombischen Tafeln bestehende Fraktion sammelt. Durch eventuelles nochmaliges Umkrystallisieren aus Benzol gelingt es den bei 102° schmelzenden 2-Nitro-3-methoxybenzaldehyd zu erhalten, der, ebenso wie sein Reduktionsprodukt, der 2-Amido-3-methoxybenzaldehyd zu den nachstehenden Umsetzungen diene.

α (p)-Toluolsulfon- β -3-methoxy-2-nitrophenylacrylnitril, $C_{17}H_{14}N_2SO_5$ (Formel X). Wenn man p-Toluolsulfon-



acetonitril und 2-Nitro-3-methoxybenzaldehyd in alkoholischer Lösung ohne Pyridinzusatz auf dem Wasserbade erhitzt, so erfolgt bereits nach einstündigem Erhitzen die Abscheidung eines gelblichen Reaktionsproduktes, das aus Alkohol in langen spitzen gelblichen Nadeln, die besenartig angeordnet sind, erhalten wird und bei 209° schmilzt. Das aus der Reaktionsflüssigkeit abgeschiedene Produkt kann man auch durch bloßes Nachwaschen mit heißem Alkohol analysenrein erhalten.

I. 0,1176 g gaben 0,2453 g CO_2 und 0,0423 g H_2O .
 II. 0,0996 g „ 6,7 ccm N bei 24° und 766 mm.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
C	56,98	56,89	— %
H	3,95	3,99	— „
N	7,82	—	7,79 „.

α (p)-Chlorbenzolsulfon- β -3-methoxy-2-nitrophenylacrylnitril, $C_{16}H_{11}N_2SO_5\text{Cl}$. Das p-Chlorbenzolsulfonaceto-

nitril setzt sich mit dem 2-Nitro-3-methoxybenzaldehyd ohne Pyridinzusatz bereits beim Erwärmen der alkoholischen Lösung der Komponenten um. Nach 2 Stunden schied sich schon eine reichliche Menge des hellgelben Reaktionsproduktes ab, das aus viel Alkohol in Form gelblichweißer Blättchen vom Schmelzpunkt 202° erhalten wird.

0,0919 g gaben 0,0570 g BaSO_4 und 0,0346 g AgCl .

	Berechnet:	Gefunden:
S	8,46	8,52 %
Cl	9,36	9,31 „

α (p)-Brombenzolsulfon- β -3-methoxy-2-nitrophenylacrylnitril, $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{SO}_5\text{Br}$. Das p-Brombenzolsulfonacetonitril schien mit dem 2-Nitro-3-methoxybenzaldehyd träger zu reagieren, da nach 3—4 stündigem Erhitzen der Komponenten in alkoholischer Lösung bei Wasserbadtemperatur die Ausscheidung des Reaktionsproduktes nicht erfolgte. Nach Zusatz einiger Tropfen Pyridin und abermaligem Erhitzen schied sich hingegen ein schmutzig weißes Produkt aus der dunkelgelben Lösung aus. Aus Alkohol krystallisiert die Verbindung in sehr kleinen gelblichweißen Nadelchen, die beim längeren Verweilen im Exsiccator an der Oberfläche sich goldgelb färben und bei 215° schmelzen.

0,0571 g gaben nach Dennstedt 0,0949 g CO_2 , 0,0138 g H_2O und 0,0313 g BaSO_4 .

	Berechnet:	Gefunden:
C	45,37	45,33 %
H	2,62	2,68 „
S	7,57	7,52 „

α (o)-Anisolsulfon- β -3-methoxy-2-nitrophenylacrylnitril, $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{SO}_6 = (\text{NO}_2)(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}:\text{C}(\text{CN})\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)(\text{o})$. Analog dem eben angeführten Bromderivat ist auch bei dem o-Anisolderivat die Reaktionsgeschwindigkeit eine geringere als bei den zuerst angeführten Beispielen. Nach 3 stündigem Erhitzen von o-Anisolsulfonacetonitril und 2-Nitro-3-methoxybenzaldehyd in alkoholischer Lösung trat keine Abscheidung ein. Diese erfolgte erst, als nach Zugabe einiger Tropfen Pyridin noch $1\frac{1}{2}$ Stunde erhitzt wurde. Es schied sich dann aus der goldgelben Lösung ein schwach gelb gefärbter Körper ab, der aus Alkohol in rechteckigen Tafeln vom Schmp. 193° krystallisiert.

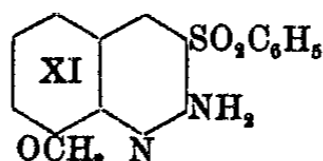
0,0977 g gaben 0,0611 g BaSO₄.

	Berechnet:	Gefunden:
S	8,57	8,58 %.

Die vorstehenden Versuchsreihen lehren, daß bei den Kondensationsversuchen der beiden Nitro-3-methoxybenzaldehyde mit Arylsulfonacetonitrilen die Stellung der Nitrogruppe in 2 günstiger ist als in 6. Die Reaktionsprodukte mit dem 2-Nitroaldehyd entstehen rasch und bilden in Alkohol durchschnittlich schwer lösliche, gut krystallisierende Produkte, während die Verbindungen, die man mit dem 6-Nitroaldehyd erhält, in Alkohol leicht löslich und schwer zu reinigen sind. Die Schmelzpunkte der mit 2-Nitroaldehyd bereiteten Derivate liegen höher als diejenigen der aus 6- bzw. 4-Nitroaldehyd gewonnenen Verbindungen.

Weitere Kondensationsversuche der Arylsulfonacetonitrile sind mit dem bisher noch unbekanntem 2-Amido-3-methoxybenzaldehyd ausgeführt und haben zu Chinolinderivaten geführt, welche in α -Stellung eine Amidogruppe, in β -Stellung eine Arylsulfongruppe und in o -Stellung ein Methoxyl enthalten. Die Darstellung des genannten Amidoaldehydes, die früher von anderer Seite erfolglos versucht worden, ist dem einen von uns inzwischen geglückt und sind die früheren ergebnislosen Versuche anderer Autoren auf die Wahl des falschen Reduktionsmittels zurückzuführen. Die Reduktion des 2-Nitro-3-methoxybenzaldehydes erfolgt glatt, wie in einer Mitteilung von J. Tröger und E. Dunker gezeigt worden ist, wenn man die Natriumbisulfitverbindung des betreffenden Nitroaldehydes mit Ferrosulfat und Natriumcarbonat reduziert. Der ölige 2-Amido-3-methoxybenzaldehyd reagiert viel glatter als die entsprechende 6-Amidoverbindung und liefert mit genannten Nitrilen hochschmelzende, schwer lösliche, gut krystallisierende Chinolinderivate, wie nachstehende Versuchsreihe lehrt.

α -Amido- β -benzolsulfon- o -methoxychinolin,
C₁₆H₁₄N₂SO₃ (Formel XI). Als äquivalente Mengen von Benzol-



Beeinflussung der Reaktion der Aldehydgruppe. 237

sulfonacetonitril und 2-Amido-3-methoxybenzaldehyd in alkoholischer Lösung nach Zusatz einiger Tropfen Natronlauge auf dem Wasserbade erhitzt wurden, war bereits nach wenigen Minuten der Eintritt der Reaktion an der Abscheidung eines hellgelben Produktes erkennbar. Da das Chinolinderivat sofort krystallinisch erhalten wird und in Alkohol schwer löslich ist, so genügt zur Reingewinnung ein gutes Nachwaschen mit heißem Alkohol. Die Verbindung bildet kanariengelbe Nadeln vom Schmp. 243—244°.

0,1013 g gaben 0,2265 g CO₂ und 0,0415 g H₂O.
0,0995 g „ 7,8 ccm N bei 21° und 746 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
C	61,10	60,98 %
H	4,49	4,55 „
N	8,91	8,93 „

α -Amido- β (p)-chlorbenzolsulfon-o-methoxychinolin, C₁₆H₁₃N₂SO₃Cl. Wird nach 10 Minuten langem Erhitzen von p-Chlorbenzolsulfonacetonitril mit dem 2-Amido-3-methoxybenzaldehyd in alkoholischer, etwas Alkali enthaltender Lösung bei Wasserbadtemperatur als krystallinische Abscheidung gewonnen. Zur Vollendung der Reaktion erhitzt man besser noch etwas länger, sammelt das abgeschiedene Produkt und wäscht es mit heißem Alkohol nach. Man erhält so orange-farbene, bei 266° schmelzende Nadeln.

I. 0,1070 g gaben 0,0442 g AgCl.
II. 0,1050 g „ 7,4 ccm N bei 22° und 745 mm.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
N	8,03	—	7,98 %
Cl	10,17	10,22	— „

α -Amido- β (p)-brombenzolsulfon-o-methoxychinolin, C₁₆H₁₃N₂SO₃Br. Analog der Chlorverbindung mittels p-Brombenzolsulfonacetonitril gewonnen. Nach 10 Minuten langem Erhitzen setzte die Abscheidung des Reaktionsproduktes ein. Aus viel Alkohol kann man die Verbindung umkrystallisieren. Zarte, kanariengelbe Nadelchen vom Schmp. 281°.

I. 0,1089 g gaben 6,7 ccm N bei 22° und 745 mm.
II. 0,1060 g „ 0,0502 g AgBr.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
N	7,12	7,31	— %
Br	20,83	—	20,15 „

α -Amido- β (p)-toluolsulfon-o-methoxychinolin,
 $C_{17}H_{16}N_2SO_3$. Der Eintritt der Reaktion zwischen p-Toluolsulfon-
 acetonitril und 2-Amido-3-methoxybenzaldehyd gibt sich sowohl
 an der Dunkelfärbung der alkoholischen Lösung als auch an der
 nach etwa 10 Minuten eintretenden krystallinischen Abscheidung
 zu erkennen. Orangefarbene, bei 256—257° schmelzende Nadeln.

- I. 0,1156 g gaben 0,2644 g CO_2 und 0,0500 g H_2O .
 II. 0,1050 g „ 0,2391 g CO_2 „ 0,0462 g H_2O .
 III. 0,0994 g „ 7,4 ccm N bei 20° und 753 mm.

Berechnet:		Gefunden:		
		I.	II.	III.
C	62,16	62,38	62,10	— %
H	4,91	4,81	4,88	— „
N	8,53	—	—	8,59 „

α -Amido- β (o)-anisolsulfon-o-methoxychinolin,
 $C_{17}H_{16}N_2SO_4$. Als o-Anisolsulfonacetonitril mit 2-Amido-
 3-methoxybenzaldehyd in der üblichen Weise kondensiert
 wurde, begann aus der schwach bräunlich gefärbten Lösung
 das Reaktionsprodukt sich erst nach halbstündigem Erhitzen
 abzuscheiden. Es bildet nach dem Waschen mit Alkohol
 rhombische, bei 260° schmelzende Tafeln.

- I. 0,1487 g gaben 0,3119 g CO_2 und 0,0608 g H_2O .
 II. 0,1734 g „ 12,5 ccm N bei 24° und 747 mm.

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
C	59,26	59,19	— %
H	4,68	4,70	— „
N	8,14	—	8,14 „

α -Amido- β (p)-phenetolsulfon-o-methoxychinolin,
 $C_{18}H_{18}N_2SO_4$. Bereits nach 2 Minuten langem Erhitzen von
 p-Phenetolsulfonacetonitril mit dem früher genannten Aldehyd
 in alkoholischer, schwach alkalisch gehaltener Lösung setzte
 die Krystallabscheidung des Reaktionsproduktes ein. Nach
 dem Waschen mit heißem Alkohol bildete die Verbindung
 büschelförmig angeordnete Nadeln vom Schmp. 272—273°.

- I. 0,1080 g gaben 0,2375 g CO_2 und 0,0487 g H_2O .
 II. 0,1076 g „ 7,2 ccm N bei 22° und 765 mm.

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
C	60,33	59,97	— %
H	5,06	5,01	— „
N	7,82	—	7,79 „

Was an den mitgeteilten Versuchsreihen besonders auffällt, ist die außergewöhnliche Reaktionsfähigkeit, welche der 2-Amido-3-methoxybenzaldehyd gegenüber den Arylsulfonacetonitrilen zeigt. Während der 2-Nitro-3-methoxybenzaldehyd, der gleichfalls gut mit den Nitrilen in Reaktion zu bringen ist, zur Umsetzung durchschnittlich eines 1—2 stündigem Erhitzens benötigt, ist bei dem Amidoaldehyd die Reaktion meist schon nach Minuten eingetreten. Begünstigt wird scheinbar diese Umsetzung durch die Schwerlöslichkeit der entstandenen Chinolinbase, doch scheint es, als wenn der Chinolinringschluß allein hierfür nicht maßgebend sein kann, da der in der vorliegenden Arbeit früher angeführte Chinolinringschluß aus 6-Amino-3-methoxybenzaldehyd und p-Chlorbenzolsulfonacetonitril weniger prompt verläuft. Es macht den Eindruck, als wenn auch die Größe des Radikales R in SO_2R einen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit habe, da beim p-Chlorbenzol- und p-Toluolradikal meist die größte, beim o-Anisolradikal meist die geringste Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet wurde. Die Schmelzpunkte der aus Arylsulfonacetonitrilen und 2-Amido-3-methoxybenzaldehyd dargestellten α -Amido- β -arylsulfon-o-methoxychinoline liegen wesentlich höher als diejenigen der α -Amino- β -arylsulfonchinoline, von denen bereits verschiedene Vertreter von J. Tröger und P. Köppen-Kastrop¹⁾ und von J. Tröger und H. Meinecke²⁾ beschrieben sind, was vermutlich durch die orthoständige Methoxylgruppe bedingt ist.

Die α -Amido- β -arylsulfon-o-methoxychinoline sind Basen, bilden mit Mineralsäuren Salze, ihr NH_2 ist durch OH ersetzbar unter Bildung von Carbostyrylderivaten. Nascierender Wasserstoff entzieht ihnen nicht bloß die SO_2R -Gruppe und die NH_2 -Gruppe, sondern reduziert auch gleichzeitig noch den Pyridinkern.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 104, 335 (1922).

²⁾ Dies. Journ. [2] 106, 203 (1923).

Mitteilung aus dem Institut für angewandte Chemie
der Universität Erlangen.

Zur Darstellung des Acetessiganilids.

Von

Heinrich Pfeiffer.

(Eingegangen am 9. August 1925.)

Das Acetessiganilid wurde zuerst von Knorr¹⁾ durch Erhitzen äquivalenter Mengen Anilin und Acetessigester im Autoklaven auf 120—150° dargestellt. Die Reaktionsmasse wurde auf dem Wasserbade vom Alkohol befreit, in Kältemischung zur Krystallisation gebracht und dann umkrystallisiert. Nach dieser Methode erzielte Knorr $\frac{1}{3}$ der theoretischen Ausbeute.

Roos²⁾ änderte das Knorr'sche Verfahren dahin ab, daß er äquivalente Mengen im Paraffinbade 3—4 Stunden in starkwandigen Verschlussflaschen auf 120—135°, höchstens 140° erhitzte. Über die Ausbeute macht er keine Angaben. Der letzte Bericht stammt von Knorr und Reuter³⁾, danach werden äquivalente Mengen der Komponenten im Einschlußrohr auf 130—140° 3—4 Stunden lang erhitzt. Die Reaktionsmasse wird mit Wasserdampf destilliert, bis kein Anilin mehr übergeht und der Rückstand aus viel heißem Wasser umkrystallisiert. Gesamtausbeute auch hier $\frac{1}{3}$ der Theorie.

Gelegentlich einer Untersuchung, bei der Chlorlepidin benötigt wurde, veranlaßte mich Herr Geheimrat Professor Dr. Max Busch, zu versuchen, die Darstellungsmethode des als Ausgangsmaterial dienenden Acetessiganilids zu vereinfachen und nach Möglichkeit die Ausbeute zu verbessern. Nach einer Reihe von Versuchen fand ich, daß das Anilid sich in ein-

¹⁾ Ann. Chem. 236, 75.

²⁾ Ber. 21, 624 (1888).

³⁾ Ber. 27, 1169 (1894).

fachster Weise mit einer Ausbeute von 50% der Theorie auf folgendem Wege gewinnen läßt:

Äquimolekulare Mengen Anilin (14 g) und Acetessigester (20 g) erhitze ich im offenen Kölbchen auf dem Drahtnetz 15 Minuten lang auf 160°. Der Kolben wurde dann nach Abkühlen auf Zimmertemperatur in Kältemischung eingestellt. Nach kurzer Zeit erstarrte der Kolbeninhalt zu einer blättrig krystallinen Masse. Nach 1—2 stündigem Stehen wurde die Masse zerkleinert, mit Benzol-Ligroinmischung gewaschen und gut abgesaugt; so resultierten schneeweiße Blättchen vom Schmp. 86°. Aus der Waschflüssigkeit fielen nach einigem Stehen noch 1—2 g weißer Nadelchen an, die ebenfalls den Schmp. 86° zeigten. Aus dem Filtrat kann man durch Zusatz von Petroläther den letzten Anteil gewinnen, der, aus wenig siedendem Benzol umkrystallisiert, ebenfalls vollkommen rein erhalten wird. Die Gesamtausbeute des analysenreinen Produktes betrug 13,5 g = 50% der Theorie.

Das so erhaltene Produkt zeigte das typische Verhalten des Acetessiganilids: die wäßrige Lösung gibt mit Ferrichloridlösung eine tiefviolette Färbung; ferner läßt es sich glatt in Oxylepidin vom Schmp. 222° und Chlorlepidin vom Schmelzpunkt 59° überführen. Eine zur Kontrolle ausgeführte N-Bestimmung ergab den erwarteten Wert.

0,1515 g bei 23° u. 736 mm = 11,1 ccm N, entsprechend 8,11% N.	
Berechnet für $C_{10}H_{11}NO_2$:	Gefunden:
N	7,9
	8,11%.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der
Universität Bonn.

Eine Methode zur Untersuchung binärer Systeme.¹⁾

1. Mitteilung:

Über das „Auftau-Schmelzdiagramm“.

Von

Heinrich Rheinboldt.

(Experimentell bearbeitet mit **Kurt Hennig** und
Mariette Kircheisen.)

(Eingegangen am 8. August 1925.)

Bei nicht metallischen Systemen treten der thermischen Analyse zahlreiche Schwierigkeiten entgegen, verursacht durch schlechtes Wärmeleitvermögen, geringe Krystallisationsfähigkeit und Neigung der Schmelzen zur Unterkühlung, so daß man — besonders bei rein organischen Systemen — zumeist nicht in der Lage ist, das Zustandsdiagramm zweier Stoffe mit der üblichen Exaktheit aufzunehmen. Häufig muß man sich darauf beschränken, das Ausfallen einer Phase mit dem Auge zu beobachten, und zumeist auf die Festlegung der eutektischen Krystallisation und der zugehörigen Haltezeiten verzichten. Ferner können Systeme mit kostbaren oder schwer zugänglichen Substanzen wegen des erheblichen Materialbedarfs nach der üblichen Methode nicht untersucht werden.²⁾ Daher war eine Methode wünschenswert, welche gestattet, Zustandsdiagramme der erwähnten Art bei geringem Materialverbrauch

¹⁾ Vorgetragen in der Chemischen Abteilung der Niederrheinischen Gesellschaft für Natur- und Heilkunde zu Bonn am 15. XII. 1924; vgl. Z. f. angew. Chem. 38, 391 (1925). Vgl. auch Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 3. Aufl. (1925), Bd. I, S. 1169 ff.

²⁾ Vgl. z. B. Kremann u. Grasser, Monatsch. 37, 730 (1916).

ebenso zuverlässig aufzunehmen, wie dies in normalen Fällen mittels der thermischen Analyse möglich ist.

Im folgenden besprechen wir eine derartige einfache Methode für die drei Fälle, daß

1. die Komponenten keine Verbindung miteinander bilden,
2. die Komponenten sich zu einer homogen schmelzenden Verbindung vereinigen, und
3. eine inhomogen schmelzende Verbindung beider Komponenten auftritt.

Dabei gilt als Voraussetzung, daß die Komponenten im geschmolzenen Zustande unbegrenzt mischbar, im festen Zustande dagegen ineinander unlöslich sind. In späteren Mitteilungen werden wir über Systeme mit Mischungslücken und Mischkrystallen berichten.

1. Abbildung 1 zeigt, daß in dem Zustandsdiagramm zweier Stoffe, die miteinander keine Verbindung bilden, nur

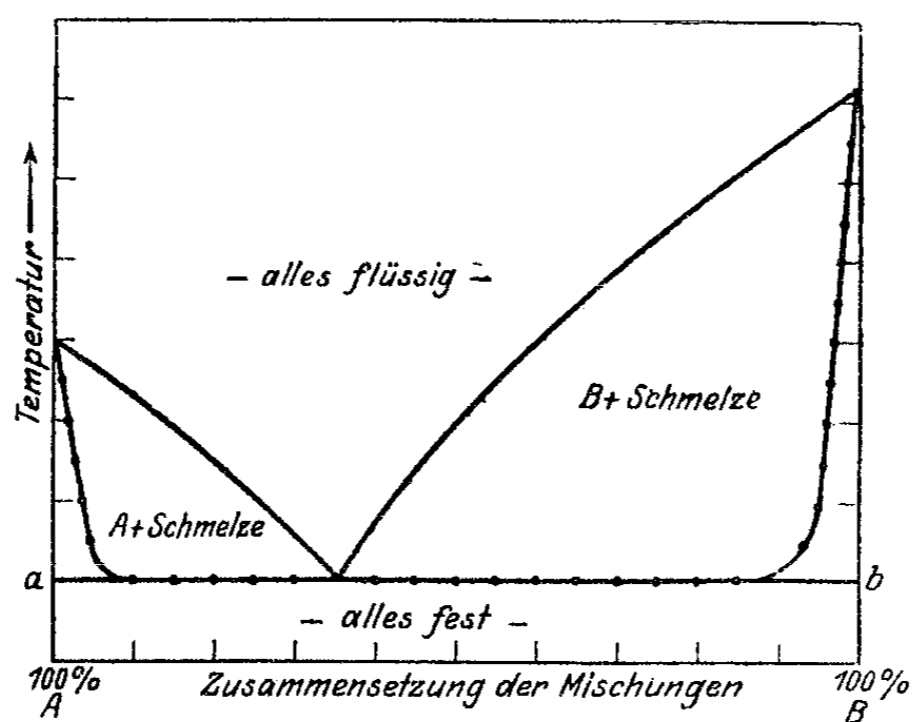


Abb. 1.

drei Punkte vorliegen, die einen scharfen Schmelzpunkt besitzen, die beiden reinen Stoffe *A* und *B* sowie das eutektische Gemisch beider Stoffe. Alle anderen Mischungsverhältnisse weisen dagegen keinen scharfen Schmelzpunkt auf, sondern schmelzen unscharf nach vorangehendem Auftauen. Wie aus

dem Zustandsdiagramm hervorgeht, entspricht der Beginn des Schmelzens (Auftauen) der Temperatur der eutektischen, das Ende des Schmelzens der Temperatur der primären Krystallisation. Beginn und Ende des Schmelzens lassen sich scharf beobachten (s. u.); die zugehörige Temperatur sei als „Auftaupunkt“¹⁾ und „Schmelzpunkt“ bezeichnet. Bei Gemischen, die relativ viel Eutektikum enthalten, liegt der „Auftaupunkt“ genau auf der eutektischen Horizontale $a - b$, verschiebt sich jedoch bei Gemischen, die in der Nähe der beiden reinen Stoffe A oder B liegen, praktisch nach deren Schmelzpunkt hin. Die „Auftaukurve“ — so wollen wir die Verbindungslinie der „Auftaupunkte“ benennen — nimmt also von dem Schmelzpunkt des Stoffes A einen Verlauf steil abwärts zu der eutektischen Horizontale $a - b$, folgt dieser über den eutektischen Punkt hinaus und steigt kurz vor dem Stoffe B zu dessen Schmelzpunkt an. Durch die Kombination der „Auftaukurve“ mit der „Schmelzkurve“ ist das Zustandsdiagramm beider Stoffe eindeutig charakterisiert.

2. Für den Fall, daß zwei Stoffe sich zu einer homogen schmelzenden Verbindung vereinigen, weist das Zustands-

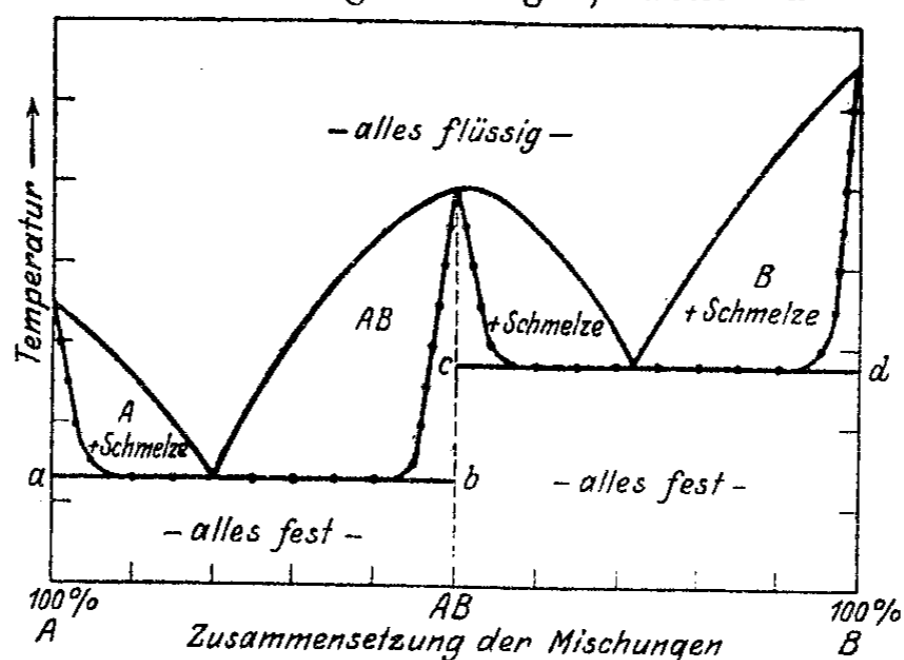


Abb. 2.

diagramm (Abb. 2) fünf Punkte auf, wo „Auftaupunkt“ und „Schmelzpunkt“ zusammenfallen: die beiden reinen Stoffe A

¹⁾ Die von uns früher eingeführte Bezeichnung „Taupunkt“ ist zu verlassen, da sie für andere Erscheinungen vergeben ist.

und B , die Verbindung AB und die beiden Eutektika der Verbindung mit den reinen Stoffen. Die „Auftaukurve“ verläuft also von dem Schmelzpunkt des Stoffes A steil abwärts zu der eutektischen Horizontale $a - b$, folgt dieser über den eutektischen Punkt hinaus und steigt kurz vor der Lage der Verbindung AB steil zu deren Schmelzpunkt empor, um kurz danach wiederum zu der zweiten eutektischen Horizontale $c - d$ abzufallen, der sie über das zweite Eutektikum hinaus folgt, um schließlich im Schmelzpunkt des Stoffes B sich mit der Schmelzkurve zu vereinigen. Die „Auftaukurve“ gewährt also durch die Festlegung der eutektischen Horizontalen — bereits mit wenigen Versuchen — ein eindeutiges Urteil über die Existenz oder Nichtexistenz einer Verbindung und weist scharf auf die Zusammensetzung der Verbindung hin.

3. Das Zustandsdiagramm zweier Stoffe, die sich zu einer inhomogen schmelzenden Verbindung vereinigen (Abb. 3), ent-

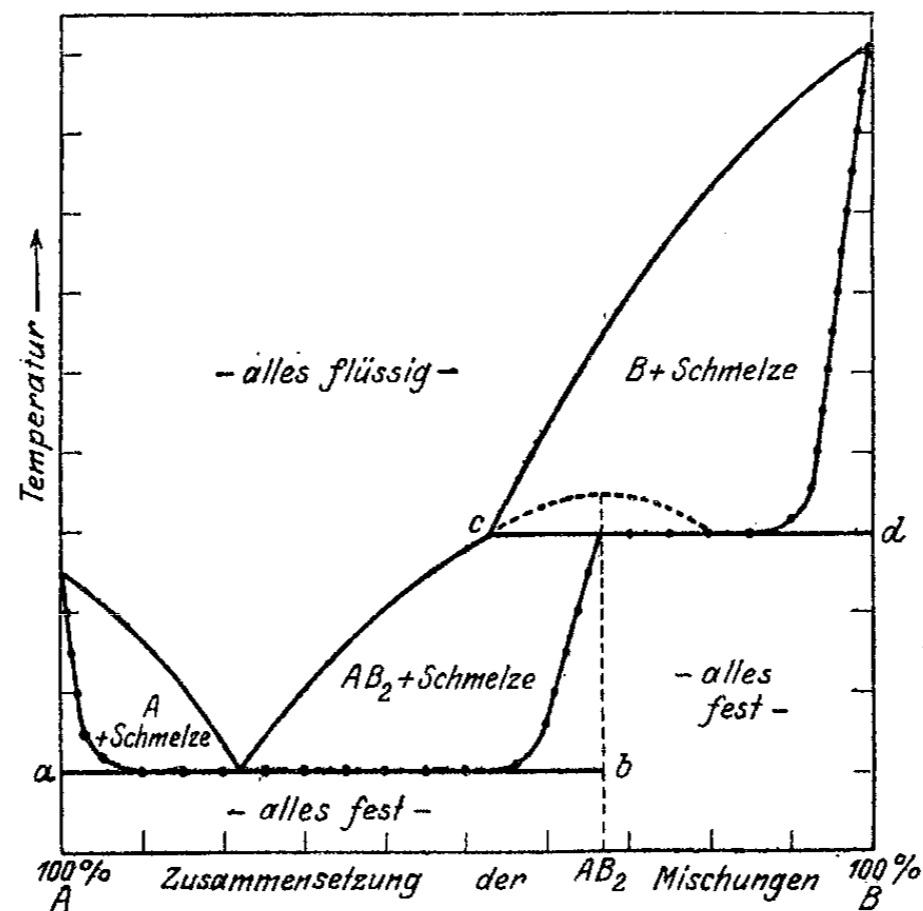


Abb. 3.

hält wiederum nur drei Punkte scharfen Schmelzens, die der „Auftau“- und „Schmelzkurve“ gemeinsam sind: die beiden

reinen Stoffe A und B sowie das Eutektikum der Verbindung AB_2 mit dem Stoffe A . Aber die „Auftaukurve“ gibt auch in diesem Falle die Zusammensetzung der Verbindung genau an. Sie verläuft von dem Schmelzpunkt des Stoffes A zu der eutektischen Geraden $a - b$, folgt dieser über den eutektischen Punkt hinaus und steigt kurz vor der Lage der Verbindung AB_2 an, um bei dieser in die zweite Horizontale $c - d$ einzumünden, der sie bis kurz vor den reinen Stoff B folgt und in dessen Schmelzpunkt endet. Die „Auftaukurve“ weist also eindeutig auf das hypothetische Maximum der Schmelzpunktskurve hin; damit wird eine Genauigkeit erreicht, wie sie mittels der thermischen Analyse nur möglich ist, wenn die Haltezeiten gemessen werden können.

Es sei betont, daß bereits im Jahre 1909 A. Stock¹⁾ nach demselben Gedankengang die Schwefel-Phosphorverbindungen untersuchte, indem in einem einfachen Apparate die Temperatur des Zusammensinterns des Substanzgemisches bestimmt wurde. Stock begründet die Methode für den Fall 2 und empfiehlt in einer besonderen Mitteilung²⁾ die „Sinterpunktskurve“ als „einfaches Mittel zum Nachweis chemischer Verbindungen zweier Komponenten“. Später scheint die Methode jedoch keine Anwendung mehr gefunden zu haben. Die „Sinterpunkte“ stehen auch in keiner begründeten Beziehung zu dem Zustandsdiagramm und sind nicht eindeutig reproduzierbar. Daher haben wir unseren Untersuchungen die „Auftaupunkte“ zugrunde gelegt, die von verschiedenen Beobachtern stets bei derselben Temperatur gefunden werden und mit der Temperatur der eutektischen Krystallisation zusammenfallen.³⁾

Arbeitsweise.

Die Arbeitsweise nach der Auftau-Schmelzmethode ist sehr einfach: Systematisch variierte Gemische zweier Stoffe werden in kleinen Porzellanschälchen, in die sie unmittelbar

¹⁾ A. Stock, Ber. 42, 2069 (1909).

²⁾ A. Stock, Ber. 42, 2059 (1909).

³⁾ Dieser Temperaturpunkt wurde auch von Stock (a. a. O.) als Temperatur des „ersten Feuchtwerdens“ beobachtet.

eingewogen werden, durch Einbringen in ein Heizbad vorsichtig verschmolzen und gut durchmischt. Man läßt im Exsiccator erkalten und pulvert die erstarrten Schmelzen in den Schälchen selbst mit Hilfe kleiner Pistille, die man aus Glasstäben formt. Auf diese Weise kommt man mit sehr geringen Substanzmengen aus. Das Verfahren ist allerdings nicht in allen Fällen anwendbar; falls eine der Substanzen bei höherer Temperatur flüchtig oder feuchtigkeits- bzw. luftempfindlich ist, muß das Zusammenschmelzen in kleinen (ev. verschlossenen) Reagenzgläschen vorgenommen werden. Die heiße Schmelze wird in einen kleinen Mörser ausgegossen und nach dem Erstarren fein gepulvert; der beim Ausgießen an den Wänden des Gläschens erstarrte Rest der Schmelze wird mittels eines Spatels, den man durch Flachscheifen der Spitze einer Stricknadel erhält, möglichst restlos entfernt und mit dem übrigen Teile vereinigt. Für dieses Verfahren bedarf man etwas mehr Substanz.

Ein Teil des erhaltenen Pulvers des Substanzgemisches wird in ein dünnwandiges Schmelzpunktröhrchen üblicher Form eingefüllt und mit Hilfe eines Glasstäbchens fest zusammengestampft; das Glasstäbchen läßt man auf der Substanzsäule, die eine Höhe von 3—4 mm haben soll, ruhen. Das so beschickte Röhrchen wird in einem Schmelzpunktsapparat an dem Thermometer so befestigt, daß die Substanz neben dem Quecksilbergefäß liegt. Am geeignetsten erwies sich die von Anthes¹⁾ modifizierte Form des Thieleschen Schmelzpunktsapparates²⁾ oder der einfache durch Abb. 4 veranschaulichte Apparat³⁾, bei denen zwei Schmelzpunktröhrchen seitlich in das Bad eingeführt werden können. Mit diesen Apparaten kann man zudem gleichzeitig zwei Gemische verschiedener Zusammensetzung untersuchen.

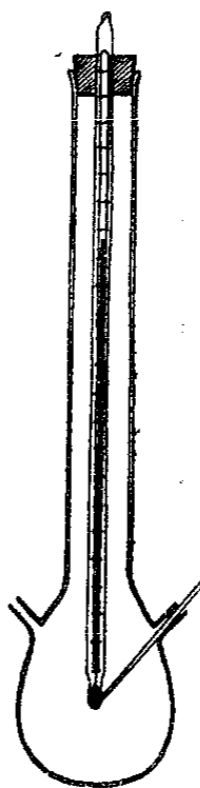


Abb. 4.

¹⁾ E. Anthes, Chem.-Ztg. 35, 1375 (1911).

²⁾ Joh. Thiele, Ber. 40, 996 (1907).

³⁾ der im hiesigen Institut auch zu Schmelzpunktsbestimmungen benutzt wird.

Wird der Schmelzpunktsapparat langsam erhitzt, so beobachtet man bei einer bestimmten Temperatur ein Auftauen der Substanz, das sich im auffallenden Licht — namentlich bei schräg-seitlicher Beleuchtung — durch Spiegelung an der Glaswand deutlich zu erkennen gibt. Diese Temperatur entspricht dem „Auftaupunkt“ (Schmelzbeginn). Bei weiterem Erhitzen wird die Substanz weich, sintert allmählich zusammen und bildet eine trübe Flüssigkeit, in der man ein Krystallskelett sieht, dessen weiteres Schicksal man im durchfallenden Licht — am besten mit der Lupe — verfolgt. Nach dem Erweichen der Substanz senkt man das Glasstäbchen in die Schmelze ein und rührt bei vorsichtigem Weitererhitzen (pro 1° Temperatursteigerung etwa 2—3 Minuten) damit beständig um, so daß die Kryställchen vom Boden des Schmelzpunktsröhrchens entfernt werden. Die Temperatur, bei der die letzten Kryställchen eben verschwinden, ist der „Schmelzpunkt“ (Schmelzende).

Der „Auftaupunkt“ läßt sich sehr scharf beobachten, häufig leichter als der „Schmelzpunkt“, namentlich bei tief gefärbten Schmelzen. Bei völlig undurchsichtigen Schmelzen wird man daher die Auftaukurve allein aufnehmen. Damit die Auftaupunkte genau in die eutektische Horizontale fallen, müssen die Ausgangsstoffe vollkommen rein sein, d. h. einen scharfen Schmelzpunkt besitzen; es genügt, wenn das Auftauen und Durchschmelzen innerhalb eines, höchstens zweier Grade erfolgt (vgl. dazu Nr. 10).

Die Vorzüge der „Auftau-Schmelzmethode“ sind einleuchtend. Durch die Kombination zweier Kurven und die fortlaufende Festlegung der eutektischen Horizontalen wird die Sicherheit der Untersuchung erhöht. Daher genügt die Prüfung weniger Mischungsverhältnisse, wenn es nur darauf ankommt, ein Urteil über die eventuelle Existenz einer Verbindung zweier Stoffe zu gewinnen. Da zudem bei dem Schmelzprozeß Überschreitungserscheinungen analog der Unterkühlung nicht vorkommen, so ist diese Hauptschwierigkeit, mit der die thermische Analyse, vor allem bei organischen Systemen, zu kämpfen hat, beseitigt. Ein ganz wesentlicher Vorteil der Methode liegt ferner darin, daß es möglich ist, ein ganzes

Zustandsdiagramm mit Bruchteilen von einem Gramm Substanz aufzunehmen, so daß man die Auftau-Schmelzmethode den bisherigen Untersuchungsverfahren gegenüber geradezu als eine Mikromethode bezeichnen darf. Hierdurch werden Untersuchungen ermöglicht, die bisher nicht durchführbar waren.

Beispiele.

Wir haben uns von der Brauchbarkeit der „Auftau-Schmelzmethode“ durch die Untersuchung zahlreicher anorganischer, anorganisch-organischer und rein organischer binärer Systeme überzeugt und werden dies im folgenden durch einige Beispiele rein organischer Systeme¹⁾, welche einen Vergleich mit den Resultaten der thermischen Analyse gestatten, für die drei eingangs erwähnten Typen von Zustandsdiagrammen belegen.

I.

Systeme zweier Stoffe, die miteinander keine Verbindung bilden.

1. Naphthalin : p-Nitrophenol (H.).

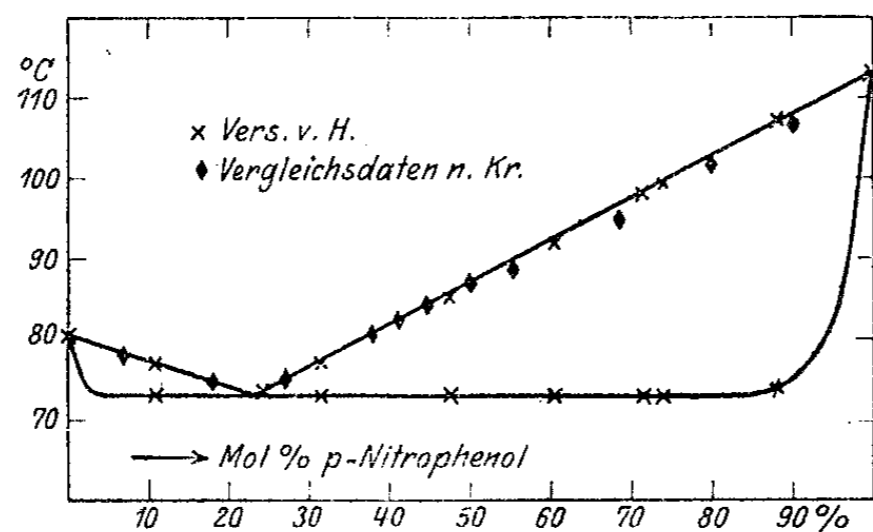


Abb. 5.

Dieses System dient als Beispiel für ein Schmelzdiagramm, in dem die Löslichkeitslinien der beiden Stoffe vollständig geradlinig verlaufen, wie dies in der Regel nur bei anorganischen Stoffen zu beobachten ist. Das System wurde mittels der thermischen Analyse von Kremann²⁾ untersucht, und das

¹⁾ Über die anderen Systeme wird in anderem Zusammenhang berichtet werden.

²⁾ R. Kremann, Monatsh. 25, 1291 (1904).

Eutektikum bei 23 Mol.-Proz. p-Nitrophenol mit einem Schmelzpunkt von 73° gefunden. Unsere Resultate stimmen mit diesen Angaben vollkommen überein.

Das Naphthalin wurde durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt; das p-Nitrophenol wurde der Wasserdampfdestillation unterworfen und durch Umkrystallisieren aus Alkohol vollends gereinigt. Die Komponenten wurden im Röhrchen verschmolzen.

Gew.-Proz. p-Nitrophenol	0,0	11,8	25,3	33,3	49,8	62,3	73,0
	75,7	89,1	100,0				
Mol.-Proz. p-Nitrophenol	0,0	11,0	23,8	31,5	47,7	60,4	71,4
	74,2	88,3	100,0				
Auftaupunkt	80,0	73,0	73,0	73,0	73,0	73,0	73,0
	73,0	73,5	111,5°				
Schmelzpunkt	80,5	77,0	73,5	77,0	85,0	92,0	98,0
	99,2	107,5	113,0°				

Ein ähnliches Bild zeigt das System p-Nitrophenol: Pikrinsäure.¹⁾

2. α -Naphthol: β -Naphthylamin (K.).

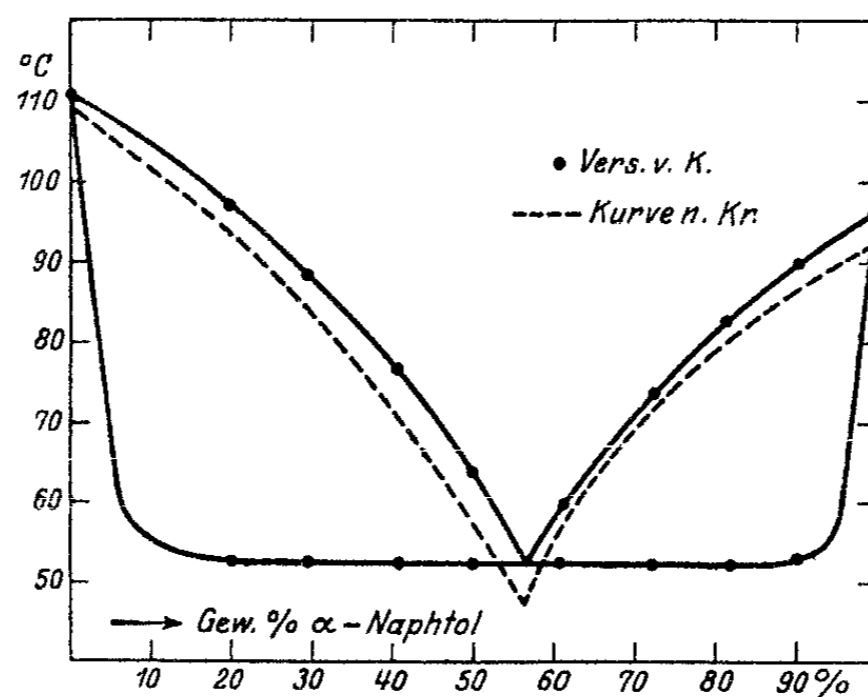


Abb. 6.

Das System α -Naphthol: β -Naphthylamin zeigt das übliche Bild zweier Stoffe, die miteinander keine Verbindung bilden.

¹⁾ R. Kremann u. O. Rodinis, Monatsh. 27, 154 (1906); vgl. darüber Dissert. von M. Kircheisen.

Die Schmelzlinien nehmen einen gekrümmten Verlauf und schneiden sich in einem Eutektikum, das von Kremann und Strohschneider¹⁾ bei 56,5 Gew.-Proz. Naphthylamin und 47° gefunden wurde.

Nach unseren Versuchen liegt das Eutektikum ebenfalls bei 56,5% Naphthylamin, aber 5° höher. Die Schmelzpunktskurve zeigt einen ähnlichen Verlauf wie die Erstarrungskurve nach Kremann, liegt jedoch durchweg höher, wie auch die reinen Komponenten selbst einen höheren Schmelzpunkt besitzen, als dort angegeben ist.

Das α -Naphthol wurde unter Zusatz von Tierkohle mehrmals aus Wasser umkristallisiert, β -Naphthylamin wurde durch Umkristallisieren aus Benzol rein erhalten. Die Komponenten wurden im Röhrchen verschmolzen.

Gew.-Proz. α -Naphthol . . .	0,0	19,8	29,5	40,6	49,8	60,6	71,9
	80,8	90,2	100,0				
Auftaupunkt	109,5	58,0	52,5	52,5	52,0	52,0	52,0
	52,0	52,5	95,0°				
Schmelzpunkt	111,0	97,5	88,0	77,0	64,0	60,0	74,0
	83,0	90,0	96,0°				

3. Brenzcatechin : Naphthalin (H. und K.).

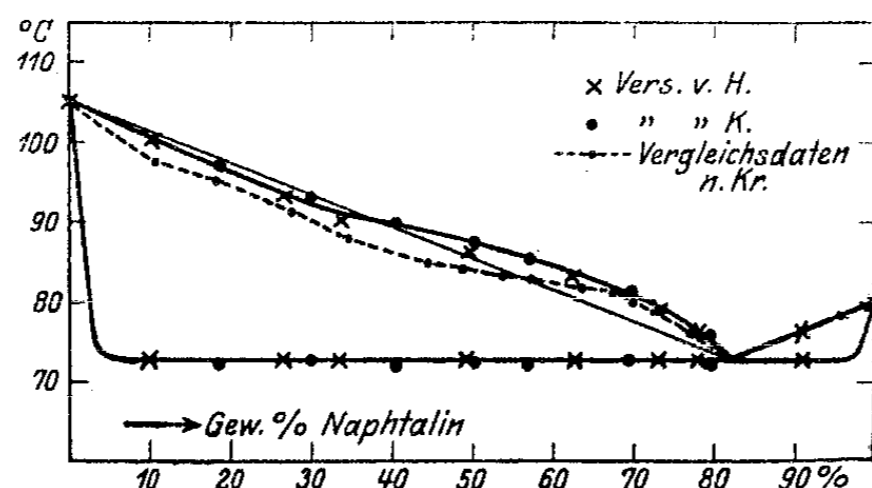


Abb. 7.

Dieses System wurde untersucht als Beispiel für das Auftreten von Inflexionspunkten. Diese Erscheinung wird von Kremann damit erklärt, „daß im Schmelzfluß eine Verbindung der beiden Komponenten vorliegt, die infolge ihrer Dissoziation im flüssigen Zustande die schwer lösliche Kom-

¹⁾ R. Kremann u. W. Strohschneider, Monatsh. 39, 539 (1918).

ponente (das Dioxybenzol) als festen Bodenkörper ausscheidet.“ Kremann und Janetzky¹⁾ fanden das Eutektikum bei etwa 81% Naphthalin und 72,5°. Nach unseren Versuchen liegt das Eutektikum bei 82 Gew.-Proz. Naphthalin, und die Auftaulinie verläuft bei 72,5°. Die Schmelzpunktskurve zeigt das charakteristische Bild einer Inflexionskurve, indem sie von dem anfänglich konkaven Verlauf in einen konvexen übergeht; allerdings ist die Depression im mittleren Teil der Kurve nicht so stark wie sie von Kremann gefunden wurde. Dasselbe Ergebnis tritt bei den Systemen Hydrochinon:Naphthalin²⁾ und Naphthalin:Resorcin³⁾ hervor.

Das Brenzcatechin wurde durch Umkrystallisieren aus Wasser rein erhalten; über die Reinigung des Naphthalins siehe unter 1. Die Gemische wurden im Röhrchen zusammengeschmolzen.

Gew.-Proz. Naphthalin	0,0	10,1	18,6	26,5	30,2	33,3	40,5	49,3	50,2
	57,0	62,6	69,4	72,7	78,1	79,4	90,8	100,0	
Auftaupunkt . . .	104,0	73,0	72,0	73,0	72,5	73,0	72,0	73,0	72,5
	72,0	73,0	72,5	73,0	73,0	72,0	73,0	79,0°	
Schmelzpunkt . . .	104,5	100,0	97,0	93,0	93,0	90,0	90,0	86,0	88,0
	85,5	83,0	82,0	79,0	76,0	76,5	76,0	80,0°	

II.

Systeme zweier Stoffe, die eine homogen schmelzende Verbindung bilden.

4. β -Naphthylamin : s-Trinitrobenzol (H).

Als Beispiel einer Schmelzkurve mit einem ausgesprochenen Maximum, die zudem ein großes Existenzgebiet der Verbindung aufweist, wählten wir das System β -Naphthylamin : s-Trinitrobenzol. Die Auftaukurve weist scharf auf die Lage der äquimolekularen Verbindung mit dem Schmp. 163° hin (40,2% Naphthylamin). Die von Sudborough³⁾ präparativ dargestellte Molekülverbindung derselben Zusammensetzung besitzt den Schmp. 162°. Das Erstarrungsdiagramm beider Stoffe wurde von Kremann und Grasser⁴⁾ aufgenommen, und das Maximum

¹⁾ R. Kremann u. E. Janetzky, Monatsh. 33, 1058 (1912).

²⁾ R. Kremann u. E. Janetzky, a. a. O.; vgl. Dissert. K. Hennig.

³⁾ J. J. Sudborough, Proc. Chem. Soc. 17, 44; Journ. Chem. Soc. 79, 522; Chem. Zentralbl. 1901, I, 835.

⁴⁾ R. Kremann u. G. Grasser, Monatsh. 37, 748 (1916).

der Kurve bei 161° und etwa 40% Naphthylamin gefunden, die beiden Eutektika bei 9% und 108%, sowie bei 82% und 98°. Die Lage der Eutektika stimmt mit unseren Versuchen vollkommen überein, allerdings verläuft die Auftaulinie etwas höher, bei 109° bzw. 100°.

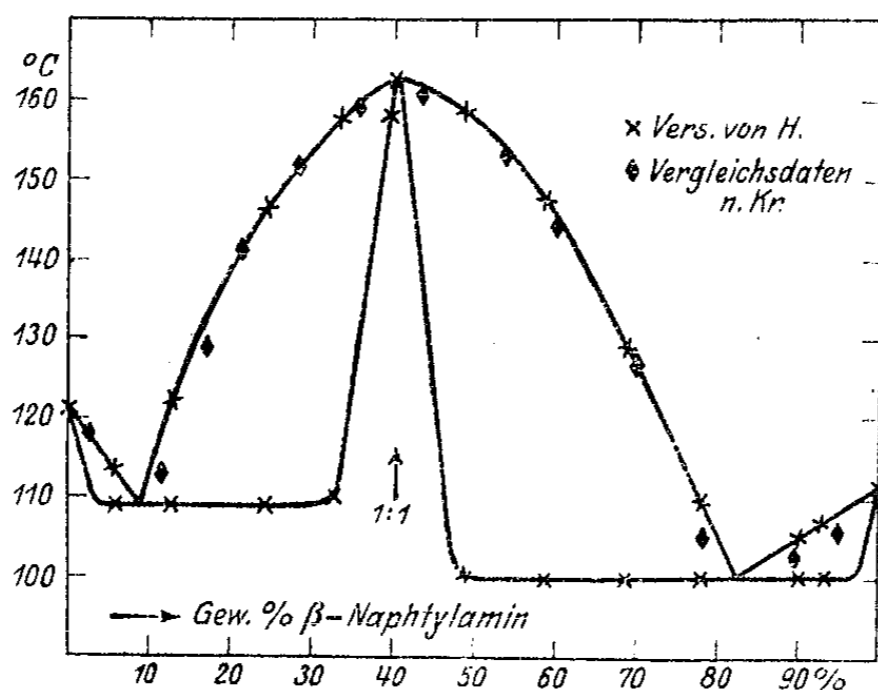


Abb. 8.

Das Trinitrobenzol wurde aus Salpetersäure und Benzol umkristallisiert; über die Reinigung des β -Naphthylamins siehe unter 2. Die Komponenten wurden im Röhrchen verschmolzen. Obwohl die Schmelzen tiefrot sind, ließen sich die Beobachtungen ohne Schwierigkeit ausführen.

Gew.-Proz. β -Naphthylamin	0,0	6,0	12,5	24,0	33,0	39,9	49,1
	58,7	68,5	78,0	89,8	93,2	100,0	
Auftaupunkt	120,5	109,0	109,0	109,0	110,0	158,0	100,0
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	109,5°	
Schmelzpunkt	121,0	114,0	122,0	147,0	158,0	163,0	159,0
	148,0	128,5	109,5	105,0	107,0	111,0°	

5. Naphthalin : Pikrinsäure (H. u. K.).

In diesem Diagramm, das ebenfalls eine äquimolekulare Verbindung mit großem Existenzgebiet aufweist, ist das Maximum der Schmelzpunktskurve bereits merklich abgeflacht. Das System Naphthalin : Pikrinsäure ist mittels der thermischen Analyse schon von R. Kremann¹⁾ (I), A. Saposchnikow und

¹⁾ R. Kremann, Monatsh. 25, 1250 (1904).

W. Rdultowsky¹⁾ (II), sowie von E. Rudolphi²⁾ (III) untersucht worden; die präparativ dargestellte Molekülverbindung wurde beschrieben von J. Fritzsche³⁾ (IV), C. Graebe⁴⁾ (V), sowie W. P. Jorissen und J. Rutten⁵⁾ (VI). Die wichtigsten An-

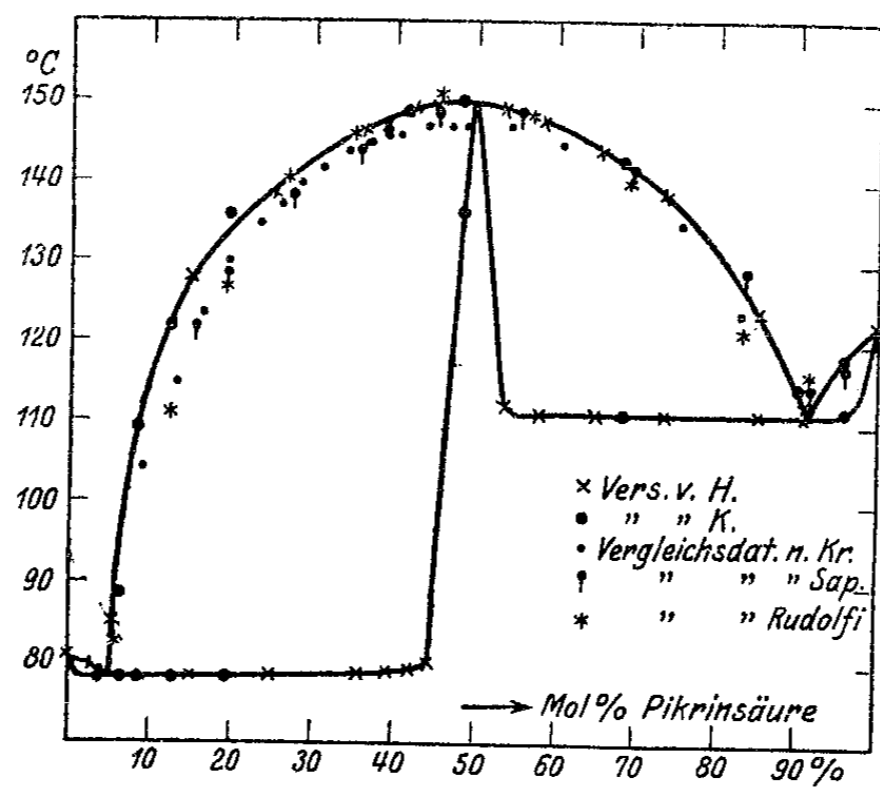


Abb. 9.

gaben dieser Autoren sind mit den Resultaten unserer eigenen Untersuchung (VII) nachstehend zusammengestellt:

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Schmp. der Verbindung:						
147°	149,5°	151,5°	149°	149,5°	151,5°	150,2°
Eutekt. bei Mol.-Proz. Pikrinsäure:						
4	92	12	91,4	4,6	90,0	—
Schmp. der Eutektika:						
78°	111°	77,5°	115°	78°	114°	—
						78° 111°.

Wie man aus der Zusammenstellung ersieht, stimmen die Ergebnisse unserer Untersuchung mit den Resultaten der ther-

¹⁾ A. Saposchnikow u. W. Rdultowsky, Z. f. phys. Chem. 49, 688 (1904).

²⁾ E. Rudolphi, Z. f. phys. Chem. 66, 729 (1909).

³⁾ J. Fritzsche, J. 10, 457 (1857); dies. Journ. [1] 73, 285 (1858); Chem. Zentralbl. 1858, 178; Ann. Chem. 109, 248 (1859).

⁴⁾ C. Graebe, Ann. Chem. 163, 365 (1872).

⁵⁾ W. P. Jorissen u. J. Rutten, Chem. Zentralbl. 1909, I, 1608.

mischen Analyse befriedigend überein. Die Auftaukurve ließ sich ohne Schwierigkeiten aufnehmen und weist scharf auf die Lage der Verbindung hin. Die Schmelzpunktskurve zeigt nur bei den naphthalinreichen Schmelzen einige Abweichungen.

Die Pikrinsäure wurde durch Umkrystallisieren aus Wasser und Alkohol schmelzpunktsrein erhalten; über die Reinigung des Naphthalins siehe unter 1. Die Substanzen wurden im Röhrchen verschmolzen.

Gew.-Proz. Pikrinsäure	0,0	7,5	9,5	11,0	13,9	20,9	23,8	30,3
	37,6	50,4	53,3	56,2	59,5	62,9	67,1	71,3
	77,0	79,3	83,1	91,1	94,6	94,7	97,6	100,0
Mol.-Proz. Pikrinsäure	0,0	4,3	5,5	6,5	8,3	12,9	14,9	19,6
	25,2	36,2	39,0	41,8	45,1	48,7	53,3	58,1
	65,2	68,2	73,3	85,1	90,7	90,9	95,8	100,0
Auftaupunkt	80,0	78,0	78,5	78,0	78,0	78,5	78,5	78,5
	78,5	79,0	79,5	79,5	80,0	137,0	112,0	111,0
	111,0	111,0	111,0	111,0	111,0	111,0	112,0	122,2°
Schmelzpunkt	80,5	79,0	85,0	99,0	109,5	122,0	128,0	136,0
	138,5	146,5	147,0	149,0	149,5	150,0	149,0	147,5
	144,0	143,0	138,5	124,0	115,0	112,5	118,5	122,5°

6. β -Naphthylamin : Nitrosodimethylanilin (H. u. K.).

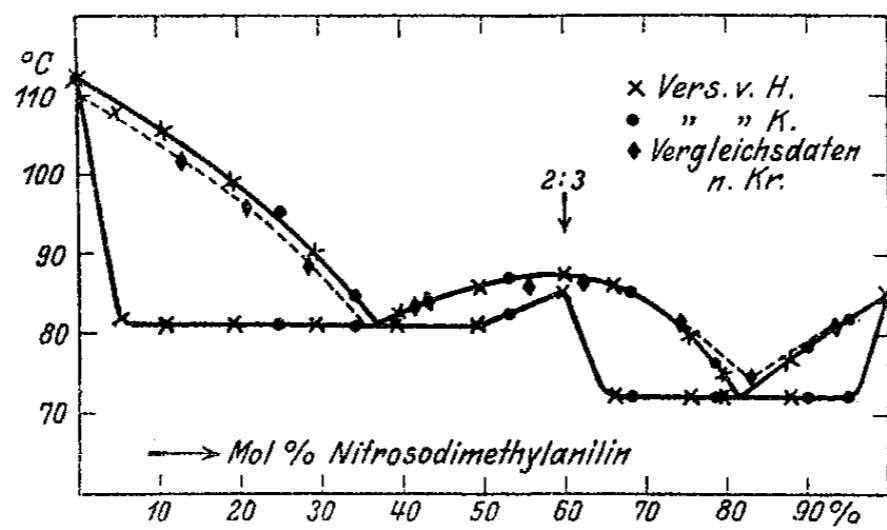


Abb. 10.

Noch stärker abgeflacht ist das Maximum der Schmelzpunktskurve in dem System β -Naphthylamin : Nitrosodimethylanilin; die Auftaupunktskurve weist eindeutig auf das Vorliegen einer Verbindung der Zusammensetzung 2 : 3 hin (60 Mol.-Proz. Nitrosodimethylanilin), die den Schmp. 87° besitzt. Kremann¹⁾ fand den Erstarrungspunkt der Verbindung bei 86°

¹⁾ R. Kremann, Monatsh. 25, 1322 (1904).

und die beiden Eutektika bei 35 bzw. 82 Mol.-Proz. Nitrosodimethylanilin und 81° bzw. 75°. Nach unseren Versuchen liegen die Eutektika bei 36,5 bzw. 82 Mol.-Proz. und besitzen den Schmp. 81° bzw. 72°. Obwohl die Schmelzen dunkelgrün sind, ließen sich die Beobachtungen unschwer durchführen.

Das Nitrosodimethylanilin wurde aus Wasser umkrystallisiert; über die Reinigung des β -Naphthylamins siehe bei 2. Die Schmelzen der Komponenten wurden im Schälchen hergestellt.

Gew.-Proz. Nitrosodimethylanilin	0,0	5,3	11,1	20,1	25,3	30,4	35,1
	40,7	50,7	54,3	61,2	67,0	69,2	76,4
	79,5	80,4	88,4	90,3	95,5	100,0	
Mol.-Proz. Nitrosodimethylanilin	0,0	5,1	10,6	19,3	24,4	29,4	34,0
	39,5	49,5	53,1	60,1	65,9	68,2	75,5
	78,7	79,6	87,9	89,9	95,3	100,0	
Auftaupunkt	110,0	82,0	81,0	81,0	81,5	81,0	81,5
	81,0	81,0	82,5	85,0	72,0	72,5	72,0
	72,0	72,0	72,0	72,0	72,5	84,0°	
Schmelzpunkt	111,0	108,0	106,0	99,0	95,0	90,0	85,0
	82,5	85,5	87,0	87,0	86,0	85,0	80,0
	76,5	75,5	77,0	78,5	81,5	85,0°	

7. Phenol : Pikrinsäure (H.).

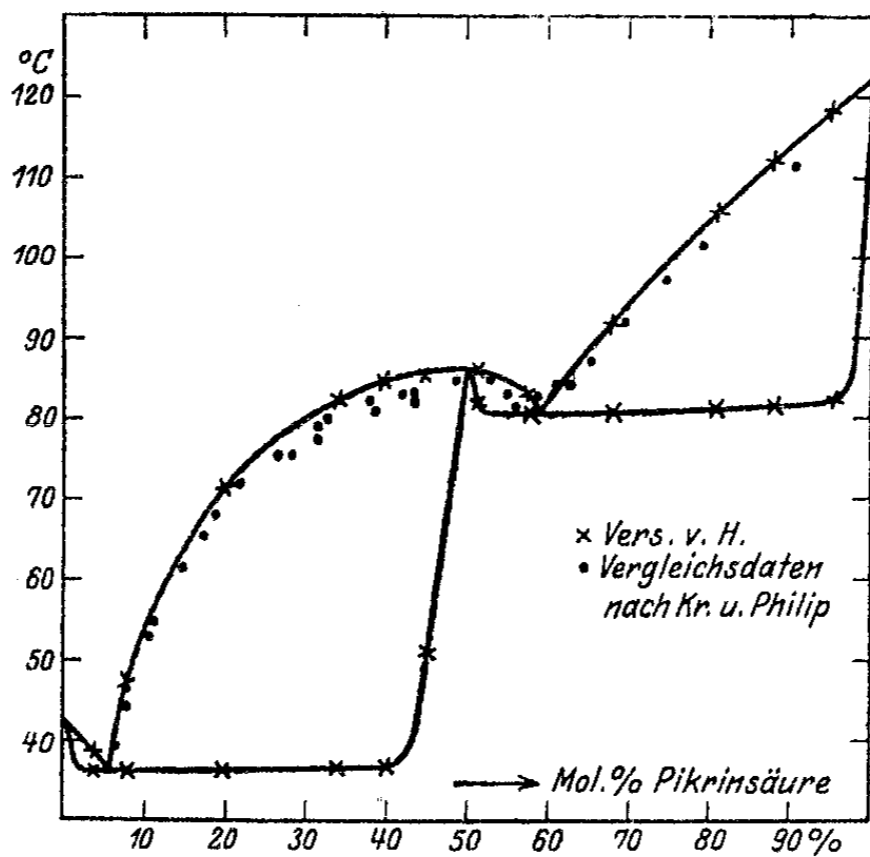


Abb. 11.

Ein sehr stark abgeflachtes Maximum der Schmelzpunktskurve finden wir in dem System Phenol : Pikrinsäure, das bereits von J. Ch. Philip¹⁾ (I) und R. Kremann²⁾ (II) mittels der thermischen Analyse untersucht wurde. Beide Autoren fanden das Maximum bei 50 Mol.-Proz., entsprechend einer Verbindung des Verhältnisses 1 : 1. Die Befunde dieser Untersuchungen sind mit den Resultaten nach der Auftau-Schmelzmethode (III) nachstehend zusammengestellt:

	I.	II.	III.
Schmelzpunkt der Verbindung . .	83,1°	85°	86°
Eutekt. bei Mol.-Proz. Pikrinsäure	6 58	7 59	5,8 59
Schmelzpunkt der Eutektika . .	36° 80,6°	36° 80°	36° 80,5°.

Die Resultate nach den verschiedenen Methoden stimmen also miteinander überein. Die Auftaukurve weist eindeutig auf eine äquimolekulare Verbindung hin³⁾; für die Existenz einer Verbindung der Zusammensetzung 1-Phenol : 2-Pikrinsäure (66,7 Mol.-Proz. Pikrinsäure), die von R. von Goedike⁴⁾ auf präparativem Wege dargestellt wurde und einen Schmelzpunkt von 53° besitzen soll, ergeben sich keine Anhaltspunkte.

Der bei 183° übergehende Anteil käuflichen Phenols wurde mehrmals aus Äther umkrystallisiert; über die Reinigung der Pikrinsäure vergleiche bei 5. Die gelb gefärbten Schmelzen der Komponenten wurden im Röhrchen hergestellt.

Gew.-Proz. Pikrinsäure	0,0	9,0	16,9	37,2	55,5	61,7	66,7	71,6
	76,9	83,7	91,2	94,7	98,0	100,0		
Mol.-Proz. Pikrinsäure	0,0	3,9	7,7	19,5	33,9	39,8	45,1	50,9
	57,8	67,8	81,0	88,0	95,3	100,0		
Auftaupunkt	41,5	36,0	36,0	36,2	36,3	36,5	51,0	81,5
	80,5	80,5	81,0	81,5	82,0	122,2°		
Schmelzpunkt	42,5	39,0	47,0	71,5	82,5	84,5	85,0	86,0
	83,0	92,0	106,0	112,0	118,0	122,5°.		

¹⁾ J. Ch. Philip, Journ. Chem. Soc. 83, 814 (1903); J. 1903, 45; Proc. Chem. Soc. 19, 143; Chem. Zentralbl. 1903, II, 7.

²⁾ R. Kremann, Monatsh. 25, 1241 (1904).

³⁾ Die aus der Schmelze isolierte Verbindung besitzt nach der Analyse die Zusammensetzung 1 : 1; gelbe Nadeln vom Schmp. 83°, Philip, Chem. Zentralbl. 1903, II, 7.

⁴⁾ R. v. Goedike, Ber. 26, 3043 (1893).

8. Harnstoff: Phenol (H.).

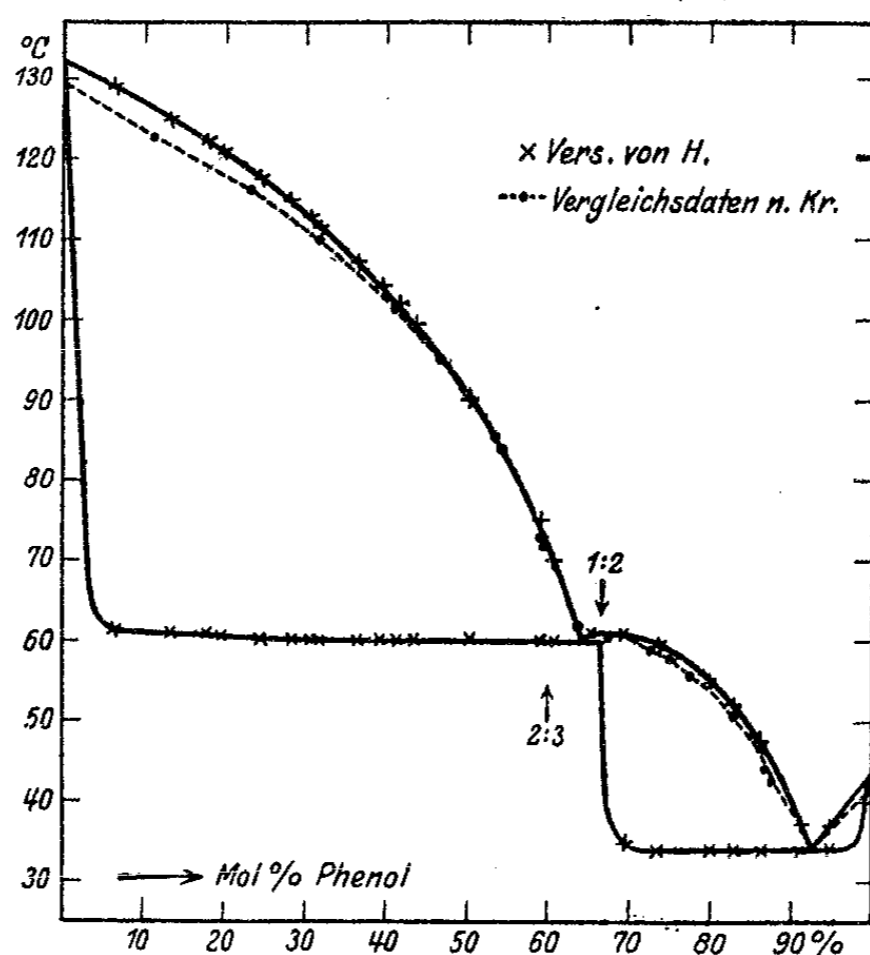


Abb. 12.

In diesem System zeigt die Schmelzpunktskurve kein ausgebildetes Maximum mehr, sie besitzt vielmehr bereits Ähnlichkeit mit den Kurvenbildern, die für ein verdecktes Maximum typisch sind und sich durch einen Umwandlungspunkt kennzeichnen. Man könnte daher aus dem Verlauf der Schmelzpunktskurve eventuell auf das Vorliegen einer inhomogen schmelzenden Verbindung der Zusammensetzung 3-Phenol: 2-Harnstoff (60 Mol.-Proz. Phenol) oder der äquimolekularen Verbindung beider Komponenten schließen. Der Verlauf der Auftaukurve läßt aber keinen Zweifel darüber zu, daß wir es in diesem System mit einer homogen schmelzenden Verbindung von 2-Phenol: 1-Harnstoff zu tun haben (66,7 Mol.-Proz. Phenol; Schmp. 61°). Die beiden Eutektika mit dem Schmp. 60° und 34° liegen bei 64,5 und 93 Mol.-Proz. Phenol. Das Auftau-Schmelzdiagramm stimmt mit dem von Kremann und Rodinis¹⁾ aufgenommenen Zustandsdiagramm beider Stoffe

¹⁾ R. Kremann u. O. Rodinis, Monatsh. 27, 138 (1906).

gut überein; wesentliche Abweichungen zeigen sich nur in den an Harnstoff reichsten Gemischen, dessen Schmelzpunkt von Kremann mit 129°, von uns mit 132° eingetragen wird. Auch die Resultate der Untersuchung von J. Ch. Philip¹⁾, der die Gefrierpunkte von Gemischen mit 100—60,5 Mol.-Proz. Phenol bestimmte, fügen sich unserer Schmelzpunktskurve zwanglos ein. Auf präparativem Wege wurde eine Molekülverbindung gleicher Zusammensetzung von H. Eckenroth²⁾ erhalten.

Harnstoff wurde durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt; bezüglich des Phenols siehe bei 7. Die Komponenten wurden im Röhrchen verschmolzen.

Gew.-Proz. Phenol	0,0	9,6	19,4	25,4	27,9	33,7	38,3	40,9	41,4
	47,6	50,3	52,5	54,6	61,6	69,7	71,1	74,5	75,0
	78,0	81,5	86,4	88,5	91,0	94,5	96,7	100,0	
Mol.-Proz. Phenol	0,0	6,4	13,3	17,9	19,8	24,5	28,4	30,7	31,1
	36,7	39,3	41,4	43,4	50,6	59,5	61,1	65,1	65,7
	69,4	73,8	80,2	83,1	86,6	91,6	94,9	100,0	
Auftaupunkt . .	131,0	61,0	61,0	61,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0
	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	59,5	59,5
	34,5	34,0	34,0	34,0	34,0	34,0	34,0	42,0°	
Schmelzpunkt . .	132,0	129,0	125,0	122,0	121,0	118,0	115,0	113,0	111,5
	107,5	104,0	102,0	99,0	90,0	75,0	70,0	60,0	60,5
	60,5	59,5	55,0	52,0	48,0	37,0	37,0	42,5°	

9. Benzamid: Nitrosodimethylanilin (K.).

Mit diesem System gelangen wir zu dem Grenzfall einer vollkommenen Abflachung des Maximums der Schmelzpunktskurve, so daß ein Ast auftritt, der die beiden Eutektika praktisch geradlinig verbindet. Kremann und Wlk³⁾, die das Zustandsdiagramm aufnahmen, fanden die Eutektika bei 23 und 30 Gew.-Proz. Benzamid und der gleichen Temperatur von 65°. Da innerhalb des durch die beiden Eutektika begrenzten

¹⁾ J. Ch. Philip, Journ. Chem. Soc. 83, 823 (1903); J. 1903, 45; Proc. Chem. Soc. 19, 143; Chem. Zentralbl. 1903, II, 7. Eutektikum bei 93—93,5 Mol.-Proz. Phenol und 35°; Schmelzpunkt der Verbindung 61°. Die Analyse der aus der Schmelze isolierten Verbindung ergab das Molekularverhältnis 1:2,2.

²⁾ Hugo Eckenroth, Arch. Pharm. [3] 24, 623; Chem. Zentralbl. 1886, 672; J. 1886, 548. Schmp. 61°.

³⁾ R. Kremann u. O. Wlk, Monatsh. 40, 75 (1919).

Stückes bei 28,7% Benzamid¹⁾ das Mischungsverhältnis 2 Mol. Nitrosodimethylanilin: 1 Mol. Benzamid liegt, schließen sie auf das Vorliegen einer Verbindung dieser Zusammensetzung.

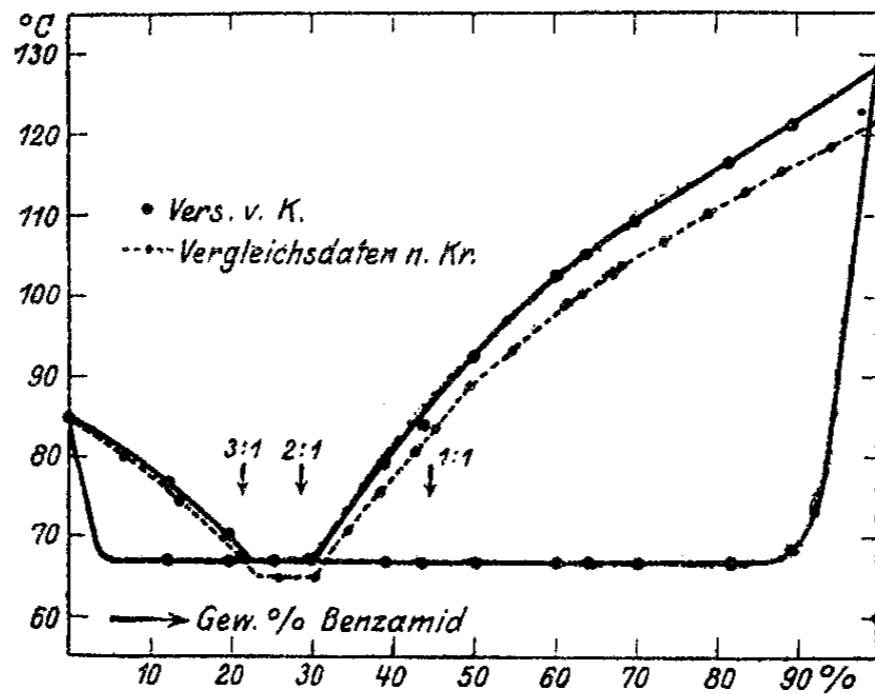


Abb. 13.

Die Auftau-Schmelzkurve zeigt prinzipiell denselben Verlauf wie die Kremannsche Erstarrungskurve. Die beiden Eutektika liegen ebenfalls bei 23 und 30% Benzamid, jedoch 1,5° höher, wie auch die Schmelzpunkte der benzamidreichen Gemische jeweils höher liegen als die Erstarrungspunkte nach Kremann, da reines Benzamid 6,5° höher schmilzt als nach der Kremannschen Kurve. Über die Zusammensetzung der Verbindung vermag in diesem Falle auch die Auftau-Kurve keine Auskunft zu geben, da sie mit dem horizontalen Kurvenast zusammenfällt.

Benzamid und Nitrosodimethylanilin wurden durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt; die Komponenten wurden im offenen Schälchen zusammengeschmolzen. Trotz der dunkelblaugrünen Farbe bereitete die Beobachtung keine besonderen Schwierigkeiten.

Gew.-Proz. Benzamid . . .	0,0	11,9	19,6	25,0	29,7	39,3	43,4
	50,1	59,9	63,8	69,9	81,5	89,5	100,0
Auftaupunkt	84,5	66,5	66,5	66,5	66,5	66,5	66,5
	67,0	66,5	67,0	66,5	67,0	68,5	127,0°
Schmelzpunkt	85,0	77,0	70,5	67,0	67,0	79,5	84,0
	92,5	102,5	105,0	109,0	115,5	121,0	128,0°

¹⁾ Nicht bei 26,4%, wie dort angegeben ist.

10. m-Oxybenzaldehyd : Pikrinsäure (K.).

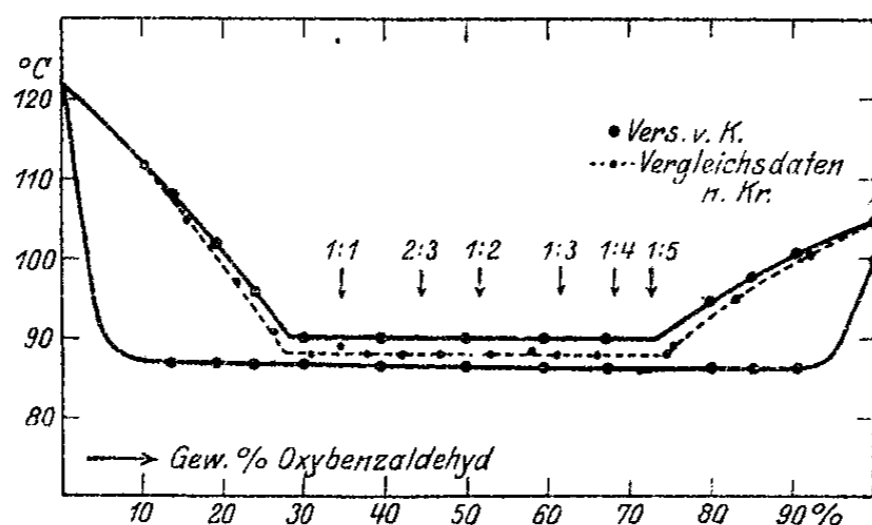


Abb. 14.

Dieses System ist ein krasser Fall desselben Typs, indem der horizontale Mittelast der Erstarrungskurve sich fast über das halbe Diagramm hin erstreckt. Die beiden Eutektika wurden von Kremann und Pogantsch¹⁾ bei 27 und 74 Gew.-Proz. Oxybenzaldehyd und jeweils 88—89° gefunden; nach unseren Versuchen liegen die Eutektika bei 28 und 73,5 % Oxybenzaldehyd und schmelzen bei 90°. Die Schmelzpunktskurve verläuft etwa 1½—2° höher als die Erstarrungskurve nach Kremann. Das vorliegende Auftau-Schmelzdiagramm unterscheidet sich von dem vorangehenden dadurch, daß die Auftaukurve in dem abgeflachten Kurventeil nicht mit der Schmelzpunktskurve zusammenfällt, sondern 3—4° tiefer parallel mit ihr verläuft. Diese Erscheinung wird dadurch verursacht, daß der Oxybenzaldehyd keinen scharfen Schmelzpunkt besaß, sondern 5° vor dem Durchschmelzen auftaute. Das vorliegende Diagramm ist also zugleich ein anschauliches Beispiel für die Veränderungen, die das Auftau-Schmelzdiagramm erfährt, wenn die Ausgangsstoffe keinen scharfen Schmelzpunkt besitzen. In allen diesen Fällen, für die wir zahlreiche Beispiele anführen könnten, fallen in den eutektischen Punkten und bei dem Mischungsverhältnis homogen schmelzender Verbindungen Auftaupunkt und Schmelzpunkt nicht zusammen.

Der m-Oxybenzaldehyd wurde aus Wasser umkrystallisiert und bei 100° getrocknet; trotz mehrmaliger Wiederholung der Operation konnte

¹⁾ R. Kremann u. K. Pogantsch, Monatsh. 44, 170 (1923).

der Schmelzpunkt nicht über 100—105° gesteigert werden. Über die Reinigung der Pikrinsäure siehe bei 5. Die Schmelzen wurden im Röhrechen hergestellt.

Gew.-Proz. Oxybenzaldehyd	0,0	13,6	19,2	24,0	30,0	39,3	49,7
	59,3	66,7	80,1	84,8	90,5	100,0	
Auftaupunkt	121,0	87,0	87,0	87,0	87,0	86,0	86,0
	86,5	86,0	86,0	86,0	86,5	100,0°	
Schmelzpunkt	122,0	108,0	102,0	96,0	90,5	90,5	90,0
	89,5	90,5	95,0	98,0	100,5	105,0°	

Da eine Verbindung von 1 Mol. Oxybenzaldehyd : 1 Mol. Pikrinsäure bei 35% Oxybenzaldehyd innerhalb der horizontalen Strecke liegt, schließt Kremann auf das Vorliegen einer Molekülverbindung dieser Zusammensetzung. Wie wir in Abb. 14 angemerkt haben, liegen jedoch noch verschiedene andere Kombinationen beider Moleküle in dem abgeflachten Mittelstück der Kurve, so daß wir in diesem Falle auch mittels der Auftau-Schmelzkurve keine Antwort über die Zusammensetzung der Verbindung erhalten.

11. Antipyrin : Hydrochinon (H. u. K.).

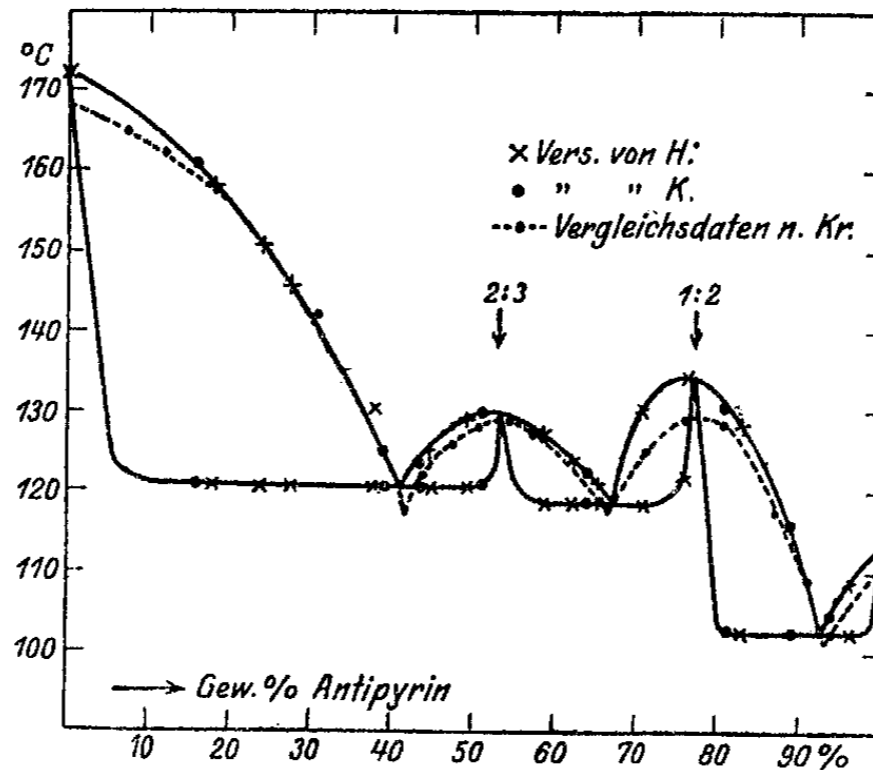


Abb. 15.

Für das Auftreten zweier homogen schmelzender Verbindungen verschiedener Zusammensetzung betrachten wir nur

ein einziges Beispiel, das zeigt, wie auch hier die Auftau-Schmelzkurve ein klares Bild der obwaltenden Verhältnisse gibt. Kremann und Haas¹⁾ fanden in dem System Antipyrin:Hydrochinon zwei durch homogene maximale Schmelzpunkte von rund je 129° ausgezeichnete Verbindungen der Zusammensetzung 2:1 und 2:3; die drei Eutektika lagen bei 93,5% Antipyrin und 101°, bei 66% Antipyrin und 118°, sowie bei 41,5% Antipyrin und 116,5°. Von Patein und Dufau²⁾ wurde auf präparativem Wege eine Verbindung von 2 Mol. Antipyrin mit 1 Mol. Hydrochinon mit dem Schmelzpunkt 127—128° dargestellt. Das Auftau-Schmelzdiagramm erweist eindeutig die Existenz der beiden von Kremann angegebenen Verbindungen, von denen die eine (2:3) bei 130°, die andere (2:1) dagegen bei 134° schmilzt. Die Eutektika liegen nach unseren Versuchen bei 93, 67 und 41% Antipyrin und schmelzen bei 102,5°, 118,5° und 120,5°. Die Auftaukurve weist jeweils scharf auf die Lage der Verbindung bei 77,2 und 53,0 Gew.-Proz. Antipyrin hin.

Das Antipyrin wurde gereinigt durch Umkrystallisieren aus Alkohol; Hydrochinon wurde durch Umkrystallisieren aus Wasser, unter Zusatz von schwefliger Säure, rein erhalten. Die Komponenten wurden im Röhrchen verschmolzen; die antipyrinreichen Schmelzen erstarrten im Exsiccator erst nach einiger Zeit.

Gew.-Proz. Antipyrin .	0,0	15,8	17,5	23,5	27,3	37,4	38,6
	43,5	44,7	49,2	50,6	58,3	62,0	63,8
	65,1	70,4	70,9	76,0	80,2	82,8	89,0
	89,5	93,7	95,8	100,0			
Auftaupunkt	171,5	121,0	120,5	120,5	120,5	120,5	120,5
	120,5	120,5	120,5	120,5	118,5	118,5	118,5
	118,5	118,5	118,5	122,0	103,0	102,0	102,5
	102,5	102,5	102,0	112,0°			
Schmelzpunkt	172,0	161,0	158,0	151,0	146,0	130,0	125,0
	123,5	125,0	129,0	129,5	127,5	124,0	122,5
	121,0	130,5	130,5	134,0	130,5	128,0	116,0
	115,5	104,5	109,0	113,0°			

¹⁾ R. Kremann u. O. Haas, Monatsh. 40, 164 (1919).

²⁾ G. Patein u. E. Dufau, Compt. rend. 121, 533 (1895); J. 1895, 2270; Chem. Zentralbl. 1895, II, 963; Bull. soc. chim. [3] 15, 173 (1896).

III.

Systeme zweier Stoffe, die eine inhomogen schmelzende Verbindung bilden.

Diesen Fall haben wir an mehreren Beispielen studiert, da die Auftau-Schmelzmethode besonders für die Untersuchung derartiger Systeme wesentliche Vorteile vor der thermischen Analyse zu bieten schien, indem die Auftaukurve eindeutig die Lage des verdeckten Maximums der Schmelzkurve kennzeichnet.

12. Acetamid : Salicylsäure (H.).

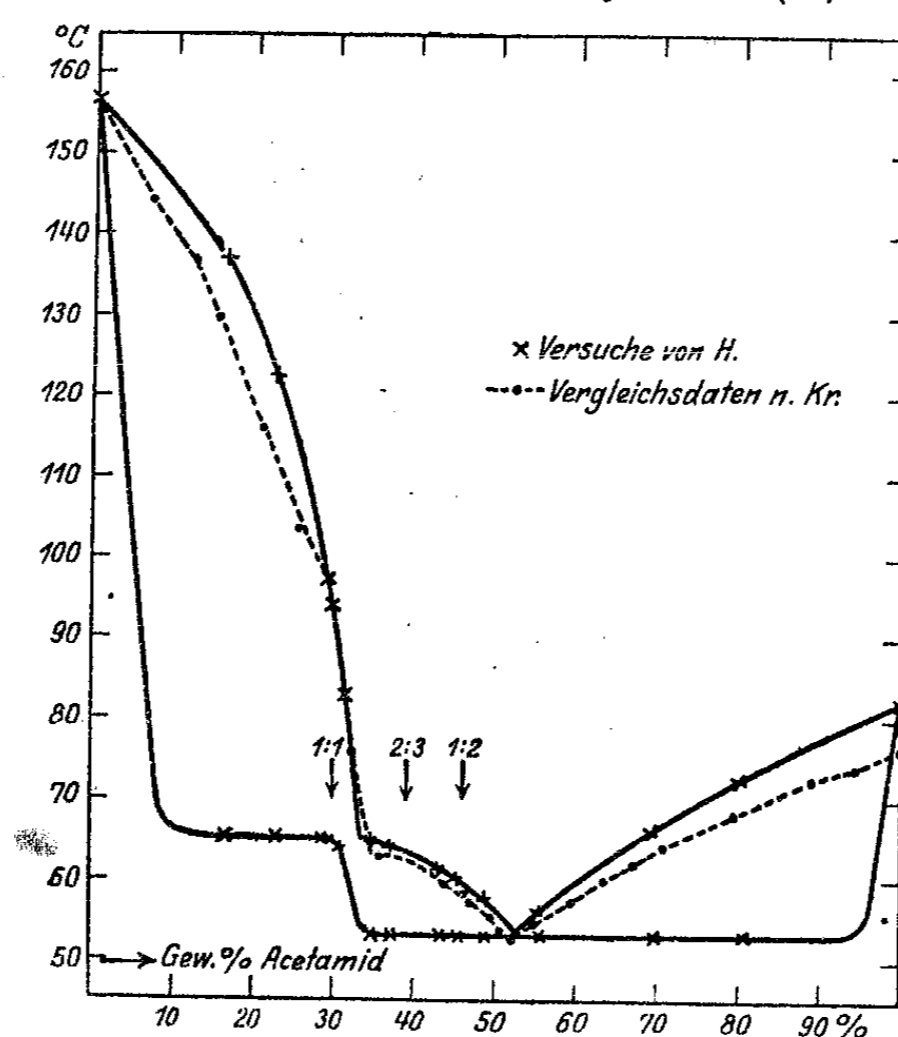


Abb. 16.

In dem System Acetamid:Salicylsäure liegt das der Verbindung entsprechende verdeckte Maximum nur $3\frac{1}{2}^{\circ}$ von dem Umwandelungspunkt entfernt, dennoch läßt der Verlauf der Auftaukurve erkennen, daß eine inhomogen schmelzende Verbindung der Zusammensetzung 1:1 vorliegt. Das System

wurde von Kremann und Auer¹⁾ untersucht; der Umwandlungspunkt wurde bei 63° und 35 Gew.-Proz. Acetamid gefunden, das Eutektikum bei 52,2° und 52% Acetamid. Nach der Zeitabkühlungsmethode konnten zwar die eutektischen Haltezeiten, aber, infolge starker Verzögerungserscheinungen in der sekundären Abscheidung der Verbindung, nicht die der Umwandlung bei 63° entsprechenden Haltepunkte ermittelt werden. Die Umwandlungstemperatur ließ sich daher nur aus dem Schnittpunkt der beiden Äste der Erstarrungskurve ableiten; als Zusammensetzung der Verbindung ergab sich als wahrscheinlichstes Verhältnis 1:1, da das einer Verbindung der Zusammensetzung 2:1 entsprechende Mischungsverhältnis mit 46,1% Acetamid bereits auf dem absteigenden Ast der Erstarrungskurve liegt.

Nach unseren Versuchen liegt das Eutektikum bei 52,5% Acetamid und 53°, der Umwandlungspunkt bei 33,3% Acetamid und 65°. Die Auftaukurve weist auf das Vorliegen einer Verbindung der Zusammensetzung 1:1 bei 30% Acetamid hin.

Acetamid wurde durch Destillation rein erhalten; die Salicylsäure wurde aus Wasser umkrystallisiert. Die Schmelzen wurden im Röhrchen hergestellt.

Gew.-Proz. Acetamid	0,0	16,8	23,1	28,9	29,3	30,9	34,6	37,1
		43,1	45,5	48,7	55,3	69,6	80,3	100,0	
Auftaupunkt	156,0	65,0	65,0	65,0	65,0	64,0	53,0	53,0
		53,0	53,0	53,0	53,0	53,0	53,0	80,5°	
Schmelzpunkt	156,5	137,0	122,0	97,0	94,0	83,0	63,0	64,0
		61,5	60,0	58,0	56,0	66,0	72,0	82,0°	

13. Anthracen: Pikrinsäure (K).

Ein ähnliches Bild zeigt das System Anthracen: Pikrinsäure, das von Kremann²⁾ untersucht wurde. Die Komponenten bilden eine inhomogen schmelzende Verbindung der Zusammensetzung 1:1; der Umwandlungspunkt wurde von Kremann bei 141° und 56,8 Mol.-Proz. Pikrinsäure, das Eutektikum bei 86% und 109° gefunden. Nach unseren Versuchen liegt der Umwandlungspunkt bei 141° und 56 Mol.-Proz. Pikrinsäure, das Eutektikum bei 110° und 88 Mol.-Proz. Pikrinsäure.

¹⁾ R. Kremann u. A. Auer, Monatsh. 39, 466 (1918).

²⁾ R. Kremann, Monatsh. 26, 143 (1905).

Dieses Beispiel läßt bereits deutlicher erkennen, wie die Auftau-
linie in der Höhe der Schmelztemperatur des Eutektikums
über die Lage des Umwandlungspunktes hinausgeht und erst
kurz vor der Lage der äquimolekularen Verbindung zu der
Umwandlungstemperatur ansteigt.

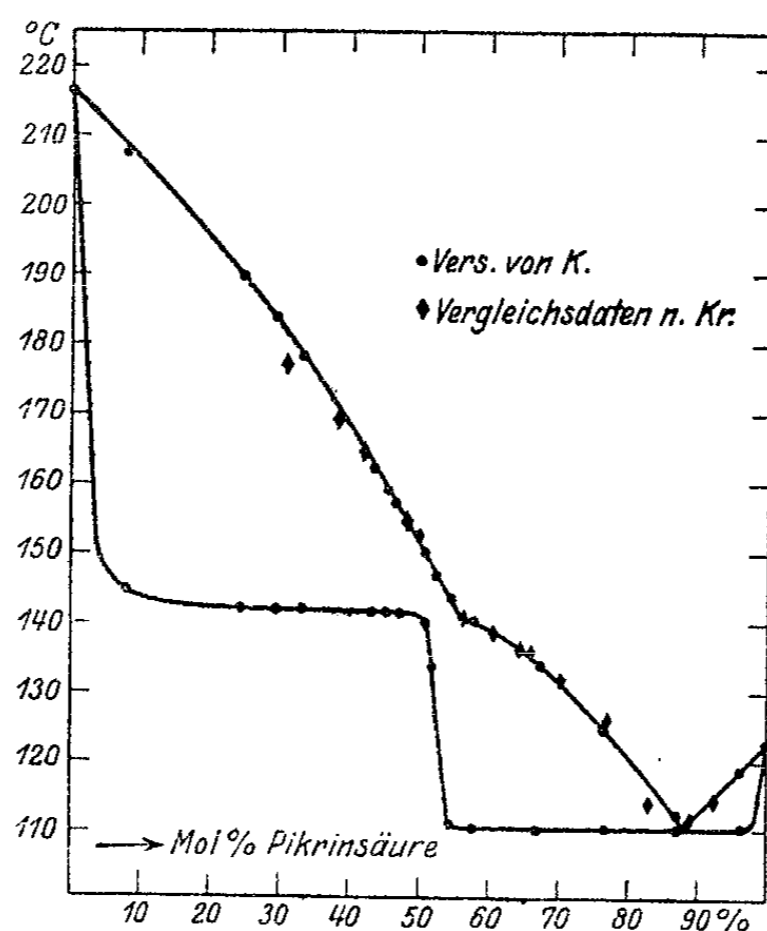


Abb. 17.

Die Verbindung ist, auf präparativem Wege dargestellt,
bereits lange bekannt und wurde von J. Fritzsche¹⁾, Th.
Anderson²⁾, M. Berthelot³⁾, C. Graebe⁴⁾ und R. Behrend⁵⁾
beschrieben. Während jedoch Fritzsche als Schmelzpunkt
der Verbindung etwa 170° angibt, wurde der Schmelzpunkt
von Graebe bei 138°, von Behrend bei 139° (aus Alkohol)

¹⁾ J. Fritzsche, dies. Journ. [1] 73, 286 (1858); Ann. Chem. 109,
249 (1859).

²⁾ Th. Anderson, Ann. Chem. 122, 800 (1862).

³⁾ M. Berthelot, Bull. soc. chim. [2] 7, 33 (1867); Ann. chim. [4]
12, 183 (1867).

⁴⁾ C. Graebe, Ann. Chem. 163, 365 (1872).

⁵⁾ R. Behrend, Z. f. phys. Chem. 15, 186 (1894).

gefunden. Diese Angaben stimmen mit unseren und Kremmanns Versuchen nicht überein; nach Kremmann liegt der Schmelzpunkt bei 152,5—153°, nach den Ergebnissen des Auftau-Schmelzdiagramms bei 151,8°; Auftaupunkt 141°.

Das Anthracen wurde sublimiert und darauf aus Benzol umkrystallisiert; bezüglich der Pikrinsäure siehe bei 5. Die Komponenten wurden im Röhrchen verschmolzen. Trotz der tiefroten Farbe ließen sich die Beobachtungen unschwer durchführen.

Gew.-Proz. Pikrinsäure	0,0	10,1	29,6	34,9	38,8	49,6	51,6	52,7
	56,8	58,1	60,3	63,5	72,3	80,7	89,8	97,1
Mol.-Proz. Pikrinsäure	0,0	8,0	24,6	29,4	33,0	43,3	45,3	46,4
	50,5	51,9	54,2	57,5	67,0	76,5	87,3	96,3
Auftaupunkt	216,0	144,5	142,0	141,5	142,0	142,0	141,0	141,0
	140,5	134,0	110,5	110,5	109,5	110,0	110,5	122,0°
Schmelzpunkt	216,5	207,5	190,0	184,0	178,0	162,0	159,0	157,5
	150,5	146,5	143,5	140,5	134,0	125,0	112,5	118,5

14. p-Dinitrobenzol: α -Naphthylamin (K).

Es wurden nun einige Fälle aufgesucht, in denen der Umwandlungspunkt sehr weit von der Lage der Verbindung entfernt ist.

Als erstes Beispiel untersuchten wir das System p-Dinitrobenzol: α -Naphthylamin, in dem nach Kremmann und Grasser¹⁾ der schwach ausgeprägte Umwandlungspunkt bei 81,8° und 64 Gew.-Proz. α -Naphthylamin liegt, während einer Verbindung 1:1 = 46%, einer Verbindung 1:2 = 63% Naphthylamin entsprechen. Aus Analogiegründen — schreibt Kremmann — „dürfen wir auf die Existenz einer äquimolaren Verbindung schließen, wenngleich es unwahrscheinlich, nicht aber ausgeschlossen erscheint, daß hier eventuell eine Verbindung aus 1 Mol. p-Dinitrobenzol und 2 Mol. α -Naphthylamin vorliegen könnte. Infolge der kurzen Dauer der Haltpunkte²⁾ der Umwandlungserscheinung bei 81,8° konnte eine Entscheidung über diese Frage durch Vergleichung dieser Haltpunkte²⁾ bei verschiedenen Mischungen nicht durchgeführt werden.“ Im Gegensatz hierzu gibt das Auftau-Schmelzdiagramm eindeutig zu erkennen, daß von den drei möglichen Verbindungen 1:1,

¹⁾ R. Kremmann u. G. Grasser, Monatsh. 37, 741 (1916).

²⁾ Gemeint sind die Haltezeiten.

2:3¹⁾ und 1:2, die der Verlauf der Erstarrungskurve zuläßt, nur die äquimolekulare in Betracht kommt, da die Auftaukurve scharf auf deren Lage im Diagramm hinweist. Das Eutektikum fanden wir, in Übereinstimmung mit den Angaben von Kremann und Grasser, bei 87,5% Naphthylamin und 40°, den Umwandlungspunkt bei 81° und 63,5% Naphthylamin.

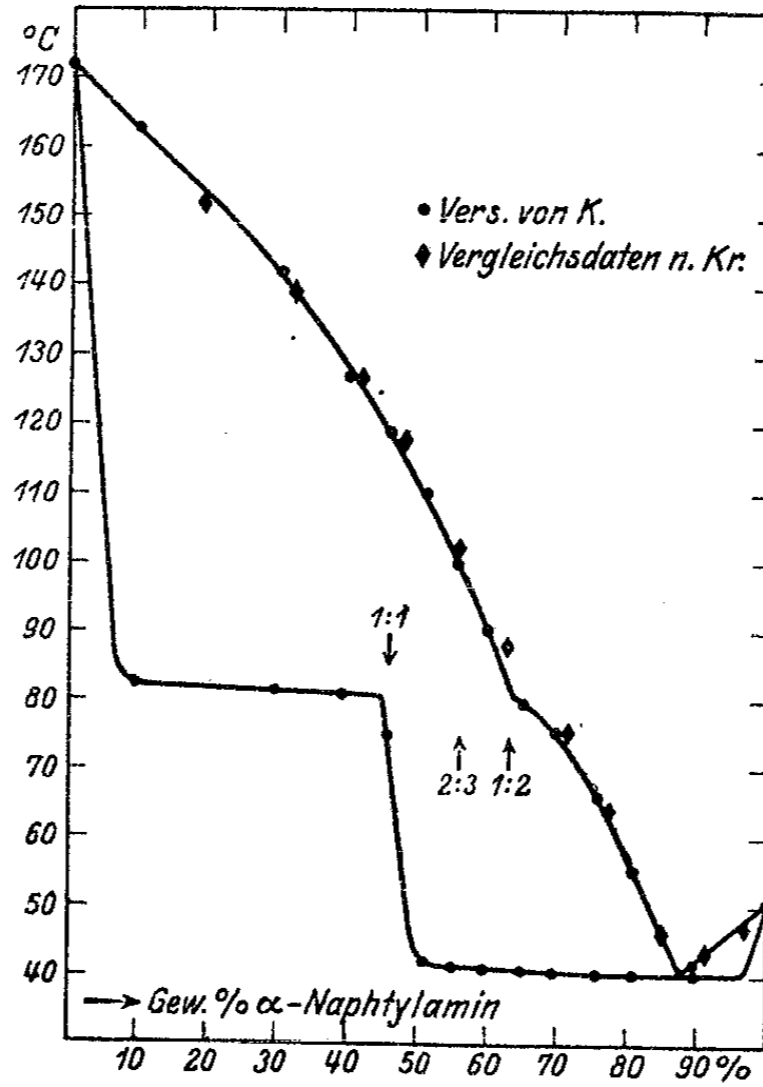


Abb. 18.

p-Dinitrobenzol wurde aus Alkohol, α -Naphthylamin aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Die Schmelzen wurden im Röhrchen hergestellt.

Gew.-Proz. α -Naphthylamin .	0,0	9,5	30,0	39,5	45,3	50,9	54,9
	59,6	64,7	69,4	75,3	80,4	89,3	100,0
Auftaupunkt	170,5	82,0	81,5	80,5	75,0	41,5	41,0
	41,0	40,5	40,5	40,0	40,0	40,0	49,0°
Schmelzpunkt	172,0	162,5	142,0	127,0	119,0	110,5	100,0
	90,0	79,5	75,5	66,0	55,0	41,5	50,0°

¹⁾ Bei 56,1% Naphthylamin.

15. p-Dinitrobenzol: β -Naphthylamin (K.).

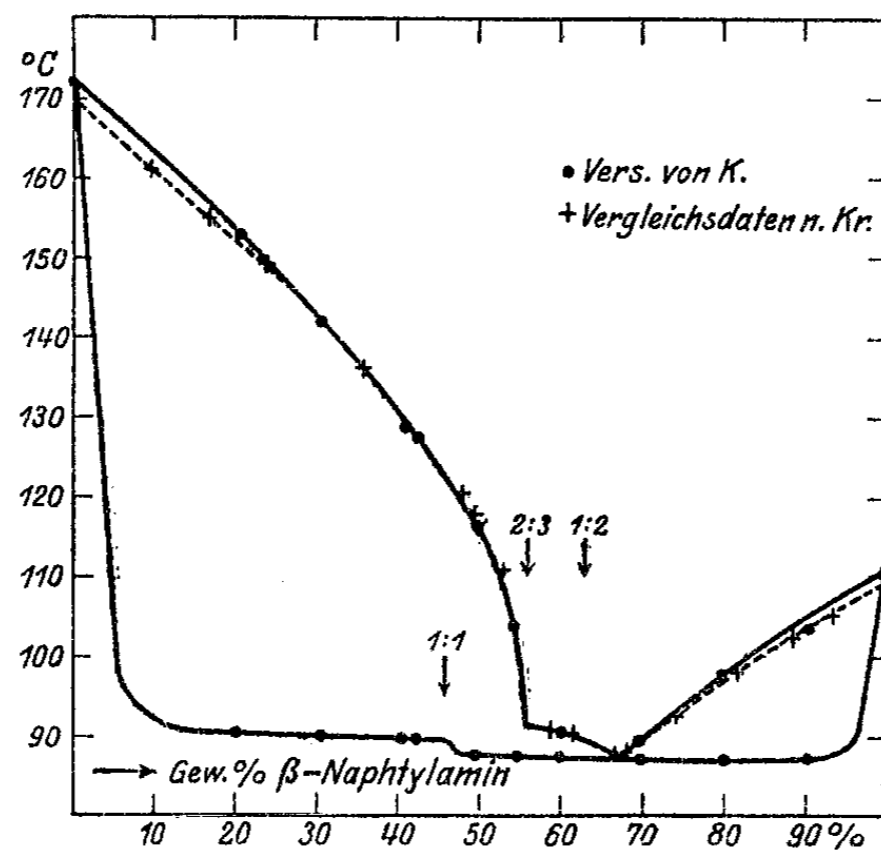


Abb. 19.

Das System p-Dinitrobenzol: β -Naphthylamin bietet deshalb besonderes Interesse, weil in ihm der Umwandlungspunkt nur wenige Grad höher liegt als das Eutektikum, so daß der äquimolekularen Verbindung ein außerordentlich stark abgeflachtes Maximum auf der Verlängerung des mittleren Astes der Erstarrungskurve zukommt. Der in diesem Falle sehr deutlich ausgeprägte Umwandlungspunkt liegt nach der Untersuchung von Kremann und Grasser¹⁾ bei 91° und 56% Naphthylamin und macht sich auch bei naphthylaminärmeren Gemischen in den Abkühlungskurven durch Haltepunkte bei dieser Temperatur bemerkbar. Da das der Verbindung von der Zusammensetzung 1:2 (63% Naphthylamin) entsprechende Mischungsverhältnis bereits am absteigenden Ast der Erstarrungskurve der Verbindung liegt, schließt Kremann auf Äquimolekularität der Verbindung. In Betracht gezogen werden könnte allerdings noch das Verbindungsverhältnis 2:3, das mit einem Gehalt von 56,1% Naphthylamin mit dem Umwandlungs-

¹⁾ R. Kremann u. G. Grasser, Monatsh. 37, 740 (1916).

punkt gerade zusammenfallen würde. Die Auftaukurve läßt auch in diesem Falle eindeutig erkennen, daß der Verbindung äquimolekulare Zusammensetzung zukommt. Nach unseren Versuchen liegt der Umwandlungspunkt bei 91,2° und 56% Naphthylamin, das Eutektikum bei 67% Naphthylamin und 87°.

Über die Reinigung des β -Naphthylamins siehe bei 2., über die des p-Dinitrobenzols bei 14. Die Komponenten wurden im Röhrchen verschmolzen.

Gew.-Proz. β -Naphthylamin .	0,0	20,5	30,7	41,0	42,3	49,5
	54,6	59,9	69,6	80,0	90,3	100,0
Auftaupunkt	170,5	90,5	90,0	89,5	89,5	88,0
	87,5	87,5	87,0	87,0	87,5	109,5°
Schmelzpunkt	172,0	153,0	142,0	128,5	127,5	116,5
	104,0	91,0	89,5	98,0	103,5	111,0°

16. Carbazol: 1,2,4,6-Trinitrotoluol (K.).

In dem System Carbazol: α -Trinitrotoluol ist der Umwandlungspunkt sehr schwach ausgeprägt und konnte auch durch thermische Effekte beim Abkühlungsvorgang nicht bestätigt werden; er ergibt sich lediglich aus dem Schnittpunkt zweier Äste der Erstarrungskurve zu 140° bei 69% Trinitrotoluol. „Demgemäß erscheint es nicht möglich“ — äußert sich Kremann¹⁾ —, „aus dem Maximum der Haltzeiten bei 140° die Zusammensetzung der Verbindung nachzuweisen. Aus Analogiegründen dürfen wir annehmen, daß es sich auch hier um eine äquimolekulare Verbindung handelt. Durch extrapolatorische Verlängerung der Löslichkeitskurve der Verbindung gelangt man auch zu einem Maximum bei dieser Zusammensetzung.“

Der äquimolekularen Verbindung entspricht ein Trinitrotoluolgehalt von 57,6%. Nun wurde aber von Ciusa und Vecchiotti²⁾ neben dieser Verbindung noch eine Molekülverbindung beider Komponenten im Verhältnis 2:3 beschrieben, die auf präparativem Wege erhalten worden war. Die Existenz dieser Verbindung, die 67,1% Trinitrotoluol enthält, ist nach der Erstarrungskurve von Kremann und Strzelba nicht aus-

¹⁾ R. Kremann u. H. Strzelba, Monatsh. 42, 176 (1921).

²⁾ R. Ciusa u. L. Vecchiotti, Gazz. chim. 43, II, 95 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 1137.

geschlossen; das hypothetische Maximum läge dann etwa 2° vom Umwandlungspunkt entfernt.

Das Auftau-Schmelzdiagramm erweist dagegen eindeutig, daß die äquimolekulare Verbindung beider Komponenten vorliegt; für die Existenz der zweiten Verbindung bestehen keine Anzeichen. Für die präparativ dargestellte Verbindung der

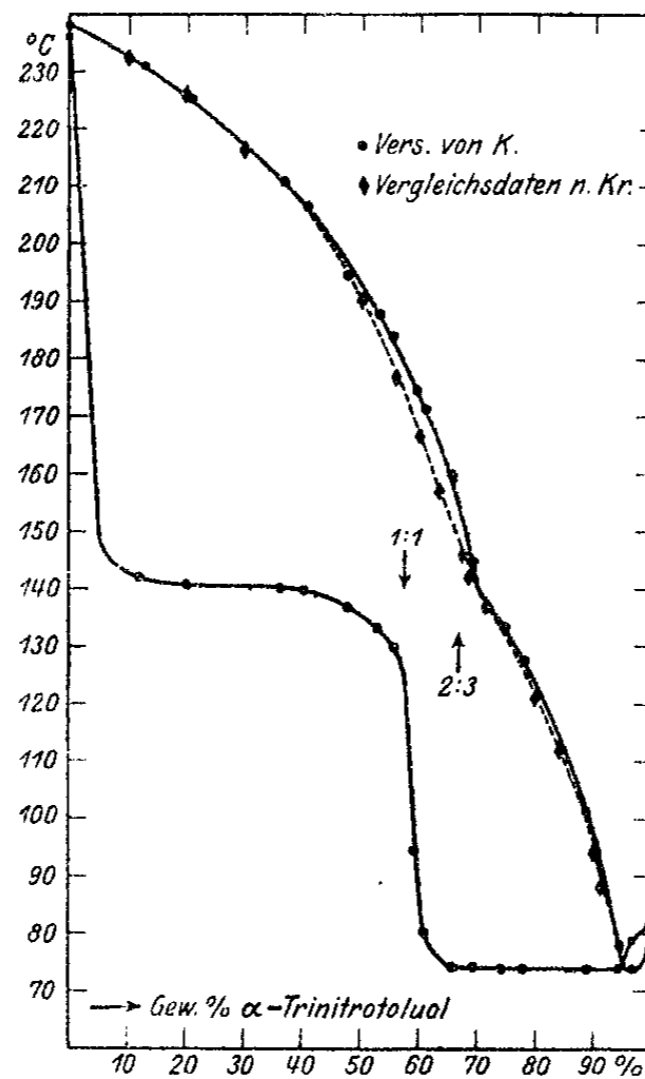


Abb. 20.

Zusammensetzung 1:1 wird angegeben¹⁾, daß sie bei 140° zu schmelzen beginnt, aber bei 200° noch nicht vollständig geschmolzen sei. Erstere Angabe stimmt mit Kremanns und unseren Ergebnissen überein; die Verbindung muß aber bei 178° (nach Kremann 175°) vollkommen durchgeschmolzen sein. Die Verbindung 2-Carbazol:3-Trinitrotoluol soll bei 160°

¹⁾ R. Ciusa u. L. Vecchiotti, a. a. O.

272 H. Rheinboldt: Auftau-Schmelzdiagramme.

schmelzen. Tatsächlich schmilzt ein Gemenge beider Stoffe, das diesem Verbindungsverhältnis entspricht, nach unserer Schmelzpunktskurve bei etwa 155°; es ist daher anzunehmen, daß es sich nicht um eine einheitliche Verbindung handelt.

Nach unseren Versuchen liegt der Umwandlungspunkt bei 140° und 70% Trinitrotoluol, das Eutektikum bei 73,5° und 95,5% Trinitrotoluol. Die Auftaukurve fällt in diesem Falle bereits etwa 17° vor der Lage der Verbindung ganz allmählich ab, um bei der Zusammensetzung der Verbindung schroff zum Schmelzpunkt des Eutektikums abzustürzen.

Das Carbazol ließ sich durch Sublimation reinigen, das Trinitrotoluol wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Die Schmelzen wurden im Schälchen hergestellt, nur bei den carbazolreichen Gemischen im Röhrchen. Die Farbe der Schmelzen ist rot.

Gew.-Proz. Trinitrotoluol	0,0	12,1	20,3	36,3	40,2	47,7	53,1
	55,6	59,4	60,9	65,8	69,6	74,8	78,1
	88,7	94,6	96,8	100,0			
Auftaupunkt	237,0	142,0	140,5	140,0	139,5	136,0	133,5
	129,5	94,5	80,0	74,0	74,0	73,5	73,5
	74,0	73,5	73,5	80,5°			
Schmelzpunkt	238,0	230,5	225,5	211,0	206,5	194,5	188,0
	184,0	174,5	171,5	160,0	145,0	133,5	127,5
	101,5	78,0	89,0	81,0°			

Bonn, im Juli 1925.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der
Universität Heidelberg.

Über die Einwirkung von Hydrazin auf Nitro-
und Chlornitroderivate des Benzols und Naphthalins.

Von

Ernst Müller.

I. Abhandlung.

(Eingegangen am 5. September 1925.)

Die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Nitro- und Halogennitrobenzole kann entweder zur Reduktion von Nitrogruppen oder, bei den Halogennitroverbindungen, zum Austausch des Halogens gegen den Hydrazinrest führen, und schließlich können bei letzteren beide Reaktionen nebeneinander verlaufen.

In einer Reihe von Arbeiten haben Curtius¹⁾ und seine Schüler besonders die Reduktionswirkungen untersucht und dabei festgestellt, daß Substanzen mit einer Nitrogruppe sich mittels Hydrazinhydrat mit einigen Ausnahmen verhältnismäßig leicht in Amidverbindungen überführen lassen; bei Substanzen mit zwei Nitrogruppen konnte nur die eine reduziert werden. Müller und Zimmermann²⁾ zeigten nun, daß man in allen untersuchten Fällen, sofern keine Hydrazingruppe in den Kern eintritt, sämtliche Nitrogruppen durch Hydrazinhydrat zu Amidgruppen reduzieren kann. Dabei muß manchmal die Einwirkung bei höherer Temperatur und unter Druck vorgenommen werden.

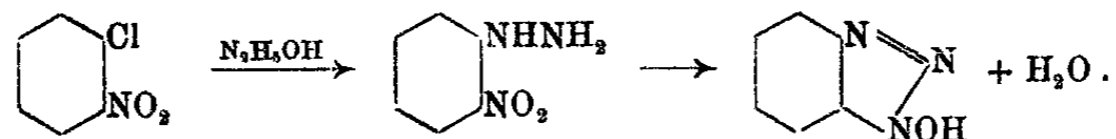
Den Eintritt eines Hydrazinrestes in den Benzolkern hatten Curtius und Dedichen³⁾ zuerst beim 2,4-Dinitrochlorbenzol und beim Pikrylchlorid beobachtet. In beiden Fällen läßt sich

¹⁾ Dies. Journ. [2] 76, 233, 238, 281, 301, 369 (1907).

²⁾ Über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf einige Nitro- und Chlornitroverbindungen. Inaug.-Diss. Georg Zimmermann, Heidelberg 1921.

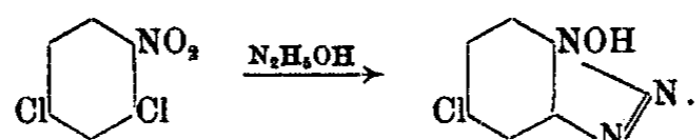
³⁾ Dies. Journ. [2] 50, 241 (1894).

das Chloratom, das einer Nitrogruppe benachbart ist, leicht gegen den Hydrazinrest austauschen. Wie aus nachfolgenden Abhandlungen hervorgeht, bestätigte sich diese Regel durchweg. Müller und Zimmermann konnten zeigen, daß schon eine einzige Nitrogruppe in *o*-Stellung zum Halogen die Substitution des Halogens durch den Hydrazinrest ermöglichte. So liefert *o*-Chlornitrobenzol bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat *o*-Nitrophenylhydrazin, das durch die alkalische Wirkung des Hydrazinhydrats sofort zu Benzolazimidol kondensiert wird.

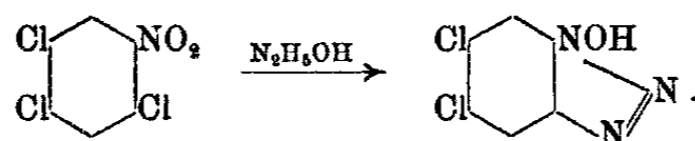


Daß Hydrazinhydrat ein *o*-Nitrophenylhydrazin zum zugehörigen Azimidol kondensieren kann, hatten zuerst Curtius und M. Mayer¹⁾ beim 2,4-Dinitrophenylhydrazin festgestellt.

Der glatte Reaktionsverlauf bei der Bildung des Benzolazimidols aus *o*-Nitrochlorbenzol legte es nahe, diese bequeme Methode zur Darstellung von Azimidolen auch in anderen Fällen zu versuchen. In der Tat gibt 1-Nitro-2,4-dichlorbenzol, wie Zimmermann zeigte, beim Erwärmen mit überschüssigem Hydrazinhydrat in guter Ausbeute 4-Chlorbenzolazimidol:



Analog gibt nach Versuchen von W. Hoffmann²⁾ 1-Nitro-2,4,5-trichlorbenzol 4,5-Dichlorbenzolazimidol:

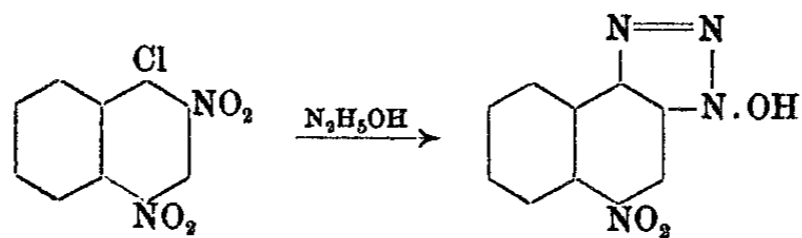


Weniger glatt verläuft diese Reaktion nach Versuchen von K. Weisbrod³⁾ beim 1-Chlor-2,4-dinitronaphthalin. Jedoch konnte auch hier Nitronaphthylazimidol erhalten werden:

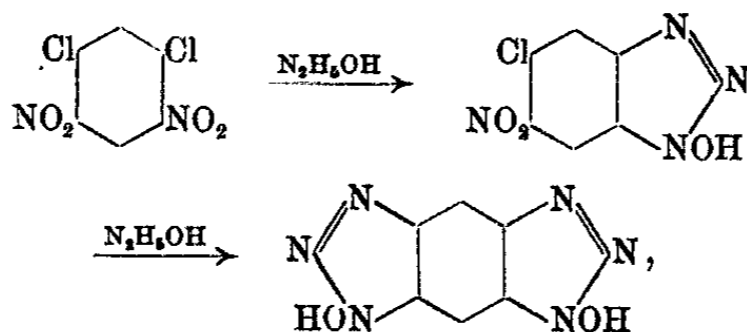
¹⁾ Dies. Journ. [2] 76, 374 (1907).

²⁾ Über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf 2,4,5 Trichlornitrobenzol. Inaug.-Diss. W. Hoffmann, Heidelberg 1924.

³⁾ Über die Einwirkung von Hydrazin und Stickwasserstoffsäure auf 1-Chlor-2,4-dinitronaphthalin. Inaug.-Diss. K. Weisbrod, Heidelberg 1925.

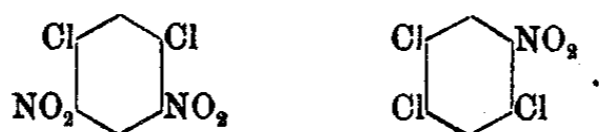


Sonderbarerweise gibt Hydrazinhydrat mit 1,5-Dichlor-2,4-dinitrobenzol nicht, wie man erwarten sollte, 4-Nitro-5-chlorbenzolazimidol oder weiter Benzolbisazimidol,

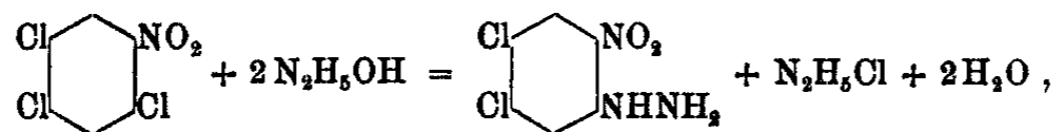


sondern man erhält nur 2,4-Dinitro-5-chlorphenylhydrazin und 2,4-Dinitro-1,5-dihydrazinobenzol, eine Tatsache, die gleichzeitig mit Müller und Zimmermann auch von W. Borsche¹⁾ festgestellt wurde.

1,5-Dichlor-2,4-dinitrobenzol und 1-Nitro-2,4,5-trichlorbenzol enthalten die Substituenten in gleichen Stellungen:



Während das eine (1,5-Dichlor-2,4-dinitrobenzol) also kein Azimidol bildet, erfolgt beim anderen nach Versuchen von W. Hoffmann diese Reaktion sehr leicht. Selbst wenn man zur Darstellung des 3,4-Dichlor-6-nitrophenylhydrazins genau die berechnete Menge (2 Mol) Hydrazinhydrat anwendet,



reagiert ein Teil des entstandenen Dichlornitrophenylhydrazins mit Hydrazinhydrat unter Bildung des Diammonsalzes des 4,5-Dichlorbenzolazimidols, so daß ein Teil des Ausgangsmaterials unverändert bleibt.

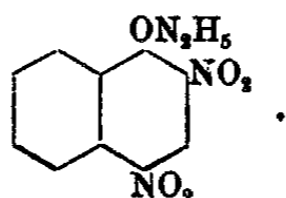
¹⁾ W. Borsche, Ber. 54, 669/84 (1921).

Demnach kann hier nicht die Stellung der Substituenten, sondern nur ihre Art die Azimidolbildung beeinflussen. Weitere Versuche zur Aufklärung dieser Verhältnisse sind im Gange.

Komplizierter als bei dem entsprechenden Benzolderivat verläuft die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf 1-Chlor-2,4-dinitronaphthalin. Während nach Curtius und Dedichen 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol glatt 2,4-Dinitrophenylhydrazin lieferte, gibt nach Versuchen von K. Weisbrod 1-Chlor-2,4-dinitronaphthalin überhaupt kein 2,4-Dinitronaphthylhydrazin, sondern neben wenig Nitronaphthylazimidol in der Hauptsache 4,4'-Dinitro-2,2'-azonaphthalin



2,4-Dinitronaphthalin und, wohl durch hydrolytische Spaltung des Ausgangsmaterials, auch das Diammonsalz des 2,4-Dinitronaphthols:



In diesem Falle verlaufen also Substitutions- und Reduktionsvorgänge gleichzeitig.

**Über die Einwirkung von Hydrazin auf Nitro-
und Chlornitroderivate des Benzols und Naphthalins.**

Von

Ernst Müller.

II. Abhandlung:

**Über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf einige
Nitro- und Chlornitroverbindungen.**

Von

Georg Zimmermann.¹⁾

(Eingegangen am 5. September 1925.)

Die Reduktion von Nitrogruppen mittels Hydrazinhydrat zu Aminogruppen haben Curtius und seine Schüler²⁾ bei Nitrobenzol, Nitrophenol, Nitrophthalsäure sowie bei zahlreichen Dinitroverbindungen durchgeführt. Bei Dinitroverbindungen war stets nur eine Nitrogruppe reduziert worden; es ließ sich so z. B. sehr bequem aus Dinitrobenzol Nitranilin erhalten. Die vorliegende Arbeit wurde unternommen, um zunächst die Reduktionswirkungen von Hydrazinhydrat auf Nitrogruppen noch vollständiger zu untersuchen und ferner, um den Einfluß weiterer Substituenten auf den Eintritt des Hydrazinrestes in den Benzolkern genauer kennen zu lernen.

Je nach der Art der weiteren Substituenten ist eine Nitrogruppe verschieden beständig gegen Hydrazinhydrat. Insbesondere gelingt die Reduktion einer zweiten Nitrogruppe viel schwerer als die der ersten. Dementsprechend sind die Bedingungen bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat zu wählen.

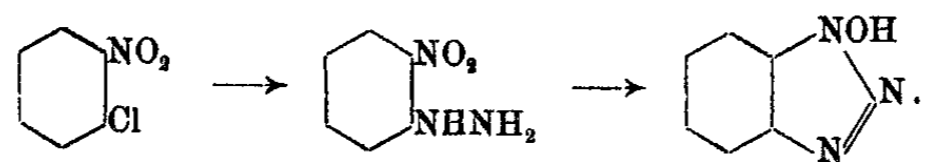
¹⁾ Georg Zimmermann, Über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf einige Nitro- und Chlornitroverbindungen. Inaug.-Diss., Heidelberg 1921.

²⁾ Dies. Journ. 76, 233, 238 u. a. (1907).

m- und p-Nitrobenzoesäure lassen sich in alkoholischer Lösung nicht reduzieren; hier entstehen nur die Diammonsalze der Nitrobenzoesäuren. Nach Bollenbach¹⁾ sind diese Säuren selbst im geschlossenen Rohr bei 125° gegen Hydrazinhydrat beständig. Im Gegensatz hierzu fand ich, daß schon das Erhitzen der m- und p-Benzoesäuren mit Hydrazinhydrat auf dem Wasserbad genügte, um die Reduktion zur entsprechenden Amidobenzoensäure herbeizuführen. Schwieriger ist die Reduktion der drei isomeren Nitrotoluole, welche beim Erhitzen mit Hydrazinhydrat im Bombenrohr auf 130° erfolgt, und die Reduktion der Nitraniline zu Phenylendiaminen, welche erst bei 140° im geschlossenen Rohr gelang.

2,4-Dinitrotoluol wird in alkoholischer Lösung von Hydrazinhydrat zu 2-Nitro-4-amidotoluol reduziert; die zweite Nitrogruppe wird aber erst beim Erhitzen mit Hydrazinhydrat im Bombenrohr auf 140° angegriffen.

Bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Chlornitroverbindungen konnte neben der Reduktion auch Ersatz eines Chloratoms durch die Hydrazingruppe erwartet werden. Von den drei Chlornitrobenzolen gaben die m- und p-Verbindung bereits beim Erhitzen mit Hydrazinhydrat auf dem Wasserbade die entsprechenden Chloraniline. Ganz anders verhielt sich o-Chlornitrobenzol. Selbst beim Erhitzen im Bombenrohr auf 130° wurde keine Gasentwicklung beobachtet, die auf Reduktion hätte schließen lassen, vielmehr entstand hierbei eine in Äther unlösliche Substanz, die als Benzolazimidoldiammonium erkannt wurde. Dieselbe Reaktion geht bereits beim Erhitzen von o-Chlornitrobenzol mit Hydrazinhydrat im Luftbade auf 120° vor sich. Man muß annehmen, daß zuerst o-Nitrophenylhydrazin entsteht, welches sich unter Wasserabspaltung zu Benzolazimidol umsetzt; dieses bildet mit Hydrazin ein Salz.

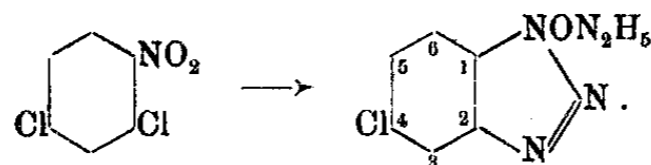


Somit wurde also ein Azimidol direkt aus einem o-Chlornitrobenzol erhalten, ohne daß es nötig war, das zugehörige o-Nitrophenylhydrazin zu isolieren. Dies ist naturgemäß ein

¹⁾ Curtius u. Bollenbach, dies. Journ. [2] 76, 234 (1907).

Vorzug gegenüber der älteren Methode, nach welcher o-Nitrophenylhydrazine mittels Kalilauge oder Hydrazinhydrat zu Azimidolen kondensiert wurden.

Direkt zu einem Azimidol führte auch Erwärmen von 1-Nitro-2,4-dichlorbenzol mit überschüssigem Hydrazinhydrat:



Das hierbei erhaltene 4-Chlorbenzolazimidol ist eine stärkere Säure als das Benzolazimidol, wie ein Vergleich der beiden Hydrazinsalze zeigt: während Benzolazimidoldiammonium sich nicht unzersetzt aus Alkohol umkrystallisieren läßt, verändert sich 4-Chlorbenzolazimidoldiammonium hierbei nicht. Mit Schwermetallsalzen gibt 4-Chlorbenzolazimidol schwer lösliche Niederschläge, von denen nur das Mangansalz krystallisiert erhalten wurde. Die Erdalkali- und die Alkalisalze des Chlorbenzolazimidols sind sehr leicht in Wasser löslich. Das Kalisalz krystallisiert in glänzenden Blättchen. Aus dem Kalisalz wurde mit Jodäthyl der Äthylester des Chlorbenzolazimidols erhalten. Auch das Benzoylderivat wurde dargestellt.

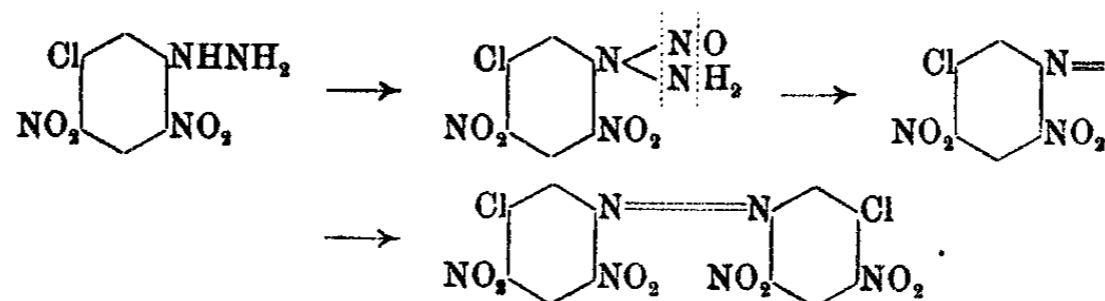
Es war nun interessant, festzustellen, ob durch Einwirkung überschüssigen Hydrazins auch zwei Azimidolringe an einen Benzolring geheftet werden können. Als Ausgangsmaterial konnte 1,5-Dichlor-2,4-dinitrobenzol dienen. Mit 2 Mol Hydrazinhydrat entstand daraus 2,4-Dinitro-5-chlorphenylhydrazin, mit einem Überschuß von Hydrazinhydrat wurde 2,4-Dinitro-1,5-dihydrazinobenzol erhalten. Auch beim Erhitzen mit Hydrazinhydrat ohne Lösungsmittel wurde keine Azimidolbildung erreicht. Beide so erhaltenen Phenylhydrazine waren auch durch Kalilauge nicht in Azimidole überzuführen.

Zu gleicher Zeit wurde die Einwirkung von Hydrazin auf 1,5-Dichlor-2,4-dinitrobenzol auch von W. Borsche¹⁾ untersucht, der zu denselben Ergebnissen kam. Da in seiner Veröffentlichung auch bereits die meisten Derivate des 2,4-Dinitro-5-chlorphenylhydrazins und des 1,5-Dihydrazino-2,4-dinitrobenzols beschrieben sind, so erübrigt sich ein näheres Eingehen

¹⁾ W. Borsche, Ber. 54, 669/84 (1921).

auf dieselben auch von mir erhaltenen Verbindungen. Nur einige von Borsche nicht aufgeführte Derivate — die Benzal-, Aceton-, Acetessigester-, Formaldehyd- und Benzoylverbindung des 2,4-Dinitro-5-chlorphenylhydrazins sowie das salzsaure und schwefelsaure Salz und die Benzoylverbindung des 2,4-Dinitro-1,5-dihydrazinobenzols — sollen im experimentellen Teil beschrieben werden. Zu erwähnen ist auch eine interessante Umsetzung des 2,4-Dinitro-5-chlorphenylhydrazins mit salpetriger Säure.

Man erhält beim Diazotieren des Dinitrochlorphenylhydrazins zunächst eine unbeständige, gelbe Nitrosoverbindung, die sich beim Erwärmen mit Lösungsmitteln oder für sich allein unter Abspaltung von Stickstoff und Wasser zu einer Azoverbindung vom Schmp. 93° umsetzt.



Verbrennung und Molekulargewichtsbestimmung bestätigten die Zusammensetzung dieser Substanz, die auf Grund ihrer Bildungsweise als 2,4,2',4'-Tetranitro-5,5'-dichlorazobenzol anzusprechen ist. Eine isomere Verbindung 2,4,2',4'-Tetranitro-6,6'-dichlorazobenzol¹⁾ schmilzt bei $244-245^{\circ}$.

Experimenteller Teil.

m-Amidobenzoesäure aus m-Nitrobenzoesäure.

5,57 g ($\frac{1}{30}$ Mol) m-Nitrobenzoesäure wurden in 21 ccm heißem Alkohol gelöst und mit 3,3 g ($\frac{2}{30}$ Mol) Hydrazinhydrat in 10 ccm Alkohol versetzt. Sofort schied sich eine farblose Substanz ab, die, aus Alkohol umkrystallisiert, feine Nadelchen vom Schmp. 182° bildete. In Wasser und Alkohol ist die Substanz löslich, nicht aber in Äther. Sie zeigt alle charakteristischen Eigenschaften der Diammonsalze.

¹⁾ Leemann u. Grandmougin, Ber. 41, 1298 (1908).

Hydrazin und Nitro- sowie Chlornitroverbb. 281

0,1460 g gaben 28,05 ccm N bei 22° und 753 mm.

0,1251 g „ 23,60 ccm N bei 21° „ 756 mm.

Berechnet für $C_7H_9O_4N_3$:	Gefunden:
N 21,11	21,37 21,15 %.

Demnach liegt m-nitrobenzoesaures Diammonium vor.

9,95 g ($\frac{3}{20}$ Mol) m-nitrobenzoesaures Diammonium wurden mit 7,5 g Hydrazinhydrat auf dem Wasserbade $\frac{1}{2}$ Stunde erhitzt. Dann wurde bei 100° im Vakuum das unverbrauchte Hydrazinhydrat und das entstandene Wasser abdestilliert, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und mit verdünnter Salzsäure versetzt. Durch Ausäthern erhält man die entstandene m-Amidobenzoessäure, die, aus Wasser umkrystallisiert, bei 173,5° schmilzt.

0,1896 g gaben 17 ccm N bei 22,5° und 755 mm.

Berechnet für $C_7H_7O_2N$:	Gefunden:
N 9,78	9,84 %.

Auf dieselbe Weise ließ sich aus p-Nitrobenzoessäure p-nitrobenzoesaures Diammonium und p-Amidobenzoessäure erhalten.

p-Toluidin aus p-Nitrotoluol.

3,4 g ($\frac{1}{40}$ Mol) p-Nitrotoluol wurden mit 4 g Hydrazinhydrat in einem Bombenrohr 4 Stunden lang auf 130° erhitzt. Beim Öffnen der Bombe war Überdruck vorhanden, und der Geruch des Ausgangsmaterials war verschwunden. Die entstandene weiße Krystallmasse schmolz nach dem Umkrystallisieren aus wäßrigem Alkohol bei 43°. Die Ausbeute war nahezu theoretisch.

Zur Identifizierung wurde die Acetyl- und Benzoylverbindung dargestellt.

Acetylverbindung:

0,1240 g gaben 10,20 ccm N bei 17° und 752 mm.

Berechnet für $C_9H_{11}ON$:	Gefunden:
N 9,39	9,38 %.

Die Benzoylverbindung zeigte den Schmp. 158°.

Ganz analog wurde m-Toluidin und o-Toluidin erhalten. Man trennt hier das Reaktionsprodukt am besten durch Ausäthern von überschüssigem Hydrazinhydrat und dem ent-

standenen Wasser. Die Toluidine wurden wie oben durch Analyse der Acetylderivate identifiziert.

p-Phenylendiamin aus p-Nitranilin.

4,6 g p-Nitranilin ($\frac{1}{30}$ Mol) wurden mit 4,3 g Hydrazinhydrat 4 Stunden lang im Bombenrohr auf 150° erhitzt. Dabei entstand eine weiße Masse, die nach dem Trocknen bei 139° schmolz (rein Schmp. 147°). Zur Reinigung wurde ein Teil des Rohproduktes in Äther gelöst und durch Salzsäuregas als salzsaures Salz gefällt. Dieses wurde nach dem Umkrystallisieren aus verdünnter Salzsäure analysiert.

0,1344 g gaben 0,2102 g AgCl.
0,2056 g „ 0,3225 g AgCl.

Berechnet für $C_6H_{10}N_2Cl_2$:	Gefunden:
HCl 40,3	39,85 39,95 %.

Zur weiteren Charakterisierung wurde ein anderer Teil des oben erhaltenen Rohproduktes aus Wasser umkrystallisiert. Dabei entstanden weiße Blättchen vom Schmp. 82° ; das Hydrat $C_6H_4(NH_2)_2 \cdot 2H_2O$ schmilzt rein nach Literaturangaben bei 80° . Durch Trocknen im Exsiccator wurde daraus p-Phenylendiamin vom Schmp. 147° erhalten.

Ganz auf demselben Wege wie das p-Phenylendiamin wurden aus m- bzw. o-Nitranilin m- und o-Phenylendiamin erhalten.

Das m-Phenylendiamin wurde als salzsaures Salz analysiert:

0,1684 g gaben 0,2638 g AgCl.
0,2311 g „ 0,3646 g AgCl.

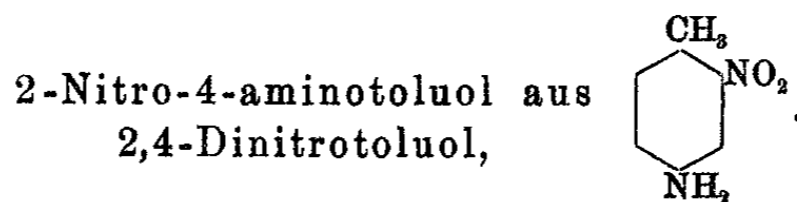
Berechnet für $C_6H_{10}N_2Cl_2$:	Gefunden:
HCl 40,30	39,97 40,24 %.

Außerdem wurde die Dibenzoylverbindung dargestellt und durch Mischschmelzpunkt mit einem bekannten Präparat identifiziert.

Beim o-Phenylendiamin wurde die Dibenzoylverbindung vom Schmp. 301° analysiert:

0,1474 g gaben 11,4 ccm N bei 23° und 750 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{16}O_2N_2$:	Gefunden:
N 8,86	8,69 %.



Eine Lösung von 6,2 g ($\frac{1}{30}$ Mol) 2,4-Dinitrotoluol in 30 ccm Alkohol wurde mit 10 g Hydrazinhydrat versetzt und 6 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt, wobei sich unter Stickstoffentwicklung die Lösung tiefrot färbte. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wurde aus dem Rückstande durch Ausäthern rohes 2-Nitro-4-aminotoluol erhalten, welches nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 75° schmolz (rein Schmp. $77,5^{\circ}$).

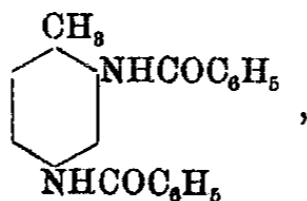
Mit Benzoylchlorid und etwas Natronlauge wurde daraus 2-Nitro-4-benzoylamintoluol dargestellt.

5,872 mg gaben 0,543 ccm N bei 19° und 760 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{12}O_2N_2$:	Gefunden:
N 10,89	10,81 %.

2,4-Toluyldiamin aus 2-Nitro-4-aminotoluol.

3 g ($\frac{1}{50}$ Mol) 2-Nitro-4-aminotoluol wurden mit 3 g Hydrazinhydrat ($\frac{3}{50}$ Mol) 4 Stunden lang im Bombenrohr auf 140° erhitzt. In der Bombe befanden sich ein weißer Krystallkuchen und wäßrige Flüssigkeit. Das durch Absaugen von der wäßrigen Flüssigkeit getrennte Rohprodukt schmolz bei $96-97^{\circ}$ (rein Schmp. 99°). Es wurde daraus das Benzoylderivat



— weiße Würfel vom Schmp. 222° — hergestellt und analysiert:

4,583 mg gaben 0,331 ccm N bei 12° und 755 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{18}O_2N_2$:	Gefunden:
N 8,45	8,44 %.

Zur Kontrolle wurde noch Toluyldiamin durch Reduktion von Dinitrotoluol mittels Zinn und Salzsäure hergestellt. Der Vergleich der beiden Präparate durch Mischschmelzpunkt ergab ihre Identität.

Tolylendiamin konnte auch direkt aus Dinitrotoluol mittels Hydrazin gewonnen werden. Die Bedingungen sind dieselben wie bei der Darstellung aus Nitrotoluidin, nur ist die doppelte Menge Hydrazinhydrat anzuwenden.

m-Chloranilin aus m-Chlornitrobenzol.

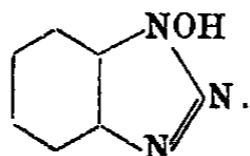
9,3 g ($\frac{3}{50}$ Mol) m-Chlornitrobenzol wurden mit 9 g Hydrazinhydrat auf dem Wasserbade 2 Stunden erhitzt. Dann wurde das entstandene Produkt durch Ausäthern isoliert und nach dem Abdampfen des Äthers fraktioniert. Die Hauptmenge ging bei 220—230° über (m-Chloranilin Sdp. 232°). Die Ausbeute betrug 6,3 g = 84%.

Zur Identifizierung wurde das erhaltene m-Chloranilin in die Benzoylverbindung übergeführt, welche analysiert wurde.

0,1773 g gaben 9,46 ccm N bei 16° und 756 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{10}ONCl$:		Gefunden:
N	6,05	6,14 %.

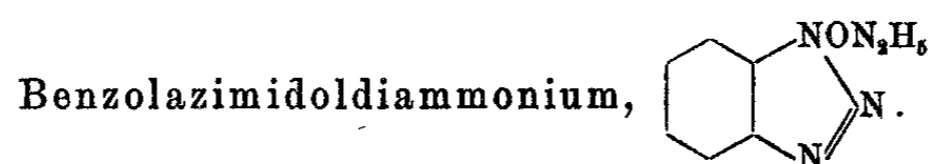
Benzolazimidol,



3 g o-Chlornitrobenzol wurden mit 3 g Hydrazinhydrat im Luftbade 4 Stunden lang zum Sieden erhitzt, wobei sich alles zu einer zähen gelben, in Äther unlöslichen Flüssigkeit auflöste. Das Reaktionsprodukt wurde mit wenig Wasser aufgenommen, und aus dieser Lösung mit verdünnter Salzsäure das Azimidol als dicker weißer Niederschlag gefällt. Nach dem Abfiltrieren wurde mit etwas Wasser ausgewaschen und dann unter Zusatz von Tierkohle aus Wasser umkrystallisiert. So wurden schneeweiße Nadeln vom Schmp. 156° erhalten. Die Ausbeute betrug 88%.

0,1496 g gaben 40,1 ccm N bei 14° und 757 mm.

Berechnet für $C_6H_5ON_2$:		Gefunden:
N	31,11	31,13 %.

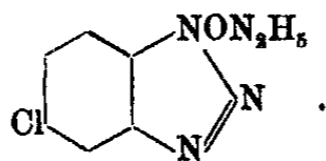


Das bei der Darstellung des Benzolazimidols entstehende Diammonsalz war nicht zu reinigen. Deshalb wurde dieses Salz aus den Komponenten synthetisch dargestellt. 2,5 g Azimidol wurden in 25 ccm Alkohol gelöst und mit der erforderlichen Menge von 0,95 g Hydrazinhydrat versetzt. Beim Eindunsten im Vakuum schied sich das Salz in weißen Krusten ab, welche direkt analysiert wurden. Der Schmelzpunkt lag unscharf bei 110—120°; es destillierte beim Erhitzen Hydrazin ab.

2,108 mg gaben 0,786 ccm N bei 12° und 761 mm.

Berechnet für C ₆ H ₆ ON ₅ :	Gefunden:
N 41,91	41,88 %.

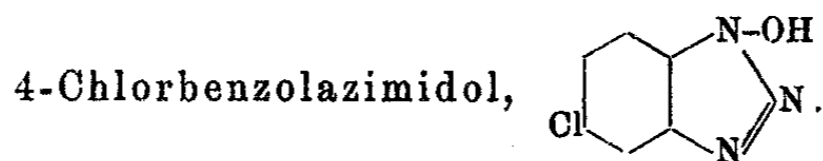
4-Chlorbenzolazimidoldiammonium,



15 g 1-Nitro-2,4-dichlorbenzol wurden in 50 ccm Alkohol gelöst, dazu eine Lösung von 10 g Hydrazinhydrat in 20 ccm Alkohol hinzugefügt und die Mischung auf dem Wasserbade 5 Stunden lang erhitzt. Beim Zugeben des Hydrazinhydrates färbte sich die grüngelbe Lösung rot, und nach dreistündigem Erhitzen begannen sich reichlich feine Krystallnadeln abzuscheiden. Stickstoff oder Ammoniak wurde nicht frei. Nach Beendigung der Reaktion wurde erkalten lassen und abgesaugt. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol wurde das so erhaltene Diammonsalz des 4-Chlorbenzolazimidols gereinigt. Es sind weiße Nadelchen vom Schmp. 182—183° (unter Zersetzung), die sich in Wasser und heißem Alkohol leicht lösen, aber in Äther unlöslich sind. Die Ausbeute betrug 89 %.

0,1564 g gaben 47,2 ccm N bei 16° und 757 mm.

Berechnet für C ₆ H ₄ ON ₅ Cl:	Gefunden:
N 34,7	34,46 %.

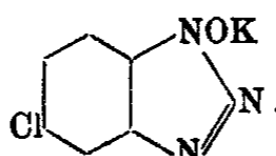


10 g rohes 4-Chlorbenzolazimidoldiammonium wurden in 40 ccm Wasser gelöst und mit 10 ccm Salzsäure versetzt. Das ausgefällte 4-Chlorbenzolazimidol ließ sich durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle als weiße Blättchen erhalten, die einen Stich ins Rötliche zeigten. Das Chlorbenzolazimidol verpufft lebhaft bei 204—205° und ist eine starke Säure, die aus Carbonaten CO₂ frei macht. In Alkohol ist es leicht löslich, unlöslich in Wasser und Äther.

0,1523 g gaben 0,2367 g CO₂ und 0,0353 g H₂O.
 0,1334 g „ 29,0 ccm N bei 17° und 756 mm.
 0,1402 g „ 0,1262 g AgCl.

Berechnet für C ₆ H ₄ ON ₂ Cl:		Gefunden:
C	42,48	42,45 %
H	2,39	2,61 „
N	24,77	24,92 „
Cl	20,95	21,25 „

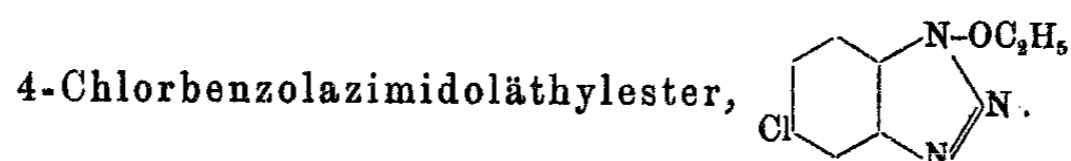
Kaliumsalz des 4-Chlorbenzolazimidols,



Eine Lösung von 2 g 4-Chlorbenzolazimidol und 0,7 g Kali in 30 ccm Alkohol wurde stark eingedampft. Beim Erkalten fiel das Kalisalz in weißen glänzenden Blättchen aus, welche in Wasser und Alkohol löslich, in Äther unlöslich sind. Beim Erhitzen über 300° verpufft das Salz lebhaft.

0,1532 g gaben 0,0646 g K₂SO₄.
 0,0393 g „ 0,0372 g K₂SO₄.

Berechnet für C ₆ H ₃ ON ₂ ClK:		Gefunden:
K	18,86	18,71 18,93 %



2,58 g 4-Chlorbenzolazimidol wurden mit 0,84 g Kali in 40 ccm Alkohol gelöst. Dazu wurden 2,5 g Jodäthyl gegeben,

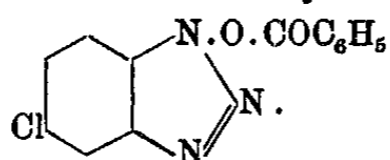
Hydrazin und Nitro- sowie Chlornitroverb. 287

und 4 Stunden auf dem Wasserbade gekocht. Nach dem Erkalten wurde das abgeschiedene Jodkalium abfiltriert, und das Filtrat eingedampft. Aus dem trockenen Rückstande wurde mit Petroläther der Ester ausgezogen und durch Eindampfen in schwach gelben Nadelchen erhalten. Der Äthylester ist in Alkohol, Äther, Petroläther und Benzol leicht löslich, unlöslich in Wasser und schmilzt bei 59—60°.

0,1050 g gaben 19,4 ccm N bei 16° und 757 mm.

Berechnet für $C_8H_8ON_3Cl$:	Gefunden:
N 21,27	21,31 %.

4-Chlorbenzolbenzoylazimidol,

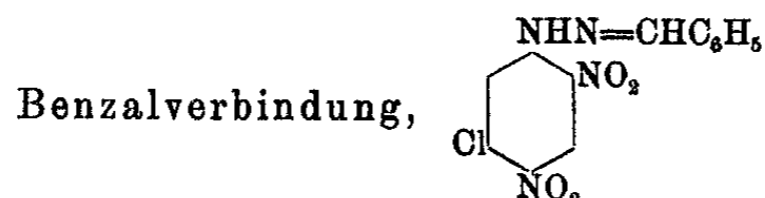


Eine Lösung von 3,5 g reinem 4-Chlorbenzolazimidol in 40 ccm Aceton wurde mit 2,9 g Benzoylchlorid auf dem Wasserbade 2 Stunden lang gekocht. Hierauf wurde so lange mit Wasser verdünnt, bis eine leichte Trübung auftrat, und diese durch Aufkochen wieder beseitigt. Beim Erkalten krystallisierte das Benzoylderivat in farblosen Blättchen aus. Sie waren sofort rein, schmelzen bei 126°, sind in Alkohol, Aceton und Eisessig leicht löslich, unlöslich sind sie in Wasser und Äther. Alkalien spalten in benzoesaures Alkali und das Alkalisalz des Azimidols. Beim Kochen mit Alkohol bildet sich Benzoessäureäthylester und m-Chlorbenzolazimidol.

0,1683 g gaben 21,8 ccm N bei 14° und 756 mm.

Berechnet für $C_{12}H_8O_2N_3Cl$:	Gefunden:
N 15,37	15,53 %.

Derivate des 2,4-Dinitro-5-chlorphenylhydrazins.

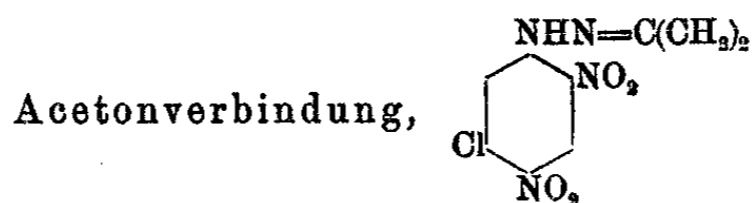


2,8 g ($\frac{1}{100}$ Mol) Dinitrochlorphenylhydrazin in 25 ccm Eisessig wurden mit 1,2 g Benzaldehyd geschüttelt. Wasserzusatz vervollständigte die Abscheidung der Benzalverbindung. Durch

Umkristallisieren aus viel heißem Eisessig ließen sich feine orangefarbene Nadelchen vom Schmp. 242° erhalten, die in den üblichen gebräuchlichen Lösungsmitteln fast unlöslich sind.

0,1816 g gaben 27,6 ccm N bei 15° und 748 mm.

Berechnet für $C_{13}H_9O_4N_4Cl$:	Gefunden:
N 17,48	17,39 %.

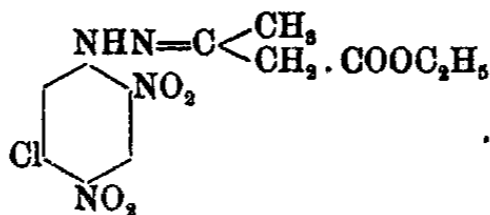


Eine Aufschlammung von 2,3 g Dinitrophenylhydrazin in Eisessig wurde mit 1 g Aceton schwach erwärmt. Aus der rotgelben Flüssigkeit schieden sich beim Erkalten gelbe Nadelchen ab, die durch zweimaliges Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt wurden. Der Schmelzpunkt liegt bei 123° ; die Substanz löst sich in heißem Alkohol, Eisessig, Aceton und Äther, nicht in Wasser.

0,1167 g gaben 20,8 ccm N bei 23° und 753 mm.

Berechnet für $C_9H_5O_4N_4Cl$:	Gefunden:
N 19,82	19,72 %.

Kondensationsprodukt mit Acetessigester,

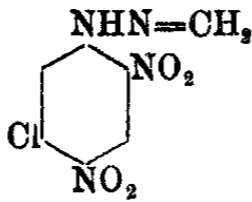


Eine Lösung von 2,3 g Dinitrochlorphenylhydrazin in 40 ccm Alkohol wurde mit 1,3 g Acetessigester auf dem Wasserbade 3 Stunden gekocht. Die beim Erkalten ausgeschiedene Substanz kristallisiert aus Alkohol in stark glänzenden Rhomboedern, die bei 115° schmelzen, leicht in Alkohol, Äther und Eisessig, nicht aber in Wasser löslich sind.

0,1546 g gaben 22,2 ccm N bei $15,5^{\circ}$ und 754 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{13}O_6N_4Cl$:	Gefunden:
N 16,26	16,50 %.

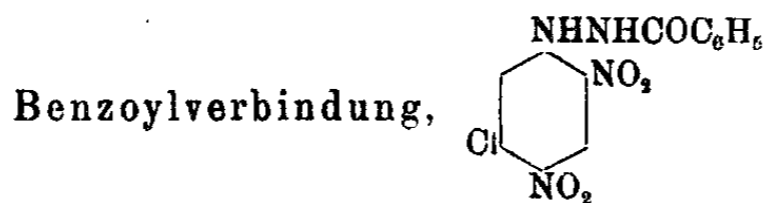
Formaldehydkondensationsprodukt,



4,6 g Dinitrochlorphenylhydrazin wurden in 80 ccm heißem Alkohol gelöst und nach Zugabe von 10 ccm Formalin auf dem Wasserbade 2 Stunden lang erwärmt. Die beim Erkalten abgeschiedene Substanz ließ sich aus 80 proz. Alkohol umkrystallisieren, und wurde in gelben Nadelchen vom Schmp. 124° erhalten, die sich leicht in Alkohol, Eisessig, Äther und Aceton lösen.

0,1399 g gaben 27,2 ccm N bei 21° und 750 mm.

Berechnet für $C_7H_8O_4N_4Cl$:		Gefunden:
N	22,92	22,98 %.

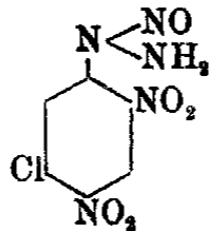


3 g Dinitrochlorphenylhydrazin wurden mit 1,5 g Benzoylchlorid etwas erwärmt. Das unansehnliche Reaktionsprodukt gab nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig eine schöne rotgelbe Verbindung vom Schmp. 219°, die in Alkohol schwer löslich, in Wasser und Äther unlöslich ist.

0,1250 g gaben 18,7 ccm N bei 19,5° und 750 mm.

Berechnet für $C_{13}H_9O_5N_4Cl$:		Gefunden:
N	16,55	16,82 %.

2,4-Dinitro-5-chlor-nitrosophenylhydrazin,



Eine Suspension von 7 g 2,4-Dinitro-5-chlorphenylhydrazin in 60 ccm Alkohol wurde mit 6,6 ccm konzentrierter HCl (= 2,1 g HCl) versetzt. In diese Mischung wurde unter Rühren

und unter Eiskühlung eine Lösung von 3 g Natriumnitrit in 15 ccm Wasser nach und nach einfließen lassen. Nach einstündigem Stehen wurde die entstandene gelbe Substanz abgesaugt, mit eiskaltem Wasser gut ausgewaschen und auf Ton getrocknet. Das äußerst unbeständige Pulver zersetzt sich bereits beim Aufbewahren an der Luft und konnte nicht weiter gereinigt werden. Im Schmelzpunktröhrchen zersetzt sich die Verbindung bei 85°.

0,1213 g gaben 27,7 ccm N bei 18° und 756 mm.

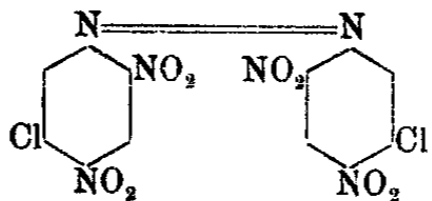
Berechnet für $C_6H_4O_5N_6Cl$:	Gefunden:
N 26,77	26,01 % .

Beim Erwärmen mit Lösungsmitteln spaltet diese Nitrosoverbindung ein Gas ab, welches zur qualitativen und quantitativen Bestimmung ähnlich wie bei einer Stickstoffanalyse aufgefangen wurde. Bei der Gasanalyse zeigte sich, daß reiner Stickstoff vorlag.

Aus 0,535 g Dinitrochlornitrosophenylhydrazin wurde beim Erhitzen mit 50 Prozent. Essigsäure 50 ccm Stickstoff erhalten, entsprechend 58,1 mg N. Demnach ist 1 Mol. Stickstoff frei geworden. Theoretisch hätten unter dieser Annahme 49,4 ccm = 57,3 mg Stickstoff entstehen sollen.

Beim Zersetzen der Nitrosoverbindung ohne Lösungsmittel bei 100° wurden dieselben Werte erhalten und außerdem die Bildung von Wasser festgestellt.

2,4,2',4'-Tetranitro-5,5'-chlor-azobenzol,



Aus der Flüssigkeit, die beim Zersetzen der Nitrosoverbindung mit 50 Prozent. Essigsäure erhalten wurde, schieden sich beim Erkalten gelbe Krystalle ab, die durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus 50 Prozent. Essigsäure unter Zusatz von Tierkohle rein erhalten wurden. Der Schmelzpunkt liegt bei 93°. Die Substanz ist in Alkohol, Äther, Petroläther, Eisessig und Benzol leicht löslich, ist gegen Säuren und Alkalien beständig, wird aber beim Liegen an der Luft etwas grünlich.

Hydrazin und Nitro- sowie Chlornitroverb. 291

Beim Erhitzen im Reagensglas verpufft sie unter Ausstoßen eines gelben, die Nasenschleimhaut stark reizenden Dampfes.

0,1790 g gaben 0,2178 g CO₂ und 0,0190 g H₂O.
0,1773 g „ 30,7 ccm N bei 20° und 750 mm.

Berechnet für C ₁₂ H ₄ O ₈ N ₆ Cl:		Gefunden:
C	33,45	33,30 %
H	0,91	1,19 „
N	19,48	19,35 „

Das gefundene Molekulargewicht deutet ebenfalls auf die angenommene Formel.

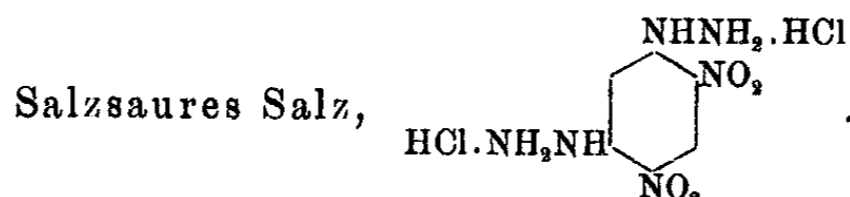
0,1988 g gaben in 19,1 g Benzol eine Siedepunktserhöhung von 0,155°.

Berechnet:		Gefunden:
Mol.-Gew.	432	342,5.

2,4-Dinitro-5-chlorphenylhydrazin und Alkalien.

In Kalilauge verschiedener Konzentration löste sich das 2,4-Dinitro-5-chlorphenylhydrazin unter Gasentwicklung und Dunkelfärbung. Beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure fielen braune Flocken aus, welche nicht gereinigt werden konnten. Die Eigenschaften eines Azimidols besaßen sie nicht.

Derivate des 2,4-Dinitro-1,5-dihydrazinobenzols.



4,5 g rohes Dinitrodihydrazinobenzol wurden mit 10 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt. Dabei verwandelte sich die rote Farbe des Dihydrazins in ein schmutziges Grau. Das Salz wurde durch Umkrystallisieren des Rohproduktes aus verdünnter Salzsäure unter Zusatz von Tierkohle in schönen hellgelben Krystallen erhalten. Wasser zersetzt das Salz unter teilweiser Rückbildung des Dihydrazins.

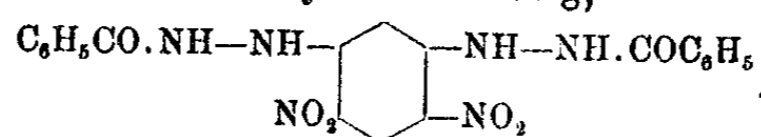
0,2093 g gaben 0,1894 g AgCl.

Berechnet für C ₆ H ₁₀ O ₄ N ₆ Cl ₂ :		Gefunden:
HCl	24,25	23,02 %.
		19*

Schwefelsaures Salz, $C_6H_5 \begin{matrix} \swarrow (NO_2)_2 \\ \searrow (NHNH_2)_2 H_2SO_4 \end{matrix}$

4,5 g rohes Dinitrodihydrazinobenzol wurden mit einer Mischung von 4 g konzentrierter Schwefelsäure und 10 ccm Wasser versetzt. Aus der entstandenen Lösung fiel auf Wasserzusatz das Sulfat aus und wurde aus ganz verdünnter Schwefelsäure unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Die so entstandene schwach gelbe Krystallmasse zersetzt sich bei 213°, ist in Wasser etwas schwerer löslich und etwas beständiger als das Chlorhydrat. Auch hier fielen die Säurewerte bei der Analyse etwas zu niedrig aus.

Benzoylverbindung,



3 g rohes Dinitrodihydrazinobenzol wurden mit 3 g Benzoylchlorid auf dem Wasserbade einige Zeit erhitzt. Dann wurde Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion zugefügt. Die beim Erkalten abgeschiedene gelbbraune Substanz wurde aus Nitrobenzol umkrystallisiert und so in Form von hell orangegelben Nadeln erhalten. Der Schmelzpunkt liegt über 300°; in den meisten Lösungsmitteln ist die Verbindung unlöslich.

0,1230 g gaben 20,4 ccm N bei 17° und 756 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{16}O_6N_6$:		Gefunden:
N	19,26	19,01 %.

**Über die Einwirkung von Hydrazin auf Nitro-
und Chlornitroderivate des Benzols und Naphthalins.**

Von

Ernst Müller.

III. Abhandlung:

**Über die Einwirkung von Hydrazinhydrat
auf 2,4,5-Trichlornitrobenzol.**

Von

Walter Hoffmann.¹⁾

(Eingegangen am 5. September 1925.)

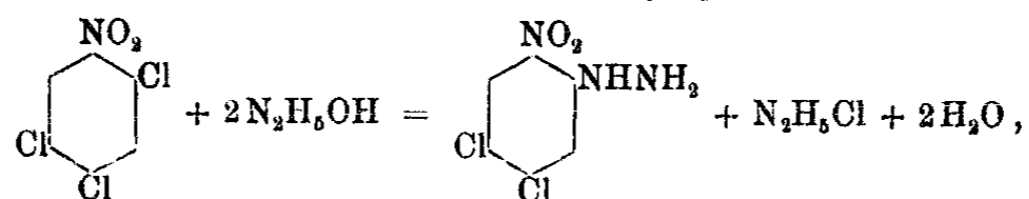
Die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf 1,3-Dichlor-4,6-dinitrobenzol²⁾ führt zu 2,4-Dinitro-5-chlorphenylhydrazin und weiter zu 2,4-Dinitro-1,5-dihydrazinobenzol. Die Kondensation zu den entsprechenden Azimidolen ist bei beiden Verbindungen nicht durchführbar. Schon früher hatten Curtius und M. Mayer³⁾ das Ausbleiben der Azimidolbildung beim 2,4,6-Trinitrophenylhydrazin beobachtet. Um festzustellen, ob die Zahl der Substituenten oder nur das Vorhandensein mehrerer Nitrogruppen bei der Entstehung von Azimidol hinderlich ist, untersuchte ich auf Veranlassung von Herrn Prof. Müller die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf 2,4,5-Trichlornitrobenzol, welches die Substituenten in gleicher Stellung wie das oben erwähnte 1,3-Dichlor-4,6-dinitrobenzol enthält. Es sollte auch ermittelt werden, ob noch ein weiteres, der vorhandenen Nitrogruppe nicht benachbartes Chloratom durch die Hydrazin-
gruppe zu ersetzen ist.

¹⁾ Walter Hoffmann, Über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf 2,4,5-Trichlornitrobenzol. Inaug.-Diss., Heidelberg 1924.

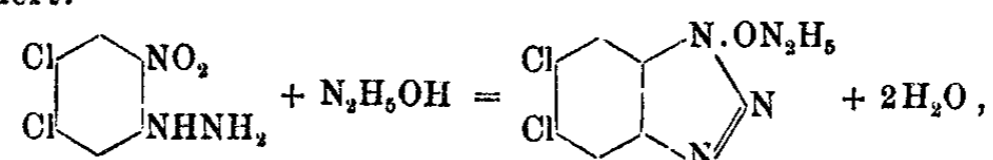
²⁾ Vorige II. Abhandlung.

³⁾ Dies. Journ. [2] 76, 379 (1907).

Hydrazinhydrat reagiert in alkoholischer Lösung mit 2,4,5-Trichlornitrobenzol erst beim Erhitzen, und man erhält bei Anwendung von 2 Mol Hydrazinhydrat auf 1 Mol 2,4,5-Trichlornitrobenzol ein Gemisch verschiedener Substanzen. Das zu erwartende 3,4-Dichlor-6-nitrophenylhydrazin:



wurde teilweise zu 4,5-Dichlorbenzolazimidoldiammonium kondensiert:



wozu Hydrazinhydrat verbraucht wurde, so daß ein großer Teil des Ausgangsmaterials unverändert blieb. Aus dem Reaktionsprodukt wurde durch den im praktischen Teil beschriebenen Trennungsgang 3,4-Dichlor-6-nitrophenylhydrazin isoliert. Seine basischen Eigenschaften sind durch die negativen Substituenten so weit abgeschwächt, daß es nur mit starken Säuren leicht hydrolysierbare Salze liefert. Wohl bildet es aber mit Aldehyden und Ketonen vorzüglich krystallisierende Verbindungen; auch mit Acetylchlorid und Benzoylchlorid kondensiert es sich leicht. In verdünnten Alkalien löst es sich beim Erwärmen mit violetter Farbe, aber erst beim Kochen mit konzentriertem Alkali entsteht neben einer phenolartigen Substanz (wahrscheinlich 3,4-Dichlor-6-nitrophenol) eine kleine Menge 4,5-Dichlorbenzolazimidol. Salpetrige Säure gibt in normaler Reaktion 3,4-Dichlor-6-nitrodiazobenzolimid, welches beim Kochen mit konzentriertem Alkali in Stickstoffnatrium und ein phenolartiges Öl gespalten wird, das wahrscheinlich 3,4-Dichlor-6-nitrophenol enthält.

Mit einem Überschuß von Hydrazinhydrat erhält man aus 2,4,5-Trichlornitrobenzol nur das Diammonsalz des 4,5-Dichlorbenzolazimidols. Ein weiteres Chloratom war gegen den Hydrazinrest nicht austauschbar.

Beim Zusatz von verdünnter Salzsäure zu einer wäßrigen Lösung des Dichlorbenzolazimidoldiammoniums fällt freies

4,5-Dichlorbenzolazimidol aus, das in weißen Nadeln krystallisiert und bei 196° verpufft.

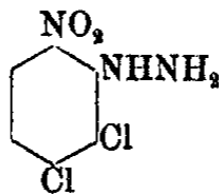
4,5-Dichlorbenzolazimidol ist eine ziemlich starke Säure; es macht aus Alkalicarbonaten leicht Kohlensäure frei und bildet gut krystallisierende Salze, auch mit schwachen Basen, wie z. B. Anilin. Das Kaliumsalz ist in Wasser leicht löslich, etwas schwerer das Barium- und Magnesiumsalz, sehr schwer löslich sind die Schwermetallsalze.

Durch Umsatz des Kalisalzes mit Halogenalkyl wurde der Methyl- und Äthylester des 4,5-Dichlorbenzolazimidols dargestellt.

Mittels Benzoylchlorid und Acetylchlorid wurden das Benzoylderivat und das Acetylderivat erhalten.

Monochloressigester und Chlorkohlensäureester kondensierten sich ebenfalls mit 4,5-Dichlorbenzolazimidol zu gut krystallisierenden Verbindungen.

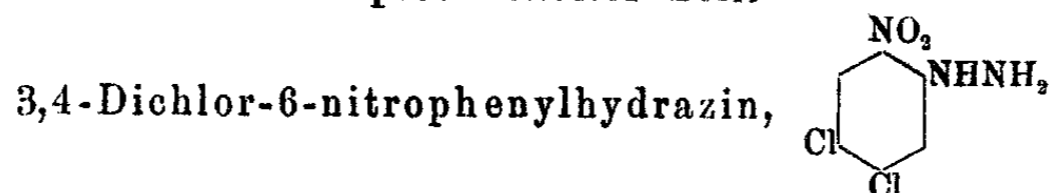
Wasserfreies Hydrazin gab mit 2,4,5-Trichlornitrobenzol in wenig absolutem Alkohol beim Erhitzen neben dem Hydrazinsalz des 4,5-Dichlorbenzolazimidols eine in schönen Blättchen krystallisierende Verbindung vom Schmp. 172° in schlechter Ausbeute. Diese erwies sich als ein Dichlornitrophenylhydrazin; es bildet ein leicht hydrolysierbares Chlorhydrat und eine Benzalverbindung, unterscheidet sich aber durch Schmelzpunkt, Farbe und Eigenschaften seiner Derivate deutlich von dem oben beschriebenen 3,4-Dichlor-6-nitrophenylhydrazin. Das Ausgangsmaterial, 2,4,5-Trichlornitrobenzol, enthielt wohl noch ein Isomeres, wahrscheinlich 2,3,4-Trichlornitrobenzol, das beinahe denselben Schmelzpunkt (56°) wie das Hauptprodukt (Schmp. 57°) besitzt. Demnach kommt dem in kleiner Menge erhaltenen Dichlornitrophenylhydrazin wahrscheinlich die Strukturformel



(2,3-Dichlor-6-nitrophenylhydrazin) zu.

Ein weiteres Chloratom war auch bei der Einwirkung von wasserfreiem Hydrazin nicht durch die Hydrazingruppe zu ersetzen.

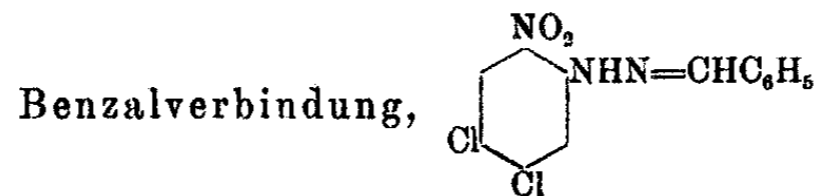
Experimenteller Teil.



45 g ($\frac{2}{10}$ Mol) 2,4,5-Trichlornitrobenzol wurden in 100 ccm Alkohol gelöst und zu der siedenden Lösung 20 g ($\frac{1}{10}$ Mol) Hydrazinhydrat in 10 ccm Alkohol allmählich zugegeben. Zur Beendigung der Reaktion wurde die entstandene dunkelrote Flüssigkeit noch 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Der beim Erkalten abgeschiedene gelbrote Krystallbrei wurde abgesaugt, das Filtrat mit viel Wasser verdünnt und der hierbei ausgefallene Niederschlag abfiltriert. Beide Niederschläge wurden vereinigt und so lange mit Wasser ausgewaschen, bis im Filtrat mit Salzsäure keine Fällung mehr entstand. Dadurch war das Hydrazinchlorid sowie das nebenbei entstandene 4,5-Dichlorbenzolahimidoldiammonium entfernt, und der Rückstand enthielt neben dem Reaktionsprodukt nur noch Ausgangsmaterial, da der Vorgang nie vollständig verlief. Beide Bestandteile ließen sich durch Extraktion des gut getrockneten Materials mit Schwefelkohlenstoff trennen, wobei das 2,4,5-Trichlornitrobenzol in Lösung ging. Der Rückstand lieferte, aus Alkohol umkrystallisiert, 3,4-Dichlor-6-nitrophenylhydrazin in orange-gelben, monoklinen Krystallen vom Schmp. 194,5°, die kräftigen Pleochroismus von Hellgrün bis Gelbbraun zeigen. Die Ausbeute ist schlecht. In Wasser ist das 3,4-Dichlor-6-nitrophenylhydrazin nicht löslich, ebensowenig in Äther, Ligroin, Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff, dagegen wird es von Alkohol, Benzol und Chloroform in der Hitze leicht gelöst.

0,0968 g gaben 0,1124 g CO₂ und 0,0288 g H₂O.
 0,1314 g „ 0,1530 g CO₂ „ 0,0250 g H₂O.
 0,1156 g „ 20,1 ccm N bei 16° und 748 mm.
 0,1190 g „ 19,50 ccm N bei 16° und 747 mm.
 0,2202 g „ 0,2814 g AgCl.
 0,1608 g „ 0,2060 g AgCl.

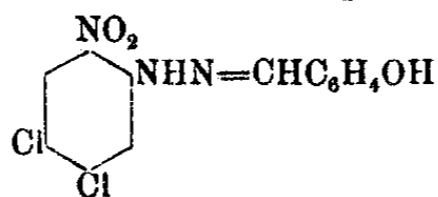
Berechnet für C ₆ H ₅ O ₂ N ₃ Cl ₂ :		Gefunden:	
C	32,45	31,70	31,76 %
H	2,25	3,32	2,13 „
N	18,94	19,13	18,70 „
Cl	31,80	31,61	31,79 „



Eine Lösung von 2,2 g 3,4-Dichlor-6-nitrophenylhydrazin in 30 ccm Alkohol wurde mit 1,1 g Benzaldehyd unter Erwärmen kräftig geschüttelt. Die dabei ausgeschiedene Benzalverbindung wurde aus viel Alkohol in gelbroten Blättchen vom Schmp. 184° erhalten, die in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich sind. Viel Alkohol oder Eisessig lösen in der Hitze.

0,1984 g gaben 25,05 ccm N bei 18° und 739 mm.
 Berechnet für $C_{13}H_9O_2N_3Cl_2$: Gefunden:
 N 13,56 14,10 %.

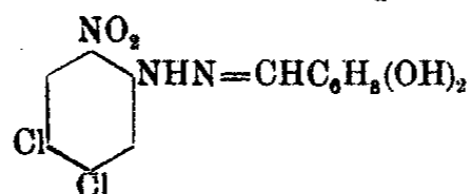
o-Oxybenzal-3,4-dichlor-6-nitrophenylhydrazin,



Eine Mischung von 2,2 g 3,4-Dichlor-6-nitrophenylhydrazin in 25 ccm Alkohol mit 1,3 g Salicylaldehyd wurde eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt, wobei sich ein kristalliner roter Niederschlag abschied, der aus Alkohol umkristallisiert wurde. Die Substanz schmilzt bei 207°, bildet rhombische Krystalle von gelbgrüner Farbe und ist in Wasser, Benzol, Äther und Eisessig unlöslich, in viel Alkohol löslich. Alkalien färben die Lösung tief violett.

0,1456 g gaben 16,3 ccm N bei 18° und 758 mm.
 Berechnet für $C_{13}H_9O_3N_3Cl_2$: Gefunden:
 N 12,89 12,84 %.

m-Dioxybenzal-3,4-dichlor-6-nitrophenylhydrazin,



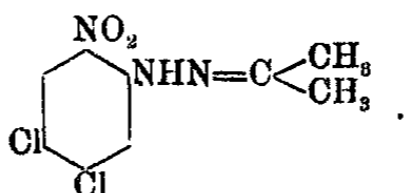
2,2 g 3,4-Dichlor-6-nitrophenylhydrazin wurden in 30 ccm Alkohol gelöst und mit 1,3 g Resorcyaldehyd auf dem Wasser-

bade $\frac{1}{2}$ Stunde zum Sieden erhitzt. Der rote Niederschlag lieferte, aus Alkohol umkrystallisiert, schön orangerote, rhombische Nadeln vom Schmp. 251° . In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist die Dioxybenzalverbindung wenig löslich, nur von viel heißem Alkohol wird sie in der Hitze aufgenommen.

0,2112 g gaben 22,9 ccm N bei 16° und 758 mm.

Berechnet für $C_{18}H_9O_4N_3Cl_2$:	Gefunden:
N 12,54	12,30 %.

Aceton-3,4-dichlor-6-nitrophenylhydrazin,



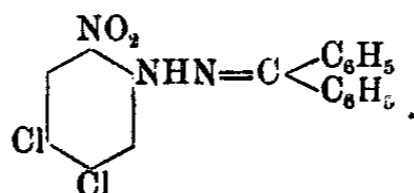
2 g 3,4-Dichlor-6-nitrophenylhydrazin wurden unter Zusatz von einigen Tropfen Eisessig mit 30 ccm Aceton eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Erkalten krystallisierte die Acetonverbindung in citronengelben Nadelchen aus. Die Substanz ist in Wasser unlöslich, in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin gut löslich und schmilzt, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 157° .

0,1490 g gaben 21,45 ccm N bei 17° und 744 mm.

0,1310 g „ 19,20 ccm N bei 14° „ 740 mm.

Berechnet für $C_9H_6O_2N_2Cl_2$:	Gefunden:
N 16,04	16,50 16,26 %.

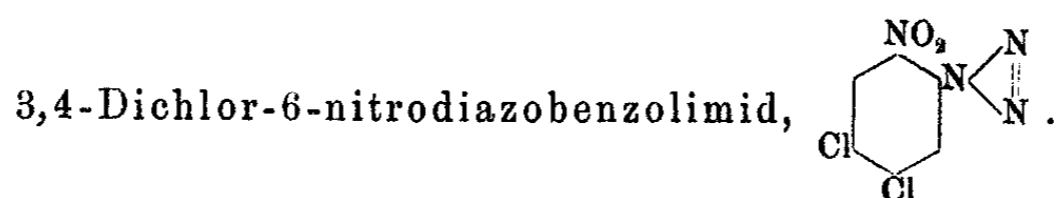
Benzophenon-3,4-dichlor-6-nitrophenylhydrazin,



Eine Mischung von 2,5 g 3,4-Dichlor-6-nitrophenylhydrazin mit 1,8 g Benzophenon wurde unter Zusatz weniger Tropfen Eisessig auf dem Wasserbade 3 Stunden erhitzt. Das abgeschiedene Kondensationsprodukt krystallisierte aus wenig heißem Alkohol in hellgelben Krystallblättchen vom Schmp. 162° und ist in Wasser unlöslich, leicht löslich aber in Alkohol und Äther.

0,0774 g gaben 7,05 ccm N bei 18° und 758 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_2N_3Cl_2$:	Gefunden:
N 10,89	10,44 %.



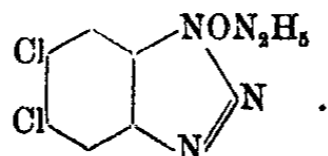
2,5 g 3,4-Dichlor-6-nitrophenylhydrazin wurden in 100 ccm Wasser unter Zusatz von 10 ccm Salzsäure gelöst und bei 0° mit einer Lösung von 1,5 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser diazotiert. Es schied sich dabei ein gelbroter Niederschlag ab, der mit kaltem Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Die Substanz besteht aus gelbbraunen Nadeln vom Schmp. 56°, ist in Wasser und Ligroin unlöslich, in Benzol, Alkohol, Eisessig und Chloroform löslich und verpufft beim Erhitzen auf dem Spatel.

0,1810 g gaben 38,2 ccm N bei 15° und 746 mm.

Berechnet für $C_8H_8O_2N_4Cl_2$:	Gefunden:
N 24,05	24,13 %.

Kocht man das 3,4-Dichlor-6-nitrodiazobenzolimid mit konzentrierter Kalilauge, so wird die Azoimidogruppe abgespalten, wobei sich ein Teil der Substanz auflöste, ein anderer Teil verharzte. Nach dem Ansäuern wurde mit Wasserdampf destilliert. Aus dem Destillat schied sich eine gelblichweiße Verbindung vom Schmp. 34° ab, ferner konnte im Filtrat die abgespaltene Stickstoffwasserstoffsäure als Silberazid nachgewiesen werden. Die Substanz vom Schmp. 34° war in Alkalien löslich, fiel auf Säurezusatz wieder aus und besaß Phenolgeruch. Eine nähere Untersuchung war wegen der zu geringen Menge nicht ausführbar.

4,5-Dichlorbenzolazimidoldiammonium,



22,5 g ($\frac{1}{10}$ Mol.) Trichlornitrobenzol wurden mit 50 ccm Alkohol übergossen und nach Zusatz von 20 g ($\frac{4}{10}$ Mol.) Hydrazin-

hydrat 3 Stunden auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Aus der intensiv rot gefärbten Lösung schied sich ein gelbroter Krystallbrei ab, welcher abgesaugt und nach dem Trocknen mit Äther extrahiert wurde. Der Rückstand wurde dreimal aus Alkohol umkrystallisiert, gab aber doch keine genauen Analysenwerte. Schmp. 192° (rein 205°).

0,0920 g gaben 0,0890 g CO₂ und 0,0296 g H₂O.
 0,1360 g „ 0,1260 g CO₂ „ 0,0430 g H₂O.
 0,1198 g „ 0,1148 g CO₂ „ 0,0402 g H₂O.
 0,0984 g „ 27 ccm N bei 16° und 764 mm.
 0,1500 g „ 41,9 ccm N bei 20,5° und 764 mm.
 0,0900 g „ 0,1162 g AgCl.

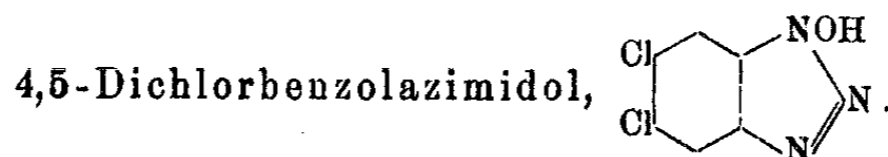
Berechnet für C ₆ H ₇ ON ₅ Cl ₂ :		Gefunden:		
C	30,76	26,39	25,27	26,19 %
H	3,01	3,6	3,53	3,76 „
N	29,93	32,01	31,97	— „
Cl	30,27	31,94	—	— „

Rein wurde das Salz aus freiem 4,5-Dichlorbenzolazimidol und Hydrazinhydrat erhalten.

0,0988 g gaben 26,2 ccm N bei 19° und 750 mm.
 0,0744 g „ 20,5 ccm N bei 28° „ 751 mm.

Berechnet für C ₆ H ₇ ON ₅ Cl ₂ :		Gefunden:	
N	29,93	29,94	29,74 %

Das Diammonsalz krystallisiert aus Alkohol in feinen weißen Nadeln vom Schmp. 205° (unter Zersetzung) und ist in Alkohol leicht löslich, in Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff unlöslich; Säuren fällen das freie Azimidol in weißen Flocken aus.



10 g rohes 4,5-Dichlorbenzolazimidoldiammonium wurden in 50 ccm warmem Wasser gelöst und die Lösung mit 10 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt. Der hierbei entstandene gelbgraue Niederschlag wurde nach dem Absaugen und Trocknen dreimal aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Die so erhaltenen weißen Nadeln sind in Alkohol, Eisessig, Aceton und Nitrobenzol gut löslich, fast nicht aber in Äther, Benzol und Ligroin. Beim Erhitzen färbt sich die

Substanz gegen 190° braun und verpufft heftig bei 194—196°. Die Lösung reagiert sauer gegen Lackmus, Alkalien lösen zu Salzen.

0,0994 g gaben 0,1288 g CO₂ und 0,0154 g H₂O.
 0,0728 g „ 0,0935 g CO₂ „ 0,0138 g H₂O.
 0,0836 g „ 15,8 ccm N bei 16° und 754 mm.
 0,1054 g „ 20,3 ccm N bei 22° „ 733 mm.
 0,1234 g „ 0,3256 g AgCl.
 0,2724 g „ 0,3746 g AgCl.

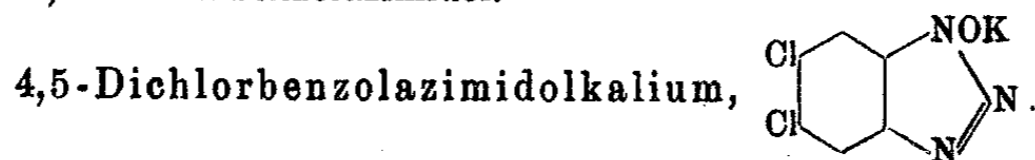
Berechnet für C ₆ H ₃ ON ₃ Cl ₂ :		Gefunden:	
C	35,31	35,35	35,04 %
H	1,47	1,73	2,12 „
N	20,60	20,97	21,06 „
Cl	34,78	34,42	34,04 „

Einwirkung von Alkalien auf 3,4-Dichlor-6-nitrophenylhydrazin.

Beim Erwärmen von 3,4-Dichlor-6-nitrophenylhydrazin mit wäßriger Natronlauge löste sich die Substanz mit violetter Farbe. Kocht man mit konzentriertem Alkali, so löst sich ein Teil und eine braune schmierige Masse von phenolartigem Geruch bleibt zurück. Aus dem Filtrat fällt mit Salzsäure wenig 4,5-Dichlorbenzolazimidol aus.

Einwirkung von Hydrazinhydrat auf 3,4-Dichlor-6-nitrophenylhydrazin.

Beim Eintropfen von Hydrazinhydrat in eine alkoholische Aufschlämmung von 3,4-Dichlor-6-nitrophenylhydrazin färbte sich die Mischung zunächst rot, dann braun. Nach einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde die Lösung filtriert und angesäuert. Der dabei ausfallende Niederschlag schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 196° und bestand aus 4,5-Dichlorbenzolazimidol.



Eine heiße Lösung von 2 g 4,5-Dichlorbenzolazimidol in 20 ccm Alkohol wurde mit 0,6 g Kaliumhydroxyd in 10 ccm Alkohol versetzt. Das beim Erkalten abgeschiedene Salz bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, farblose, perlmutterglänzende

Blättchen, die sich bei 230—250° explosionsartig zersetzen; es ist in Wasser sehr leicht löslich, weniger in Alkohol, nicht in Aceton, Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff.

0,3794 g gaben 0,1364 g K_2SO_4 .

0,1172 g „ 0,0420 g K_2SO_4 .

Berechnet für $C_6H_2ON_3Cl_2K$:

K 16,16

Gefunden:

16,08 16,13 %.

Barium-, Magnesium-, Kupfer- und Silbersalz
des 4,5-Dichlorbenzolazimidols.

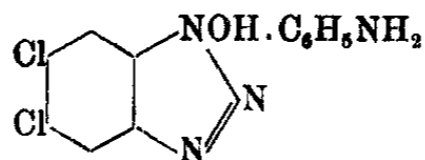
Ba-Salz: Eine wäßrige Lösung von Bariumnitrat wurde in der Hitze mit einer wäßrigen Lösung von 2 g 4,5-Dichlorbenzolazimidolkali versetzt. Das ausgefallene Bariumsalz ließ sich aus Wasser umkrystallisieren; es bildet farblose, seidenglänzende Nadeln, die in Alkohol wenig löslich sind und beim Erhitzen auf dem Spatel sowie beim Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure heftig verpuffen.

Mg-Salz: Eine konzentrierte wäßrige Lösung von 2 g Azimidolkali wurde in der Hitze mit einer Lösung von 1 g Magnesiumchlorid versetzt und das ausgefallene Salz aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, wobei sich verfilzte, faserige Krystalle bilden.

Cu-Salz: Kupfersulfatlösung fällt aus der Lösung des Kaliumsalzes einen graugrünen Niederschlag, der aus sehr viel Alkohol in feinen grünen Nadeln krystallisiert.

Ag-Salz: Silbernitrat erzeugt einen voluminösen weißen Niederschlag, der sich am Licht dunkel färbt und beim Erhitzen auf dem Platinspatel explodiert.

4,5-Dichlorbenzolazimidolanilin,

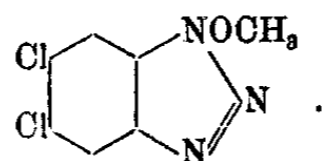


5 g 4,5-Dichlorbenzolazimidol wurden mit 15 g reinem Anilin auf dem Wasserbade bis zur Lösung erhitzt ($\frac{1}{2}$ Stunde). Beim Abkühlen krystallisierte das Anilinsalz in weißen rhombischen Nadeln. Aus Methylalkohol umkrystallisiert, schmolz das Salz unter Zersetzung bei 168°. In Wasser und Benzol ist es nicht löslich, wohl aber in Alkohol und Aceton.

0,1868 g gaben 31,2 ccm N bei 14° und 746 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{10}ON_4Cl_2$:	Gefunden:
N 18,90	19,19 %.

4,5-Dichlorbenzolazimidolmethyläther,



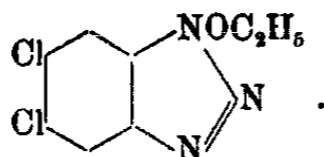
3 g 4,5-Dichlorbenzolazimidol wurden in alkoholischer Lösung mit 5,4 g Jodmethyl 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten krystallisierte zuerst Jodkali, später der Methyläther aus. Das Jodkali wurde durch Wasser entfernt, der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Der Methyläther, farblose glänzende Blättchen, schmilzt bei 129°, ist in Alkohol und Äther leicht löslich und in Wasser unlöslich.

0,0944 g gaben 0,1344 g CO_2 und 0,0200 g H_2O .

0,1112 g „ 19,50 ccm N bei 18° und 754 mm.

Berechnet für $C_7H_5ON_3Cl_2$:	Gefunden:
C 38,53	38,84 %
H 2,29	2,39 „
N 19,24	19,53 „

4,5-Dichlorbenzolazimidoläthyläther,



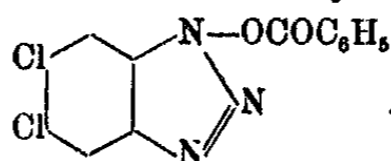
Zu einer Lösung von 2 g Dichlorbenzolazimidol in 20 ccm Alkohol wurde eine Lösung von 0,6 g Kaliumhydroxyd in 10 ccm Alkohol gegeben und mit 1,6 g Jodäthyl 3 Stunden zum Sieden erhitzt. Aus dem beim Erkalten abgeschiedenen Reaktionsprodukt wurde mit Wasser das Jodkali gelöst und der zurückbleibende Äthyläther aus Alkohol umkrystallisiert. Er bildet weiße monokline Blättchen vom Schmp. 90°, die in Alkohol und Äther leicht löslich, in Wasser unlöslich sind.

0,1450 g gaben 0,2218 g CO_2 und 0,0448 g H_2O .

0,1496 g „ 23,8 ccm N bei 14° und 751 mm.

Berechnet für $C_8H_7ON_3Cl_2$:	Gefunden:
C 41,40	41,73 %
H 3,01	3,45 „
N 18,11	18,39 „

4,5-Dichlorbenzolbenzoylazimidol,



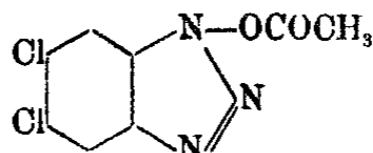
In einer Suspension von 2 g Dichlorbenzolazimidolkali in 30 ccm Alkohol wurden 1,6 g Benzoylchlorid nach und nach eingetragen. Aus der klaren Lösung krystallisierte alsbald das Benzoylderivat, welches, aus Ligroin umkrystallisiert, bei 152° schmilzt. Es bildet seidenglänzende Nadeln, welche ziemlich leicht in Äther, Aceton und Ligroin, nicht in Wasser löslich sind. Alkohol spaltet beim Kochen langsam in Benzoesäureester und Dichlorbenzolazimidol.

0,1376 g gaben 0,2442 g CO₂ und 0,0300 g H₂O.

0,1076 g „ 13,02 ccm N bei 17° und 754 mm.

Berechnet für C ₁₃ H ₇ O ₂ N ₂ Cl ₂ :		Gefunden:
C	50,67	50,45 %
H	2,27	2,53 „
N	13,62	13,86 „

4,5-Dichlorbenzylacetylazimidol,

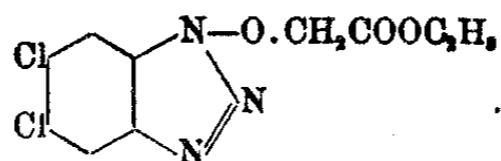


2,5 g 4,5-Dichlorbenzolazimidolkali, in 30 ccm Aceton suspendiert, wurden mit 1 g Acetylchlorid 1/2 Stunde auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen und Verdünnen mit Eiswasser fiel die Acetylverbindung in weißen Flocken aus, welche aus Benzol in farblosen Prismen vom Schmp. 150° erhalten wurden. In Aceton, Benzol, Ligroin und Alkohol ist die Substanz gut löslich, in Wasser unlöslich.

0,1260 g gaben 19,9 ccm N bei 25° und 752 mm.

Berechnet für C ₈ H ₅ O ₂ N ₂ Cl ₂ :		Gefunden:
N	17,10	17,34 %

4,5-Dichlorbenzolazimidoolessigester,



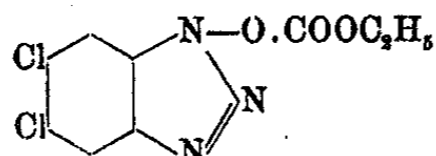
Eine Lösung von 2 g 4,5-Dichlorbenzolazimidolkali wurde mit 4 g Monochloressigsäureäthylester eine Stunde auf dem

Wasserbade erhitzt. Der entstandene Niederschlag wurde aus Alkohol umkrystallisiert und lieferte weiße glänzende, rhombische Prismen vom Schmp. 109° , welche in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin, nicht aber in Wasser löslich sind. Beim Erwärmen mit Hydrazinhydrat wurde die Verbindung gespalten, wobei das Diammonsalz des 4,5-Dichlorbenzolazimidols entstand.

0,1380 g gaben 18,3 ccm N bei 23° und 753 mm.

Berechnet für $C_{10}H_6O_2N_3Cl_2$:		Gefunden:
N	14,50	14,71 %.

4,5-Dichlorbenzolazimidolkohlensäureäthylester,

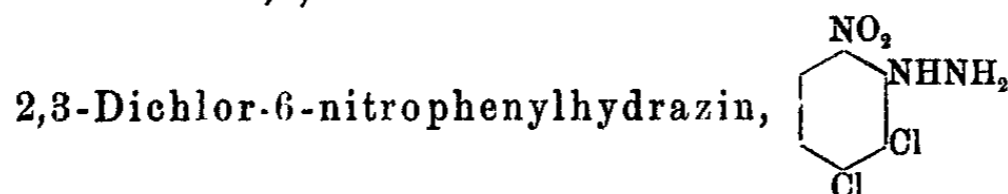


Eine Lösung von 2,5 g 4,5-Dichlorbenzolazimidolkali in 30 ccm Alkohol wurde allmählich mit 1 g Chlorkohlensäureäthylester versetzt. Der sofort ausfallende Niederschlag wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Die Verbindung bildet glänzende, rhombische, orangefarbene Blättchen vom Schmp. 123° und ist in Alkohol oder Benzol leicht löslich, schwer löslich in Äther und Ligroin und unlöslich in Wasser.

0,1402 g gaben 20,05 ccm N bei 28° und 754 mm.

Berechnet für $C_9H_6O_2N_3Cl_2$:		Gefunden:
N	15,22	15,42 %.

Einwirkung von wasserfreiem Hydrazin auf
2,4,5-Trichlornitrobenzol.



22 g ($\frac{1}{10}$ Mol.) 2,4,5-Trichlornitrobenzol, in 10 ccm absolutem Alkohol suspendiert, wurden mit 5 g ($\frac{1}{10}$ Mol) wasserfreiem Hydrazin versetzt, wobei sich die Flüssigkeit intensiv rot färbte. Das Gemenge wurde dann über freier Flamme langsam zum Sieden erhitzt. Falls starke Stickstoffentwicklung eintritt, muß sofort gekühlt werden. Nach 2 Minuten langem Sieden läßt man erkalten, wobei die Flüssigkeit zu einer harten dunkelroten Masse erstarrt. Aus dem gut abgepreßten Gemenge

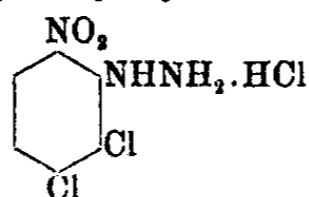
wurde mit Wasser Hydrazinchlorid und entstandenes Diammonsalz des 4,5-Dichlorbenzolazimidols ausgezogen, und aus dem getrockneten Rückstand durch Extrahieren mit Tetrachlorkohlenstoff das unverändert gebliebene 2,4,5-Trichlornitrobenzol entfernt. Das zurückgebliebene 2,3-Dichlor-6-nitrophenylhydrazin wurde aus Benzol umkrystallisiert und bildet rote rhombische Blättchen vom Schmp. 172°. Erhalten wurden nur 0,6 g.

0,2058 g gaben 34,0 ccm N bei 12° und 744 mm.

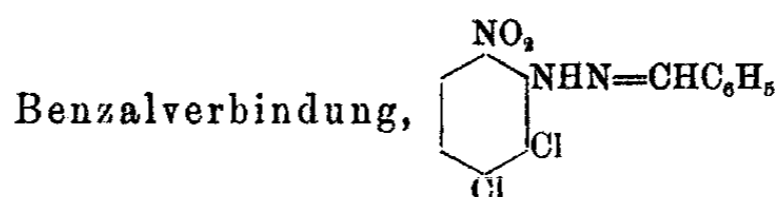
0,1870 g „ 30,8 ccm N bei 12° „ 744 mm.

Berechnet für $C_6H_3Cl_2NO_2N_2$:	Gefunden:
N	18,94
	19,10 19,03 %.

Salzsaures Salz des 2,3-Dichlor-6-nitrophenylhydrazins,



Beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure löste sich 2,3-Dichlor-6-nitrophenylhydrazin auf, wobei die Farbe in Gelb überging. Das beim Erkalten ausfallende salzsaure Salz wurde mit verdünnter Salzsäure gewaschen; es schmolz bei 195° unter Zersetzung. Schon heißes Wasser hydrolysiert das Salz; die gelbe Farbe der Verbindung verwandelt sich dabei wieder in Rot.



2,5 g 2,3-Dichlor-6-nitrophenylhydrazin wurden in 50 ccm Alkohol gelöst und unter Zusatz einiger Tropfen Eisessig mit 1,5 g Benzaldehyd kräftig geschüttelt. Der alsbald entstehende rote Niederschlag wurde aus viel Eisessig in feinen roten Nadeln vom Schmp. 225° erhalten. Die Verbindung ist in Alkohol, Äther und Benzol schwer löslich und wird von verdünnter Schwefelsäure nur sehr langsam gespalten.

0,2024 g gaben 24,6 ccm N bei 13° und 744 mm.

Berechnet für $C_{13}H_9Cl_2NO_2N_2$:	Gefunden:
N	13,56
	13,99 %.

**Über die Einwirkung von Hydrazin auf Nitro-
und Chlornitroderivate des Benzols und Naphthalins.**

Von

Ernst Müller.

IV. Abhandlung:

**Über die Einwirkung von Hydrazin auf
1-Chlor-2,4-dinitronaphthalin.**

Von

Karl Weisbrod.¹⁾

(Eingegangen am 5. September 1925.)

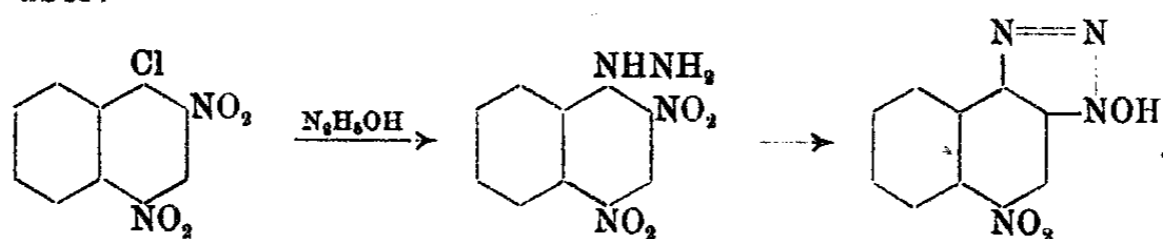
Im Anschluß an die Versuche über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Chlornitroderivate des Benzols war es von Interesse, auch Naphthalinderivate in den Bereich der Untersuchungen zu ziehen. Dazu schien besonders 1-Chlor-2,4-dinitronaphthalin geeignet; denn das entsprechende Benzolderivat, 2,4-Dinitrochlorbenzol, gibt mit Hydrazinhydrat glatt 2,4-Dinitrophenylhydrazin und dieses läßt sich auch in ein Azimidol überführen.

Wie die nachfolgenden Ausführungen zeigen, verlief beim 1-Chlor-2,4-dinitronaphthalin die Reaktion aber wesentlich anders. Beim Zugeben von 2 Mol Hydrazinhydrat zu 1 Mol Chlordinitronaphthalin und Erwärmen auf dem Wasserbade trat eine Reaktion ein, bei der eine Reihe von Produkten nebeneinander entstand. Wie die Entwicklung von Stickstoff sowie das Auftreten von Hydrazinchlorid beweist, erfolgte sowohl Reduktion wie Substitution. Aus dem dunkel gefärbten Rohprodukt konnten durch einen etwas umständlichen Tren-

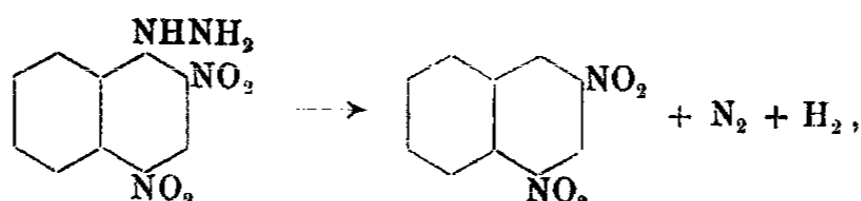
¹⁾ Karl Weisbrod, Über die Einwirkung von Hydrazin und Stickwasserstoffsäure auf 1-Chlor-2,4-dinitronaphthalin. Inaug.-Diss., Heidelberg 1925.

nungsgang 4,4'-Dinitro-2,2'-azonaphthalin, 2,4-Dinitronaphtholdiammonium, m-Nitronaphthylazimidol und 2,4-Dinitronaphthalin isoliert werden.

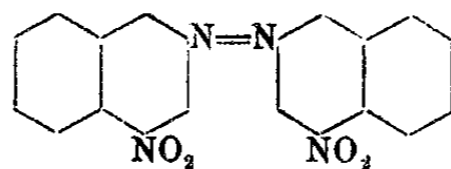
Es ist anzunehmen, daß sich, wenigstens teilweise, zuerst 2,4-Dinitronaphthylhydrazin bildet. Unter dem Einfluß noch vorhandenen Hydrazinhydrates geht dieses Naphthylhydrazin zum Teil in das Diammonsalz des m-Nitronaphthylazimidols über:



Zum Teil aber zerfällt das Dinitronaphthylhydrazin, eine offenbar sehr unbeständige Substanz, wohl in Dinitronaphthalin, Stickstoff und Wasserstoff,

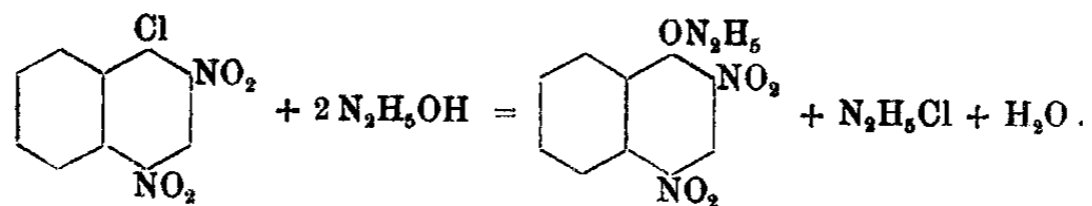


und das so entstandene Dinitronaphthalin wird dann teilweise zu 4,4'-Dinitro-2,2'-azonaphthalin



reduziert.

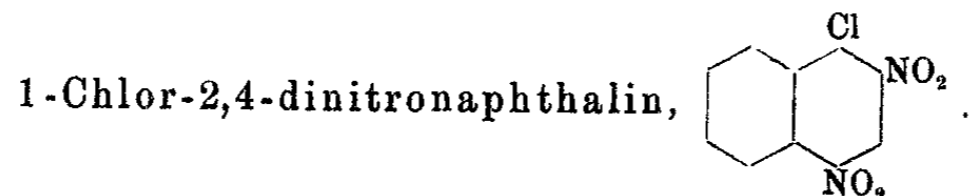
Daneben verläuft noch eine hydrolytische Spaltung des Chlordinitronaphthalins zu Dinitronaphtholdiammonium:



Um die Reaktion mehr nach einer bestimmten Richtung zu lenken, wurde Hydrazinhydrat bei gewöhnlicher Temperatur zu einer alkoholischen Aufschlämmung von Chlordinitronaphthalin gegeben, jedoch verlief die Einwirkung im wesentlichen ebenso wie in der Hitze.

Durch Anwendung von wasserfreiem Hydrazin bei gewöhnlicher Temperatur wurde die Hydrolyse zu Dinitronaphtholdiammonium vermieden; das Reaktionsprodukt bestand aus 4,4'-Dinitro-2,2'-azonaphthalin und Dinitronaphthalin neben Hydrazinchlorid. Bei diesen Versuchsbedingungen fand überhaupt keine Bildung von Azimidol statt.

Experimenteller Teil.



Das als Ausgangsmaterial benutzte 1-Chlor-2,4-dinitronaphthalin wurde nach einem patentierten Verfahren von Ullmann¹⁾ aus 2,4-Dinitronaphthol, p-Toluolsulfochlorid und Dimethylanilin dargestellt.

Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Chlordinitronaphthalin in der Wärme.

25,3 g ($\frac{1}{10}$ Mol) Chlordinitronaphthalin wurden mit 180 ccm Alkohol versetzt und langsam 10 g ($\frac{2}{10}$ Mol) Hydrazinhydrat in 10 ccm Alkohol zugegeben. Das dunkelrote Gemisch wurde 6 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, bis keine Gasentwicklung mehr erfolgte. Dann wurde der entstandene braunschwarze Niederschlag heiß abfiltriert (Filtrat F₁).

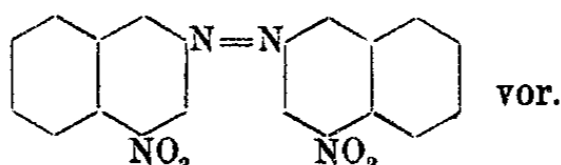
Er erwies sich als ein Gemisch von mehreren Substanzen. Durch Auskochen mit Wasser ließ sich der in Wasser lösliche Anteil abtrennen. Der in Wasser unlösliche Rückstand, dunkelbraune Krystalle, war auch in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig unlöslich, konnte aber aus Nitrobenzol umkrystallisiert werden. Die so erhaltenen, glänzend braunroten Nadelchen schmolzen bei 315° und zeigten deutlichen Pleochroismus von Gelb nach Braunrot. Unter dem Mikroskop sind massenhaft Zwillingskrystalle zu erkennen, ähnlich den bekannten Schwalbenschwanzzwillingen des Gipses. Die Auslöschungsschiefe zur Zwillingsnaht beträgt 24°.

¹⁾ Ber. 41, 3932 (1908).

0,1619 g gaben 0,3826 g CO₂ und 0,0508 g H₂O.
 0,1008 g „ 0,2379 g CO₂ „ 0,0297 g H₂O.
 0,1312 g „ 17,9 ccm N bei 24° und 748 mm.
 0,1476 g „ 19,9 ccm N bei 22° „ 748 mm.

Berechnet für C ₂₀ H ₁₂ O ₄ N ₄ :		Gefunden:	
C	64,52	64,47	64,39 %
H	3,23	3,51	3,30 „
N	15,05	14,98	14,95 „

Wie die Analyse zeigt, liegt 4,4'-Dinitro-2,2'-azonaphthalin



Wie oben erwähnt, wurde aus dem braunschwarzen Niederschlag mit heißem Wasser eine Substanz ausgezogen. Diese krystallisierte beim Erkalten aus und bildete nach dem Umkrystallisieren aus viel Alkohol hochrote, grad auslöschende Nadeln vom Schmp. 203—205°. Da diese Verbindung beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure in Dinitronaphthol und salzsaures Hydrazin zerlegt wird, handelt es sich um 2,4-Dinitronaphtholdiammonium.

0,2004 g gaben 0,3336 g CO₂ und 0,0658 g H₂O.
 0,1625 g „ 0,2691 g CO₂ „ 0,0589 g H₂O.
 0,1545 g „ 28,4 ccm N bei 16° und 752 mm.
 0,1327 g „ 24,9 ccm N bei 21° „ 754 mm.

Berechnet für C ₁₀ H ₁₀ O ₂ N ₄ :		Gefunden:	
C	45,11	45,41	45,18 %
H	3,76	3,67	4,05 „
N	21,05	21,10	21,08 „

Aus dem Filtrat vom Dinitronaphtholdiammonium fiel beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure ein gelber, flockiger Niederschlag aus. Dieser wurde abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert. So erhält man gelbe Täfelchen von ziemlich starker Doppelbrechung, die bei 215° verpuffen, sich in Alkalien lösen und durch Säuren wieder gefällt werden. Wie die Eigenschaften und die Analyse zeigen, liegt m-Nitronaphthylazimidol vor. Leider war die entstandene Menge sehr gering.

0,1273 g gaben 0,2441 g CO₂ und 0,0337 g H₂O.
 0,1242 g „ 26,7 ccm N bei 20° und 750 mm.

Hydrazin und Chlordinitronaphthalin. 311

Berechnet für $C_{10}H_8O_3N_4$:	Gefunden:
C 52,17	52,31 %
H 2,61	2,96 „
N 24,34	24,16 „

Aus dem oben erwähnten Filtrat F_1 krystallisierten beim Erkalten zwei Substanzen, nämlich braunrote Krystalle und Hydrazinchlorid. Dieses konnte durch Auswaschen mit Wasser entfernt werden und wurde im Waschwasser durch Benzaldehyd als Benzalazin (Schmp. 93°) nachgewiesen. Die nach dem Auswaschen zurückbleibenden braunroten Krystalle wurden mit Wasser ausgekocht, wodurch etwas Dinitronaphtholdiammonium extrahiert wurde. Der ungelöste Rückstand wurde schließlich aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert und bildet gelbbraune Krystalle vom Schmp. 143° . Die Analyse stimmt auf Dinitronaphthalin.

0,1373 g gaben 16,2 ccm N bei 24° und 748 mm.
 0,1185 g „ 14,0 ccm N bei 24° „ 748 mm.

Berechnet für $C_{10}H_8O_4N_2$:	Gefunden:
N 12,84	12,95 12,97 %

Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Chlordinitronaphthalin in der Kälte.

10,1 g ($\frac{4}{100}$ Mol) Chlordinitronaphthalin in 100 ccm Alkohol wurden unter Rühren langsam mit 4 g ($\frac{8}{100}$ Mol) Hydrazinhydrat versetzt, die mit 200 ccm Alkohol verdünnt waren. Der entstandene braunschwarze Brei wurde nach 48 Stunden abgesaugt und im Soxhletapparat 8 Stunden lang mit Alkohol extrahiert. Ungelöst blieb dabei 4,4'-Dinitro-2,2'-azonaphthalin, welches, wie oben beschrieben, aus Nitrobenzol umkrystallisiert wurde. In Lösung gegangen waren 2,4-Dinitronaphtholdiammonium, m-Nitronaphthylazimidoldiammonium, ferner auch etwas Dinitroazonaphthalin. Diese drei Substanzen schieden sich gemeinsam im Kolben des Soxhletapparates ab und wurden durch Auskochen mit Wasser getrennt. Ungelöst blieb hierbei 4,4'-Dinitroazonaphthalin und wurde abfiltriert. Aus dem Filtrat krystallisierte beim Erkalten Dinitronaphtholdiammonium aus. Nachdem dieses abfiltriert war, enthielt die Lösung noch m-Nitronaphthylazimidoldiammonium, woraus mittels Salzsäure m-Nitronaphthylazimidol gefällt wurde. Die Sub-

stanzen wurden, wie oben beschrieben, durch Umkrystallisieren gereinigt.

Einwirkung von wasserfreiem Hydrazin auf
Chlordinitronaphthalin.

10,1 g ($\frac{4}{100}$ Mol) Chlordinitronaphthalin wurden in 100 ccm absolutem Alkohol aufgeschlämmt. Unter ständigem Rühren wurde im Verlauf von 3 Stunden eine Lösung von 2,6 g wasserfreiem Hydrazin in 20 ccm absolutem Alkohol zuzießen lassen. Dabei schied sich eine dunkel gefärbte Substanz ab, die nach dem Abfiltrieren mit Alkohol erwärmt wurde. Wie bei den anderen Versuchen blieb auch hier 4,4'-Dinitro-2,2'-azonaphthalin ungelöst zurück. Es wurde nun dieser Rückstand abfiltriert und mit Wasser ausgekocht, wobei sich zeigte, daß kein Dinitronaphtholdiammonium entstanden war. Aus dem alkoholischen Filtrat vom Dinitroazonaphthalin krystallisierte beim Erkalten neben Hydrazinchlorid eine braune Substanz, welche nach dem Umkrystallisieren durch Mischschmelzpunkt als Dinitronaphthalin erkannt wurde.

Über die Einwirkung schwefligsaurer Salze
auf aromatische Amino- und Hydroxylverbindungen.

12. Mitteilung:

Über die Produkte der Einwirkung von Sulfiten
auf 1,8-Dinitronaphthalin.

Von

Hans Th. Bucherer und **Hans Barsch.**

[Aus dem technisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 7. Oktober 1925.)

A. Theoretischer Teil.

Einleitung.

Das 1,8-Dinitronaphthalin läßt sich durch Nitrierung von Naphthalin gewinnen und entsteht hierbei in beträchtlichen Mengen neben dem 1,5-Dinitronaphthalin. Während das 1,5-Dinitronaphthalin fast ausschließlich zur Darstellung von Alizarinschwarz S Verwendung findet, versuchte die Firma A. Fischesser & Co., Lutterbach, das abfallende 1,8-Dinitronaphthalin für die Gewinnung einer 1,8-Naphthylendiamin-trisulfonsäure zu verwerten. Das Fischessersche Verfahren besteht in der Einwirkung von wäßriger Natriumbisulfitlösung auf 1,8-Dinitronaphthalin und verläuft nach den Angaben der Patentschrift Nr. 79577 in der Weise, daß das 1,8-Dinitronaphthalin durch das Sulfit gleichzeitig reduziert und sulfoniert wird. Es war aber auf Grund der Kenntnis der Sulfitreaktionen voranzusehen, daß hierbei tatsächlich nicht nur eine Reduktion und gleichzeitige Sulfonierung erfolgt, sondern daß sich als dritter Vorgang eine Veresterung der 1,8-Diaminosäure zu dem Schwefligsäureester der entsprechenden 1,8-Aminonaphtholtrisulfonsäure abspielt, so daß die Ausbeute an einheitlicher

1,8-Diaminotrisulfonsäure durch diese Nebenreaktion erheblich beeinflußt werden mußte.

Ähnliches wie für das Fischessersche Patent gilt aber auch für das von den Höchster Farbwerken im D.R.P. 215338 angegebene Verfahren (Einwirkung von Natriumbisulfit auf 1,8-Dinitro-naphthalin in Gegenwart von Ammoniak) zur Herstellung der 1,4,7-Naphthylamindisulfonsäure. Es war vorauszusehen, daß auch diese Disulfonsäure gegen Bisulfit nicht beständig ist, weshalb auch hier ein glatter Verlauf der Reaktion bezweifelt werden mußte. Ein weiteres Ziel der Arbeit bestand darin, durch Vergleiche mit den durch Sulfonierung des 1,8-Naphthylendiamins gewonnenen Säuren die erforderliche Aufklärung über die Konstitution des Fischesserschen Reaktionsproduktes zu schaffen.

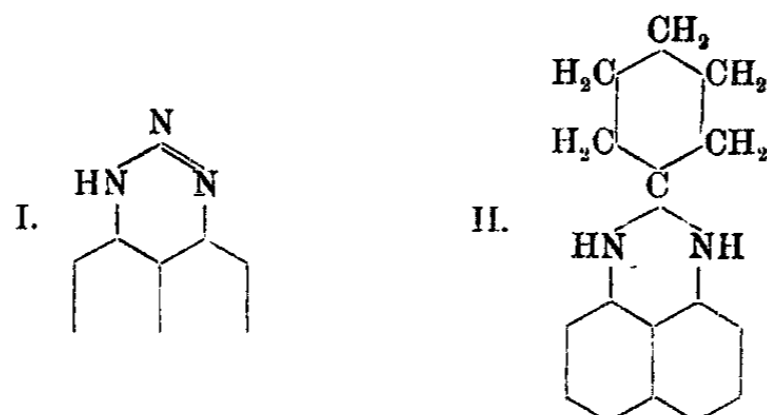
Bevor mit der ausführlichen Beschreibung der einzelnen Versuche begonnen wird, seien die besonderen Regeln, Gesetzmäßigkeiten und Charakterisierungsmöglichkeiten zusammengestellt, die die Grundlage für die Untersuchung bildeten und die im Verlauf der Arbeit des öfteren Erwähnung finden werden.

Von ausschlaggebender Bedeutung für die vorliegenden Untersuchungen sind die Sulfitreaktionen, d. h. die Regeln, die bei der Einwirkung von Sulfiten auf aromatische Amino- und Hydroxylverbindungen zu berücksichtigen sind.

Eine besondere Bedeutung ist den Sulfitreaktionen deshalb zuzuschreiben, weil sie in ganz bestimmter Weise durch die Stellung der Sulfogruppen beeinflußt werden, und weil umgekehrt aus der Reaktionsfähigkeit gewisser Sulfonsäuren gegenüber Natriumbisulfit auf die Stellung, in der sich die betreffenden Sulfogruppen befinden, geschlossen werden kann. So erweist sich den Sulfitreaktionen fast ohne Ausnahme die Parastellung einer Sulfogruppe als förderlich, während ihnen die Metastellung bei α - und β -Derivaten sowie die Orthostellung bei α -Derivaten hinderlich ist.

In bezug auf die Konstitutionsbestimmung bietet ferner die Regel, daß die Sulfogruppen, bei der Reduktion von Nitroverbindungen durch Sulfit unter gleichzeitiger Sulfonierung, nicht in Metastellung zur Aminogruppe einzutreten pflegen, sondern in o- oder p-Stellung, einigen Anhalt.

Die Peridiaminverbindungen lassen sich auf folgende Art nachweisen. Behandelt man ein Peridiamin in der Kälte mit Salzsäure und Nitrit, so entsteht ein Azimid (I), das mit Soda

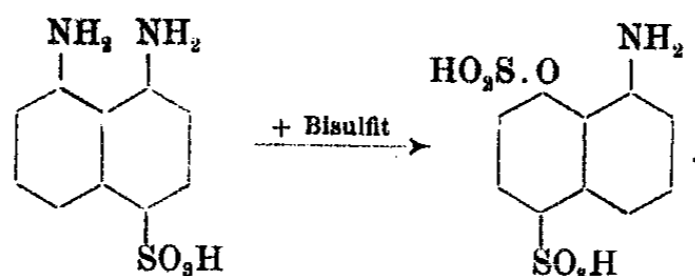


nach Rot umschlägt, während es mit konzentrierter Salzsäure ein leuchtendes Gelb liefert.

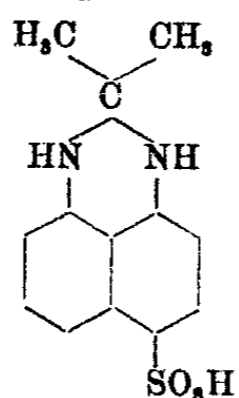
Noch deutlicher lassen sich die Peridiaminokörper von den Amino-, Oxy- und Aminooxyverbindungen durch die Kondensation mit Ketonen unterscheiden. Kocht man z. B. die 1,8-Naphthylendiaminotrisulfonsäure in salzsaurer Lösung mit Cyclohexanon, so bildet sich ein auffallend beständiges Kondensationsprodukt, dessen Konstitution vermutlich der Formel II entspricht. Daß die Diaminosäure eine wesentliche Veränderung durch die Kondensation mit dem Keton erlitten hat, geht daraus hervor, daß das aus Cyclohexanon und der Fischesserschen Säure erhaltene Kondensationsprodukt mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid in schwach mineralaurer Lösung einen violetten Farbstoff bildet, der, mit Natronlauge auf Fließpapier betupft, nahezu entfärbt wird, während der entsprechende Farbstoff der Fischesserschen Säure mit Natronlauge nach Grün umschlägt.

Von Wichtigkeit für die vorliegenden Versuche ist auch die Eigenschaft der Ketone (Aceton, Cyclohexanon), bei 1,8-Naphthylendiaminsulfonsäuren auf die in Parastellung zu einer Sulfogruppe befindlichen Aminogruppen einen eigenartigen schützenden Einfluß auszuüben. Es sei dies an folgendem Beispiel erläutert. Kocht man die 1,8,4-Naphthylendiaminmonosulfonsäure einige Zeit mit überschüssigem Bisulfit, so tritt auf Grund der oben angeführten Regel (vgl. S. 314) eine Schwefligsäureestergruppe an Stelle der zur Sulfogruppe paraständigen, in (1) befindlichen Aminogruppe, und man erhält

aus der 1,8,4-Naphthylendiaminmonosulfonsäure den Schwefligsäureester der 1,8,5-Aminonaphtholsulfonsäure:



Kondensiert man aber (gemäß D.R.P. 120016) zuerst die 1,8,4-Naphthylendiaminsulfonsäure mit Aceton und läßt dann auf das entstandene Kondensationsprodukt Natriumbisulfit einwirken, so wird nunmehr die Aminogruppe in (1) nicht angegriffen, da sie durch Aceton geschützt ist, und die Schwefligsäureestergruppe wird in (8) gebildet, so daß durch Verseifung die isomere 1,8,4-Aminonaphtholsulfonsäure entsteht. Man nimmt an¹⁾, daß dem Kondensationsprodukt die Formel



zukommt, die mit seiner Stabilität durchaus im Einklang steht.

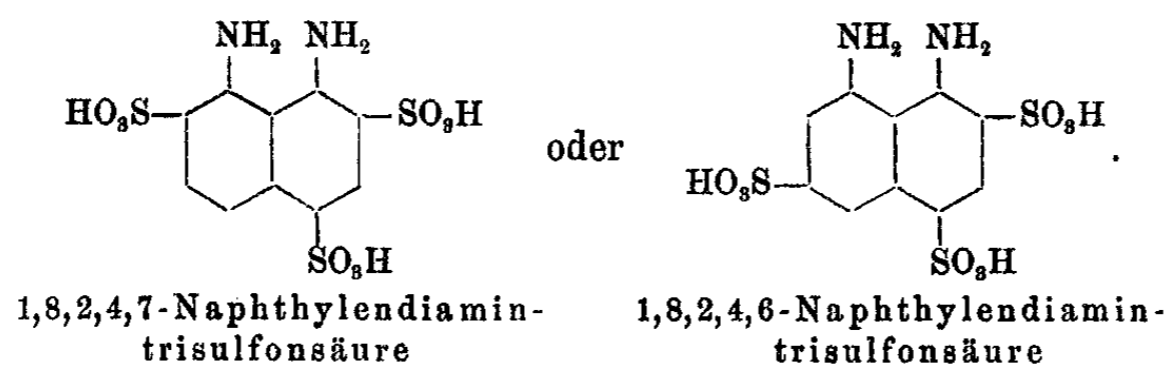
Zur Unterscheidung der Naphthylamin-, Naphthylendiamin-, Naphthol- und Aminonaphtholsulfonsäuren, die bei den folgenden Versuchen zum Teil nebeneinander auftreten, dienen die Farbstoffkupplungen mit *p*-Nitrobenzoldiazoniumchlorid und die Umschläge der dabei entstandenen Farbstoffe mit Säuren und Alkalien. So ist der Farbstoff der Fischerschen 1,8-Naphthylendiamintrisulfonsäure durch den Umschlag mit Natronlauge nach einem lebhaften Grün, mit Ammoniak und Soda nach Graublau gekennzeichnet; der Farbstoff der entsprechenden 1,8-Aminonaphtholtrisulfonsäure wird mit Natronlauge, Ammoniak und Soda blau, der Farbstoff der 1,4,7-Naphthylamindisulfonsäure mit konzentrierter Salzsäure violett, während

¹⁾ Bucherer, dies. Journ. [2] 70, 345 (1904).

Einwirkung von Sulfiten auf Dinitronaphthalin. 317

der Farbstoff der 1,4,7-Naphtholdisulfonsäure (acetatisch mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid gekuppelt) mit konzentrierter Salzsäure nach Gelb (mit violetter Kern) umschlägt.

Nach den Angaben des Fischesserschen Patents erhält man als Endprodukt lediglich eine 1,8-Naphthylendiamin-trisulfonsäure, der folgende Konstitution von Fischesser zugeschrieben wird:



Auf Grund der Erfahrungen auf dem Gebiete der Sulfitreaktionen konnte es nicht schwer fallen, die der Trisulfonsäure wirklich zukommende Konstitution zu bestimmen, wobei sich ergab, daß beide von Fischesser aufgestellten Formeln als ausgeschlossen gelten müssen.

Die bei der vorliegenden Untersuchung durch die Einwirkung von Bisulfit auf 1,8-Dinitronaphthalin gewonnene Naphthylendiamintrisulfonsäure stimmt mit der von Fischesser beschriebenen Naphthylendiamintrisulfonsäure ihren Eigenschaften nach überein. Sie ist meist etwas grau gefärbt und löst sich leicht in kaltem, sehr leicht in heißem Wasser. Ihre wäßrige Lösung zeigt geringe grüne Fluorescenz. Mit Nitrobenzoldiazoniumchlorid vereinigt sie sich zu einem violetten Farbstoff, der durch konzentrierte Salzsäure nicht merklich verändert wird.

Kocht man den Farbstoff der Diaminosäure in salzsaurer Lösung mit Cyclohexanon einige Zeit, so wird er ganz wesentlich verändert. Gießt man ihn auf Fließpapier und überstreicht ihn mit Natronlauge, so schlägt er nicht mehr nach Grün um, sondern wird nahezu entfärbt.

Durch Erhitzen der 1,8-Naphthylendiamintrisulfonsäure mit verdünnten Mineralsäuren wird nach Angabe von Fischesser eine Aminonaphtholdisulfonsäure gebildet, desgleichen läßt sich der Farbstoff der Diaminosäure mit verdünnten Mineralsäuren

leicht zu einem Aminonaphtholsulfonsäurefarbstoff verkochen, der sich durch seine Reaktionen von dem Farbstoff der Diaminosäure deutlich unterscheidet. — Salpetrige Säure führt die Trisulfonsäure in der Kälte in eine Azimidoverbindung über, die mit Soda die schon oben erwähnte Rotfärbung ergibt (Umschlag des Rot mit Salzsäure nach Gelb). Kocht man die Säure längere Zeit (6—8 Stunden) mit Natriumbisulfit, so entsteht der Schwefligsäureester einer 1,8-Aminonaphtholtrisulfonsäure, die sich nach dem Sauer-alkalisch-sauer-aufarbeiten durch ihre Farbstoffreaktionen als solche nachweisen läßt.

Um die Ausbeute an der eben beschriebenen Diaminosäure festzustellen, bietet die Titrationsmethode mit Nitrobenzoldiazoniumchlorid ein gutes Mittel. Nach schwachem Ansäuern läßt man die Diazolösung zulaufen. Hierbei hat man nun zu berücksichtigen, daß, falls man nur sauer aufarbeitet, sich in dem Reaktionsprodukt noch der Schwefligsäureester der 1,8-Aminonaphtholtrisulfonsäure befindet, der in schwach mineralsaurer Lösung mit der Diazolösung sich infolge seiner verminderten Kupplungsfähigkeit nicht zum Azofarbstoff zu vereinigen vermag. Arbeitet man aber in bekannter Weise alkalisch-sauer auf, so wird der Schwefligsäureester in die 1,8-Aminonaphtholtrisulfonsäure übergeführt, die sich leicht mit Diazoniumsalz kombinieren läßt. Erwähnt sei, daß man, wie zu erwarten, beim Alkalisch-aufarbeiten starken Geruch nach Ammoniak und beim zweiten Sauer-aufarbeiten noch reichlich SO_2 wahrnehmen kann, wodurch die Anwesenheit eines Esters bewiesen ist. Es ist also außer Zweifel, daß sich ein großer Teil des Reaktionsproduktes als Schwefligsäureester der 1,8-Aminonaphtholtrisulfonsäure vorfindet, ein Ergebnis, durch das die auf die Kenntnis der Sulfitreaktionen gestützte ursprüngliche Annahme eine vollkommene Bestätigung findet. Auffallenderweise tritt schon in der Kälte bei Zusatz von Alkali zur sauer aufgearbeiteten Mutterlauge eine Veränderung des gelbbraunen Farbtones der Lösung nach Grün hin ein, während beim darauffolgenden Ansäuern ein Umschlag nach Rotviolett-färbung zu beobachten ist. Diese unerwartete Farbstoffbildung aus einer nur schwach gelbbraun gefärbten Reaktionsflüssigkeit durch bloße Einwirkung von Alkali — Ähnliches erfolgt bei längerem Erhitzen mit verdünnten Säuren —

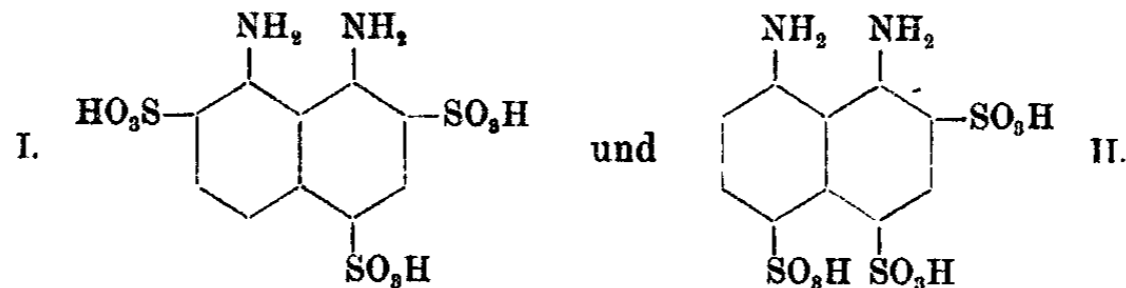
steht ohne Analogie da und soll noch eingehender untersucht werden.

Über die Ergebnisse der Titrationsen läßt sich zusammenfassend folgendes berichten: Die freiwillig ausgeschiedene 1,8-Naphthylendiamintrisulfonsäure entspricht nur etwa 8,8% des angewandten 1,8-Dinitronaphthalins. Die nur sauer aufgearbeitete Mutterlauge enthält weitere 15,4% an entstandener 1,8-Diaminosäure. Die sauer-alkalisch-sauer aufgearbeitete Mutterlauge entspricht 31,9% des angewandten 1,8-Dinitronaphthalins.

Im ganzen Fischesserschen Reaktionsprodukt sind danach 40,7% an kombinationsfähiger Substanz (bezogen auf das angewandte 1,8-Dinitronaphthalin) festzustellen. Woraus die übrigen 59,3% nicht kombinationsfähiger Substanz bestehen, bleibt weiteren Untersuchungen vorbehalten. Vielleicht bilden die oben erwähnten, unter der Einwirkung des Alkalis in grüne bzw. violette Farbstoffe übergehenden Reaktionsprodukte einen erheblichen Teil dieser 59,3%. Aus allem geht wenigstens hervor, daß es nach dem Fischesserschen Patent keineswegs leicht möglich ist, aus 1,8-Dinitronaphthalin eine gute Ausbeute an 1,8-Naphthylendiamintrisulfonsäure zu erhalten.

Es bleibt nun die Frage zu beantworten, welche Konstitution dem eben beschriebenen und von Fischesser als 1,8-Naphthylendiamintrisulfonsäure angesehenen Reaktionsprodukt zukommt. Daß wir es mit einer 1,8-Naphthylendiamin-sulfonsäure zu tun haben, ist aus der Bildungsweise zu schließen. Ob nun mit einer Di- oder Trisulfonsäure, war durch Elementaranalyse (von N und S) zu entscheiden. Es ist hierbei ohne Belang, wenn die Diaminosäure durch Kochsalz verunreinigt sein sollte, da es lediglich darauf ankommt zu berechnen, in welchem Verhältnis der Stickstoff zum Schwefel in der zu untersuchenden Säure steht. Dagegen ist eine Beimengung von Glaubersalz (aus dem Sulfit entstanden) wohl zu beachten. Da sich nun in der nach Fischesser ausgeschiedenen Säure anorganisch gebundener Schwefel nachweisen läßt, so ist dieser in Form von BaSO_4 in einer besonderen Analyse zu bestimmen und bei der Berechnung in Abzug zu bringen. Theoretisch steht der Stickstoff zum Schwefel in der 1,8-Naphthylendiamin-trisulfonsäure im Gewichtsverhältnis 1:3,4; gemäß der quanti-

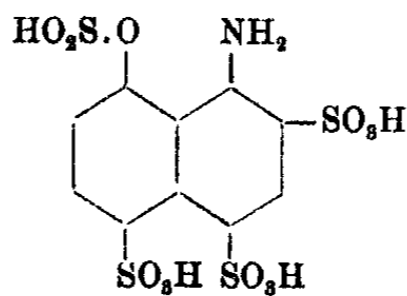
tativen Bestimmung, nach Abzug des Sulfatschwefels, im Verhältnis 1:3,38. — Daraus ergibt sich, daß tatsächlich nur eine Trisulfonsäure in Frage kommt, und zwar sind, da nach der oben erwähnten Regel im vorliegenden Falle der Eintritt von Sulfogruppen in die Metastellung als unwahrscheinlich anzusehen ist, für die Konstitution der 1,8-Naphthylendiamin-trisulfonsäure zunächst nur die folgenden beiden Formeln:



näher in Betracht zu ziehen.

Nach den Erfahrungen bei den Sulfitreaktionen übt aber die Stellung der Sulfogruppen einen bestimmenden Einfluß auf die Bildung von Schwefligsäureestern aus insofern, als die Orthostellung bei α -Derivaten ebenso wie die Metastellung der Esterbildung hinderlich ist, während die Parastellung die Sulfitreaktionen begünstigt. Gelingt es nun, durch längere Einwirkung von Natriumbisulfit die Diaminosäure in den Schwefligsäureester der 1,8-Aminonaphtholtrisulfonsäure zu verwandeln, so können sich nicht Sulfogruppen gleichzeitig in (2) und (6) oder (7) befinden, da hierdurch die Entstehung einer Schwefligsäureestergruppe in (1) oder (8) verwehrt wird.

Tatsächlich wird aber durch die Einwirkung von Natriumbisulfit aus der fraglichen Diaminosäure der SO_2 -Ester der 1,8-Aminonaphtholtrisulfonsäure gebildet, für den daher nur die Formel:

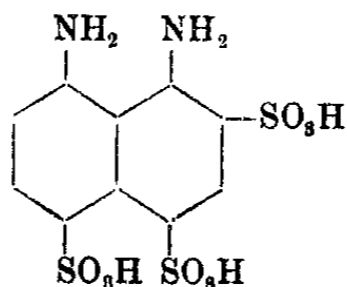


in Betracht kommen kann.

Noch einen anderen Anhalt für die Konstitution der Säure gewinnt man durch folgende Überlegung. Wird die eine, bisher gegenüber Bisulfit reaktionsfähige Aminogruppe der Diamino-

Einwirkung von Sulfiten auf Dinitronaphthalin. 321

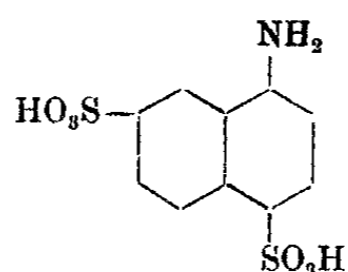
säure durch die Kondensation mit Cyclohexanon bis zu einem gewissen Grade inaktiviert (vgl. S. 316), und befindet sich zur anderen Aminogruppe eine Sulfogruppe in Orthostellung, so könnte trotz längerer Einwirkung von Natriumbisulfit auf die Säure keine Schwefligsäureestergruppe in den Naphthalinkern treten. Auch hier ergibt der praktische Versuch wieder die Bestätigung dafür, daß nur die Formel II in Betracht kommt. Kondensiert man die Diaminosäure mit Cyclohexanon und behandelt das Kondensationsprodukt längere Zeit (etwa 10 Stdn.) mit Natriumbisulfit, so entsteht kein SO_2 -Ester der 1,8-Aminonaphtholtrisulfonsäure. Arbeitet man nämlich eine Probe saueralkalisch-sauer auf, so ist es unmöglich, Ammoniak- oder Schwefeldioxydgeruch wahrzunehmen; ferner gelingt es nicht, die 1,8-Aminonaphtholtrisulfonsäure durch ihre Farbstoffreaktionen festzustellen. Es ist hiermit also eindeutig bewiesen, daß der fraglichen Diaminosäure die Konstitution einer 1,8,2,4,5-Naphthylendiamintrisulfonsäure zukommt:



Unter etwas anderen Bedingungen, wie die Firma Fischer die Diaminosäure, erhielten die Höchster Farbwerke die 1,4,7-Naphthylamindisulfonsäure. Nach ihrem Patent läßt man etwa 8 Mol. Natriumbisulfit, nach Zugabe von Ammoniak, unter gutem Rühren auf 1 Mol 1,8-Dinitronaphthalin bei einer Temperatur von 80—90° C einwirken. Nach dem Sauerarbeiten bildet sich, nachdem das Reaktionsprodukt der Patentschrift gemäß etwa 12 Stunden auf dem Wasserbade gerührt worden ist, ein Krystallbrei, der aus 1,4,7-Naphthylamindisulfonsäure besteht. Aus der Mutterlauge soll sich eine 1,2,4,7-Naphthylamintrisulfonsäure durch festes Kochsalz aussalzen lassen. Wie gemäß dem Verfahren des Fischerschen Patents, so dürfte auch hier ein glatter Reaktionsverlauf wenig wahrscheinlich sein, denn auch hier wird mit einem Überschuß an Sulfit gearbeitet, so daß die Bildung eines Schwefligsäureesters der

Naphtholdisulfonsäure aus der primär entstandenen 1,4,7-Naphthylamindisulfonsäure vorauszusehen und im Zusammenhang damit eine Verminderung der Ausbeute an 1,4,7-Naphthylamindisulfonsäure zu erwarten ist. Das gleichzeitige Verschwinden der einen NO_2 -Gruppe aus dem 1,8-Dinitronaphthalin ohne Hinterlassung einer Aminogruppe ist zwar höchst überraschend, hat aber vorläufig noch keine ausreichende Erklärung gefunden.

Die nach dem Höchster Verfahren nur in geringer Menge abgeschiedene 1,4,7-Naphthylamindisulfonsäure



ist in kaltem und heißem Wasser ziemlich leicht löslich, läßt sich aber unschwer wieder aussalzen. — Ihre wäßrige Lösung zeigt blaue Fluorescenz und läßt sich mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid schwach mineralsauer oder acetatisch zu einem roten Farbstoff vereinigen, der, auf Fließpapier aufgegossen, mit konzentrierter Salzsäure nach Violett, mit Natronlauge nach Grün (bräunlicher Rand) umschlägt und durch Ammoniak und Soda keine merklichen Veränderungen erleidet.

In wäßriger Lösung läßt sich die Säure leicht diazotieren, und die hierbei gebildete Diazoverbindung vereinigt sich mit Schöffersalz zu einem blaustichig roten Azofarbstoff, der gegen konzentrierte Salzsäure beständig ist. — Von Cyclohexanon wird die 1,4,7-Naphthylamindisulfonsäure, im Unterschied von der 1,8-Diaminotrisulfonsäure, weder in sodaalkalischer noch in salzsaurer Lösung verändert. — Dagegen läßt sie sich leicht mit Natriumbisulfit zu dem SO_2 -Ester der 1,4,7-Naphtholdisulfonsäure umkochen, dessen Entstehung sich beim Saueralkalisch-saueraufarbeiten durch den Geruch nach Ammoniak bzw. Schwefeldioxyd sowie ferner durch die Farbstoffreaktionen des nach dem Saueralkalisch-saueraufarbeiten acetatisch gebildeten p-Nitranilinazofarbstoffes der 1,4,7-Naphtholdisulfonsäure nachweisen läßt.

Um zu ermitteln, wieviel Prozent des Ausgangsmaterials in kombinationsfähige Substanz umgewandelt sind, titriert man,

wie beim Fischerschen Versuch, mit einer etwa $\frac{1}{25}$ n-Lösung von p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid. Man findet hierbei in der nur sauer aufgearbeiteten Lösung 6,9% kombinationsfähiger Substanz, nach dem Sauer-alkalisch-saueraufarbeiten ungefähr das Doppelte (13,2%). Das Schicksal der übrigen 86,8% des Ausgangsmaterials war zunächst nicht zu erkennen. Jedenfalls handelt es sich um die Entstehung einer sehr leicht löslichen Verbindung. Zu bemerken ist ferner, daß beim Sauer-alkalisch-saueraufarbeiten des Reaktionsproduktes der für das Vorhandensein eines Schwefligsäureesters charakteristische Geruch nach SO_2 wahrgenommen wird. Außerdem beobachtet man hierbei die schon bei der Darstellung der Fischerschen 1,8,2,4,5-Naphthylendiamintrisulfonsäure (beim Alkalisch-saueraufarbeiten) erwähnte Veränderung des ursprünglich gelbbraunen Farbtones der Lösung nach Grün bzw. Violett hin. Eine Probe der sauer-alkalisch-saueraufgearbeiteten Mutterlauge ließ sich mit Cyclohexanon kondensieren, woraus auf die Anwesenheit von 1,8-Naphthylendiaminsulfonsäure geschlossen werden kann.

Es blieb noch zu entscheiden: Entspricht die gereinigte Säure nun auch tatsächlich der bekannten 1,4,7-Naphthylamin-disulfonsäure, oder handelt es sich etwa um die ihr nahestehende 1,4,6-Naphthylamin-disulfonsäure? Diese Frage ließ sich durch unmittelbaren Vergleich der aus Dinitronaphthalin erhaltenen Säure mit der 1,4,7- und der 1,4,6-Naphthylamin-disulfonsäure beantworten. Ein merklicher Unterschied zwischen der 1,4,6- und 1,4,7-Naphthylamin-disulfonsäure ergibt sich, wenn man ihre wäßrige Lösung schwach mineralsauer mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid kuppelt. Der 1,4,6-Naphthylamin-disulfonsäurefarbstoff schlägt mit konzentrierter Salzsäure nach Blau, der Farbstoff der 1,4,7-Naphthylamin-disulfonsäure und auch der aus der fraglichen Säure erhältliche wird mit Salzsäure violett. Damit ist eine vorläufige Übereinstimmung mit der 1,4,7-Naphthylamin-disulfonsäure festgestellt. Die sich aber auch noch auf folgende Art beweisen läßt: Kocht man die 1,4,7-Naphthylamin-disulfonsäure mit überschüssiger Na-Bisulfitlösung längere Zeit, so entsteht der Schwefligsäureester der 1,4,7-Naphthylamin-disulfonsäure, der beim Sauer-alkalisch-saueraufarbeiten zur 1,4,7-Naphthylamin-disulfonsäure selbst verseift wird. Diese unterscheidet sich deutlich von der 1,4,6-Naphthylamin-disulfonsäure.

säure. Kuppelt man nämlich die 1,4,7-Naphtholdisulfonsäure acetatisch mit Paranitrobenzoldiazoniumchlorid, so erhält man einen roten Farbstoff, der mit konzentrierter Salzsäure nach einem Gelbrot umschlägt, das durch einen violetten Kern ausgezeichnet ist, während der auf gleiche Art gebildete rote Farbstoff der 1,4,6-Naphtholdisulfonsäure bei Zusatz von konzentrierter Salzsäure nach einem Gelb umschlägt, das diesen violetten Kern nicht besitzt. Kocht man nun die fragliche Säure aus 1,8-Dinitronaphthalin etwa 10 Stunden mit Natriumbisulfit, so wird, wie die Farbstoffreaktionen nach dem Sauer-alkalisch-saueraufarbeiten beweisen, tatsächlich die Naphthylamindisulfonsäure vollkommen in den Schwefligsäureester der 1,4,7-Naphtholdisulfonsäure übergeführt.

Bei den weiteren vergleichenden Versuchen zur Darstellung von 1,8-Naphthylendiaminsulfonsäuren diente als Ausgangsmaterial das 1,8-Naphthylendiamin, das durch Umkrystallisieren aus 30-prozent. Alkohol gereinigt wurde; dieses wird mit einem schwachen, etwa 2-prozent. Oleum sulfoniert. Zunächst bei 50—60° C, dann bei etwa 85° und schließlich, da die Sulfonierung noch ziemlich unvollkommen ist, bei 95—100°. Gießt man nach etwa 19 Stunden das Reaktionsprodukt unter Rühren in H₂O (genaue Angabe vgl. S. 333), so scheidet sich hauptsächlich die bekannte 1,8,4-Naphthylendiaminmonosulfonsäure aus. Von ihr aus gelangt man durch weitere Sulfonierung mit 20-prozent. Oleum (vgl. D.R.P. 72584, Cassella & Co.) zu einer Naphthylendiamindisulfonsäure, die in ihren Eigenschaften zu prüfen und mit der nach Fischesser gewonnenen 1,8-Naphthylendiamintrisulfonsäure zu vergleichen war. Die Monosulfonsäure vereinigt sich, in etwas Soda aufgenommen und dann schwach angesäuert, mit diazotiertem p-Nitranilin zu einem violetten, in Wasser schwer löslichen Farbstoff, der von Natronlauge nur wenig, dagegen von Ammoniak mit rotvioletter Farbe leicht gelöst wird. Mit Cyclohexanon wird die Säure in salzsaurer Lösung leicht kondensiert, mit HNO₂ entsteht in der Kälte ein Azimid, das mit Soda die für Peridiaminokörper kennzeichnende Rotfärbung liefert.

Die Konstitution der Disulfonsäure ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt hinsichtlich der Stellung der 2. Sulfo-Gruppe. Mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid vereinigt sie sich in

schwach mineral-saurer wäßriger Lösung zu einem violetten Farbstoff, der sich in Wasser schwer löst, mit Natronlauge nach Grün umschlägt, mit Soda und Ammoniak im Farbton ein wenig blauer wird und mit konzentrierter Salzsäure keine Veränderungen erleidet.

Vergleicht man die nach Fischesser dargestellte 1,8,2,4,5-Naphthylendiamintrisulfonsäure mit der eben beschriebenen Naphthylendiaminmono- und -disulfonsäure hinsichtlich ihrer Farbstoffe mittels p-Nitrobenzoldiazoniumchlorids und beobachtet die durch den Umschlag mit Ammoniak hervorgerufenen Farbtöne, so erkennt man sofort, daß der Trisulfonsäurefarbstoff mit Ammoniak sowohl im Reagenzglas als auch auf Fließpapier am blauesten erscheint, während die Di- und Monosulfonsäurefarbstoffe röttere Farbtöne ergeben. Im allgemeinen sind aber die drei Farbstoffe einander sehr ähnlich, und es ist unmöglich, nach dem Verkochen zu den entsprechenden 1,8-Aminonaphtholfarbstoffen einen wesentlichen Unterschied in ihren Reaktionen, abgesehen von ihrer Löslichkeit, festzustellen.

B. Experimenteller Teil.

Darstellung der 1,8,2,4,5-Naphthylendiamintrisulfonsäure nach Fischesser durch Einwirkung von Natriumbisulfit auf 1,8-Dinitronaphthalin.

Angewandt: 20 g 1,8-Dinitronaphthalin

267 g = 208 ccm 30-prozent. Na-Bisulfitlösung.

Man pulvert das 1,8-Dinitronaphthalin so fein wie möglich und läßt hierauf, statt der im Patent vorgeschriebenen 200 g 40-prozent. Bisulfits, 267 g = 208 ccm einer 30-prozent. Natriumbisulfitlösung (8,3 Mol Bisulfit auf 1 Mol 1,8-Dinitronaphthalin) einwirken, indem man am Rückflußkühler kocht, bis das 1,8-Dinitronaphthalin ziemlich gelöst ist, was etwa 17 Stunden in Anspruch nimmt. Das Reaktionsprodukt färbt sich allmählich dunkelgelb und zeigt grüne Fluorescenz. Das ungelöste 1,8-Dinitronaphthalin (0,289 g = 1,45 % des Ausgangsmaterials) wird abfiltriert und das Filtrat zwecks Zerstörung des überschüssigen Bisulfits mit verdünnter Schwefelsäure (Kongo!) gekocht. Es bildet sich nach dem Erkalten eine reichliche Aus-

scheidung von Glaubersalz neben geringen Mengen einer gelblichen, scheinbar organischen Substanz. Man versetzt das Ganze mit Wasser, erwärmt auf dem Wasserbade, wobei alles in Lösung geht, gibt 250 ccm gesättigter Kochsalzlösung, ferner unter Rühren 100 ccm konzentrierte Salzsäure und schließlich 50 g festes Kochsalz hinzu und dampft die Lösung ein wenig ein. Beim Erkalten bildet sich alsdann eine grünlichgraue Ausscheidung, die, wie aus dem Konstitutionsbeweis (vgl. theor. Teil) hervorgeht, der 1,8,2,4,5-Naphthylendiamintrisulfonsäure entspricht. Die ausgesalzene Säure wird abgenutscht, mit etwa 60—70 ccm eines Gemisches aus gesättigter Kochsalzlösung und konzentrierter Salzsäure (10:1) ausgewaschen und alsdann getrocknet.

Die Ergebnisse der Titrationsen.

Die Titrationsen dienten zur Ermittlung des Gehaltes an kombinationsfähiger Substanz, sowohl in der ausgeschiedenen 1,8,2,4,5-Naphthylendiamintrisulfonsäure als auch in der dazugehörigen Mutterlauge. (Näheres über die Ausführung dieser maßanalytischen Bestimmungen vgl. bei Möhlau-Bucherer, „Farbenchem. Praktikum“.)

Die angewandten 20 g 1,8-Dinitronaphthalin entsprechen 0,0917 Mol = 92 ccm n-Lösung. Die abgeschiedene 1,8,2,4,5-Naphthylendiamintrisulfonsäure wird in etwas Soda gelöst und auf 250 ccm H₂O aufgefüllt. Zur Titration säuert man, nachdem eine bestimmte Menge (20 ccm) abgemessen ist, diese schwach mit etwas verdünnter H₂SO₄ an und kuppelt mit einer n/25-Diazolösung.

a) Angewandt: 20 ccm der Diaminosäurelösung.

Verbraucht: 16 ccm n/25-Diazolösung = 0,64 ccm n-Lösung.

Für die ganze Lösung (250 ccm) werden verbraucht:

$$12,5 \times 0,64 = 8 \text{ ccm n-Lösung des Diazoniumsalzes.}$$

Dies entspricht einer Ausbeute an Diaminosäure von

$$\frac{800}{92} = 8,8 \% \text{ (kombinationsfähige Substanz).}$$

Zu bemerken ist, daß bei allen Titrationsen mit der Anzahl der verbrauchten ccm Diazolösung nur die durchschnittlichen Werte angegeben sind.

Einwirkung von Sulfiten auf Dinitronaphthalin. 327

Die Mutterlauge, die bereits sauer aufgearbeitet ist, wird auf 500 ccm H₂O aufgefüllt. Man kuppelt schwach mineral-sauer mit einer 25/n-Diazolösung.

b) Angewandt: 20 ccm der sauer aufgearbeiteten Mutterlauge.

Verbraucht: 14 ccm n/25-Diazolösung = 0,56 ccm n-Lösung.

Kombinationsfähige Substanz: $25 \times 0,56 = 14$ ccm n-Lösung,

in Prozenten: $\frac{1400}{92} = 15,4\%$.

Arbeitet man die Mutterlauge alkalisch-sauer auf, so wird der in mineral-saurer Reaktion kombinationsunfähige SO₂-Ester der 1,8-Aminonaphtholtrisulfonsäure zur 1,8-Aminonaphtholtrisulfonsäure verseift. Somit muß sich nunmehr bei der Titration ein größerer Gehalt an kombinationsfähiger Substanz ergeben, als er in der nur sauer aufgearbeiteten Mutterlauge zu finden ist, was auch den Tatsachen entspricht.

c) Angewandt: 20 ccm der sauer-alk.-sauer aufg. Mutterlauge.

Verbraucht: 29 ccm n/25-Diazolösung = 1,16 ccm n-Lösung.

Kombinationsfähige Substanz: $25 \times 1,16 = 29$ ccm n-Lösung,

in Prozenten: $\frac{2900}{92} = 31,9\%$.

Die Berechnung des Verhältnisses von N:S in der Fischesserschen Diaminosäure.

a) Stickstoffbestimmung:

gegebene Substanz (Diaminosäure) = 0,3058 g

gefundene Menge Stickstoff = 0,01082 g.

Prozentgehalt an Stickstoff in der Säure: $\frac{10820}{3058} = 3,54\%$.

b) Schwefelbestimmung:

gegebene Substanz (Diaminosäure) = 0,2526 g

gefundene Menge Schwefel = 0,0365 g

(berechnet aus der gef. Menge BaSO₄ = 0,2655 g)

Prozentgehalt an Schwefel: $\frac{36500}{2526} = 14,45\%$.

Bei der eben angeführten Schwefelbestimmung ist der Schwefelgehalt des der Diaminosäure beigemengten Glaubersalzes mit eingeschlossen. Um nun festzustellen, wieviel Glaubersalz sich in der Diaminosäure befindet, löst man eine abgewogene Menge der Na₂SO₄-haltigen Diaminosäure in H₂O

und versetzt die heiße salzsaure Lösung mit Chlorbarium. Die Ausscheidung von BaSO_4 filtriert man ab, trocknet, glüht und wägt.

Angewandt: 3,344 g Diaminosäure.
Ausgeschiedenes BaSO_4 = 0,63 g.

Demnach beträgt der Schwefelgehalt der Diaminosäure aus dem beigemengten Glaubersalz 2,59 ‰. Also ist in der reinen

Diaminosäure 14,45
 - 2,59

 = 11,86 ‰ Schwefel enthalten, und der Schwefel steht zum Stickstoff in der untersuchten Säure im Gewichtsverhältnis: 3,38 : 1. Theoretisch beträgt dieses Verhältnis für die 1,8,2,4,5-Naphthylendiamintrisulfonsäure 3,4 : 1.

Umkochung der 1,8-Diaminosäure mit Natriumbisulfit.

Um aus der 1,8,2,4,5-Naphthylendiamintrisulfonsäure den Schwefligsäureester der entsprechenden 1,8,2,4,5-Aminonaphtholtrisulfonsäure darzustellen, versetzt man etwa 1 g der 1,8-Diaminosäure mit 10 ccm 30-prozent. Natriumbisulfit und erhitzt die Lösung in einem kleinen Erlenmeyerkolben etwa 14 Stunden am Luftkühler. In einer sauer aufgearbeiteten Probe läßt sich dann die Diaminosäure nicht mehr nachweisen. Arbeitet man dagegen eine andere Probe sauer-alkalisch-sauer auf, so erkennt man hierbei den für die Bildung eines SO_2 -Esters charakteristischen NH_3 - und SO_2 -Geruch und kann nach dem Aufarbeiten die Farbstoffreaktionen der 1,8-Aminonaphtholtrisulfonsäure (Umschlag mit Ammoniak, Soda und Natronlauge nach Blau, das mit Salzsäure rot wird) einwandfrei feststellen.

Versuch der Umkochung des Kondensationsproduktes aus Cyclohexanon und Diaminosäure mit Na-Bisulfit.

In einem kleinen Erlenmeyerkolben kocht man 1 g Diaminosäure mit Cyclohexanon in salzsaurer Lösung so lange, bis sich die Veränderung der Diaminosäure durch das Keton an der Entfärbung des p-Nitranilinfarbstoffes mit Natronlauge zu erkennen gibt. Dann kocht man das Kondensationsprodukt weiter mit 10 ccm einer 30-prozent. Natriumbisulfitlösung und entnimmt ihr von Zeit zu Zeit Proben, die man sauer-alkalisch-

Einwirkung von Sulfiten auf Dinitronaphthalin. 329

sauer aufarbeitet. Auch nach 10-stündigem Erhitzen hat sich das Kondensationsprodukt aus 1,8-Diaminosäure und Cyclohexanon durch das Bisulfit nicht umkochen lassen, denn nach dem Sauer-alkalisch-saueraufarbeiten läßt sich nicht die 1,8-Aminonaphtholtrisulfonsäure nachweisen, sondern man erhält die gleichen Farbstoffreaktionen beim Kuppeln mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid wie vorher. Außerdem ist beim Alkalisch-saueraufarbeiten weder der Ammoniak- noch Schwefeldioxydgeruch wahrzunehmen. Die Bedeutung dieses Versuches wurde bereits im theoretischen Teil erläutert.

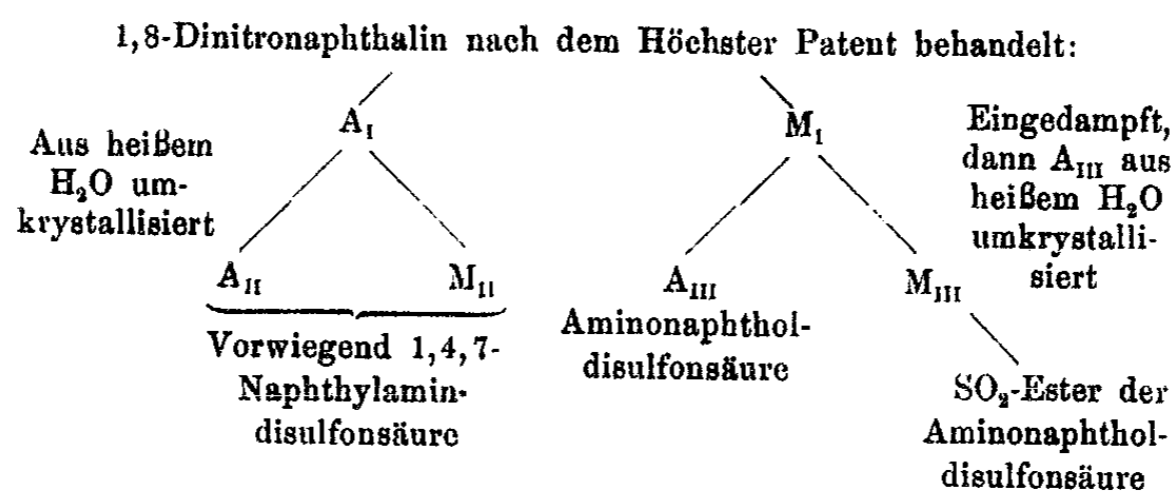
Das Höchster Patent (D.R.P. 215338).

Darstellung von 1,4,7-Naphthylamin-disulfonsäure durch Einwirkung von Natriumbisulfit und Ammoniak auf 1,8-Dinitronaphthalin.

Angewandt: 16 g 1,8-Dinitronaphthalin,
30 g 25-prozent. Ammoniak,
132 ccm 33-prozent. Na-Bisulfit.

Entsprechend der Patentschrift werden 16 g 1,8-Dinitronaphthalin möglichst fein gepulvert und mit 132 ccm 33-prozent. Natriumbisulfitlösung (= 150 g 40-prozent.) und 30 g 25-prozent. Ammoniak versetzt. Das Ganze wird bei etwa 90° auf dem Wasserbade erwärmt und durch eine Turbine ungefähr 16 bis 17 Stunden kräftig gerührt. Dann filtriert man das ungelöste 1,8-Dinitronaphthalin (= 0,25 g) ab, versetzt die bräunlichgelb gefärbte Lösung mit 60 g konzentrierter Salzsäure unter abermaligem Rühren und beobachtet nach einiger Zeit eine gelblichweiße Ausscheidung A₁, die durch Absaugen von der Mutterlauge M₁ getrennt und so lange mit gesättigter Kochsalzlösung ausgewaschen wird, bis man letztere nahezu farblos durchlaufen sieht.

Aus der Mutterlauge M₁ entsteht durch Eindampfen auf dem Wasserbade eine braungelbe Substanz A_{III}, die, wie aus den Farbstoffreaktionen folgt, 1,8-Aminonaphtholdisulfonsäure enthält. Man krystallisiert diese Säure aus heißem Wasser um und untersucht die Ausscheidung und Mutterlauge. Das nachstehende Schema verdeutlicht die Entstehung der in diesem Versuche festgestellten Verbindungen.



Die nach den Angaben des Patentbesitzers gewonnene und mit gesättigter Kochsalzlösung ausgewaschene 1,4,7-Naphthylamin-disulfonsäure diente noch zu folgenden Untersuchungen. Man löst sie zwecks Reinigung in möglichst wenig heißem Wasser und trennt nach dem Erkalten die entstandene Ausscheidung A_{II} von der zugehörigen Mutterlauge M_{II}. Man löst A_{II} in H₂O und kuppelt die wäßrige Lösung acetatisch mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid, wovon man zunächst nur einen Tropfen unter gleichzeitigem Schütteln hinzufügt.

Man erhält hierbei einen roten Farbstoff, der, auf Fließpapier aufgegossen, mit Ammoniak nach einem intensiven Blau umschlägt, das mit Salzsäure ziegelrot wird. Gibt man zu der zu untersuchenden Lösung einen weiteren Tropfen Diazolösung in der gleichen Weise, so wird der Umschlag mit Ammoniak schon bedeutend schwächer. Tropft man mehr und mehr p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid hinzu, so verschwindet das Blau bei Zugabe von Ammoniak zum Farbstoff fast ganz, und die 1,4,7-Naphthylamin-disulfonsäure ist eindeutig nachweisbar. Nach diesem sogen. „Vorkuppeln“ ist es unzweifelhaft, daß sich in der nach Höchst gewonnenen Säure A_{II} noch ein geringer Teil Aminonaphthol-disulfonsäure befindet. Die von der Mutterlauge M_{II} getrennte Ausscheidung A_{II} wird nun nochmals mit gesättigter Kochsalzlösung ausgewaschen, wobei die Reste an Aminonaphthol-sulfonsäure in Lösung gehen. Man kann daher im Waschwasser, wenn auch nur in geringen Mengen, Aminonaphthol-sulfonsäure feststellen. Die zurückbleibende gereinigte 1,4,7-Naphthylamin-disulfonsäure wird getrocknet und an einer späteren Stelle genauer bestimmt. Die Mutterlauge M_{II} wird ebenfalls vorsichtig acetatisch mit p-Nitrobenzoldiazonium-

chlorid gekuppelt, wobei man zunächst einen roten Farbstoff erhält, der den Eindruck der Anwesenheit von Aminonaphtholsulfonsäure erweckt, bei weiterer Zugabe von Diazolösung aber dem Farbstoff der 1,4,7-Naphthylaminsulfonsäure entspricht. Anders verläuft das Vorkuppeln, wenn man es, statt bei acetaticher, bei schwach mineralaurer Reaktion der Mutterlauge ausführt. Bei Zugabe des ersten Tropfens Diazolösung entsteht ein violetter Farbstoff, der mit Natronlauge nach Grün, mit Soda und Ammoniak nach Graublau umschlägt, und der mit konzentrierter Salzsäure keine wesentlichen Veränderungen erleidet, also durchaus dem Naphthylendiaminsulfonsäurefarbstoff entspricht. Bei weiterer vorsichtiger Zugabe von Diazolösung beobachtet man das Auftreten des Farbstoffes der Aminonaphtholsulfonsäure, und schließlich kuppelt die 1,4,7-Naphthylamindisulfonsäure. Es gelingt somit durch die eben beschriebene Methode, das sogen. „Vorkuppeln“, in der nach Höchst dargestellten Säure außer der 1,4,7-Naphthylamindisulfonsäure als Nebenprodukte die 1,8-Naphthylendiamindisulfonsäure und die 1,8-Aminonaphtholdisulfonsäure bzw. den entsprechenden Ester festzustellen. Die in der Patentschrift erwähnte, übrigens nicht kuppelnde 1,2,4,7-Naphthylamintrisulfonsäure war nicht besonders festzustellen.

Die Ergebnisse der Titrationsen.

Da nur sehr wenig 1,4,7-Naphthylamindisulfonsäure entstanden ist, lohnt es nicht, diese für sich zu bestimmen. Man titriert daher das ungetrennte Reaktionsprodukt und füllt zu dem Zweck die bereits sauer aufgearbeitete Lösung mit Wasser auf 500 ccm auf.

Die angewandten 16 g Dinitronaphthalin entsprechen 0,073 Mol = 73 ccm n-Lösung.

a) Angewandt: 40 ccm der sauer aufgearbeiteten Lösung.

Verbraucht: 10 ccm der n/25-Diazolösung = 0,4 ccm n-Lösung.

Kombinationsfähige Substanz: $12,5 \times 0,4 = 5$ ccm n-Lösung (in der ganzen Lösung).

In Prozenten ausgedrückt: $\frac{500}{73} = 6,9\%$.

b) Angewandt: 40 ccm der sauer-alkalisch-sauer aufg. Lösung.

Verbraucht: 19 ccm der n/25-Diazolösung = 0,76 ccm n-Lösung.

Kombinationsfähige Substanz in der ganzen Lösung:
 $12,5 \times 0,76 = 9,5$ ccm n-Lösung.

In Prozenten ausgedrückt: $\frac{950}{73} = 13,2\%$.

Umkochung der 1,4,7-Naphthylamindisulfonsäure
 (Höchst) mit Na-Bisulfit.

Ungefähr 1 g gereinigte 1,4,7-Naphthylamindisulfonsäure wird zwecks Umkochung, d. h. zur Darstellung des SO_2 -Esters der 1,4,7-Naphtholdisulfonsäure, etwa 10 Stunden am Luftkühler mit einer 30-prozent. Na-Bisulfitlösung (10 ccm) erhitzt. Kuppelt man dann eine sauer aufgearbeitete Probe des Reaktionsproduktes acetatisch mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid, so entsteht ein auf Fließpapier rot erscheinender Farbstoff der von dem 1,4,7-Naphthylamindisulfonsäurefarbstoff verschieden ist, da er mit Soda in ein Blauviolett übergeht, das sich beim Betupfen mit konzentrierter Salzsäure in ein Gelb mit violetter Kern verwandelt. Vereinigt man eine andere sauer aufgearbeitete Probe statt in acetatischer, in mineral-saurer Lösung mit dem Diazoniumsalz, so erkennt man an der verhältnismäßig sehr schwachen Farbstoffbildung, daß nur noch sehr wenig 1,4,7-Naphthylamindisulfonsäure vorhanden ist. Arbeitet man eine dritte Probe sauer-alkalisch-sauer auf, so bemerkt man zunächst den für die voraufgegangene Veresterung charakteristischen NH_3 - und SO_2 -Geruch und erhält dann beim Kuppeln mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid in acetatischer Lösung einen roten Farbstoff, der mit konzentrierter Salzsäure nach Gelb (mit violetter Kern) umschlägt und somit die Eigenschaften des 1,4,7-Naphtholdisulfonsäurefarbstoffes aufweist, neben dem die Spuren des 1,4,7-Naphthylamindisulfonsäurefarbstoffes verschwinden.

Die Sulfonierungsversuche.

Die Darstellung von 1,8,4-Naphthylendiaminmonosulfonsäure.

Angewandt: 20 g gereinigtes 1,8-Naphthylendiamin,
 220 g 2-prozent. Oleum.

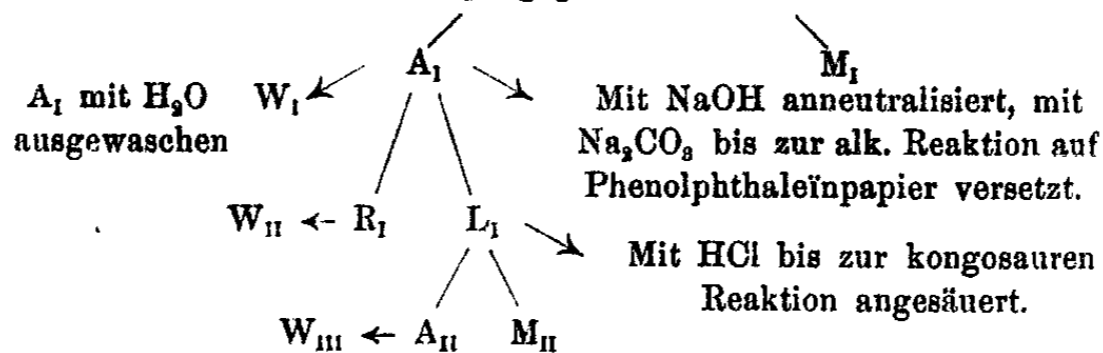
Man trägt in die Mischung aus 120 g Gewichtsteilen 20-prozent. Oleums und 100 Gewichtsteilen 95,6-prozent. Schwefel-

säure (= 220 g 2-prozent. Oleum) 20 g, durch Umkrystallisation aus 30-prozent. Alkohol gereinigtes 1,8-Naphthylendiamin ein. Zunächst erwärmte man das Ganze, um den Gang der Sulfonierung zu beobachten, nur auf eine Temperatur zwischen 50—60° C und entnahm von Zeit zu Zeit eine Probe. Fügt man zu der wäßrigen Lösung einer solchen etwas Natronlauge hinzu, so scheidet sich die freie Naphthylendiaminbase aus, die zuvor in Form ihres Sulfates in H₂O gelöst war. Die ausgeschiedene Base wird abfiltriert, das Filtrat mit etwas HCl versetzt und schwach mineral-sauer mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid gekuppelt. Hierbei entsteht ein violetter, in H₂O schwer löslicher Farbstoff, der bei Zugabe von Natronlauge nach Grün umschlägt. Benzol nimmt den Farbstoff ziemlich vollständig mit blauroter Farbe auf, woraus hervorgeht, daß das 1,8-Naphthylendiamin bei Temperaturen von 50—60° C noch nicht in die Monosulfonsäure verwandelt wird. Man erwärmte daher das Reaktionsgemisch auf dem Wasserbade (etwa 6 Stunden) weiter auf 85°, und da auch diese Temperatur zur Bildung der 1,8,4-Naphthylendiaminsulfonsäure sich nicht als ausreichend erwies, schließlich auf 95° C (etwa 5 Stunden lang). Untersucht man jetzt eine Probe des Reaktionsproduktes, so beobachtet man beim Zusatz von H₂O eine krystalline Ausscheidung. Gibt man etwas Natronlauge hinzu, so löst sie sich hierin, dafür fällt aber das 1,8-Naphthylendiamin, allerdings in nur geringem Maße, aus. Filtriert man nun das Diamin ab und säuert das Filtrat mit konzentrierter HCl an, so treten wieder die oben erwähnten Krystalle auf. Löst man sie in wenig Soda und kuppelt die Lösung schwach mineral-sauer mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid, so erhält man einen in H₂O schwer löslichen Farbstoff, der von Natronlauge nur wenig, dagegen von Ammoniak sehr leicht gelöst wird. Er läßt sich mit verdünnten Mineralsäuren zum Farbstoff einer 1,8-Aminonaphtholsulfonsäure verkochen, woraus auf die Anwesenheit von 1,8,4-Naphthylendiaminmonosulfonsäure geschlossen werden kann. Nach weiterem, etwa 3-stündigem Erhitzen der Lösung bei 95—100° C ist die Reaktion als beendet anzusehen. Man gießt nun das Reaktionsprodukt unter gleichzeitigem Rühren in 500 ccm kaltes Wasser. Hierbei scheidet sich hauptsächlich die 1,8,4-Naphthylendiaminmonosulfonsäure

aus (A_1). A_1 wird durch Absaugen von der dazugehörigen Mutterlauge M_1 getrennt. Die graue Ausscheidung A_1 wird mit H_2O gut ausgewaschen. Das Waschwasser (W_1) sowie die Mutterlauge M_1 enthalten, wie aus der Probe mit Benzol zu schließen ist, nur wenig 1,8-Naphthylendiamin. Die mit Wasser ausgewaschene Monosulfonsäure A_1 wird mit Natronlauge anneutralisiert und dann mit Soda bis zur alkalischen Reaktion auf Phenolphthaleinpapier versetzt. Man filtriert von dem hierbei gebildeten Rückstand R_1 (1,8-Naphthylendiamin und Verunreinigungen) ab, wäscht denselben mit H_2O aus (W_{II}) und säuert das Filtrat L_1 mit konzentrierter HCl bis zur kongosauren Reaktion an, wobei sich die 1,8,4-Naphthylendiaminmonosulfonsäure abscheidet (A_{II}). A_{II} wird durch Absaugen von der dazugehörigen Mutterlauge M_{II} getrennt und mit Wasser gut ausgewaschen (W_{III}). In A_{II} ist 1,8-Naphthylendiamin nur in winzigen Spuren nachzuweisen.

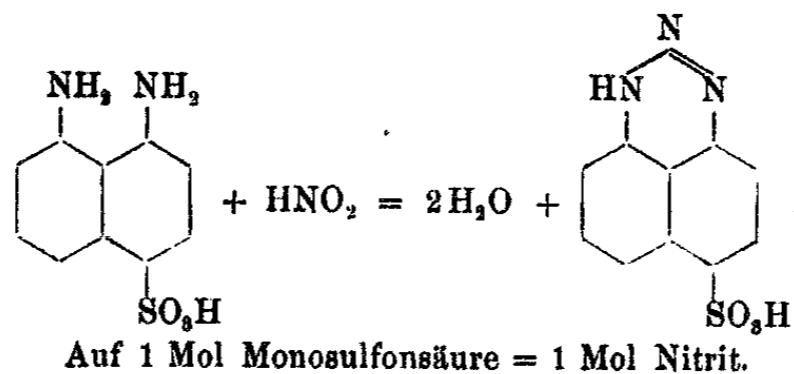
Zur Veranschaulichung der Aufarbeitung der 1,8,4-Naphthylendiaminmonosulfonsäure dient das nachstehende Schema:

Reaktionsprodukt aus 1,8-Naphthylendiamin und 2-prozent. Oleum,
in H_2O gegossen.



Die Ergebnisse der Titrationsen.

Die Titrationsen werden mit $n/5$ - Na -Nitritlösung ausgeführt. Die Umsetzung zwischen 1,8,4-Naphthylendiaminmonosulfonsäure und HNO_2 erfolgt nach der Gleichung:



Einwirkung von Sulfiten auf Dinitronaphthalin. 335

Auf analoge Art verläuft die Reaktion zwischen 1,8-Naphthylendiamin und HNO_2 . Als Indicator für die Tüpfelprobe dient JK-Stärkepapier. Sobald die Blaufärbung auftritt, ist die Titration beendet. Die für die Titrations abgemessenen Lösungen müssen schwach mineralsaure Reaktion zeigen. Das Ausgangsmaterial (20 g 1,8-Naphthylendiamin) entspricht 127 ccm n-Lösung, falls man von der Annahme ausgeht, daß das gereinigte 1,8-Naphthylendiamin 100-prozentig ist.

a) W_I auf 250 ccm H_2O aufgefüllt:

Angewandt: 20 ccm W_I .

Verbraucht: 2 ccm n/5-Nitritlösung = 0,4 ccm n-Lösung.

Kombinationsfähige Substanz in der ganzen Lösung:

$12,5 \times 0,4 \text{ ccm} = 5 \text{ ccm n-Lösung.}$

In Prozenten ausgedrückt: **3,9 %** komb. Substanz.

b) W_{II} ist auf 150 ccm aufgefüllt.

Angewandt: 20 ccm W_{II} .

Verbraucht: 0,9 ccm n/5-Nitritlösung = 0,18 ccm n-Lösung.

Kombinationsfähige Substanz in der ganzen Lösung:

$7,5 \times 0,18 = 1,3 \text{ ccm n-Lösung} = 1,06 \%$.

c) W_{III} ist auf 500 ccm aufgefüllt.

Angewandt: 20 ccm W_{III} .

Verbraucht: 0,2 ccm n/5-Nitritlösung = 0,04 ccm n-Lösung.

Die 500 ccm W_{III} enthalten $25 \times 0,04 = 1 \text{ ccm n-Lösung.}$

In Prozenten ausgedrückt: $100 : 127 = 0,79 \%$ komb. Substanz.

d) M_I ist auf 600 ccm aufgefüllt.

Angewandt: 20 ccm M_I .

Verbraucht: 1,5 ccm n/5-Nitritlösung = 0,3 ccm n-Lösung.

In den 600 ccm M_I sind kombinationsfähig:

$80 \times 0,3 \text{ ccm} = 9 \text{ ccm n-Lösung oder } 7,1 \%$.

e) M_{II} ist auf 500 ccm aufgefüllt.

Angewandt: 20 ccm M_{II} .

Verbraucht: 0,9 ccm n/5-Nitritlösung = 0,18 ccm n-Lösung.

In den 500 ccm M_{II} sind enthalten:

$27,5 \times 0,18 = 5 \text{ ccm n-Lösung oder } 4 \%$ komb. Substanz.

In den Waschwässern und Mutterlaugen befinden sich also insgesamt **16,85 %** kombinationsfähige Substanz.

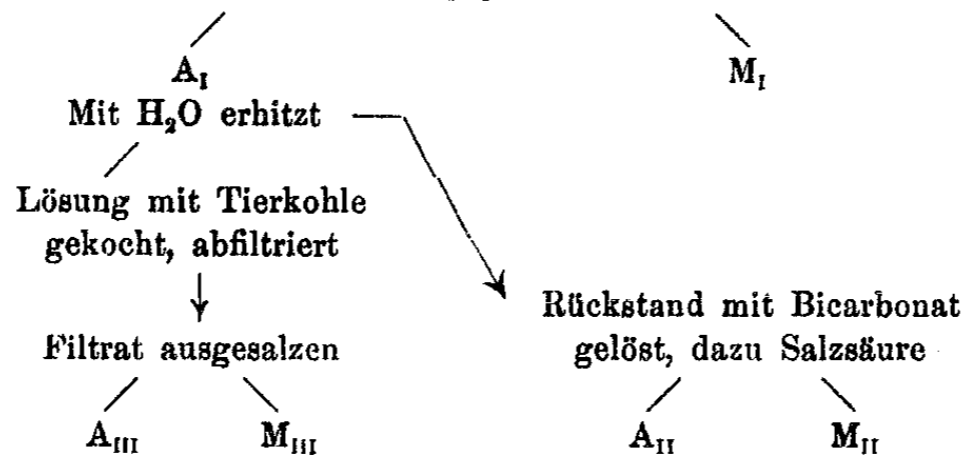
Darstellung von 1,8,4,5-Naphthylendiamin-
disulfonsäure.

Angewandt: 5 g gereinigte 1,8,4-Naphthylendiaminmonosulfonsäure,
25 g 20-prozent. Oleum.

In die Lösung von 25 g 20-prozent. Oleums trägt man 5 g feingepulverte gereinigte und getrocknete 1,8,4-Naphthylendiaminmonosulfonsäure ein und erwärmt dann das Ganze auf dem Wasserbade. Entnimmt man nach etwa 6 Stunden der Flüssigkeit eine kleine Probe und gießt sie in H_2O , so löst sie sich vollständig mit gelber Farbe. Kuppelt man dann die wäßrige Lösung schwach mineralsauer mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid, so erhält man einen violetten Farbstoff, der mit NaOH nach Grün, mit Soda und Ammoniak nach Graublau umschlägt und durch konzentrierte Salzsäure keine wesentlichen Veränderungen erleidet. Nachdem man sich von der Umwandlung der wasserunlöslichen 1,8,4-Naphthylendiaminmono- in die wasserlösliche Naphthylendiamindisulfonsäure überzeugt hat, gießt man das ganze Reaktionsprodukt in wenig Wasser und gibt etwas gesättigte Kochsalzlösung hinzu. Hierbei scheidet sich die Disulfonsäure mit grauer Farbe krystallin aus. Man saugt die Säure ab und wäscht sie mit salzsäurehaltiger gesättigter Kochsalzlösung (10 ccm ges. Kochsalzlösung + 1 ccm konz. HCl) aus. Dann löst man die Säure in etwa 50 ccm H_2O und erkennt hierin eine geringe Menge ungelöster Substanz. Man erhitzt die Flüssigkeit und filtriert das Ganze durch ein Faltenfilter. Durch Lösen des Rückstandes in Bicarbonat und darauf folgendes Ansäuern erhält man die für die Monosulfonsäure kennzeichnenden Krystallnadelchen. Das Filtrat des Rückstandes R wird zwecks Entfärbung mit Tierkohle erhitzt und, nachdem die Tierkohle abgenutzt ist, mit möglichst wenig festem Kochsalz ausgesalzen. Die Säure, die in ihren Eigenschaften durchaus an die 1,8,2,4,5-Naphthylendiamintrisulfonsäure nach Fischesser erinnert, wird nach dem Erkalten abgesaugt und mit einer Mischung aus 10 ccm gesättigter Kochsalzlösung und 1 ccm konzentrierter Salzsäure ausgewaschen.

Die Aufarbeitung der 1,8,4,5(?)Naphthylendiamindisulfonsäure erfolgt nach folgendem Schema:

Reaktionsprodukt in H_2O gegossen, dazu Kochsalzlösung:



A_{III} wird in heißem H_2O aufgenommen. Beim Erkalten scheidet sich die Disulfonsäure aus, die man von der Mutterlauge M_{IV} durch Filtration trennt. Mutterlauge und abgeschiedene Disulfonsäure erweisen sich in ihren Farbstoffreaktionen als identisch.

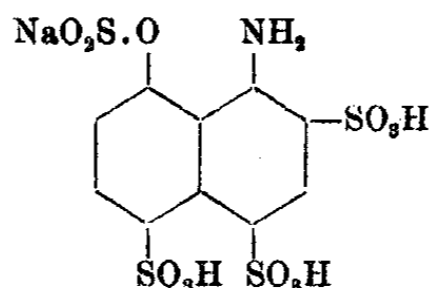
Zusammenfassung.

Die ursprüngliche Annahme über den Reaktionsverlauf zwischen 1,8-Dinitronaphthalin und Sulfiten, wonach die Sulfiten hier wie auch in anderen Fällen sekundär auf die in primärer Reaktion entstehenden Diamino- und Aminverbindungen unter SO_2 -Esterbildung einwirken, hat sich als zutreffend erwiesen. Es wird durch diese bisher nicht erkannte Bildung der leicht löslichen und daher schwer zu isolierenden Schwefligsäureester, die sich außerdem, infolge geringer Kuppelungsfähigkeit gegenüber Diazoniumverbindungen, der Titration entziehen, eine gewisse Zersplitterung der Reaktion hervorgerufen. Hierdurch finden auch die schlechten Ausbeuten an den bisher in der Literatur angeführten Hauptprodukten ihre Erklärung. Darüber hinaus ist allerdings noch festzustellen, daß ein sehr erheblicher Teil des Ausgangsmaterials weder durch Nitrit, noch durch Diazoniumverbindungen nachzuweisen ist, was zu der Vermutung berechtigt, daß der Ersatz der Nitrogruppen durch Wasserstoff, statt durch Amino- bzw. SO_2 -Estergruppen, in weit höherem Maße stattfindet, als aus dem Höchster Patent bereits ersichtlich war.

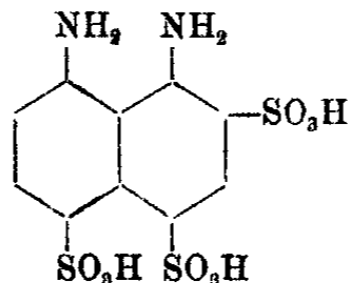
Über die einzelnen Versuche läßt sich kurz folgendes sagen:

I. Die Untersuchungen über das Patent Nr. 79577 der Firma A. Fischesser & Co. in Lutterbach beweisen, daß die

Reaktion hierbei keineswegs so glatt unter alleiniger oder vorwiegender Bildung der 1,8-Naphthylendiamintrisulfonsäure verläuft, wie dies nach den Angaben der Patentschrift erwartet werden könnte; sondern durch die Einwirkung des noch nicht in Reaktion getretenen Natriumbisulfites auf die aus 1,8-Dinitronaphthalin primär entstandene 1,8-Naphthylendiamintrisulfonsäure wird zum Teil der Schwefligsäureester der 1,8-Aminonaphtholtrisulfonsäure:



gebildet, so daß die Ausbeute an 1,8-Naphthylendiamintrisulfonsäure selbst verhältnismäßig gering ist, wie auch aus den maßanalytischen Bestimmungen hervorgeht, nach denen im ganzen Reaktionsprodukt an kombinationsfähiger Substanz (bezogen auf das angewandte 1,8-Dinitronaphthalin) nur 40,7% festzustellen sind. Sehr bemerkenswert ist die Veränderung des Farbtones nach Grün hin, die die gelbbraun gefärbte Reaktionsflüssigkeit nach Zusatz von Alkali schon in der Kälte erleidet, während beim darauffolgenden Ansäuern die grüne Farbe nach Violett umschlägt. Ferner ergibt sich als Konstitution der Fischerschen Säure die einer 1,8,2,4,5-Naphthylendiamintrisulfonsäure:



II. Auch der Versuch nach Höchst (Einwirkung von Natriumbisulfit auf 1,8-Dinitronaphthalin in Gegenwart von Ammoniak) verläuft, aus ähnlichen Gründen wie bei I, unter teilweiser Bildung des SO_2 -Esters der 1,8-Aminonaphtholdisulfonsäure, so daß die Ausbeute an 1,4,7-Naphthylamin-disulfonsäure nur sehr gering ist. Im ganzen Reaktionsprodukt

Einwirkung von Sulfiten auf Dinitronaphthalin. 339

können nur 13,2% kombinationsfähige Substanz festgestellt werden. Durch Vorkuppeln unter geeigneten Bedingungen ist es möglich, in der ausgeschiedenen Säure neben der 1,4,7-Naphthylamindisulfonsäure die 1,8-Naphthylendiamin- und die 1,8-Aminonaphtholdisulfonsäure nachzuweisen.

III. Die durch die Sulfonierung von 1,8-Naphthylendiamin gewonnene 1,8,4-Naphthylendiaminmonosulfonsäure und die hieraus durch weitere Sulfonierung dargestellte 1,8-Naphthylendiamindisulfonsäure gleichen ihren Farbstoffreaktionen nach weitgehend der Fischerschen 1,8,2,4,5-Naphthylendiamintrisulfonsäure, unterscheiden sich jedoch wesentlich von ihr durch die Fähigkeit, Disazofarbstoffe zu bilden, wozu die Trisulfonsäure, in Übereinstimmung mit der ihr von uns zugeschriebenen Konstitution, nicht imstande ist.

Mitteilung aus dem chemischen Institut der
Universität Bonn.

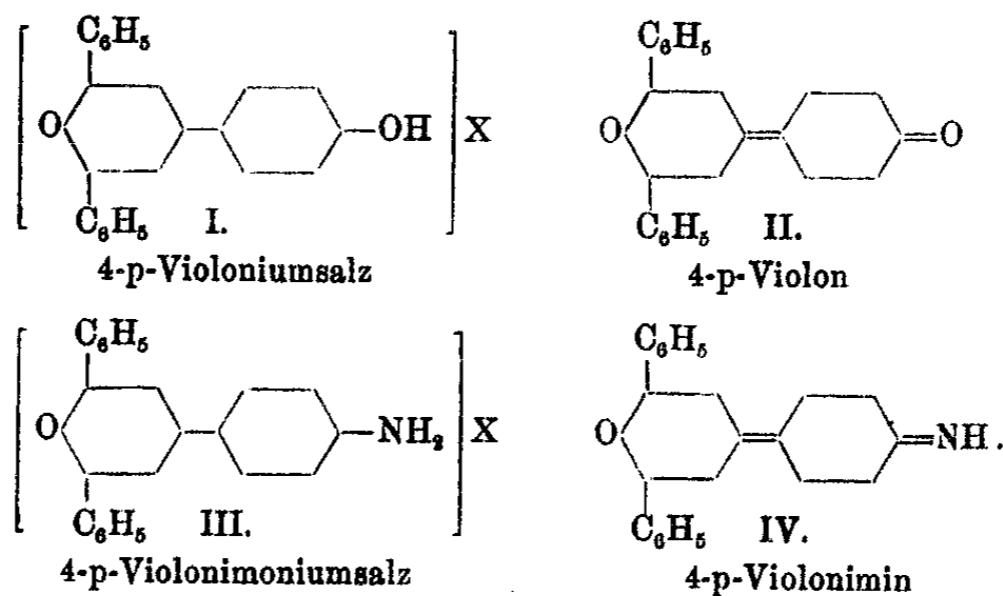
Aminogruppen enthaltende Triphenylpyryliumsalze.
(Über Pyryliumverbindungen. XVI.)

Von

W. Dilthey und C. Berres.

(Eingegangen am 22. Oktober 1925.)

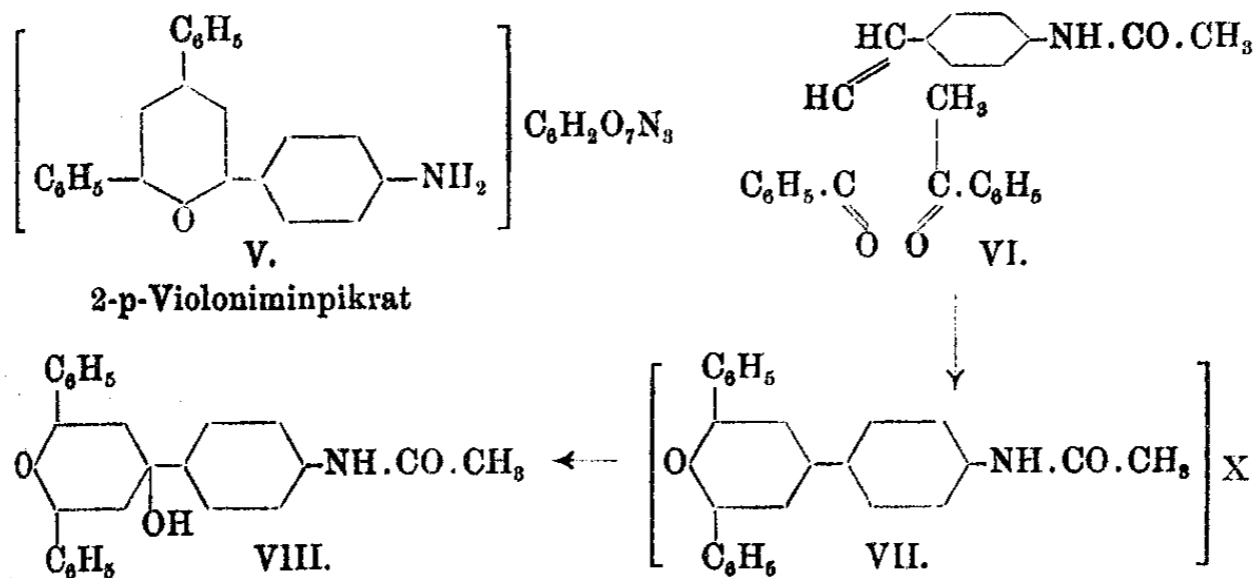
In der XV.¹⁾ Mitteilung konnten Triphenylpyryliumsalze beschrieben werden, welche eine Aminogruppe in m-Stellung eines Phenylkerns enthalten. Es wurde gezeigt, daß sich derartige Salze in Farbe und Verhalten von den nicht substituierten Vertretern kaum unterscheiden, daß aber die in m-Stellung befindliche Aminogruppe also keinerlei auxochrome Wirkung hat. Nunmehr haben wir uns der Einführung einer p-ständigen Aminogruppe zugewandt und entsprechend den Erfahrungen, die bei den p-Oxyphenylpyryliumsalzen I vorliegen, echte Farbsalze III erhalten, die nach Säureverlust die den Violonen II analogen Violonimine IV erwarten ließen.



¹ Dies. Journ. [2] 111, 158 (1925).

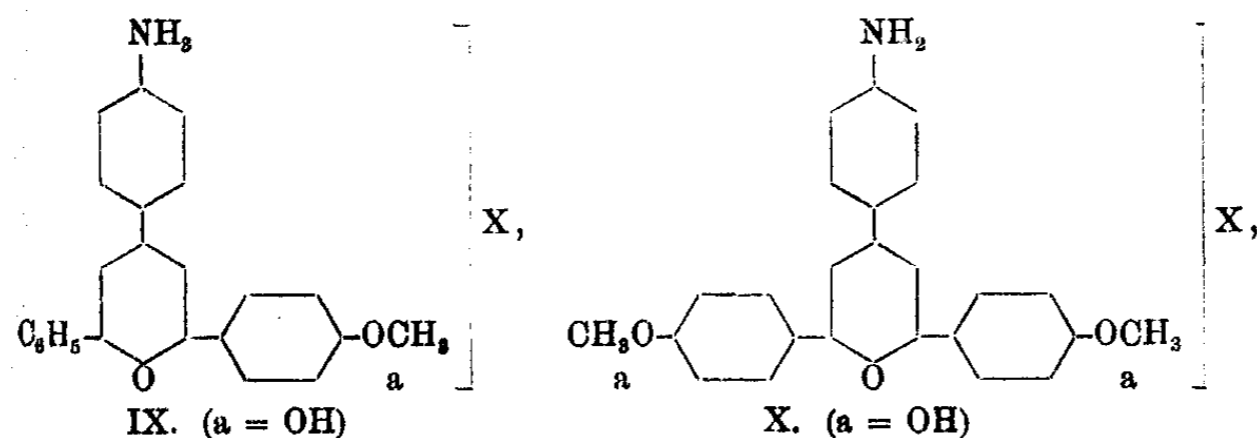
Triphenylpyryliumsalze mit Aminogruppen. 341

Daß derartige Violonimoniumsalze existenzfähig seien, wurde bereits in der VIII. Mitteilung¹⁾ durch Darstellung des 2-p-Violoniminipikrats V eines Isomeren von III in der α -Reihe gezeigt, welches tief schwarzblaue, kupferglänzende Warzen



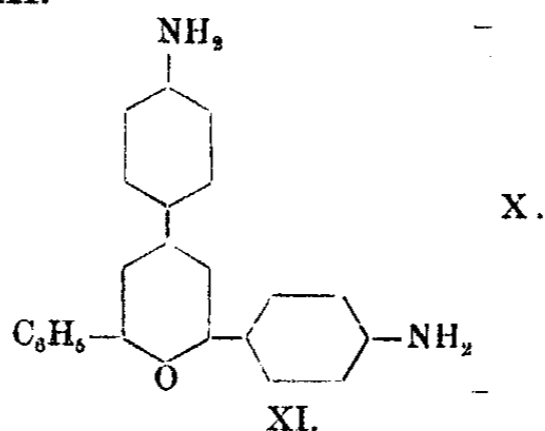
bildet, sich also in jeder Beziehung wie ein Farbsalz verhält. In dieser Arbeit wird es sich hauptsächlich um die Salze des 4-p-Violonimins IV handeln.

Zur Darstellung derartiger Salze gingen wir vom p-Aminobenzalacetophenon bzw. seiner Acetylverbindung aus, die wir entsprechend VI mit Acetophenon kondensierten. Als Kondensationsmittel wählten wir wasserfreies Zinkchlorid in Acetanhydridlösung. Aus dem Salz VII erhielten wir mit schwachen Alkalien un schwer die acetylierte Pseudobase VIII, mit konzentrierten Säuren das entacetylierte Violoniminiumsalz III. Bei Anwendung von Aminomethoxychalkon in Kombination mit Acetophenon oder p-Methoxyacetophenon ergaben sich Salze



¹⁾ Dies. Journ. [2] 101, 178 (1920).

nach IX und X und bei Kombination mit p-Aminoacetophenon das Diaminsalz XI.



Alle erhaltenen Violoniminsalze sind nun echte Farbsalze. Ihre p-ständige Aminogruppe wirkt als Auxochrom, vertieft also die Farbe gegenüber den nicht substituierten Pyryliumsalzen erheblich und bewirkt Affinität zur Faser.

Sie gleichen hierin vollkommen den Violoniumsalzen mit OH-Gruppen an Stelle von NH_2 .

Auch hier sind die einsäurigen Salze als eigentliche Farbsalze beständig, tief farbig und in Lösung ohne Fluoreszenz, während die mehrsäurigen Salze stets heller farbig sind und leicht in die einsäurigen Salze übergehen. In konzentrierter Schwefelsäure hingegen, in welcher wir die Bildung höchst-saurer Salze anzunehmen haben, zeigt sich unter Ausschaltung der Aminogruppenwirkung die Fluoreszenz des unsubstituierten Pyryliums. Die Verbindungen III und XI lösen sich z. B. in konzentrierter Schwefelsäure gelb mit stark blaugrüner Fluoreszenz; sind OCH_3 - oder OH-Gruppen zugegen, wie in IX und X, so wird die Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure durch diese nach orange, die Fluoreszenz nach gelbgrün (schwach) verschoben, also ganz entsprechend den Salzen, die überhaupt keine Aminogruppe enthalten. Die einsäurigen Salze der Violonimine zeichnen sich ferner durch eine deutlich ins Auge fallende violette Ablauffarbe in alkoholisch-wässriger Lösung aus. Mit Einführung von OCH_3 - bzw. OH-Gruppen wird diese Ablauffarbe zunehmend schwächer, also in ähnlichem Sinne beeinflusst, wie die Fluoreszenzfarbe.

Während aber die Violoniumsalze I mit schwachen Alkalien ungemein leicht die Säure abgeben unter Bildung tieffarbiger Anhydrobasen = Violone II, bedarf es bei den entsprechenden

Aminoderivaten III stärkerer Alkalien, um das Violonimin aus dem Salz in Freiheit zu setzen. Nun war die Herstellung von Violonen bisher ohne größere Schwierigkeiten durchführbar, ein Violonimin konnten wir jedoch bisher nicht in reiner, monomolekularer Form herstellen. Bei diesen Versuchen stießen wir auf amorphe, oft gar nicht mehr lösliche orangegelbe Produkte, die sich mit Säuren nur unvollkommen oder auch gar nicht mehr in die Salze zurückverwandeln ließen. Sie erinnerten uns in ihrem Verhalten an die Fuchsonimine, bei welchen unter anderen auch Baeyer und Villiger¹⁾ auf starke Polymerisationsneigung stießen.

Pyryliumsalze, die sowohl NH_2 - als auch OH -Gruppen in p-Stellung von Phenylkernen haben, unterscheiden sich in der Farbe nur unwesentlich von nur OH -Gruppen aufweisenden Salzen. Mit schwächsten Alkalien geben sie jedoch schon farbige Anhydrobasen, die den Violonen und nicht den Violonimin in ihrem Verhalten entsprechen, sie dürfen daher auch nicht als Oxyviolonimine, sondern müssen als Aminoviolone geschrieben werden. Nur die Wernersche Formulierungsart gibt hier die Möglichkeit einer reibungslosen Erklärung an die Hand.

Die folgende kleine Tabelle, in welcher nur einsäurige Perchlorate verglichen sind, läßt die hypsochrome Wirkung

$\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ 	orangegelb	bedeutet ein 2,4,6-Triphenyl- pyrylium. Die Substi- tuenten stehen in p-Stellung der Phenyl- kerne.
$\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ — OCH_3	orangerot	
NH_2 	violett mit Stahlglanz	
NH_2 — NH_2	violettschwarz	

der Acetylierung, sowie die bathochrome einer zweiten Aminogruppe deutlich hervortreten. Die Einführung von Methoxy- oder Oxygruppen hat meistens einen bathochromen Effekt,

¹⁾ Ber. 37, 2848 (1904).

obwohl dieses Prinzip hier und da durchbrochen erscheint. Allerdings ist es bei der mehr oder weniger ausgeprägten Neigung zur Bildung saurer Salze nicht immer leicht, geeignete Vergleichsobjekte zu finden, weshalb wir auf eine tabellarische Zusammenstellung sämtlicher untersuchter Salze verzichten.

Von besonderem Interesse war die Zusammensetzung der Salze. Die einsäurigen Salze konnten in zwei Formen erwartet werden, je nachdem ob bei der Salzbildung das Pseudobasenhydroxyl mit dem Wasserstoffatom der Säure als Wasser austritt — Farbsalze —, oder unter normaler Ammoniumsalzbildung im Molekül erhalten bleibt. Nur Salze der erstgenannten Art wurden aufgefunden.

Daß die einsäurigen Salze befähigt sind, ein zweites Molekül Säure aufzunehmen, das dann im zweisäurigen Salz hypsochrom wirkt, wurde schon wiederholt erwähnt. Um dieses Verhalten zu erklären, könnte man die Imoniumsalzformel mit fünfwertigem Stickstoff nicht mehr verwenden, sondern müßte zur Oxoniumformel zurückgreifen, während die Wernersche Formel diesem Verhalten gut entspricht. Dabei ist nicht zu übersehen, daß auch das einfache unsubstituierte Triphenylpyrylium zur Bildung eines rotorangen Mono- und gelben Dipikrats befähigt ist.¹⁾

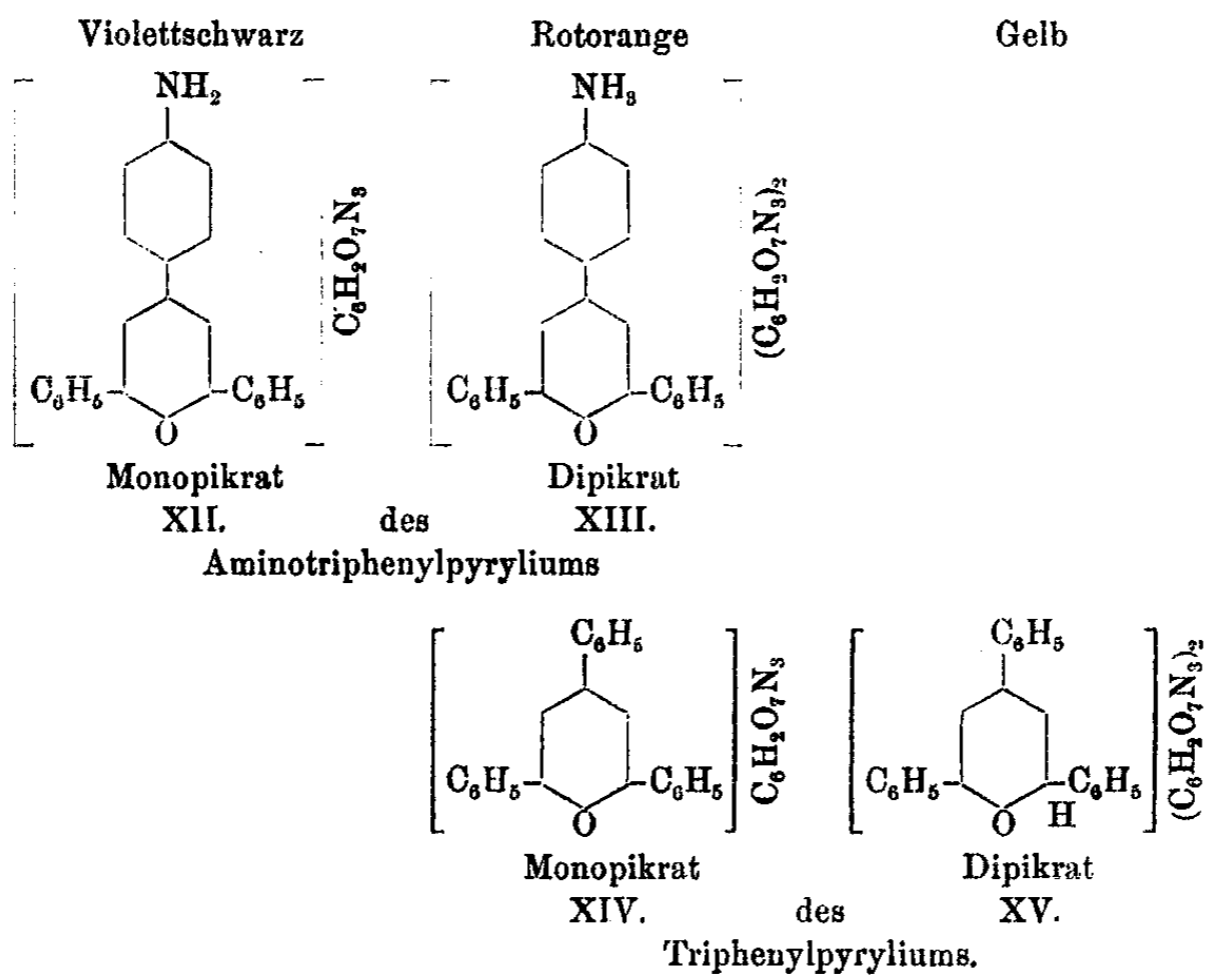
Der Theorie folgend sind die Farben des Violoniminiumdipikrats und des Triphenylpyryliummonopikrats für das Auge nahezu gleich, während das Dipikrat des Triphenylpyryliums rein gelb ist (vgl. umstehende Formel).

Demnach sollte ein Aminoviolonimin für drei Säureäquivalente aufnahmefähig sein. Solche Salze wurden zwar nicht isoliert, sind aber wohl in den Lösungen in konzentrierter Schwefelsäure enthalten, da diese gelb sind mit lebhafter Fluorescenz und erst beim Zusatz von Wasser in die tiefer farbigen Salze übergehen.

In der ersten Mitteilung wurden die Farbe des Mono- und Dipikrats erläuternde Formeln aufgestellt.²⁾ Es lag diesen die Idee zugrunde, daß die hypsochrome Wirkung des zweiten Säuremoleküls dadurch zustande komme, daß dieses durch

¹⁾ Dies. Journ. [2] 94, 62 (1916).

²⁾ A. a. O. Formeln XIII und XV.



seine Stellung den Hauptchromophor absättige. Nun ist es aber, wie gezeigt wurde, schwierig zu ermitteln¹⁾, wo der Hauptchromophor in den Pyryliumsalzen steckt. Nehmen wir an, daß es sich um Carboniumsalze handelt, daß also Hauptchromophor ein koordinativ ungesättigtes C-Atom ist, wie in den Triphenylcarboniumsalzen, so wäre die früher gegebene Formel des Dipikrats²⁾, entsprechend den von W. Dilthey entwickelten Vorstellungen³⁾ in modernem Gewande annähernd so zu schreiben, wie es unter XV geschehen ist; wobei dahingestellt bleiben mag, ob die koordinative Lücke von dem ganzen zweiten Molekül Pikrinsäure ausgefüllt wird, oder, wie in der Formel XV, durch normale Salzbildung nur von dem Wasserstoffatom der Säure.

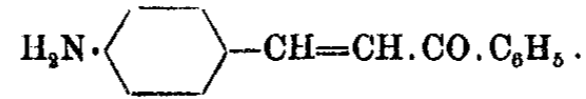
¹⁾ Ber. 53, 261 (1920).

²⁾ Formel XV in der 1. Mitteilung.

³⁾ Dies. Journ. [2] 109, 273 (1925).

Versuche.

a) Pyryliumsalze aus p-Aminobenzalacetophenon,



Zur Darstellung dieses Ketons¹⁾ gingen wir vom p-Nitrochalkon, welches durch Kondensation von p-Nitrobenzaldehyd mit Acetophenon in alkalisch-alkoholischer Lösung leicht entsteht, aus und reduzierten dieses in alkoholischer Lösung mit Zinnchlorür, wobei wir aus 10 g Nitrokörper 17,5 g Zinndoppelsalz des Aminoketons erhielten. Nach der Entzinnung, welche in alkoholischer Lösung mit starker Natronlauge bewirkt wurde, erhielten wir das Aminoketon vom Schmp. 151° in einer Gesamtausbeute von 60%.

Nach P. Pfeiffer²⁾ läßt sich das Aminoketon auch ausgehend vom p-Benzoylaminobenzaldehyd erhalten, den man in alkalischer Lösung mit Acetophenon verbindet. Die direkte Kondensation des p-Aminobenzaldehyds mit Ketonen bietet insofern Schwierigkeiten, als der Aldehyd, wenn man ihn aus seiner heißen salzsauren Lösung in Freiheit setzt, sehr leicht in ein unlösliches Umwandlungsprodukt übergeht. Da dieses mit Säuren wieder in die Salze des normalen Aldehyds verwandelt wird, kann man durch wiederholtes Ansäuern und wieder Alkalischemachen schließlich doch eine alkoholisch-alkalische Lösung des freien Aldehyds erhalten, die sich nunmehr bereits in der Kälte mit Ketonen zu Chalkonen kondensieren läßt.

Zur Pyryliumkondensation verwandten wir die bereits von Rupe und Porai-Koschitz³⁾ beschriebene, in gelben Blättchen krystallisierende und bei 179° schmelzende Acetylverbindung und fanden bei dieser Gelegenheit, daß derartige acylierte Aminochalkone noch sehr beständige Salze, z. B. mit Überchlorsäure, Chlorzinkchlorwasserstoff usw., zu liefern vermögen, über welche später berichtet werden soll.

¹⁾ Vgl. Rupe u. Porai-Koschitz, Z. f. Farbenindustrie 5, 317 (1906), welche die Reduktion des Nitrochalkons mit Zinnchlorür in Eisessiglösung vornahmen.

²⁾ Ann. Chem. 441, 248 (1925).

³⁾ A. a. O.

Triphenylpyryliumsalze mit Aminogruppen. 347

4-(4-Acetylamino)-2,6-diphenylpyryliumchlorid-
Zinkchloriddoppelsalz (Formel VII).

1 Mol. p-Acetylaminochalkon wird in möglichst wenig Essigsäureanhydrid gelöst und nach Zusatz von 1 Mol. Acetophenon mit 3 Mol. wasserfreiem Zinkchlorid versetzt. Ein sich sofort abscheidendes Krystallgemenge besteht aus einem Zinkchloridsalz des acetylierten Aminochalkons. Dieses geht beim Erwärmen auf dem Wasserbade (etwa 60°) wieder in Lösung, um nach einiger Zeit (etwa 12 stündiges Erhitzen ist nötig) einem neuen krystallinischen Niederschlag Platz zu machen, welcher das gesuchte Pyryliumsalz vorstellt. Wenn sich die Krystallmenge, die höchstens 15% der Theorie ausmacht, nicht mehr vermehrt, wird aus absolutem Alkohol unter Chlorzinkzusatz umgelöst. Man erhält so strohgelbe, derbe Prismen vom Schmp. 158°.

0,2156 g gaben 0,0829 g ZnO.

Berechnet für $C_{26}H_{20}O_2NCl_3Zn$:	Gefunden:
Zn 12,15	12,26 %.

4-(4-Acetylamino-phenyl)-2,6-diphenylpyranol¹⁾
(Formel VIII).

Eine Lösung voranstehenden Zinksalzes in Alkohol-Pyridin wird mit heißem Wasser bis zur Trübung versetzt. Die sich abscheidenden kleinen, schwach gelblichen Nadeln können aus Alkohol umkrystallisiert werden und schmelzen dann bei 188 bis 189° zu dunkelroter Schmelze.²⁾

0,1607 g gaben 0,4619 g CO₂ und 0,0856 g H₂O.

Berechnet für $C_{26}H_{21}O_3N$:	Gefunden:
C 78,36	78,41 %
H 5,52	5,96 „

Perchlorat. Aus obiger Pseudobase mit Überchlorsäure orangegelbe, flache Nadeln. Schmp. 220 – 225° u. Z.

0,1198 g gaben 0,0368 g AgCl.

Berechnet für $C_{26}H_{20}O_3NCl$:	Gefunden:
Cl 7,62	7,6 %.

¹⁾ Der Platz des Hydroxyls kann in 2- oder 4-Stellung sein bzw. offener Enolform entsprechen.

²⁾ Es isomerisiert sich das Acetylpyranol hierbei vielleicht zum essigsauren Salz des Iminokörpers.

b) Pyryliumsalze aus p-Aminobenzal-p-methoxyacetophenon, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$.

Die Acetylverbindung des Amino-methoxychalkons erhält man auf die gleiche Weise, nur in noch etwas besserer Ausbeute wie das Acetylaminochalkon, siehe oben. Sie ist aus Alkohol umkrystallisierbar und bildet hellgelbe Blättchen vom Schmp. 186—187°. Seine Lösung zeigt schwachgrüne Fluorescenz.

0,4462 g gaben 1,1987 g CO_2 und 0,2406 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_3$:		Gefunden:
C	73,19	73,27 %
H	5,8	6,0 „

Zur Darstellung des freien p-Aminobenzal-p-methoxyacetophenons, welches durch Reduktion der entsprechenden Nitroverbindung bereits von P. Pfeiffer¹⁾ erhalten wurde, kochten wir obige Acetylverbindung eine halbe Stunde mit konzentrierter alkoholischer Salzsäure und versetzten dann mit viel Wasser. Nach Umlösen aus Chloroform-Petroläther schmolzen die gelben Blättchen bei 171°.

0,1147 g gaben 0,3197 g CO_2 und 0,0646 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$:		Gefunden:
C	75,92	76,03 %
H	6,0	6,3 „

4-(4-Acetylaminophenyl)-2,6-di-(4-methoxyphenyl)pyryliumperchlorat (Formel X).

Eine Lösung von 5 g Acetyl-amino-methoxychalkon und 2,6 g 4-Methoxyacetophenon in 40 ccm Acetanhydrid versetzt man mit 7 g wasserfreiem Chlorzink und erwärmt 6 Stunden auf etwa 60°. Den körnigen Niederschlag, welcher ein Zinkchloriddoppelsalz vorstellt, löst man in heißem Alkohol und fällt mit Überchlorsäure das rotorange Krystallpulver des Perchlorats aus. Dieses zersetzt sich oberhalb 250°, schmilzt aber rasch erhitzt gegen 294°.

0,1546 g gaben 0,0418 g AgCl.

Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{NCl}$:		Gefunden:
Cl	6,7	6,6 %

¹⁾ Ann. Chem. 441, 252 (1925).

Ist man im Besitze des Zinndoppelsalzes obigen Amino-methoxychalkons, so kann man dieses auch direkt entsprechend verwenden.

Pikrat. Dieses Salz wird dem voranstehenden Perchlorat entsprechend mit Pikrinsäure dargestellt. Es fällt zuerst amorph aus, wird in der Hitze bald krystallinisch, kann aus Eisessig umgelöst werden und stellt ziegelrote, bei 267° u. Z. schmelzende Krystalle dar.

0,2097 g gaben 16,3 ccm N bei 20° und 751 mm.

Berechnet für $C_{23}H_{26}O_{11}N_4$:	Gefunden:
N 8,6	8,9 %.

4-(4-Aminophenyl)-2,6-di-(4-methoxyphenyl)-
pyryliumbromid (X).

Man kocht die entsprechende acetylierte Verbindung zehn Minuten mit 40 Prozent Bromwasserstoffsäure. Es fällt zunächst ein helleres saures Salz aus, welches durch Umlösen aus etwas Bromwasserstoff enthaltenden Alkohol in das einsäurige Bromid übergeht. Violette Nadeln mit grünem Glanz, die bei 196° schmelzen.

0,1592 g gaben 0,064 g AgBr.

Berechnet für $C_{26}H_{22}O_8NBr$:	Gefunden:
Br 17,25	17,1 %.

Saures Hydrochlorid. Kocht man die entsprechende acetylierte Verbindung 15 Minuten mit konzentrierter Salzsäure, so entsteht zunächst eine dunkelrote, klare Lösung, aus welcher sich das saure Chlorid in dunkelbraunroten Krystallen plötzlich abscheidet. Es schmilzt nach dem Auswaschen mit konzentrierter Salzsäure bei 205° u. Z.

0,1767 g gaben 0,1078 g AgCl.

Berechnet für $C_{26}H_{22}O_8NCl_2$:	Gefunden:
Cl 15,55	15,1 %.

Während das einsäurige Bromid sich leicht fassen ließ, gelang es nicht, das Monochlorid rein darzustellen. Man erkennt jedoch leicht, daß es sich bildet, wenn man die braunroten Krystalle des sauren Chlorids mit Wasser betupft, sie werden dann sofort tief rot. Ein Salz mit drei Säureäquivalenten darzustellen, gelang uns nicht.

4-(4-Aminophenyl)-2,6-di-(4-oxyphenyl)-pyryliumsalze
(Formel Xa).

Saures Chlorid. Die entsprechende Dimethoxyverbindung wird durch 8stündiges Erhitzen auf 160° im Rohr mit konzentrierter Salzsäure entmethyliert. Das Salz wird dann in viel heißem Wasser gelöst und durch Einleiten von Chlorwasserstoff ein Brei von violettroten, metallisch glänzenden Nadeln gefällt, welche sich gegen 240° lebhaft zersetzen.

0,1719 g gaben 0,1133 g AgCl.

Berechnet für $C_{23}H_{19}NO_3Cl_2$:	Gefunden:
Cl 16,57	16,3 %.

Perchlorat. Dieses wird aus der heißen wäßrigen Lösung voranstehenden Chlorids mit Überchlorsäure in rotgelben Nadeln gefällt.

0,162 g gaben 0,0501 g AgCl.

Berechnet für $C_{23}H_{18}NClO_7$:	Gefunden:
Cl 7,77	7,65 %.

4-(4-Acetylamino)-2-(4-methoxyphenyl)-6-phenyl-
pyryliumperchlorat (entsprechend Formel IX).

Zur Darstellung dieses Salzes kann man entweder p-Acetylaminochalkon und p-Methoxyacetophenon oder p-Acetylaminop-methoxychalkon und Acetophenon mit Chlorzink in Acetanhydrid kondensieren. Das Salz bildet rotorange Krystalle, die bei 143° schmelzen.

0,1482 g gaben 0,042 g AgCl.

Berechnet für $C_{26}H_{23}O_7NCl$:	Gefunden:
Cl 7,15	7,01 %.

4-(4-Aminophenyl)-2-(4-methoxyphenyl)-6-phenyl-
pyryliumchloridhydrochlorid (Formel IX).

Die Entacetylierung vorstehend beschriebenen Perchlorats erfolgt durch ganz kurzes Kochen mit konzentrierter Salzsäure (2 Minuten). Eine Entmethylierung der Hydroxylgruppe findet hierbei nicht statt. Man erhält violettrote, feinkörnige Krystalle mit grünem Metallglanz, die beim Erhitzen unter HCl-Abgabe dunkler werden.

352 W. Dilthey u. C. Berres: Triphenylpyryliumsalze.

0,1835 g gaben 0,1226 g AgCl.

Berechnet für $C_{24}H_{21}O_2NCl$:	Gefunden:
Cl 16,64	16,52 %.

4-(4-Aminophenyl)-2-(4-oxyphe-
nyl)-6-phenylpyryliumchloridhydrochlorid (Formel IXa).

Durch Entmethylieren voranstehenden Aminomethoxy-
pyryliumsalzes mit konzentrierter Salzsäure bei 160—170° im
Rohr erhält man ein violettrotes, aus hochkonzentrierter Salz-
säure umkrystallisierbares Krystallpulver, welches sich gegen
240° lebhaft zersetzt.

0,1318 g gaben 0,0911 g AgCl.

Berechnet für $C_{23}H_{19}O_2NCl_2$:	Gefunden:
Cl 17,21	17,1 %.

In diesem Falle gelang es, durch Umlösen des sauren
Chlorids aus einfach n-Salzsäure violette, grün glänzende Nadeln
zu erhalten, die sich gegen 230° lebhaft zersetzen und das
neutrale, einsäurige Chlorid vorstellen.

0,1124 g gaben 0,0436 g AgCl.

Berechnet für $C_{23}H_{19}O_2NCl$:	Gefunden:
Cl 9,44	9,6 %.

2,4-Di-(4-Aminophenyl)-6-phenylpyryliumpikrat
(Formel XI).

Zur Kondensation nach üblicher Methode bringt man z. B.
das Zinnsalz von p-Aminochalkon mit p-Aminoacetophenon,
kocht das Rohprodukt 10 Minuten in konzentrierter Salzsäure,
verdünnt mit Wasser und fällt mit wäßriger Pikrinsäurelösung.
Das Pikrat bildet violettschwarze Nadeln, deren tiefrote alko-
holisch-wäßrige Lösung ein großes Färbevermögen besitzt.

0,1292 g gaben 14 ccm N bei 16° und 756 mm.

Berechnet für $C_{29}H_{21}O_8N_5$:	Gefunden:
N 12,35	12,7 %.

Über Hinderungen und Förderungen
chemischer Reaktionen bei der Darstellung aroma-
tischer Verbindungen mit mehrwertigem Jod.

Von

C. Willgerodt.

(Eingegangen am 27. Oktober 1925.)

I. Hinderungen chemischer Reaktionen bei der Darstellung
aromatischer Verbindungen mit mehrwertigem Jod.

Im Jahre 1896 stellte Erwin Rupp¹⁾ das Hexajodbenzol, C_6J_6 , dar und fand bei Chlorierungsversuchen, daß diese Verbindung in kein Jodidchlorid überzuführen war. Diese Tatsache war um so auffallender, als das Hexajodbenzol 91,37% Jod und nur 8,63% Kohlenstoff enthält, und das freie Jod, wenn es mit Chlor behandelt wird, leicht in das Jodtrichlorid, JCl_3 , übergeht. Überdies hatte Willgerodt aus dem Monojodbenzol²⁾, C_6H_5J , das Phenyljodidchlorid, $C_6H_5 \cdot JCl_2$, und aus dem p-Dijodbenzol³⁾, $C_6H_4J^{(1)}J^{(4)}$, ebensowohl das p-Jodmonojodidchloridbenzol, $C_6H_4J^{(1)}JCl_2^{(4)}$, als auch das p-Dijodidchloridbenzol, $C_6H_4(JCl)_2$, erhalten können. Weiter gelang es auch demselben Forscher im Verein mit Desaga⁴⁾, aus dem m-Dijodbenzol, $C_6H_4J^{(1)}J^{(3)}$, die analogen Jodidchloride zu gewinnen; und ohne Hindernis ließen sich alle erhaltenen Jodidchloride in die dazu gehörigen Jodoso- und Jodverbindungen umsetzen.

Licht über die Ursache, daß sich das Hexajodbenzol nicht chlorieren und somit in keine Verbindung mit mehrwertigem Jod überführen läßt, wurde durch eine Arbeit verbreitet, die Willgerodt und Simonis⁵⁾ mit dem m-p-Dijodtoluol, $C_6H_3(CH_3)^{(1)}J^{(3)}J^{(4)}$, ausführten. Bei dieser Arbeit erwies es sich, daß beim Chlorieren des o-Dijodtoluols in abgekühlten

¹⁾ Ber. 29, 1630 (1896).

²⁾ Dies. Journ. [2] 33, 155 (1886).

³⁾ Ber. 27, 1790 (1894).

⁴⁾ Ber. 37, 1301 (1904).

⁵⁾ Ber. 39, 279 (1906).

Lösungen immer nur ein Monojodidchlorid, niemals aber ein Dijodidchlorid entstand, und daß jenes auf keinerlei Weise in eine Jodoso- oder Jodoverbindung überzuführen war. Aus diesen Daten geht hervor, daß sich zwei zueinander orthogelagerte Jodatome in einer aromatischen Verbindung dermaßen beeinflussen, daß nicht mehr alle Verbindungen mit mehrwertigem Jod gebildet werden, die entstehen, wenn die Jodatome in Meta- oder Parastellung zueinander stehen.

Aus dem vorstehenden ersieht man zunächst, daß die vicinale Lage und die Zahl der Jodatome bei der Hinderung chemischer Reaktionen eine große Rolle spielen. Als die eigentliche Grundursache der Hinderungen dürfte aber wohl die Zahl der Elektronen¹⁾, welche die Atome umgeben, anzusehen sein. Da nun im Hexajodbenzol je ein Jodatome durch zwei andere Jodatome begrenzt wird, ist es leicht einzusehen, daß nicht ein einziges dieser Jodatome Chlor aufzunehmen vermag, weil die Gesamtheit ihrer Elektronen die Chloratome, welche ebenfalls mit Elektronen begabt sind, abstoßen werden. Bei keinem Jodatome des Hexajodbenzols ist deshalb die Bildung eines Jodidchlorids denkbar.

Bei dem Orthodijodtoluol werden die beiden nebeneinanderliegenden Jodatome vorzüglich durch sich selbst, kaum aber durch die sie begrenzenden Wasserstoffatome beeinflußt werden. Die Abweisung des Chlors ist somit in diesem Falle schwächer als beim Hexajodbenzol; es läßt sich deshalb noch ein Monojodidchlorid bilden. Sobald dieses aber entstanden ist, stehen ein Jodatome und ein Jodidchloridradikal, $\leftarrow \text{JCl}_2$, in Orthostellung zueinander und letzteres wird die Chloraufnahme des zweiten Jodatoms verhindern: dies dürfte der Grund sein, weshalb sich das (3,4)-Dijodtoluol in keine Dijodidchloridverbindung überführen läßt.

Der Grund dafür aber, daß sich das erhaltene Jodjodid-

¹⁾ Auf Grund unserer jetzigen Atomlehre bestehen die Atome aus einem positiven Atomkern, der von negativen Elektronen umgeben ist. Je größer das Atomgewicht der Elemente ist, desto größer ist auch die Zahl der Atomelektronen und ihre hindernde Wirkung. In der folgenden kleinen Tabelle ist die Zahl der Elektronen (Ordnungszahlen) in Klammer hinter jedem Atomsymbol angegeben:

J (53), Br (35), Cl (17), F (9), O (8), N (7), C (6), H (1).

chloridtoluol weder in eine Jodoso-, noch in eine Jodverbindung verwandeln läßt, dürfte der sein, daß die Jodelektronen, die mit einer weit geringeren Elektronenmenge beladenen und leichteren Sauerstoffatome leichter abzustößen vermögen als die Chloratome. Weiter kommt aber hier auch noch die Zweitwertigkeit des Sauerstoffs in Betracht. Denkt man sich die Atome räumlich, dann müssen die beiden an einem Sauerstoffatom sich befindenden Valenzen an zwei voneinander getrennte Stellen des Jodatoms herantreten, was durch die vorhandenen Elektronen verhindert werden dürfte.

Über Tri-, Tetra- und Penta-jodbenzole liegen nur wenige, unvollkommene Arbeiten vor; es wäre aber zu wünschen, daß diese Jodverbindungen bald vollständig bearbeitet würden, damit wir noch einen tieferen Einblick in das Wesen der oben beleuchteten Reaktionen erhalten würden. Willgerodt¹⁾ chlorierte schon im Jahre 1892 das *as*-Trijodbenzol, $C_6H_3J_3^{(1,2,4)}$ und erhielt ein Chlorid, das beim Analysieren 25,6% Chlor ergab. Auf das Joddijodidchloridbenzol berechnen sich 23,75%, auf das Trijodidchloridbenzol dagegen 31,8% Chlor. Wenn gleich also die Analyse weit besser auf ein Di- als auf ein Trijodidchloridbenzol stimmte, wurde zu jener Zeit das gechlorte Produkt für das *as*-Trijodidchloridbenzol angesprochen unter der Annahme, daß eine unreine, noch nicht vollkommen chlorierte Substanz analysiert worden sei. Nachdem dann aber durch die Arbeiten von Rupp über das Hexajodbenzol und von Willgerodt-Simonis über das *as-m-p*-Dijodtoluol der Beweis geliefert worden war, daß Hinderungen bei der Chlorierung aromatischer Jodverbindungen eintreten können, ist es notwendig geworden, die Angaben in den Ber. 25, 3494 (1892) dahin zu berichtigen, daß beim Jodidchlorieren des *as*-Trijodbenzols als höchstgechlortes Produkt nicht ein Tri-, sondern nur ein Dijodidchlorid entstehen kann, weil das dritte Jodatom an der Chloraufnahme nicht teilnehmen wird. Es bildet sich vielmehr durch die Ortholagerung zweier Jodatome nur ein Dijodidchlorid und zwar das 1-Jod-2,4-dijodidchlorid-

benzol, $J^{(1)}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{J}^{(4)}\text{Cl}_2$. Die Elektronen der beiden Jodid-

¹⁾ Ber. 25, 3494 (1892).

chloridradikale der 2,4-Stellung verhindern also die Chloraufnahme an dem Jodatome (1).

Das s-Trijodbenzol, $C_6H_3J_3$ ^(1,3,5), wurde von Willgerodt und Waldemar Ernst¹⁾ aus dem s-Nitrodijodbenzol dargestellt. Beim Chlorieren des s-Trijodbenzols entstand mit Leichtigkeit das s-Joddijodidchloridbenzol. Ob auch das s-Trijodidchloridbenzol erhalten werden kann, wurde jenerzeit nicht festgestellt; sollte es nicht entstehen können, dann wäre damit der Beweis geliefert, daß zwei Jodidchloridradikale selbst dann die Chlorierung des dritten Jodatoms am Benzol verhindern können, wenn sie auch zu demselben in Metastellung stehen.

Die Tetrajodbenzole und das Pentajodbenzol sind noch nicht untersucht worden.

Von Chlorjodverbindungen wissen wir bis jetzt, daß die Chloratome weit schwächer hinderlich bei der Darstellung von Verbindungen mit mehrwertigem Jod wirken als die Jodatome. Es ist dies wohl begreiflich, weil ein Jodatome mit 53, ein Chloratom aber nur mit 17 Elektronen umgeben ist. Es war deshalb nicht verwunderlich, daß nicht nur das Meta- und Para-chlorjod-, sondern auch das Orthochlorjodbenzol sämtliche Verbindungen mit mehrwertigem Jod ohne jede Hinderung bilden lassen.

Auch Dichlorjodbenzole veranlassen noch keine Hinderung der Reaktionen.

Das von Willgerodt und Böllert²⁾ untersuchte 1-Jod-2,4-dichlorbenzol, und das von Willgerodt und Landenberger³⁾ bearbeitete 1-Jod-2,5-dichlorbenzol ließen sich ohne jegliche Hinderung in die dazugehörigen Verbindungen mit mehrwertigem Jod überführen.

Von Trichlorjodbenzolen wurden untersucht von Kuhlmann⁴⁾ das 1-Jod-3,4,5-trichlorbenzol und von Wilcke⁵⁾ das 1-Jod-2,4,5-, sowie auch das 1-Jod-2,4,6-trichlorbenzol. Mit einer einzigen Ausnahme lieferten diese drei Trichlorjodbenzole alle Verbindungen mit mehrwertigem Jod, nur das s-Trichlorjodbenzol konnte in keine Jodverbindung über-

¹⁾ Ber. 34, 3406 (1901).

²⁾ Ber. 43, 2641 (1910).

³⁾ Dies. Journ. [2] 71, 540 (1905).

⁴⁾ Freiburger Dissertation 1900, S. 24.

⁵⁾ Ber. 43, 2746 (1910).

geführt werden: alle angestellten Versuche, dieses zu erhalten, waren erfolglos, jedenfalls aus dem Grunde, weil zwei Chloratome zu dem Jod in Orthostellung stehen und das dritte Chloratom dazu die Parastellung einnimmt. Wilcke hat weiter auch noch das 1-Jod-2,3,4,6-tetrachlorbenzol und das Pentachlorjodbenzol bearbeitet und festgestellt, daß diese so hoch gechlorten Verbindungen kein Jodidchlorid mehr zu bilden vermögen. Löst man das Tetra- oder auch das Pentachlorjodbenzol in Chloroform auf und leitet Chlor in die Lösungen, so fällt kein Jodidchlorid aus, sondern man erhält schließlich jodfreie, starkkriechende Öle. Es ist also in beiden Polychlorjodbenzolen das Jod durch Chlor substituiert worden, und es haben sich dann durch weitere Chlorierung höher gechlorte Verbindungen gebildet, die nicht weiter untersucht wurden.

Ein sehr interessantes Ergebnis wurde von Willgerodt¹⁾ und Robert Meyer²⁾ bei der Bearbeitung des s-Jodpseudocumols, $C_6H_2(CH_3)_3^{(1,2,4)}J^{(5)}$, festgestellt. Die drei Methylgruppen waren bei vorsichtiger Chlorierung kein Hindernis zur Entstehung des Jodidchlorids, und aus diesem konnte dann auch leicht die Jodoso- und die Jodoverbindung erhalten werden. Sobald aber die Chloroformlösung des s-Jodpseudocumols bei der Chlorierung nicht genügend gekühlt wird, addiert sich das Chlor nicht an das Jod, sondern es werden die beiden am Benzolkern noch gebundenen Wasserstoffatome durch Chlor ersetzt und es entsteht das p-Dichlor-s-jodpseudocumol, $C_6Cl_2^{(3,6)}(CH_3)_3^{(1,2,4)}J^5$. Dieses 6fach substituierte Benzol ist genau wie das Hexajodbenzol von Rupp vollständig unfähig, ein Jodidchlorid zu bilden, wenngleich man in ihm eine p-Dichlorjodverbindung, wie auch das s-Jodpseudocumol erkennen kann, die doch beide, wie bereits gezeigt wurde, sämtliche Verbindungen mit mehrwertigem Jod leicht aus sich darstellen lassen. Der Grund der Reaktionslosigkeit des p-Dichlor-s-jodpseudocumols liegt also in der resultierenden Gesamtwirkung der Elektronen des Jods und des mit ihm verbundenen Trimethyldichlorphenylradikals.

¹⁾ Ber. 27, 1903 (1894).

²⁾ Ann. Chem. 385, 341 (1911).

Die Untersuchungen der Jodbrombenzole führten zu folgender Erkenntnis: Meta¹⁾- und Para²⁾-brombenzol liefern ohne Störung sämtliche Verbindungen mit mehrwertigem Jod und dasselbe gilt auch für das p-Dibromjodbenzol, $C_6H_3J^{(1)}Br_2^{(2,5)}$, wie Willgerodt und Theile³⁾ bewiesen haben. Ein anderes Resultat erhielten Willgerodt und Frischmuth⁴⁾ bei der Untersuchung des v-m-Dibromjodbenzols, $C_6H_3J^{(1)}Br_2^{(2,6)}$. Das Jodidchlorid und die Jodosoverbindung entstanden in diesem Falle noch ohne Hindernis. Alle Versuche aber, das v-m-Dibromjodbenzol zu erhalten, schlugen fehl.

Wird die Jodosoverbindung mehrere Stunden auf 50—60° erwärmt oder mit Wasserdämpfen erhitzt, so wird das v-m-Dibromjodbenzol zurückgebildet. Und bei der Einwirkung von Natriumhypochlorit auf das Jodidchlorid entsteht nicht das v-m-Dibromjodbenzol, sondern der Jodoskörper, der stark mit v-m-Dibromjodbenzol verunreinigt ist. Die Elektronen der beiden in Orthostellung zum Jod stehenden Bromatome hindern in diesem Falle die Entstehung der Jodoverbindung, wie auch das s-Trichlorjodbenzol durch die drei Chloratome, die zum Jod die (2,4,6)-Stellung einnehmen, nicht darstellbar ist.⁵⁾ Tetrabromjodbenzole, sowie das Pentabromjodbenzol sind bis jetzt noch nicht bearbeitet worden.

Außer den Halogenatomen vermögen auch zusammengesetzte Radikale, die in aromatischen Jodverbindungen vorhanden sind, in manchen Fällen Hinderungen der Entstehung von Verbindungen mit mehrwertigem Jod veranlassen. Eine ganz hervorragende Rolle spielen in dieser Hinsicht die Nitroradikale und zwar ebensowohl durch ihre Stellung zum

¹⁾ Ber. 26, 1947 (1893).

²⁾ Dies. Journ. [2] 33, 158 (1886).

³⁾ Dies. Journ. [2] 71, 553 (1905).

⁴⁾ Dies. Journ. [2] 71, 562 (1905).

⁵⁾ Im Widerspruch zu den vorstehenden, von uns erhaltenen Resultaten stehen die Ergebnisse, die John McCrae [Chem. Ztschr. 1899, I, 277 und Journ. Chem. Soc. 73, 691 (1899)] bei der Bearbeitung des s-Tribromjodbenzols, $C_6H_2J^{(1)}Br_3^{(2,4,6)}$, erhalten hat. Ihm gelang es, außer dem Jodidchlorid und der Jodosoverbindung auch das s-Tribromjodbenzol beim Destillieren der Jodosoverbindung mit Wasser darzustellen.

Jod, als auch durch ihre Zahl. Nach Willgerodts Forschungen lassen sich Ortho¹⁾-, Meta²⁾- und Para³⁾-**mono**-nitrojodbenzole ohne Hinderungen in Jodidchloride, Jodoso- und Jodoverbindungen überführen.

α -Dinitrojodbenzol⁴⁾, $C_6H_3J^{(1)}(NO_2)^{(2)}(NO_2)^{(4)}$, ist dadurch gekennzeichnet, daß es kein Jodidchlorid mehr bilden läßt. Die vollständige Hinderung dieser Reaktion wird bedingt durch die gemeinsame Wirkung der Elektronen der beiden Nitrogruppen. Waldemar Ernst⁵⁾ stellte fest, daß das *s*-Nitrodijodbenzol, $C_6H_3J^{(1)}(NO_2)^{(3)}J^{(6)}$, nur ein Jodidchlorid, eine Jodoso- und eine Jodoverbindung liefert. Alle Versuche, ein Dijodidchlorid darzustellen, waren vergeblich.

Die Ursache dieser Hinderung liegt in der gemeinsamen Wirkung des Nitro- und des Jodidchloridradikals, die stark genug ist, die Addition von Chlor an das in der Metastellung zu den beiden Radikalen stehenden Jodatome nicht zuzulassen.

Gustav Wiegand⁶⁾ fand bei der Bearbeitung des *p*-Jodphenyl-*as*-*m*-dinitrophenyläthers, $J^{(4)}C_6H_4O^{(1)}C_6H_3(NO_2)^{(2,4)}$, daß sich beim Einleiten von Chlor in eine Chloroformlösung des Äthers ein sehr beständiges Jodidchlorid ausscheidet, das sich nicht allein in die Jodoso-, sondern auch fast quantitativ in die Jodoverbindung überführen läßt. Die Wirkung der Elektronen des α -Dinitrophenylradikals, $^{(1)}\leftarrow C_6H_3(NO_2)^{(2,4)}$, reicht also nicht aus, die Bildung von Verbindungen mit mehrwertigem Jod bei dem Äther zu hindern.

Der *p*-Jodphenylpikryläther, $J^{(4)}C_6H_4O.C_6H_2(NO_2)_3^{(2,4,6)}$, dagegen läßt nur noch die Bildung des Jodidchlorids zu. Alle Versuche, zu dem Jodoso- und Jodoäther zu gelangen, waren vergeblich. Die Hinderung der Entstehung dieser beiden Jodsauerstoffverbindungen ist der Pikrylgruppe zuzuschreiben, in der zwei Nitroradikale in Ortho- und das dritte in Parastellung zum Äthersauerstoffatom stehen. Der Einfluß der Elektronen dieser drei Nitrogruppen ist so groß, daß sich ihre Wirkung über die Äthersauerstoffbrücke und die Phenylgruppe bis zu

¹⁾ Ber. 26, 1809 (1893).

²⁾ Ber. 26, 1311 (1893).

³⁾ Dies. Journ. [2] 33, 160 (1886); Ber. 26, 362 (1893).

⁴⁾ Dies. Journ. [2] 33, 160 (1886).

⁵⁾ Ber. 34, 3406 (1901).

⁶⁾ Ber. 42, 3763 (1909).

dem Jodatom erstreckt und dieses dermaßen beeinflusst, daß es keinen Sauerstoff aufzunehmen vermag.

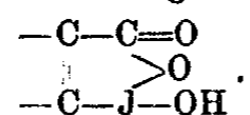
II. Förderungen chemischer Reaktionen bei der Darstellung aromatischer Verbindungen mit mehrwertigem Jod.

Im Laufe der Geschichte der hierher gehörigen Verbindungen hat sich herausgestellt, daß die Förderungen solcher Reaktionen auf verschiedenen Wegen erfolgen können.

I. Förderungen der Oxydation des Jods von o-Jodcarbonsäuren:

a) Verwendet man zu der Oxydation eine mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Kaliumpermanganatlösung, so ist die Carbonylgruppe das einzige Beförderungsmittel der Oxydation des Jods, und es vollziehen sich nacheinander folgende Prozesse:

1. Oxydation des Jods zur Jodosogruppe, $\leftarrow\text{JO}$, und
2. Addition des entstandenen Jodosoradikals zur Carboxylgruppe zu einem basischen Hydroxyjodsalze, das einen festgefügteten heterocyclischen fünfgliedrigen Ring enthält, der aus drei Kohlenstoffatomen, einem Sauerstoff- und einem Jodatom besteht, wie man aus folgender Formel ersehen möge:



b) Verwendet man dagegen zur Oxydation der o-Jodcarbonsäuren rauchende Salpetersäure, dann wird die Oxydation der orthogelagerten Jodatome nicht allein durch die Carboxylgruppe, sondern auch durch die Salpetersäure¹⁾ gefördert. Bis zur Reindarstellung der o-Hydroxyjodsalze vollziehen sich dann nacheinander die folgenden vier Prozesse, wie man aus den weiter unten angegebenen Formeln ersehen mag:

1. Bildung der Jodosocarbonsäure durch Oxydation des Jods der o-Jodcarbonsäure.
2. Umsetzung der Jodososäure in das basische Carbonat (o-Hydroxyjodcarbonat).
3. Entstehung des Nitrats²⁾ durch Umsetzung des basischen Carbonats mit Salpetersäure.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 49, 480 (1894).

²⁾ Dies. Journ. [2] 49, 480 (1894).

Heinrich Gumbel¹⁾ erhielt eine „o-Jodoso-*p*-nitrobenzoesäure“ (Nitro-*p*-o-hydroxyjodbenzoat), $C_6H_3(NO_2)^? \cdot CO_2 - J - OH$, durch 3 stündiges Erhitzen der o-Jodbenzoesäure mit Salpeter-Schwefelsäure auf 135—140°.

Konrad Bode²⁾ fand beim Studium der o- und m-Jodphthalsäure, daß sich die „o-Jodosophthalsäure“, d. h. das saure o-Hydroxyjodphthalat, $C_6H_3(CO_2H)^{(1)} \cdot CO_2 - J^{(3)} - OH$, bilden läßt, wenn man 1 g o-Jodphthalsäure in 10 ccm rauchender Salpetersäure einträgt und die durch Reiben erhaltene Lösung auf einem Wasserbade auf 70° erwärmt. Nach dem Erkalten wird die Lösung auf Eis gegossen. Nach einstündigem Stehen ist die Ausscheidung der „Jodosoverbindung“ fast quantitativ. — Wird m-Jodphthalsäure ebenso behandelt wie die o-Jodverbindung, so erhält man keine Jodososäure, sondern nur eine geringe Menge eines Nitrokörpers.

Albert Grahl³⁾ stellte die „4-Jodoso-iso-phthalsäure“, $C_6H_3(CO_2H)^{(1)} \cdot CO_2 - J^{(4)} - OH$, in der Weise dar, daß 10 g gepulverte 4-Jodisophthalsäure unter Kühlung mit Eis in 100 g rauchende Salpetersäure eingetragen und die Lösung mit Eiswasser versetzt wurde. Das ausgeschiedene saure 4-Hydroxyjodisophthalat wird aus viel heißem Wasser umkrystallisiert.

Heinrich Abbes⁴⁾ oxydierte die Jodterephthalsäure sowohl mit rauchender Salpetersäure als auch mit einer angesäuerten Lösung von Kaliumpermanganat zur „Jodosoterephthalsäure“, $C_6H_3(CO_2H)^{(4)} \cdot CO_2 - J^{(2)} - OH$.

Jakob Lütgens⁵⁾ hat durch Versuche festgestellt, daß Tetrajodterephthalsäure, $C_6(CO_2H)_2^{(1,4)} J_4^{(2,3,5,6)}$, in „Dijodosodijodterephthalsäure“ (Dijod-dihydroxyjod-terephthalat), $C_6J_2(-CO_2 - J - OH)_2$, übergeht, wenn man das Ausgangsmaterial fein pulvert und mit einem großen Überschuß von rauchender Salpetersäure eine Stunde im lebhaft kochenden Wasserbade erwärmt; das so erhaltene, sehr unreine Rohprodukt wird durch Umwandlung in das Natriumsalz gereinigt.

¹⁾ Ber. 26, 2473 (1893).

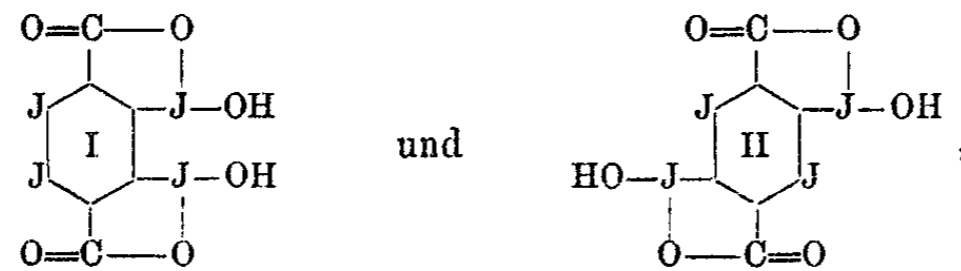
²⁾ Heidelberger Dissertation von 1898.

³⁾ Ber. 28, 86 (1895).

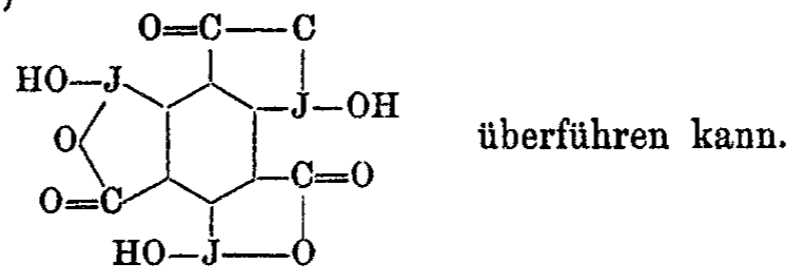
⁴⁾ Ber. 26, 2951 (1893).

⁵⁾ Ber. 29, 2833 (1896).

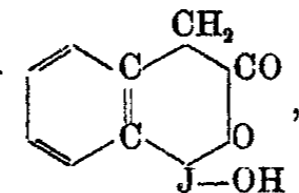
Welche Struktur dieser hochinteressanten Verbindung zukommt, ist nicht festgestellt. Höchstwahrscheinlich können sich die beiden folgenden isomeren Verbindungen bilden:



In der Formel I stehen sowohl die beiden Jodatome, als auch die beiden Hydroxyjodgruppen in Orthostellung einander gegenüber. In der Formel II dagegen nehmen sowohl die beiden Jodatome als auch die Hydroxyjodgruppen die Parastellung ein. Jodidchloride sind von der Tetrajodterephthalsäure nicht erhalten worden, sie werden sich auch wohl aus dem Grunde nicht bilden lassen, weil jedes Jodatome durch die Elektronen eines in vicinaler Stellung stehenden Jodatoms und einer Carboxylgruppe beeinflusst wird. Die „Dijoddijodosoterephthalsäure“ kann somit nur durch die Oxydationsmethode V. Meyers dargestellt werden; und deren Wichtigkeit wird sich weiter zeigen, wenn man mit Hilfe dieser Methode die Trijodtrimesinsäure, $C_6(CO_2H)_3^{(1,3,5)}J_3^{(2,4,6)}$, durch Oxydation mit rauchender Salpetersäure in das Trihydroxyjodtrimesinat („Trijodosotrimessinsäure“)



Und weiter noch führt V. Meyers Entdeckung der „Jodosobenzoessäure“ (o-Hydroxyjodphenylformiat) auf den Gedanken, auch andere o-Jodphenylcarbonsäuren, wie z. B. die o-Jodphenylessigsäure, $C_6H_4 \cdot J(CH_2 \cdot CO_2H)$, zu oxydieren mit rauchender Salpetersäure, um sie in das o-Hydroxyjodphenylacetat,



überzuführen, wodurch man eine heterocyclische Verbindung erhalten würde, deren sechsgliedriger Ring aus vier Kohlenstoffatomen, einem Sauerstoff- und einem Jodatome bestände. Sollte die vorgeschriebene Oxydation in diesem Falle nicht gelingen, so dürfte man sein Ziel wohl mit Hilfe des Jodidchlorides erreichen können, das man nur mit Wasser¹⁾ umzusetzen brauchte.

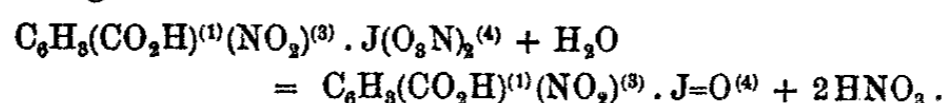
II. Förderung der Oxydation des Jods von Meta- und Parajodcarbonsäuren durch rauchende Salpetersäure oder auch durch rauchende Salpeter-Schwefelsäure:

S. Allen²⁾ und V. Meyer-Askenasy³⁾ erhielten die p-Jodoso-m-nitrobenzoesäure durch Oxydation von Jodbenzoesäure mit rauchender Salpetersäure. Nachdem sie die in Lösung gehende Säure so lange kochten, bis sie eine hellgelbe Farbe angenommen hatte, wurde sie in Eiswasser gegossen. Die sich ausscheidende Jodosäure wurde schließlich durch Auskochen mit Alkohol gereinigt.

Die vier sich bei vorstehender Arbeit vollziehenden Prozesse sind:

1. Nitrierung des Ausgangsmaterials,
2. Jodosobildung,
3. Bildung des Jodosonitrats,
4. Bildung der p-Jodoso-m-nitrobenzoesäure durch

Umsetzung des Nitrats mit Wasser:



Edmund Kloppel⁴⁾: m-Jodoso-nitro(?) - p-toluylsäure, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CO}_2\text{H})^{(1)}(\text{JO})^{(3)}(\text{CH}_3)^{(4)}(\text{NO}_2)^{(?)}$, entsteht, wenn man m-Jod-p-toluylsäure mit viel roter, rauchender Salpetersäure so lange kocht, bis die roten Dämpfe verschwunden sind. Das entstehende Jodosonitrat wurde mit Eiswasser umgesetzt.

Albert Grahl⁵⁾ konnte die m-Jodosoisophthalsäure, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2\text{H})_2^{(1,3)}(\text{JO})^{(5)}$, durch Oxydation nicht darstellen. Um vom Jodidchlorid aus zu dieser Verbindung zu gelangen, be-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 49, 478 (1894).

²⁾ Ber. 26, 1739 (1893).

⁴⁾ Ber. 26, 1733 (1893).

³⁾ Ber. 26, 1368 (1893).

⁵⁾ Ber. 28, 84 (1895).

handelte er dieses mit reiner¹⁾, konzentrierter Natronlauge und erwärmte schließlich das Reaktionsgemisch. Es ist sicher, daß durch die konzentrierte Lauge das Chlor des Jodidchlorids sogleich abgespalten wurde unter Bildung von unterchlorigsauerm Natrium.²⁾

Konrad Bode³⁾ vermochte ebenfalls auf keinerlei Weise eine m-Jodosophthalsäure, $C_6H_3(CO_2H)_2^{(1,2)}(JO)^{(4)}$, zu erhalten.

Bei der Behandlung der m-Jodphthalsäure mit rauchender Salpetersäure wurde nur eine geringe Menge eines Nitrokörpers erhalten, und auch bei der Oxydation des Ausgangsmaterials mit Kaliumpermanganatlösung, angesäuert mit verdünnter Schwefelsäure, konnte er sein Ziel nicht erreichen.

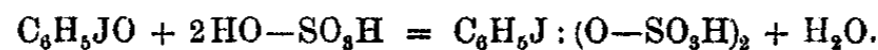
Behandelte er die m-Jodidchloridphthalsäure mit verdünnter Natronlauge, dann wurde die m-Jodphthalsäure zurückgebildet.²⁾

III. Förderung der Darstellung von Aryl-jodaryl-jodo(i)niumverbindungen durch Einwirkung von gekühlter konzentrierter Schwefelsäure auf Jodosoverbindungen.

V. Meyer und Chr. Hartmann⁴⁾ stellten die erste hierher gehörige Verbindung, das Phenyl-jodphenyljodoniumhydroxyd dar, indem sie Jodosobenzol in kleinen Portionen in einen großen Überschuß gut gekühlter konzentrierter Schwefelsäure eintrugen. Das erhaltene Reaktionsgemisch wurde dann weiter von außen mit Eis gekühlt und durch Eintragen von Eisstückchen verdünnt, eine Zeitlang stehen gelassen und darauf von dem entstandenen Harze abgegossen und schließlich filtriert.

Die Prozesse, die sich bei vorstehender Arbeit nacheinander vollziehen, dürften die folgenden sein:

1. Das Jodosobenzol setzt sich mit der konzentrierten Schwefelsäure zu einem sauren Sulfat um:



¹⁾ Auf die Reinheit der Lauge kommt es in diesem Falle nicht an, sondern auf starke Verdünnung.

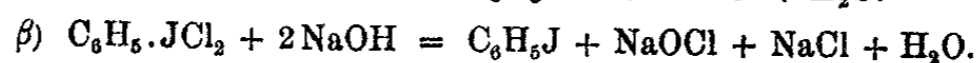
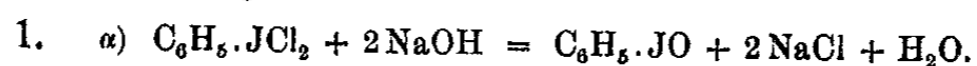
²⁾ Ber. 27, 2828 ff. (1894).

³⁾ Heidelberger Dissertation 1898.

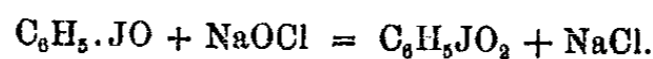
⁴⁾ Ber. 27, 427 (1894).

Arom. Verbindungen mit mehrwertigem Jod. 367

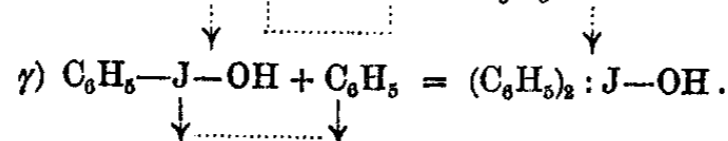
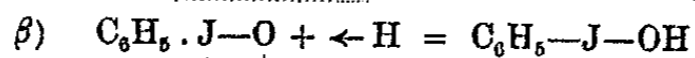
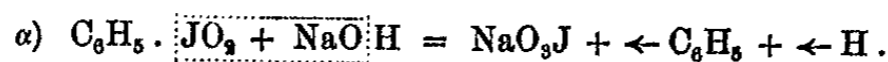
der Lauge, die verwendet wird, können sich die folgenden beiden Umsetzungen vollziehen:



2. Das entstandene Natriumhypochlorit oxydiert dann das Jodosobenzol zu Jodobenzol:



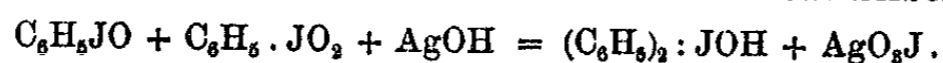
3. Durch Einwirkung von Natriumhydroxyd auf Jodobenzol bildet sich Natriumjodat neben Wasserstoff und Phenyl, die sich beide umsetzen mit 1 Mol. Jodosobenzol zum Diphenyljodo(i)oniumhydroxyd:



4. Die entstandene Jodo(i)niumbase setzt sich um mit Natriumchlorid zum Diphenyljodo(i)oniumchlorid $(\text{C}_6\text{H}_5)_2:\text{JCl}$.

Auf Grund der vorstehenden vier Prozesse ist es verständlich, daß sich beim Eindunsten der Jodosomutterlaugen neben den anorganischen Verbindungen auch schöne, weiße Krystalle des Diphenyljodo(i)oniumchlorids vorfinden, die sich leicht von den übrigen Verbindungen trennen lassen.

V. Meyer und Chr. Hartmann¹⁾ waren es, die das Diphenyljodoniumhydroxyd in größeren Mengen darstellten durch Bearbeitung von Jodoso- und Jodobenzol mit feuchtem Silberoxyd:



Diese Arbeit hat aus dem Grunde ein Interesse, weil die erhaltene Base die erste Verbindung ihrer Art war, die analysiert und richtig erkannt wurde, und weiter auch deshalb, weil sie Anregung zur Darstellung der vielen Diaryljodo(i)oniumverbindungen gegeben hat, die bis jetzt schon bekannt geworden sind.²⁾

¹⁾ Ber. 27, 426, 502, 1592 (1894).

²⁾ Chemie in Einzeldarstellungen, herausgegeben von Prof. Dr. Julius Schmidt. VII. Band: Die organischen Verbindungen mit mehrwertigem Jod von Prof. Dr. C. Willgerodt, S. 179—233.

Mitteilung aus dem Laboratorium für angew. Chemie
und Pharmazie der Universität Leipzig.

Zur Kenntnis der Ringsysteme mit Para-Bindung.

Von

Gustav Heller.

(Nach Versuchen von Siegfried Gottfried.)

(Eingegangen am 16. Oktober 1925.)

Durch zahlreiche Synthesen¹⁾ ist erwiesen, daß es bei hydrierten cyclischen Verbindungen keine besonderen Schwierigkeiten verursacht, eine Para-Bindung herzustellen. Auch scheint diese sich noch bilden zu können, wenn nur eine Kette hydriert ist²⁾; doch dürfte das auf wenige Methoden beschränkt sein, da auch negative Versuche in dieser Richtung bekannt geworden sind.³⁾ Im allgemeinen sind solche Ringschlüsse nicht erreichbar, wenn von aromatischen Substanzen ausgegangen wird, da für diese andere Verhältnisse in Betracht kommen.

Beim Erhitzen der p-Aminomandelsäure in wäßriger Lösung entsteht nach meiner Beobachtung⁴⁾ ein krystallisiertes Kondensationsprodukt unter Wasserabspaltung, welches aber noch Aminocarbonsäure ist. Bei der Benzoylierung der p-Aminomandelsäure wurde eine Substanz⁵⁾ erhalten, die N-Benzoyl-p-dioxindol sein könnte, aber nicht rein erhalten wurde und

¹⁾ Braren u. Buchner, Ber. 33, 3453 (1900); Willstätter, Ber. 34, 129, 3163 (1901); Perkin u. Thorpe, Soc. 79, 729 (1901); Komppa u. Hirn, Ber. 36, 3610 (1903); W. Königs, Ber. 37, 3244 (1904); 38, 3049 (1905); Perkin u. Simonsen, Chem. Zentralbl. 1906, I, 229; Löffler u. Stietzel, Ber. 42, 124 (1909); Houben u. Pfau, Ber. 49, 2295 (1916); Willstätter u. Bommer, Ann. Chem. 422, 15 (1922). Bezgl. negativer Versuche vgl. Ladenburg, Ber. 30, 1586 (1897).

²⁾ Löffler u. Stietzel, Ber. 42, 125 (1909).

³⁾ Kipping, Ber. 21, 28, 36 (1888); Manoukian, Ber. 34, 2082 (1901).

⁴⁾ Ber. 46, 289 (1913).

⁵⁾ Ber. 46, 289 (1913).

amorph war. Ferner wurde von mir¹⁾ gefunden, daß bei der Benzoylierung der p-Aminozimtsäure²⁾ N-Benzoyl-p-pseudocarbostyryl entstand. Die Verbindung war krystallinisch, ließ sich aber infolge ihrer schweren Löslichkeit nicht umkrystallisieren; da sie ferner erst bei 285° schmilzt, ist sie vielleicht als Polymeres aufzufassen.

Es sind nun Versuche mit p-Aminobenzoessäurehydrazid angestellt und zunächst Acylgruppen eingeführt worden in der Erwartung, daß sich bei der Kondensation Chinazoline oder andere ringförmige Substanzen mit Para-Bindung bilden würden³⁾; das war aber nicht der Fall. Schließlich gelang es, aus dem Hydrazid selbst bei 280° Ammoniak abzuspalten und, wenn auch nur in geringer Ausbeute, eine Substanz zu erhalten, die durch neuen Ringschluß entstanden sein muß. Sie ließ sich auch umkrystallisieren, zeigte hohen Schmelzpunkt und sehr schwere Löslichkeit wie das oben erwähnte N-Benzoyl-p-pseudocarbostyryl, so daß sich das Molekulargewicht nicht bestimmen ließ. Man kann also aus den bisherigen Beobachtungen schließen, daß in den Fällen, wo bei aromatischen Verbindungen eine leichte Ringbildung in der Orthoreihe erfolgt, eine solche in der Parareihe entweder gar nicht oder sehr schwer stattfindet, und daß die erhaltenen Substanzen keine Ähnlichkeit mit den entsprechenden Verbindungen der Orthoreihe zeigen.

Abweichend davon sind das von J. v. Braun⁴⁾ aus p-Aminochloräthylbenzol erhaltene Dihydro-p-indol und seine Derivate den Verbindungen der Orthoreihe täuschend ähnlich; sie geben aber damit Schmelzpunktsdepressionen. Bei dem aus Dihydro-p-indol durch Oxydation erhaltenen p-Indol fallen auch diese weg, so daß man nicht weiß, ob man es mit p- oder o-Indol zu tun hat (vgl. hierzu auch Holleman⁵⁾). Es wäre jedenfalls wünschenswert, wenn Herr v. Braun seine angekündigte weitere Untersuchung ausführen würde.

¹⁾ Ber. 46, 290 (1913).

²⁾ Ber. 46, 3981 (1913).

³⁾ Dies. Journ. [2] 111, 36 (1925).

⁴⁾ Ber. 45, 1274 (1912).

⁵⁾ Chem. Zentralbl. 1915, II, 695.

Beschreibung der Versuche.

p-Benzoylamino-benzoesäure-benzoylhydrazid.

1,5 g p-Aminobenzoesäurehydrazid¹⁾ wurden in 5 g Pyridin eingetragen und 1,4 g Benzoylchlorid allmählich unter Kühlung zugegeben, worauf das Hydrazid langsam in Lösung geht. Die mit verdünnter Salzsäure isolierte Substanz wird mit Soda-lösung gewaschen und aus Eisessig krystallisiert; farblose Blättchen, die unter Gasentwicklung und Braunfärbung bei 262° schmelzen. Die Verbindung ist löslich in warmem Alkohol, Alkali, schwer in Benzol, Ligroin und Säuren. Letzterer Umstand dürfte dafür sprechen, daß die beiden Acylreste in die zwei Aminogruppen eingetreten sind.

0,0464 g gaben 4,6 ccm N bei 17° und 754 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{27}O_5N_3$:	Gefunden:
N 11,7	11,58 %.

Die Substanz blieb beim Erhitzen im Ölbad bis 260° unverändert. Durch Erhitzen mit der fünffachen Menge Essigsäureanhydrid bis zur Lösung trat noch eine Acetylgruppe ein, ohne daß ein Ringschluß erfolgte. Die mit Wasser isolierte Substanz krystallisiert aus Eisessig oder Alkohol und schmilzt unter Braunfärbung bei 226°. Ist im allgemeinen leicht löslich, auch in Alkali, schwer in Ligroin und Säuren.

0,1087 g gaben 0,2740 g CO_2 und 0,047 g H_2O .

0,0761 g „ 7,05 ccm N bei 22° und 750 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{19}O_4N_3$:	Gefunden:
C 68,8	68,74 %
H 4,7	4,84 „
N 10,5	10,57 „

Durch Acetylieren des p-Aminobenzoesäurehydrazids in Essigester wurde eine Mono- und eine Diacetylverbindung erhalten, die sich auch nicht kondensieren ließen.

Verbindung $(C_7H_6ON_2)_x$, (p-Benzoisopyrazolon²⁾).

3 g p-Aminobenzoesäurehydrazid wurden im Ölbad erhitzt. Die Ammoniakabspaltung beginnt gegen 220°, wird aber auch

¹⁾ Curtius, dies. Journ. [2] 95, 336 (1917).

²⁾ In Anlehnung an die Bezeichnung von Thode, dies. Journ. [2] 69, 92 (1904).

bei 280° nicht vollständig; ein Zusatz von Chinolin bringt keinen Vorteil. Die erkaltete Schmelze wird fraktioniert mit heißem Wasser ausgezogen, worin die Substanz schwerer löslich ist als das Hydrazid; sie wird aus viel Wasser in schwach braunen Nadeln erhalten, welche unter Dunklerwerden bei 312° schmelzen. Die Substanz ist im allgemeinen schwer löslich, etwas leichter in heißem Eisessig, ferner in Säuren und Alkalien. Die alkalische Lösung wird durch Erhitzen nicht verändert, dagegen die salzsaure allmählich zersetzt. Die Verbindung enthält Krystallwasser und wurde bis zur Gewichtskonstanz bei 125° getrocknet.

0,4517 g verloren 0,282 g Wasser.

Berechnet für $2C_7H_6ON_2 + H_2O$:	Gefunden:
H ₂ O 6,28	6,24 %.

0,1594 g gaben 0,3666 g CO₂ und 0,0677 g H₂O.

0,109 g „ 19,85 ccm N bei 22° und 751 mm.

Berechnet für C ₇ H ₆ ON ₂ :	Gefunden:
C 62,68	62,72 %
H 4,48	4,75 „
N 20,89	20,78 „

Durch zweistündiges Erhitzen mit der 6—7 fachen Menge Essigsäureanhydrid wird eine Acetylverbindung erhalten, welche beim Erkalten auskrystallisiert, und mit verdünnter Salzsäure von unverändertem Ausgangsmaterial befreit wird. Aus Nitrobenzol erhält man Nadeln vom Schmp. 340°. Sie sind heiß löslich in Benzotrinitril, Eisessig, auch in verdünnter Natronlauge und werden erst von sehr viel verdünnter Salzsäure aufgenommen.

0,0465 g gaben 6,55 ccm N bei 24° und 745 mm.

Berechnet für C ₆ H ₆ O ₂ N ₂ :	Gefunden:
N 15,9	15,9 %.

Die salzsaure Lösung, mit Natriumnitrit versetzt, gibt mit Soda einen roten Niederschlag, der sich im Überschuß wieder löst.

Es sind dann noch Kondensationsversuche mit p-Hydrazinbenzoesäure und Derivaten angestellt worden, die aber negativ verliefen.

p-Hydrazinbenzoesäureäthylester.

Die Substanz entsteht durch sechsständiges Erhitzen der p-Hydrazinbenzoesäure mit der 7—8 fachen Menge absoluten

372 G. Heller: Ringsysteme mit Para-Bindung.

Alkohols und ein Teil konzentrierter Schwefelsäure. Man destilliert den Alkohol größtenteils ab und versetzt den Rückstand mit Äther, worauf beim Durchreiben der schwefelsaure Ester auskrystallisiert. Die mit Natriumacetat erhaltene freie Verbindung krystallisiert aus Benzol in gelben Nadeln vom Schmp. 118°. Ist leicht löslich.

0,0769 g gaben 10,55 ccm N bei 20° und 751 mm.

Berechnet für $C_9H_{12}O_2N_2$:	Gefunden:
N 15,56	15,79 %.

Das Acetylderivat wird durch einstündiges Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhalten. Die isolierte Substanz krystallisiert aus Benzol in farblosen Nadeln vom Schmp. 148—149°, die im allgemeinen leicht löslich sind.

0,065 g gaben 7,2 ccm N bei 21,5° und 749 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{14}O_2N_2$:	Gefunden:
N 12,61	12,66 %.

Mitteilung aus dem Technologisch-chemischen
Institut der Universität Göttingen.

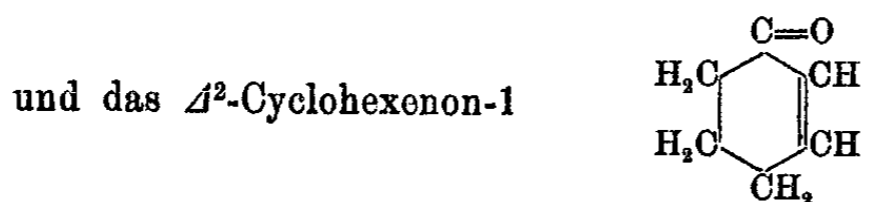
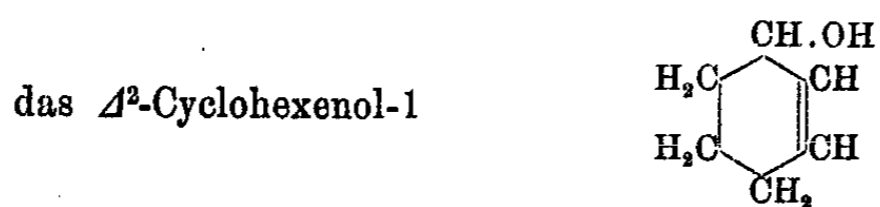
Über das Δ^2 -Cyclohexenol-1 und das Δ^2 -Cyclohexenon-1.

Von

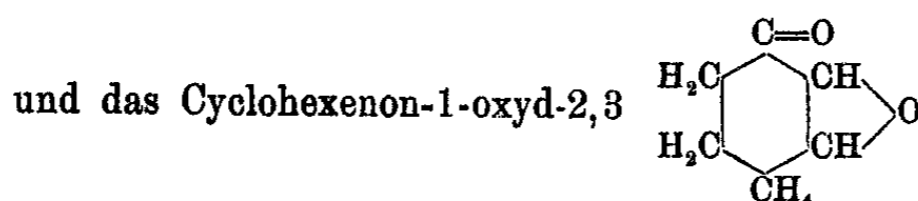
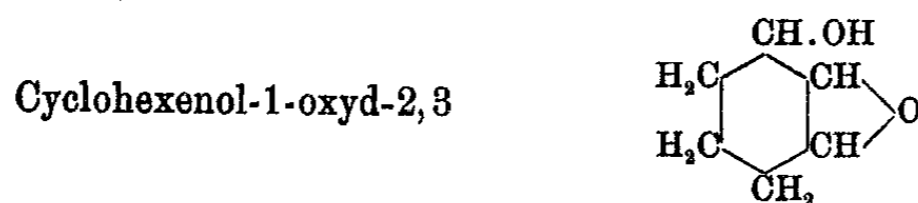
A. Kötz und **K. Richter.**

(Eingegangen am 2. November 1925.)

Die einfachsten Vertreter ungesättigter Alkohole und
Ketone in der hydroaromatischen Chemie,



dienten in der vorliegenden Arbeit hauptsächlich zu Versuchen,
um das



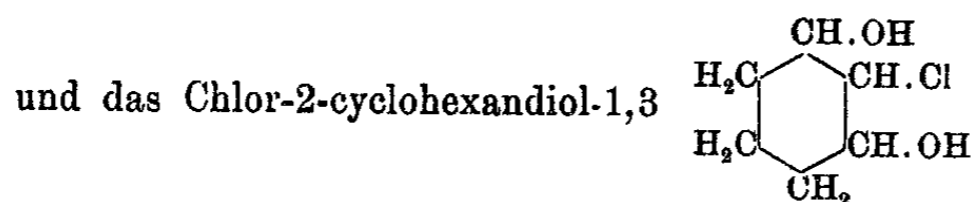
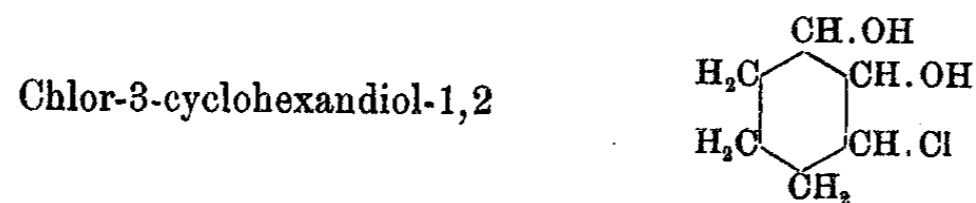
darzustellen.

Das erstmalig von Brunel¹⁾ beschriebene, nach den An-
gaben von Willstätter und Sonnenfeld²⁾ durch Autoxydation

¹⁾ Ann. chim. phys. [8] 6, 221.

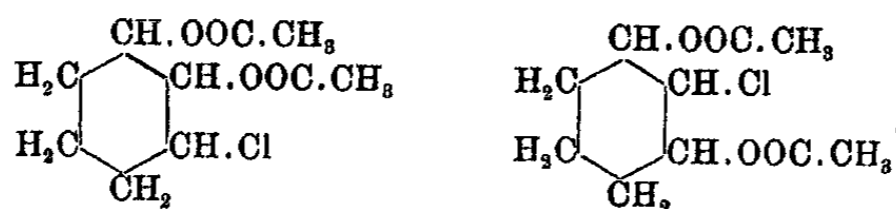
²⁾ Ber. 46, 2956 (1913).

Als zweiter Weg zum Oxydalkohol kam die Addition von unterchloriger Säure an das Δ^2 -Cyclohexenol-1 in Betracht. Es war zu erwarten, daß die beiden möglichen Stellungsisomeren, das



leicht unter Chlorwasserstoffabspaltung Oxydalkohol geben. Die Gewinnung von Chlorglykol gelang nur nach der ohne Alkali arbeitenden Methode von Reformatzky.¹⁾

Die Frage, ob Stellungsisomere in dem nicht destillierbaren Additionsprodukt vorlagen oder nicht, mußte sich durch Acetylierung entscheiden lassen, da die Symmetriever-
schiebenheiten der beiden möglichen Diacetatmoleküle Siedepunkt-
differenzen der Ester mit Sicherheit erwarten ließen.



Es konnte jedoch nur ein Diacetylderivat erhalten werden.

Der Beweis, welches von den beiden Chlorglykolen vorliegt, sollte auf Grund folgender Überlegungen geführt werden:

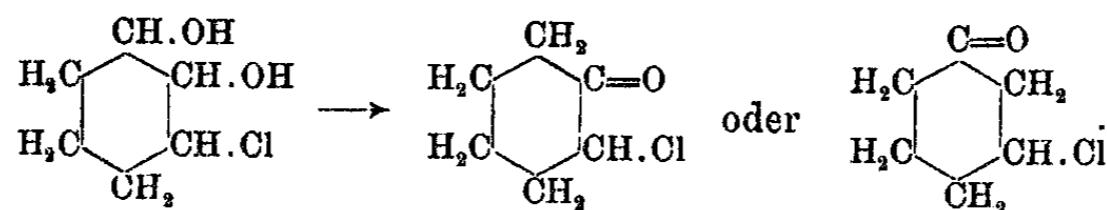
Das Chlor-3-cyclohexandiol-1,2 mußte als 1,2-Diol nach den Anschauungen von Lieben²⁾ und Kondakow³⁾ bei der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure unter Wasserabspaltung und Umlagerung in das Chlor-2-cyclohexanon-1

¹⁾ Dies. Journ. [2] 40, 396 (1889).

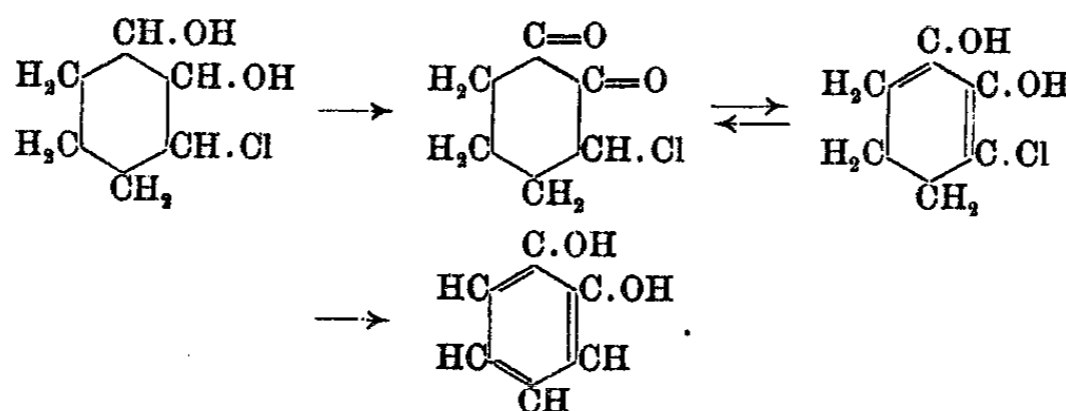
²⁾ Monatsh. f. Chemie 23, 60 (1902).

³⁾ Dies. Journ. [2] 60, 264 (1899).

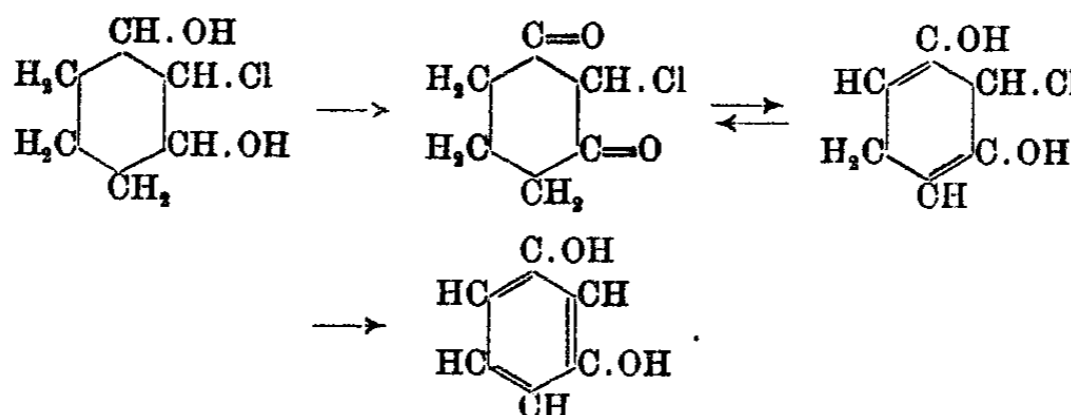
oder Chlor-3-cyclohexanon-1 übergehen, während das Chlor-2-cyclohexandiol-1,3 dabei unverändert bleiben sollte.



Bei vorsichtiger Oxydation des Chlor-3-cyclohexandiols-1,2 erwartete man ein Chlor-3-cyclohexandion-1,2, das als Dihydrochlorbrenzkatechin durch sein Abbauprodukt Brenzkatechin charakterisiert werden sollte.



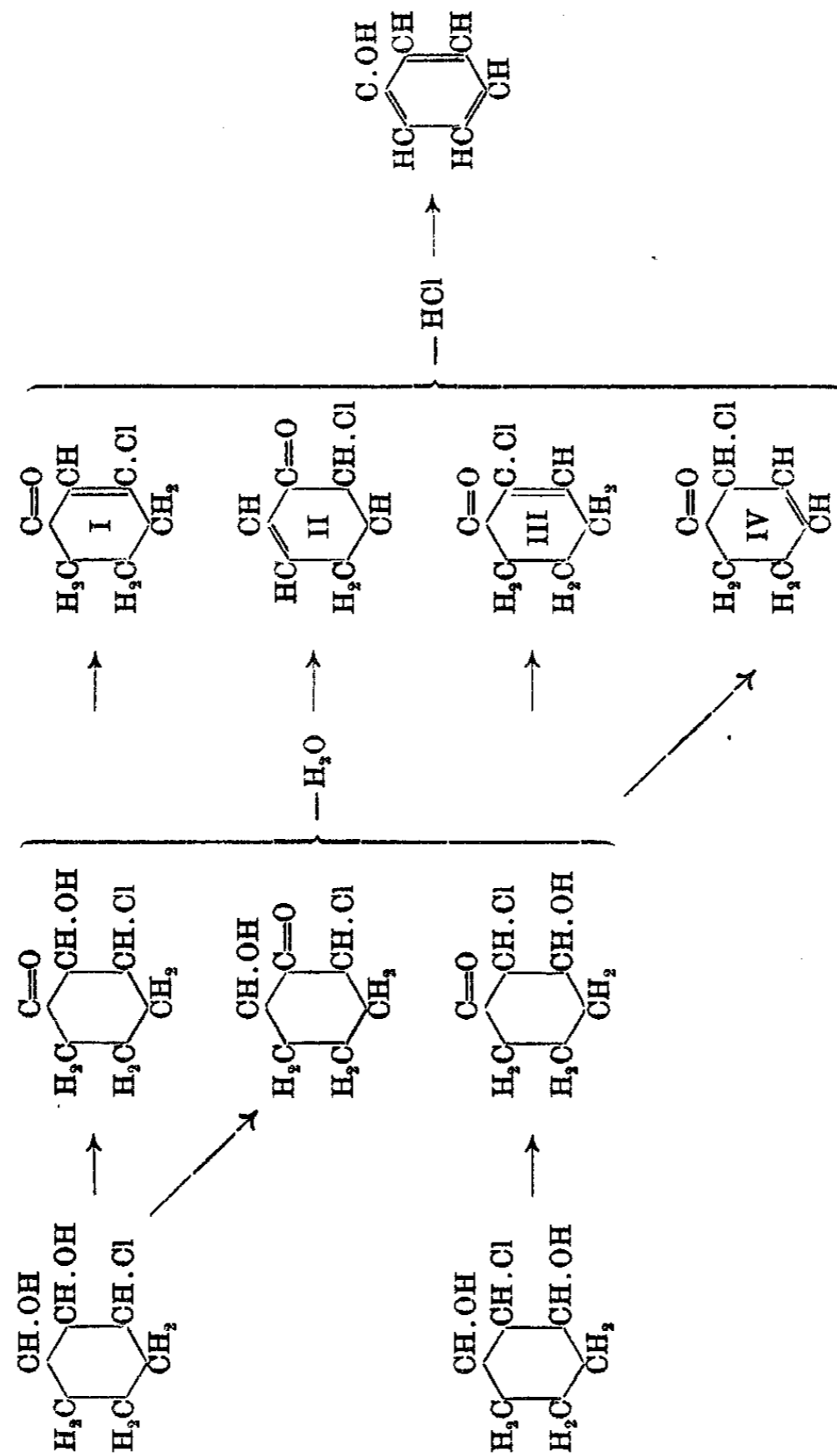
Unter denselben Bedingungen hätte das Chlor-2-cyclohexandiol-1,3 Dihydrochlorresorcin und Resorcin geben müssen.



Die Versuche verliefen anders, ließen aber erkennen, daß Chlor-2-cyclohexandiol-1,3 vorlag. Dafür spricht zunächst, daß mit verdünnter Schwefelsäure kein Chlorcyclohexanon gewonnen wurde.

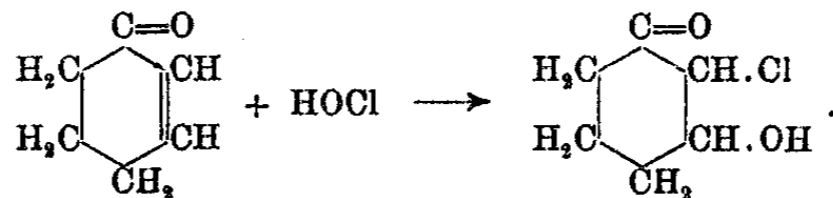
Bei den Oxydations- und Abbauprobungen wurden nicht Resorcin oder Brenzkatechin erhalten, sondern ein Chlor-1-cyclohexanon-2 und Phenol. Die Bildung dieser Produkte läßt sich unter Annahme der stufenweisen Oxydation

von Chlorglykolen zu Chlorketonalkoholen rein formal aus beiden Isomeren ableiten. Die Chlorketonalkohole liefern dann unter Wasserabspaltung Chlorketonone, die ihrerseits durch Chlorwasserstoffentzug in Phenol übergehen.

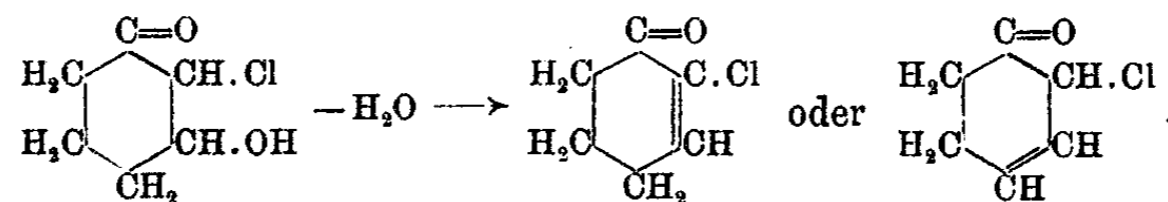


Die Leichtigkeit der Wasserabspaltung aus β -Oxyketonen spricht für die Phenolbildung aus dem Chlor-2-oxy-3-cyclohexanon-1 und somit aus dem Chlor-2-cyclohexandiol-1,3.

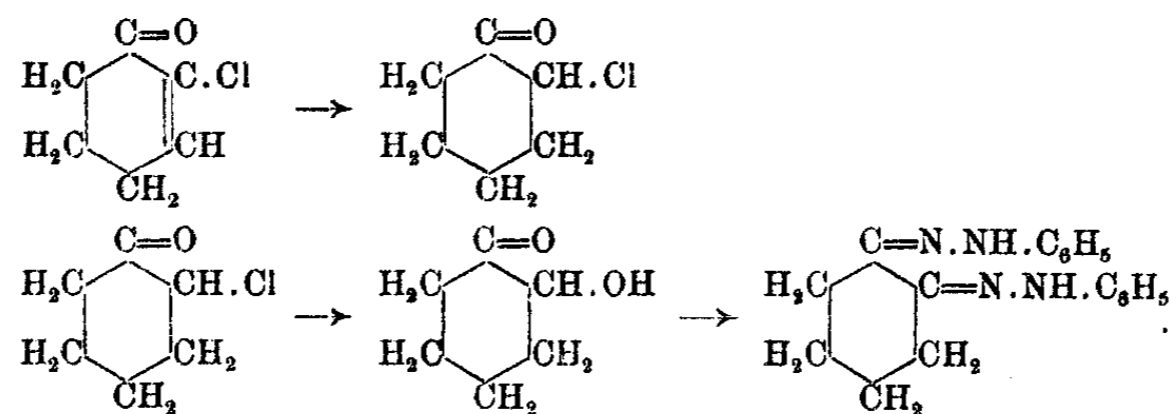
Für das Chlorhexenon kommt nur die Struktur III oder IV in Frage, denn es ließ sich nachweisen, daß es durch Wasserverlust aus dem Chlor-2-oxy-3-cyclohexanon-1 entstanden ist. Dieses β -Oxyketon konnte zwar bei den Oxydationsversuchen nicht isoliert werden, die Darstellung gelang aber durch Anlagerung von unterchloriger Säure an Δ^2 -Cyclohexanon-1.



Das Produkt ist unbeständig. Es spaltet bei erhöhter Temperatur, mit verdünnter Schwefelsäure, bei den Versuchen zur Veresterung des Hydroxyls und sogar spontan nach längerem Aufbewahren Wasser ab und geht in ein Chlorhexenon über, das mit dem bei der Oxydation des Chlorglykols erhaltenen identisch ist.



Daß in ihm das Chloratom und das Carbonyl in 1,2-Stellung stehen, wurde durch Reduktion zum Chlor-2-cyclohexanon-1 ermittelt. Dieses wurde durch Überführung in das α -Oxyhexanon nach Kötzt und Sirringhaus¹⁾ und dessen Osazon nach Kötzt und Takens²⁾ charakterisiert, entsprechend den Formelbildern:



¹⁾ Diss. Göttingen 1912, S. 31.

²⁾ Diss. Göttingen 1910, S. 29.

Unsicher ist die Lage der Doppelbindung im Chlor-2-ketenon-1. Aus Analogiegründen (Übergang von Aldol in Crotonaldehyd, von Hydracrylsäure in Acrylsäure) mag sie in Δ^2 -Stellung zur Carbonylgruppe angenommen werden.

Die auf diese Weise experimentell bewiesene Struktur des Chlorglykols als ein Chlor-2-diol-1,3 wird bestätigt durch die analog verlaufende Anlagerung von unterchloriger Säure an Allylalkohol unter Bildung von β -Monochlorhydrin.¹⁾



Erwähnung mögen hier einige Beobachtungen finden, die bei der Acetylierung des aus nicht völlig reinem Δ^2 -Cyclohexenol-1 und unterchloriger Säure gewonnenen rohen Chlorcyclohexandiols gemacht wurden. Bei der Anwendung von Acetylchlorid wurden neben dem Diacetat geringe Mengen von Δ^2 (bz. ³⁾-Chlor-cyclohexenon-1 erhalten. Dessen Bildung ist nur durch folgende Annahme zu erklären:

Im Δ^2 -Cyclohexenol-1 sind geringe Mengen Δ^2 -Cyclohexenon-1 vorhanden. Durch Addition von unterchloriger Säure ist hieraus das Chlor-2-oxy-3-cyclohexanon-1 gebildet worden. Dieses geht als β -Oxyketon leicht in Chlor-2-cyclohexenon-1 über. Eine nachträgliche Entstehung von Ketonen durch die Wirkung von unterchloriger Säure als Oxydationsmittel auf Δ^2 -Cyclohexenol-1 oder das Chlorglykol erscheint nach den Versuchen von Reyle²⁾ unwahrscheinlich. Nach Reyle werden hydroaromatische Alkohole durch unterchlorige Säure nicht zu Ketonen oxydiert. Eine Verunreinigung des Ausgangsmaterials durch Δ^2 -Cyclohexenon-1 kann nur geringfügig sein in Anbetracht folgender Umstände:

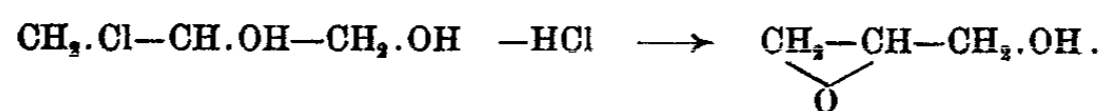
1. Die Aufarbeitung der Oxydationsprodukte aus Cyclohexen erfolgte unter Anwendung eines Überschusses von Bisulfitlauge.
2. Aus dem so gereinigten Stoff ließ sich kein Semicarbazon erhalten.
3. Die Veresterungen des Δ^2 -Cyclohexenols-1 lieferten durchweg gute Ausbeuten.

¹⁾ Linnemann, Ber. 7, 856 (1874).

²⁾ Diss. Göttingen 1924, S. 29.

Reines Chlorglykol aus dem rohen zu gewinnen, gelang durch Umkrystallisieren oder durch Behandeln des Rohproduktes mit siedender 30 Prozent. Schwefelsäure und nachfolgender Wasserdampfdestillation. Das Chlor-2-cyclohexanon-1 geht mit Wasserdampf über, das Chlorglykol nicht. Das letztere wird ausgeäthert, in die Diacetylverbindung übergeführt und diese durch Hydrolyse in reines Chlorglykol verwandelt.

Die übliche Methode der Überführung von Chlorhydrinen in Oxyde durch Ätzalkalien erschien im vorliegenden Fall wenig aussichtsreich. Die hohe Alkaliempfindlichkeit des Chlorglykols, die sich in Verharzungen kundtut, ließ von eingehenderen Versuchen dieser Art Abstand nehmen. Außerdem mußte der Neigung des Oxydalkohols zur Hydratisierung Rechnung getragen werden. Diese Erwägungen veranlaßten eine Reihe von Versuchen, das α -Monochlorhydrin des Glycerins, das einfachste Chlorglykol, in den entsprechenden Oxydalkohol überzuführen.

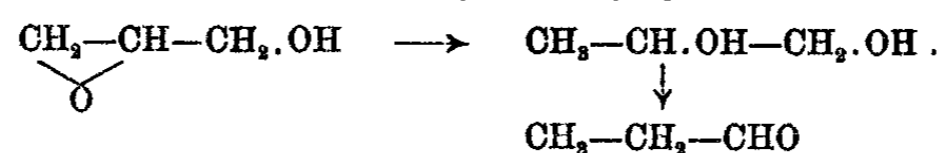


Die Analogie zwischen dem Glycidalkohol und dem cyclischen Oxydalkohol hinsichtlich der Wasserempfindlichkeit ließ erwarten, daß eine bei dem Grundstoff erfolgreiche Methode sich auf die Homologen übertragen lassen würde. Eine in der Literatur vorhandene, von Bigot¹⁾ angegebene Methode diente zur Kontrolle der eigenen Versuche. Nach dieser Methode wird die intramolekulare Chlorwasserstoffabspaltung durch die Einwirkung von Natrium auf die ätherische Lösung des Monochlorhydrins bewirkt. Wegen der Möglichkeit zahlreicher Komplikationen wurde dieses Verfahren nicht auf das cyclische Chlorglykol angewandt. Die eigenen Versuche zur Glycidalkoholgewinnung ließen zwei störende Momente erkennen:

1. Die Neutralisationswärme ist infolge der leichten Chlorwasserstoffabspaltung so groß, daß eine thermische Zersetzung des gebildeten Glycidalkohols eintritt. Hierdurch entstehen Acrolein und Glycerin nach folgenden Gleichungen:

¹⁾ Ann. chim. phys. [6] 22, 482.

tuell eine Gesetzmäßigkeit erkennen lassen. Infolge des Mißlingens der Herstellung von Cyclohexenol-1-oxyd-2,3 blieben diese Versuche auf den Glycidalkohol beschränkt. Dieser lieferte bei der Hydrierung Propandiol-1,2, das mit verdünnter Schwefelsäure in Propionaldehyd überging.



Das Δ^2 -Cyclohexenon-1 konnte leicht aus dem Δ^2 -Cyclohexenol-1 durch Oxydation mit Chromsäure gewonnen werden. Versuche, das Cyclohexenon-1-oxyd-2,3 mittels Benzopersäure darzustellen, unterblieben, da nach älteren Erfahrungen die Benzopersäuremethode gegenüber ungesättigten Ketonen versagt.¹⁾ Dagegen wurde versucht, auf Grund der Erfahrungen von Wienhaus und Schumm,²⁾ sowie von Kötz und Hoffmann³⁾ mit Hilfe der Weitzschen Methode mit Wasserstoff-superoxyd in alkalischer Lösung zum Cyclohexenonoxyd zu gelangen. Der Versuch mißlang. Ob der Mißerfolg auf das Ausbleiben der Einwirkung zurückzuführen ist, oder ob eine nachträgliche Zersetzung des gebildeten Oxydes unter Zurückbildung des Ausgangsstoffes, wie sie Kötz und Hoffmann für das Oxyd des Δ^1 -p-Menthenons-3 annehmen, läßt sich nicht entscheiden.

Die Anlagerung von unterchloriger Säure an Δ^2 -Cyclohexenon-1 ist bereits behandelt worden.

Die Versuche am Chlor-2-oxy-3-cyclohexanon-1 hatten gezeigt, daß die Hydroxylgruppe in diesem Molekül stark gelockert ist. Angesichts der hierdurch begründeten Tendenz zur spontanen Wasserabspaltung mußte auf Versuche, mittels Abspaltung von Chlorwasserstoff zu Oxydketon zu kommen, verzichtet werden.

Von anderer Seite wird versucht, über das Brom-2-oxy-3-cyclohexanon-1 mit tertiären Basen zum Ziel zu gelangen.

¹⁾ Bodfors, Die Äthylenoxyde, S. 26 (1920).

²⁾ Diss. Göttingen, 1922.

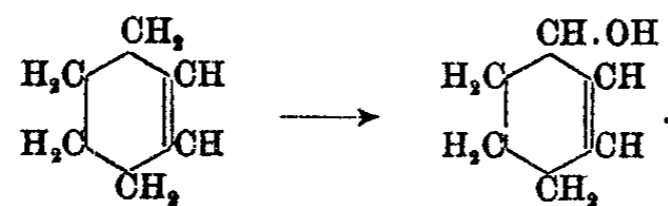
³⁾ Dies. Journ. [2] 110, 121 (1925).

Versuche.

Herstellung von kolloidalem Osmium.

Die bei der Autoxydation des Cyclohexens als Katalysator verwendete Auflösung von kolloidalem Osmium wurde wie bei Wienhaus und Schmidt¹⁾ hergestellt: Etwa 0,25 g Osmium wurden im Schiffchen in einem kurzen Verbrennungsrohr im Sauerstoffstrom zu schwacher Rotglut erhitzt. Als Vorlage diente eine an das Verbrennungsrohr angeschmolzene Waschflasche, die in einer Kältemischung stand. Der Sauerstoff aus der Bombe wurde erst mit Kalilauge gewaschen und dann mit Chlorcalcium und konzentrierter Schwefelsäure getrocknet. Hinter der Vorlage befand sich eine leere Sicherheitsflasche und ein Kolben mit Kalilauge. Das gebildete Osmiumtetroxyd sublimierte in die Vorlage hinein, und wurde nach beendeter Verbrennung mit sorgfältig gereinigtem Aceton aufgenommen. In die Acetonlösung, die in der Waschflasche verblieb, wurde hierauf Acetylen eingeleitet. Das Acetylen, aus Calciumcarbid und Wasser gewonnen, passierte zur Reinigung ein U-Rohr mit Chlorkalk, eine Waschflasche mit angesäuerter Kupfersulfatlösung und zwei weitere Waschflaschen mit 50 Prozent Chromsäurelösung. Nach Verdrängung des Sauerstoffes wurde die Apparatur abgesperrt, und so eine Einwirkung des Acetylens unter gelindem Druck hervorgerufen. Die Acetonlösung färbte sich hierbei blau-schwarz durch Ausfällung von kolloidalem Osmium. Von dieser Lösung, die in etwa 50 ccm Aceton 0,25 g Osmium enthielt, genügten wenige Tropfen zur Autoxydation von 200 g Cyclohexen.

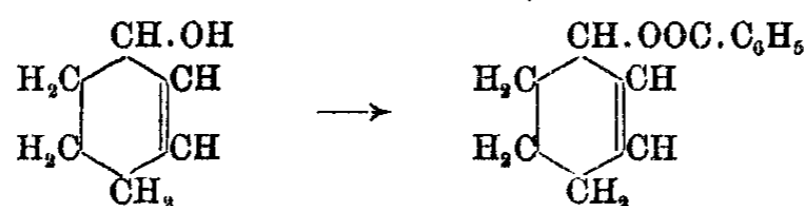
Gewinnung von Δ^2 -Cyclohexenol-1 durch Autoxydation von Cyclohexen,



200 g Cyclohexen wurden mit einigen Tropfen der kolloidalen Osmiumlösung versetzt und in einer großen Ente 2 bis

¹⁾ Diss. Göttingen 1925.

3 Tage lang mit Sauerstoff geschüttelt. Die Sauerstoffaufnahme erfolgte zu Beginn der Oxydation oft so begierig, daß Erwärmung eintrat. Später war der Sauerstoffverbrauch langsamer und kam schließlich fast zum Stillstand. Die Gesamtmenge des aufgenommenen Sauerstoffs schwankte zwischen 20—30 Liter. Das gebildete Wasser sammelte sich als dunkelbraune Flüssigkeit am Boden, während das Cyclohexen sich gelblich färbte. Von dem Oxydationsgemisch, das nach Willstätter als Hauptprodukte Δ^2 -Cyclohexenol-1, Cyclopentenaldehyd und Adipinsäure enthält, nach den im Laufe der Untersuchung gewonnenen Erfahrungen auch Δ^2 -Cyclohexenon-1, wurde zunächst das unverändert gebliebene Cyclohexen abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Bei 10—12 mm Druck ging das Δ^2 -Cyclohexenol-1 mit Cyclopentenaldehyd und Δ^2 -Cyclohexenon-1 zusammen zwischen 60—80° über. Im Kolben blieb stets ein erheblicher, stark sauer reagierender Rückstand zurück. Bei der Isolierung des Δ^2 -Cyclohexenols-1 aus dem Destillat nach Willstätter über das Naphthylurethan konnte dieses in reichlicher Menge mit dem Schmp. 156° erhalten werden. Es lieferte aber nach der Verseifung nur sehr geringe Mengen des Alkohols. Das Destillat wurde daher mit etwa der Hälfte seines Volumens Bisulfitlauge geschüttelt. Der durch reichliche Abscheidung der Bisulfitverbindungen des Cyclopentenaldehyds und Δ^2 -Cyclohexenons-1 entstandene weiße Brei wurde mit Äther angerührt. Das Filtrat wurde durch Ausschütteln mit verdünnter kalter Kalilauge von seinen sauer reagierenden Bestandteilen befreit, mit Natriumsulfat getrocknet und dann der Destillation im Vakuum unterworfen. Bei der ersten Destillation ging der Rückstand fast restlos zwischen 57 und 65° bei 10—15 mm Druck über, bei der zweiten Destillation unter gleichem Druck innerhalb 2—3° um 60° herum. Eine völlige Reinigung ließ sich durch mehrfache Wiederholung der Destillation nicht erreichen. Das Destillat reagierte stets noch schwach sauer und gab mit Eisenchlorid deutliche Braunfärbung. Die Ausbeute an Δ^2 -Cyclohexenol-1 schwankte in Übereinstimmung mit der aufgenommenen Sauerstoffmenge zwischen 20 und 30 g. Cyclopentenaldehyd und Δ^2 -Cyclohexenon-1 konnten in ihm durch Semicarbacid nicht mehr nachgewiesen werden.

Darstellung des Benzoesäureesters des Δ^2 -Cyclohexenols-1,

In 10 g Pyridin wurden 5 g Δ^2 -Cyclohexenol-1 gelöst und in die mit Wasser gekühlte Lösung in kleinen Anteilen 7 g Benzoylchlorid hinzugegeben. Hierauf wurde die Reaktionsmischung mehrere Stunden sich selbst überlassen. Beim Ausgießen in verdünnte Schwefelsäure schied sich der Ester als gelbes Öl ab, das mit Äther aufgenommen wurde. Nach dem Trocknen der Lösung wurde der Äther abgedampft und der Rückstand im Vakuum destilliert. Bei 15 mm Druck ging der Hauptanteil unter beständigem Steigen des Thermometers von 140—190° über. Nach mehrfach wiederholter Fraktionierung dieses Anteils gelang es, ihn zum größten Teil zwischen 160 und 165° bei 15 mm Druck zu destillieren. Diese Fraktion repräsentierte sich als wasserhelles, stark lichtbrechendes Öl von schwachem, nicht unangenehmem Geruch, das bei der Verseifung Benzoesäure lieferte und durch die Trägheit gegenüber Permanganat und Bromlösung auffiel. Die Ausbeute an reinem Ester betrug 8 g.

$$d_{40}^{20} = 1,0831.$$

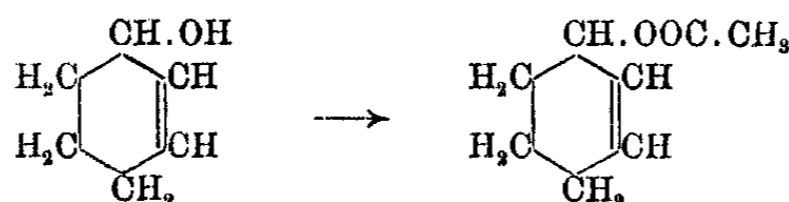
0,1238 g gaben 0,3512 g CO_2 und 0,0781 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2$:

C 77,2
H 6,9

Gefunden:

77,39 %
7,06 „

Darstellung des Essigsäureesters des Δ^2 -Cyclohexenols-1,

Es wurden zwei Wege eingeschlagen:

5 g Δ^2 -Cyclohexenol-1 in 15 g Pyridin gelöst, wurden mit 10 g Acetylchlorid versetzt. Die Aufarbeitung erfolgte ent-

sprechend der bei der Benzoylierung gegebenen Darstellung. Der Ester siedete unter 12—15 mm Druck bei 62—63°. Ausbeute: 3,5 g.

Die von Bertram und Gildemeister¹⁾ zur Acetylierung von Geraniol benutzte Methode wurde auf den vorliegenden Fall übertragen. 10 g Δ^2 -Cyclohexenol-1 wurden am Rückflußkühler 2 Stunden lang mit 20 g Essigsäureanhydrid unter Zusatz von etwas wasserfreiem Natriumacetat gekocht. Hierauf wurde das Säureanhydrid durch Kalilauge zerstört, die Lösung ausgeäthert und der Rückstand des ätherischen Auszuges im Vakuum destilliert. Bei der zweiten Destillation ging der Ester bei 12 mm Druck um 62° über. Ausbeute an analysenreinem Ester: 8 g.

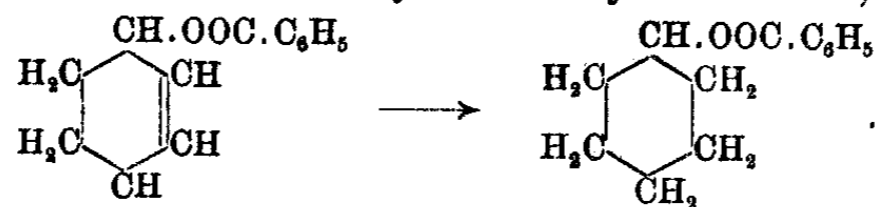
Das Δ^2 -Cyclohexenylacetat ist ein wasserklares Öl, das im Gegensatz zu Benzoesäureester Permanganat und Bromlösung sofort entfärbt. Es fällt auf durch einen intensiven, angenehm aromatischen Geruch, der lebhaft an den des Amylacetates erinnert.

$$d_{4}^{20} = 0,9985.$$

0,1222 g gaben 0,3068 g CO₂ und 0,0950 g H₂O.

Berechnet für C ₈ H ₁₂ O ₂ :		Gefunden:
C	68,6	68,49 %
H	8,6	8,69 „

Darstellung des Benzoesäurecyclohexylesters durch Reduktion des Cyclohexenylbenzoates,

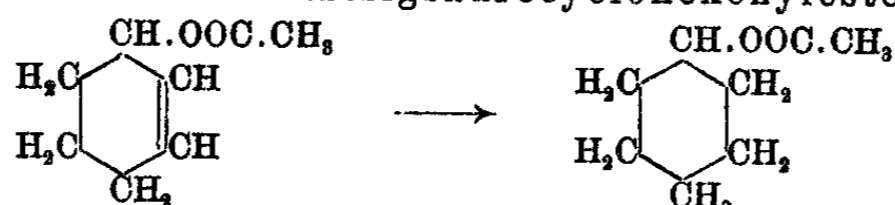


Als Katalysator bei der Hydrierung des ungesättigten Esters zum gesättigten diente palladierte Knochenkohle. Zu dem reduzierten Katalysator wurde eine absolut-ätherische Lösung von 7,5 g des ungesättigten Benzoesäureesters gegeben und dann die Ente geschüttelt. Die Wasserstoffaufnahme erfolgte sehr langsam. In 24 Stunden wurden 800 ccm Wasserstoff aufgenommen. Die Aufarbeitung des Enteninhaltes lieferte 6 g gesättigten Ester, der bei 145—150° unter 11 mm Druck

¹⁾ Chem. Zentralbl. 1905, II, 1339.

destillierte.¹⁾ Gegen Permanganat und Brom verhielt er sich indifferent. Zur Identifizierung des so gewonnenen Benzoesäurecyclohexylesters wurden die 6 g Ester durch 16 stündiges Kochen mit 10 Prozent Kalilauge unter Rückfluß verseift. Der ätherische Auszug lieferte Cyclohexanol. Das bei 65–70° unter 10 mm Druck übergehende Öl gab nach scharfem Trocknen über Phosphorsäureanhydrid ein Urethan vom Schmp. 81–82°. Beim Ansäuern der ausgeätherten Lösung fiel Benzoesäure aus (Schmp. 121°).

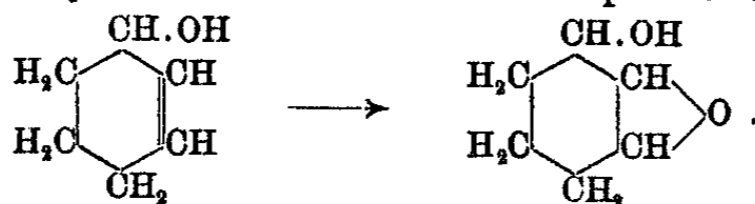
Darstellung des Essigsäurecyclohexylesters durch Reduktion des Essigsäurecyclohexenylesters,



7 g des ungesättigten Esters, in ätherischer Lösung mit Palladium-Knochenkohle und Wasserstoff geschüttelt, nahmen in einer Stunde 1100 ccm Wasserstoff auf. Die Aufarbeitung des Reduktionsproduktes ergab den bei 170° unter gewöhnlichem Druck siedenden Essigsäurecyclohexylester.²⁾ Versuche mit Brom und Permanganat bestätigten den gesättigten Charakter des hydrierten Esters.

Durch 10 Prozent Kalilauge ließ sich bei 10 stündigem Kochen restlose Verseifung bewirken. Der Ätherauszug enthielt bloß Cyclohexanol, das nach der Destillation durch das Urethan vom Schmp. 82° charakterisiert werden konnte. Die wäßrige Lösung wurde eingedampft und gab die Kokodylreaktion.

Darstellung von Cyclohexenol-1-oxyd-2,3 aus Δ^2 -Cyclohexenol-1 mit Benzopersäure,



1. In eine nach der Vorschrift von Kötze und Steche³⁾ hergestellte Lösung von Benzopersäure wurde die dem aktiven

¹⁾ Chem. Zentralbl. 1905, I, 1014.

²⁾ Baeyer, Ann. Chem. 278, 99 (1893).

³⁾ Dies. Journ. [2] 107, 203 (1923).

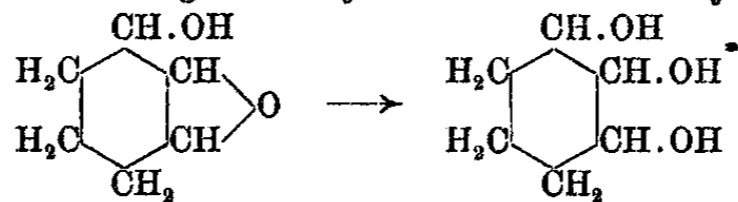
Sauerstoff äquivalente Menge Δ^2 -Cyclohexenol-1 eingegeben. Eine Einwirkung war nicht erkennbar. Die Temperatur blieb unverändert, der Gehalt der Lösung an aktivem Sauerstoff nahm ganz allmählich ab. Die Aufarbeitung nach der oben angeführten Vorschrift lieferte unverändertes Δ^2 -Cyclohexenol-1 zurück.

2. In eine Benzopersäurelösung, die 1,6 g aktiven Sauerstoff enthielt, wurden 30 g Δ^2 -Cyclohexenol-1, also der dreifache Überschuß der theoretisch erforderlichen Menge, eingegeben. Durch erhebliche Erwärmung zeigte sich eine sofortige Reaktion an. Über Nacht war alle Benzopersäure verbraucht. Die einzelnen Operationen der Aufarbeitung, Neutralisation der Benzoesäure durch Kalilauge, Filtration und Abtrennung der Chloroformlösung von der wäßrigen Lösung, wurden rasch nacheinander durchgeführt. Diesem Umstand wird es zuzuschreiben sein, daß sich einige Gramm Cyclohexenol-1-oxyl-2,3 gewinnen ließen, während die Hauptmenge des gebildeten Oxydes durch die wäßrige Kalilauge zum Trioxycyclohexan hydratisiert und gelöst worden sein mag. Bei der Destillation des Chloroformrückstandes stieg das Thermometer, nachdem der größte Teil des überschüssigen Δ^2 -Cyclohexenols-1 übergegangen war bei 15 mm Druck stetig bis gegen 90° . Die Fraktion $70\text{--}90^\circ$ wurde getrennt aufgefangen und für sich rektifiziert. Trotz wiederholter Destillation konnte kein einheitlicher Siedepunkt erkannt werden. Die Ausbeute betrug knapp 3 g. In Anbetracht der schlechten Ausbeute und der Schwierigkeit, die vorliegende geringe Menge durch Fraktionieren von Δ^2 -Cyclohexenol-1 zu trennen, wurde auf eine Analyse des so gewonnenen Oxydes verzichtet und dasselbe in rohem Zustande weiter verarbeitet.

Versuch, durch Einwirkung von Benzopersäure
auf den Essigester
des Δ^2 -Cyclohexenols-1 zum Oxydester zu gelangen.

In eine Benzopersäurelösung wurde die theoretisch erforderliche Menge von Essigsäurecyclohexenylester eingegeben. Eine Einwirkung fand nicht statt. Der angewandte Ester ließ sich unverändert zurückgewinnen. Bei Anwendung eines dreifachen Überschusses an Ester war der Erfolg kein besserer. Der Ester wurde wiedergewonnen.

Darstellung von 1,2,3-Trioxycyclohexan durch Hydratisierung des Cyclohexenol-1-oxys-2,3,

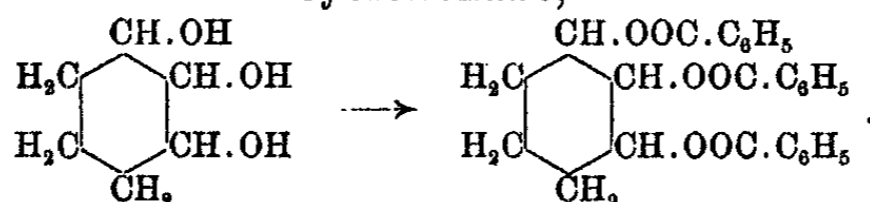


Die gesamte Menge des mit Hilfe der Benzopersäuremethode gewonnenen rohen Cyclohexenol-1-oxys-2,3 wurde mit 5 Prozent Essigsäure eine Stunde lang gekocht. Das Oxyd ging beim Anwärmen leicht in Lösung, abgesehen von einigen Öltröpfchen, die auch nach dem Kochen nicht verschwunden waren. Dieses Öl erwies sich nach dem Aufnehmen in Äther als Δ^2 -Cyclohexenol-1. Die von der Verunreinigung befreite wäßrige Lösung wurde auf dem Wasserbade eingedampft, und hinterließ ein dickes, stark mit Essigsäure verunreinigtes Öl. Im Vakuumexsiccator über Ätzkali erstarrte das Öl vollständig. Das Umkrystallisieren gelang aus Alkohol. Das gereinigte Produkt löste sich außer in Alkohol leicht in Wasser und Pyridin, dagegen fast gar nicht in Äther. Eine negativ verlaufende Probe auf Essigsäure bestätigte die Reinheit. Beim Erwärmen einer geringen Menge mit Phosphorsäureanhydrid im Glühröhr war Benzolgeruch wahrnehmbar. Der Schmelzpunkt von 108° schließt eine Identität mit dem von Sabatier und Mailhe¹⁾ durch Hydrierung von Phloroglucin dargestellten 1,2,3-Trioxycyclohexan vom Schmp. 67° aus. Die Möglichkeit der Stereoisomerie macht die Verschiedenheit beider Stoffe erklärlich.

0,1388 g gaben 0,2759 g CO_2 und 0,1144 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$:		Gefunden:
C	54,5	54,23 %
H	9,1	9,22 „

Darstellung des Tribenzoats des 1,2,3-Trioxycyclohexans,



Die gesamte vorhandene Menge des 1,2,3-Trioxycyclohexans, 0,5 g, wurde in Pyridin gelöst und mit Benzoylchlorid

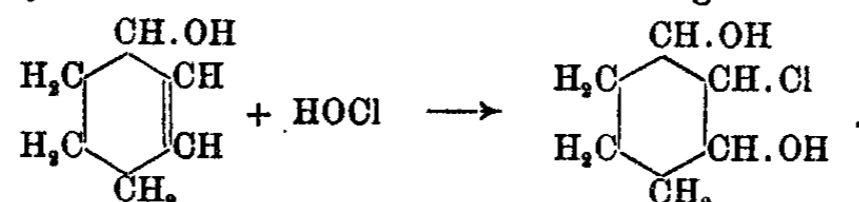
¹⁾ Chem. Zentralbl. 1908, II, 240.

versetzt. Die Aufbereitung des Reaktionsgemisches lieferte ein krystallisiertes, in Äther lösliches Produkt, das durch Benzoesäure verunreinigt war. Es war schwierig, die Benzoesäure restlos zu entfernen. Erst nach wiederholtem Ausschütteln der ätherischen Lösung mit verdünnter kalter Kalilauge ließ sich das Benzoylderivat rein erhalten. Die Ausbeute war sehr gering. Die zur Mikroanalyse verwandte Substanz besaß den Schmp. 165°.

3,200 mg gaben 8,470 mg CO₂ und 1,699 mg H₂O.

Berechnet für C ₂₇ H ₂₄ O ₆ :		Gefunden:
C	72,9	72,21 %
H	5,4	5,94 „

Darstellung von Chlor-2-cyclohexandiol-1,3 aus Δ²-Cyclohexenol-1 und unterchloriger Säure,



Die Anlagerung von unterchloriger Säure an Δ²-Cyclohexenol-1 wurde zunächst nach der von Reyle¹⁾ ausgearbeiteten Methode durch Einleiten von Kohlendioxyd in eine wäßrige Suspension von Chlorkalk und Δ²-Cyclohexenol-1 versucht. Der Versuch blieb erfolglos. Das Chlorglykol ließ sich nicht durch Wasserdampfdestillation reinigen. Außerdem deutete eine allmähliche Dunkelfärbung der Lösung auf sekundäre Reaktionen hin.

Beim Eingeben von Δ²-Cyclohexenol-1 in eine wäßrige Lösung von unterchloriger Säure, die nach Wohl²⁾ aus Natriumbicarbonat und Chlor hergestellt worden war, zeigte sich sofort eine schwache Verfärbung, die rasch dunkel wurde. Vermutlich stellte die schwache Alkalität der Chlorkalk- und Bicarbonatlösungen den störenden Faktor bei diesen Versuchen dar.

Bei Anwendung der gänzlich alkalifreien unterchlorigen Säure nach Reformatzky gelang es, zum gesuchten Additionsprodukt zu kommen. 15 g gelbes Quecksilberoxyd wurden in 250 ccm Wasser suspendiert und bei 0° unter ständigem Rühren ein lebhafter Chlorstrom eingeleitet, bis der größte Teil des Quecksilberoxydes in Lösung gegangen war. Vom Überschuß des Quecksilberoxydes wurde abgesaugt und durch Titration der Gehalt der Lösung an unterchloriger Säure ermittelt. Nach Zusatz der äquivalenten Menge Δ²-Cyclohexenol-1 fand augen-

¹⁾ Diss. Göttingen 1923.

²⁾ Ber. 40, 94 (1907).

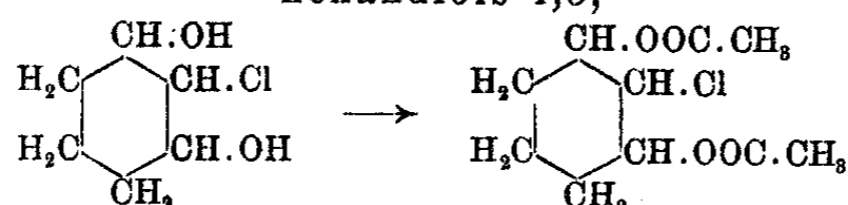
blicklich Addition unter erheblicher Erwärmung statt. Die klare Lösung, die auch nach mehreren Stunden noch keine Verfärbung zeigte, wurde mit Kochsalz gesättigt und dreimal mit dem gleichen Volumen Äther ausgeschüttelt. Die getrocknete ätherische Lösung hinterließ nach dem Abdestillieren des Äthers einen dickflüssigen Rückstand, der bei Destillationsversuchen unter Chlorwasserstoffabspaltung verharzte. Sich selbst überlassen war die Masse nach 2 Tagen zu einer weißen, butterweichen Paste erstarrt. Durch Aufstreichen auf Ton konnte diese Paste von ihren flüssigen Anteilen befreit werden. Der feste Anteil wurde aus einem Gemisch von leicht siedendem Petroläther und hochsiedendem Ligroin mehrfach umkrystallisiert und so in reinen, weißen, nadelförmigen Krystallen erhalten. Auffällig war, daß beim ersten Lösungsversuch die Krystallmasse nicht restlos in Lösung ging, sondern einen erheblichen öligen Rückstand hinterließ. Die reinen Krystalle lösten sich leicht in Wasser, Alkohol, Petroläther, schwerer in Ligroin und Äther. Sie zeigten den Schmp. 90°. In besserer Ausbeute ließ sich das feste Produkt durch Anrühren der halbfesten Masse in möglichst wenig Äther und Absaugen gewinnen. Nach mehrfacher Umkrystallisation aus Äther zeigten die auf solche Weise gewonnenen Krystalle den Schmp. 135°. Das Präparat war grobkrystallin, die Krystallform trigonal oder hexagonal. Die Schmelzpunktdifferenz der beiden Präparate läßt sich nur durch Raumisomerie erklären. Die zweite Art der Aufbereitung ermöglichte die Verarbeitung des Filtrates, indem sich die Verunreinigung anreichert, auf Chlor-2-cyclohexenon-1.

0,1195 g gaben 0,1146 g AgCl.

Berechnet für C₆H₁₁O₂Cl:
Cl 28,55

Gefunden:
28,73 %.

Darstellung des Diessigesters des Chlor-2-cyclohexandiols-1,3,



Da eine Trennung der möglicherweise vorliegenden beiden Stellungsisomeren des Chlorcyclohexandiols durch Destillation nicht möglich war, so sollte versucht werden, durch Acetylierung

der Hydroxyle zu destillierbaren Derivaten zu kommen. Zu diesem Zwecke wurde rohes Chlorglykol in absolutem Benzol gelöst und mit Acetylchlorid gekocht. Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes lieferte zwei verschiedene Stoffe: einen krystallinen, der später als Chlor-2-cyclohexanon-1 identifiziert werden konnte, und ein unter 13—15 mm Druck von 140—145° siedendes Öl. Beide wurden analysiert. Die bei 70° schmelzenden Krystalle wurden zunächst auf Grund der Analyse für ein Chlorcyclohexanon gehalten, das aus dem Chlor-3-cyclohexandiol-1,2 durch Wasserabspaltung und Umlagerung entstanden sein konnte. Die Analyse des Öles ließ auf den gewünschten, jedoch durch Chlorketenon verunreinigten Ester schließen.

Zur Reindarstellung dieses Esters wurde nun ein anderer Weg gewählt. Das rohe Chlorglykol wurde mit 30 prozentiger Schwefelsäure bis zum Sieden erwärmt. Beim Erkalten der Lösung krystallisierte Chlorketenon aus. Durch Wasserdampf ließ es sich restlos entfernen. Die schwefelsaure Lösung wurde ausgeäthert und ein Teil des ätherischen Auszuges zur Trockne verdampft. Das zurückbleibende Öl war am anderen Tage zu Krystallbrei erstarrt, die unverändertes Chlorglykol darstellten. Da sich kein scharfer Schmelzpunkt feststellen ließ, wurde die Substanz zur Kontrolle analysiert.

0,2506 g gaben 0,2365 g AgCl.

Berechnet für $C_6H_{11}O_2Cl$:	Gefunden:
Cl 23,55	23,35 %.

Die Hauptmenge des Auszuges wurde nach Einengen und Trocknen 2 Stunden lang am Rückflußkühler mit Acetylchlorid gekocht. Die Aufarbeitung der Acetylierung lieferte ein klares Öl, das bei der ersten Destillation unter 15 mm Druck von 140—150° übergang. Bei Wiederholung der Fraktionierung siedete der Ester zwischen 140 und 145° bei 12—15 mm Druck. Die Ausbeute betrug bei Anwendung von 10 g rohem Chlorglykol 4,5 g reinen Ester.

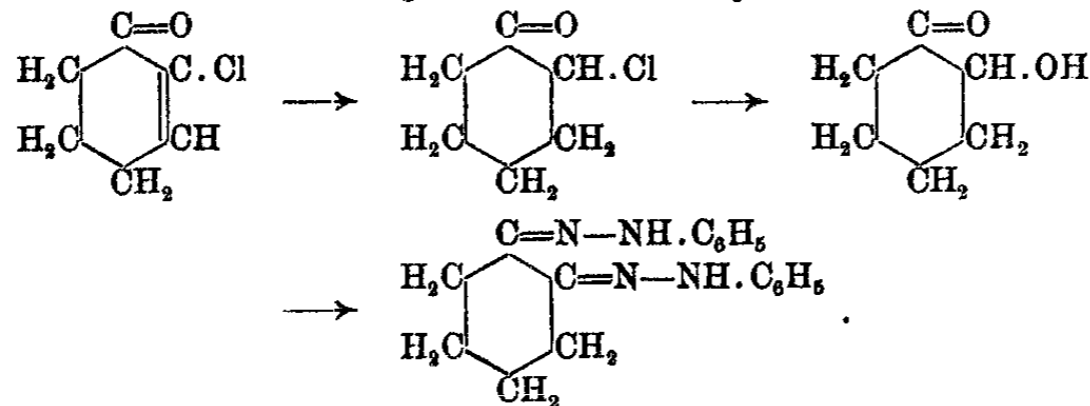
$d_{15}^{20} = 1,1989$.

0,3923 g gaben 0,2434 g AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_{15}O_4Cl$:	Gefunden:
Cl 15,15	15,35 %.

Eine Probe des Diacetats wurde der Verseifung mit schwach verdünnter Salzsäure unterworfen. Nach 12 stündigem Kochen unter Rückflußkühlung war der Ester gelöst. Der Ätherauszug hinterließ beim Verdampfen ein langsam erstarrendes Öl. Nach dem Umkrystallisieren zeigten die Krystalle einen unscharfen Schmelzpunkt um 127°. Sie erwiesen sich nach ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften als identisch mit dem oben beschriebenen Ausgangsstoff.

Charakterisierung des Chlor-2-cyclohexenons-1,



1. Versuch der Acetylierung. Der bei dem zuvor beschriebenen Versuch als Nebenprodukt erhaltene krystalline Stoff vom Schmp. 70° zeigte bei der Untersuchung stark ungesättigten Charakter. Um der Möglichkeit Rechnung zu tragen, daß durch die Schwefelsäure Wasserabspaltung herbeigeführt worden war unter Bildung eines ungesättigten Chloralkohols, wurden zwecks Prüfung auf eine Hydroxylgruppe 0,5 g der Krystalle in Essigsäureanhydrid gekocht. Nach dem Erkalten wurde in wenig Wasser ausgegossen, mit Natriumdicarbonat neutralisiert und ausgeäthert. Der Rückstand des Ätherauszuges war unverändertes Ausgangsmaterial.

2. Katalytische Reduktion. 0,5 g des festen Stoffes wurden in methylalkoholischer Lösung mit Palladiumchlorürlösung versetzt und mit Wasserstoff geschüttelt. Die Gasaufnahme war nach einer Stunde beendet. Der Enteninhalt wurde in Äther ausgegossen, vom Wasser abgetrennt und nach Trocknung über Chlorcalcium fraktioniert destilliert. Bei 80–85° und 12 mm Druck ging ein Öl über, dessen Siedepunkt mit dem von Kötze und Elling¹⁾ für Chlor-2-cyclohexanon-1 gefundenen übereinstimmt.

¹⁾ Diss. Göttingen 1922, S. 19.

3. Herstellung des Oxyketons aus dem Chlorketon. Benutzt wurde die von Siringhaus¹⁾ ausgearbeitete Vorschrift. 0,5 g des Reduktionsproduktes wurden mit einer Lösung von 1,5 g Kaliumcarbonat in 2,5 g Wasser geschüttelt. Nach mehreren Stunden schwamm das Oxyketon als feste Kugel in der Lösung. Es wurde mit wenig Äther verrieben, auf Ton gestrichen und aus Methylalkohol umkrystallisiert. Der von Bouveault²⁾ angegebene Schmp. 113° wurde nicht ganz erreicht, die Krystalle waren bei 108° geschmolzen.

4. Darstellung des Osazons des α -Oxyhexanons. Nach Kötzt und Takens wurden 0,5 g Oxyketon mit 2 g Phenylhydrazin und 1 g Eisessig in 7 g Wasser gelöst und auf dem Sandbade gekocht. Nach kurzer Zeit schied sich ein gelbbraunes Öl aus, das beim Erkalten erstarrte. Die gelben Krystalle schmolzen nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 151—152°.

5. Eigenschaften des Chlor-2-cyclohexenons-1. Das ungesättigte Keton krystallisiert aus verdünntem Methylalkohol entweder in rein weißen Schuppen von starkem Perlmuttglanz oder in ebensolchen kurzen Nadeln. Bei rascher Krystallisation in Kältemischung entstehen Nadeln, beim Eindunsten stark verdünnter Lösungen Schuppen. Beide Formen schmelzen bei 70°.

3,819 mg gaben 1,023 mg Cl₂.

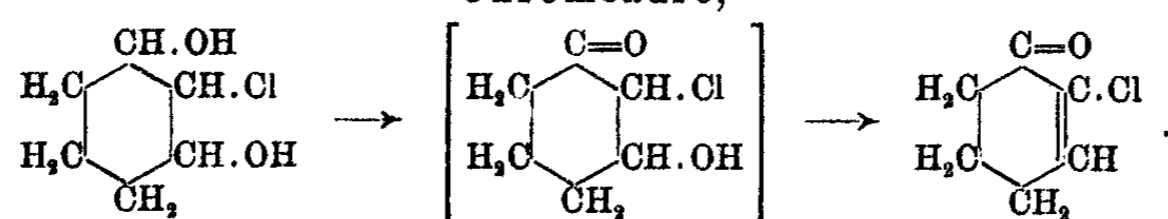
Berechnet für C₆H₉OCl:

Cl 26,96

Gefunden:

26,84 %.

Oxydation des Chlor-2-cyclohexandiols-1,3 mit Chromsäure,



Zur Oxydation mit Chromsäure wurde mit Schwefelsäure behandeltes, durch Wasserdampfdestillation vom Chlorketon befreites Chlorglykol verwendet. Bei Versuchen mit Beckmannscher Chromsäurelösung ließ sich nur Phenol nachweisen. 2 g Chlorglykol wurden mit Chromsäurelösung in der Kälte

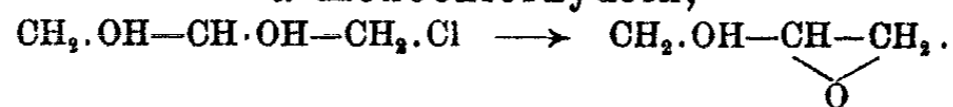
¹⁾ Diss. Göttingen 1912, S. 31.

²⁾ Compt. rend. 142, 1087.

stehen gelassen, dann ausgeäthert und der Äther im Kohlen- säurestrom abdestilliert. Der dunkelgrüne Rückstand wurde zur Entfernung der Salzsäure schwach erwärmt, wobei starke Chlorwasserstoffnebel entwichen. Aus der Schmelze ließ sich durch Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid kein Fluorescein erhalten. Resorcin konnte also nicht gebildet worden sein. Der wäßrige Auszug gab mit Bleiacetat keinen Niederschlag, der auf Brenzcatechin hätte schließen lassen. Dagegen gab Bromwasser mit der wäßrigen Lösung der Schmelze einen Niederschlag, der durch den Schmelzpunkt 93° als Tribromphenol identifiziert wurde. Tribromresorcin schmilzt bei 111° . Da die Bildung von Phenol nur unter Annahme einer Wasser- abspaltung zu erklären ist, wurden die Versuche unter Ver- meidung der Schwefelsäure mit reiner Chromsäure fortgesetzt. Bei Anwendung von Eisessig als Lösungsmittel ließ sich weder Resorcin, noch Brenzcatechin nachweisen. Verdünnte wäßrige Chromsäure griff Chlorglykol in der Kälte überhaupt nicht an. Bei Einwirkung in der Hitze resultierte Chlor- 2-cyclohexenon-1. In eine zum Sieden erhitzte wäßrige Lösung von 0,5 g reinsten Chlorglykols wurde eine gleichfalls heiße wäßrige Lösung von 0,5 g Chromsäureanhydrid eingegeben. Das Gemisch wurde unter Rückflußkühlung bis zur Aus- scheidung von Chromoxyd auf dem Wasserbade erwärmt. Aus dem Oxydschlamm ließ sich Chlor-2-cyclohexenon-1 ausäthern, kenntlich am Schmelzpunkt 70° , sowie an den physikalischen und chemischen Eigenschaften.

Darstellung von Glycidalkohol aus

α -Monochlorhydrin,



Zur Chlorwasserstoffabspaltung aus dem α -Monochlor- hydrin des Glycerins diente zunächst das von Bigot angegebene Verfahren. 25 g α -Monochlorhydrin wurden in 70 g absolutem Äther gelöst und mit 4,2 g Natrium am Rückflußkühler zur Reaktion gebracht. Die Reaktion verlief sehr träge. Die Wasserstoffentwicklung hatte auch nach 12 stündiger Ein- wirkung noch nicht aufgehört. Um nicht durch Alkoholat- bildung Verluste zu erleiden, wurde der Versuch abgebrochen.

Die ätherische Lösung wurde vom Bodensatz abgegossen, getrocknet und der Äther abdestilliert. Der Rückstand ging bei der Vakuumdestillation unter 14—16 mm Druck zwischen 70 und 80° über. Ausbeute: 7 g der Fraktion 70—80°.

α -Monochlorhydrin wurde mit gepulvertem Ätzkali zusammengebracht. Es trat sofort explosionsartige heftige Reaktion ein unter völliger Verharzung und starkem Geruch nach Acrolein.

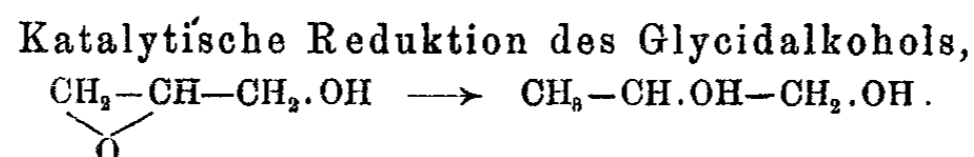
Das gepulverte Ätzkali wurde mit Calciumoxyd gemischt angewandt. Das Calciumoxyd sollte zur Abbindung des Neutralisationswassers dienen. Auch dieser Versuch lieferte bei heftiger Reaktion nur verharzte Massen.

Um die Bildung von Wasser zu vermeiden, wurde die Chlorwasserstoffabspaltung mit Natriumsulfid versucht. Der Versuch mißlang, da auch das Sulfid zu heftig einwirkt.

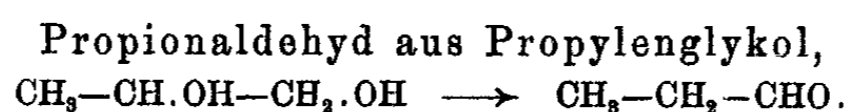
Mit calcinierter Soda reagierte Monochlorhydrin beim Anwärmen auf dem Wasserbade unter ruhiger Kohlensäureentwicklung bei 60—80°. Das Reaktionsgemisch blieb weiß und roch nur schwach nach Acrolein. Die von dem Salzgemisch abgesaugte Flüssigkeit erwies sich als reines Glycerin. In diesem Falle war demnach keine thermische Zersetzung des gebildeten Glycidalkoholes eingetreten, dagegen hatte das Neutralisationswasser Hydratisierung bewirkt.

Bei der Wiederholung des Versuches wurde der calcinierten Soda Gips beigemischt, um das schädliche Wasser abzubinden. Die Gipsmenge wurde so berechnet, daß sie zur Bildung des Hemihydrates $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ausreichte. Die Erfahrung lehrte bald, daß man die stöchiometrischen Verhältnisse verlassen darf. Die Ausbeute litt nicht, bei erheblicher Reduktion des Gipsquantums, dagegen erwies sich ein Überschuß von Soda als notwendig. Die lockere Paste aus gleichen Teilen Monochlorhydrin, Gips und Soda wurde auf dem Wasserbade eine halbe Stunde lang bei 80° gehalten. Nach dieser Behandlung lieferte die Masse, in einem Destillierkolben unter 15 mm Druck vorsichtig erwärmt, in 50—60 Prozent Ausbeute reinen Glycidalkohol. Von 60—100° ging der Glycidalkohol tropfenweise im Laufe von 2—3 Stunden über. Bei der nachfolgenden Rektifizierung siedete die ganze Menge bei 15 mm Druck zwischen 70 und 80°. Das Salzgemisch im Kolben hielt einen

großen Teil der Flüssigkeit auch bei 100° noch zurück, da aber eine Temperatursteigerung bei der Empfindlichkeit des Glycidalkoholes und der Gefahr einer Entwässerung des Gipses nicht ratsam erschien, war eine Erhöhung der Ausbeute nicht möglich.

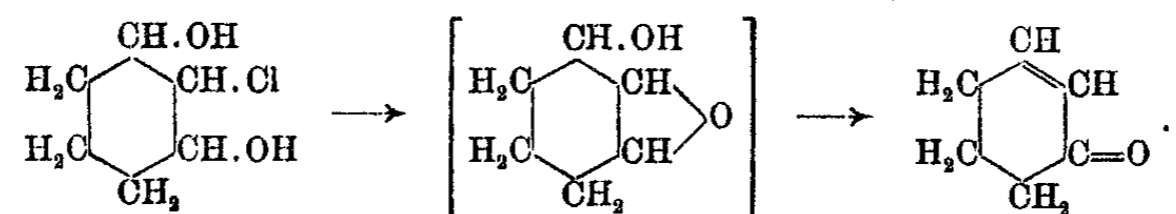


12 g Glycidalkohol wurden in absolut ätherischer Lösung mit Palladium-Tierkohle in der Ente mit Wasserstoff geschüttelt. Die Wasserstoffaufnahme ging anfänglich rasch von statten, später langsamer. Innerhalb von 24 Stunden waren 3,5 Liter Wasserstoff aufgenommen (theoretische Menge 3,72 Liter). In der Ente hatten sich zwei Schichten gebildet, da das entstandene Propylenglykol ätherunlöslich ist. Der Entehalt wurde abfiltriert und nach dem Abdestillieren des Äthers fraktioniert. Bei der zweiten Destillation ging die gesamte Menge zwischen 187 und 189° über. Dieser Siedepunkt entspricht dem des α,β -Propylenglykols¹⁾, während α,γ -Propylenglykol bei 214° siedet.



Das aus dem vorigen Versuch resultierende Propylenglykol wurde mit 50 Prozent Schwefelsäure kurz erwärmt. Die Lösung zeigte sofort typischen Aldehydgeruch und reduzierte Fehlingsche Lösung sowie alkalische Silberlösung.

Versuch zur Darstellung von Cyclohexenol-1-oxyl-2,3 aus Chlor-2-cyclohexandiol-1,3,



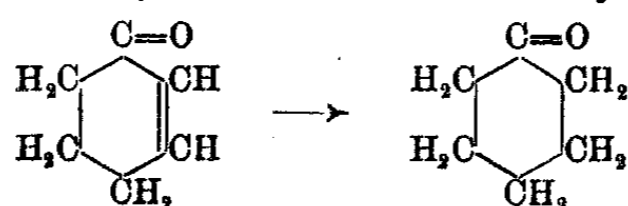
Analog der Darstellung von Glycidalkohol aus α -Monochlorhydrin wurden 10 g Chlorglykol mit 10 g Soda-Gipsgemisch innig verrieben

¹⁾ Beilstein, III. Aufl., I, S. 261.

und im Vakuum erwärmt. Von 60—100° gingen unter 10—15 mm Druck 7 g Destillat über. Die Flüssigkeit wurde noch mehrmals im Vakuum destilliert. Durch erhebliche Kolbenrückstände verringerte sich die Ausbeute, während zugleich das Siedeintervall sich stark einengte. Bei der sechsten Fraktionierung ging die gesamte Menge von etwa 4 g unter 12 mm Druck zwischen 60 und 61° über. Die Flüssigkeit erwies sich als stark ungesättigt. Sie löste sich ziemlich leicht in Wasser, ohne jedoch durch Wasser chemisch verändert zu werden. Die Analyse stimmte auf Δ^2 -Cyclohexenon-1. Auch der Siedepunkt deutete auf das ungesättigte Keton hin (nach Kötz und Grethe¹⁾ 63° bei 14 mm Druck).

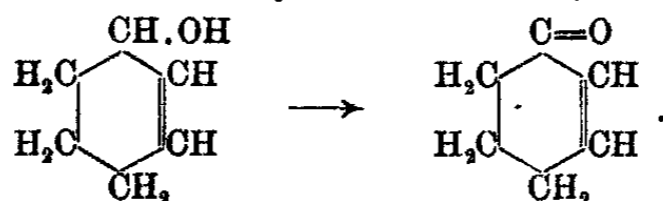
Mit Semicarbaidchlorhydrat und Natriumacetat gab das Destillat sofort ein Semicarbazon vom Schmp. 163°. Grethe gibt 161° an.

Darstellung von Cyclohexanon aus Δ^2 -Cyclohexenon-1,



2 g des aus dem vorigen Versuch gewonnenen Δ^2 -Cyclohexenons-1 wurden in methylalkoholischer Lösung mit wenigen ccm Palladiumchlorürlösung versetzt und mit Wasserstoff geschüttelt. Nach $\frac{3}{4}$ Stunden hörte die Wasserstoffaufnahme auf. Der Inhalt der Ente wurde nach Filtration und Verdampfung des Methylalkohols mit Semicarbazidlösung angesetzt. Das fast augenblicklich gebildete Semicarbazon schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 155°.

Darstellung von Δ^2 -Cyclohexenon-1
aus Δ^2 -Cyclohexenol-1,



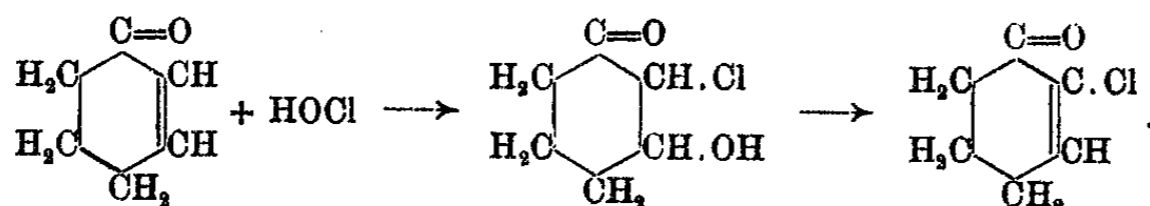
10 g Cyclohexenol-1 wurden unter Eiskühlung im Laufe einer Stunde mit einer Lösung von 10% Kaliumbichromat und 14 g konzentrierter Schwefelsäure in 50 ccm Wasser tropfenweise versetzt. Am nächsten Morgen wurde das Oxydationsgemisch der Wasserdampfdestillation unterworfen, und das Destillat mit reichlichen Mengen Äther ausgezogen. Der über

¹⁾ Diss. Göttingen 1909, S. 29.

Chlorcalcium getrocknete ätherische Auszug hinterließ eine Flüssigkeit, die bei 18 mm Druck zwischen 65 und 68° destillierte. Die Ausbeute an reinem Δ^2 -Cyclohexenon-1 betrug 7 g.

Eine Probe dieses Produktes wurde mit Semicarbazidlösung durchgeschüttelt. Nach wenigen Minuten schied sich das Semicarbazon aus, das nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol den von Grethe beobachteten Schmelzpunkt von 161—162° zeigte.

Darstellung von Chlor-2-oxy-3-cyclohexanon-1 aus Δ^2 -Cyclohexenon-1 und unterchloriger Säure,



Aus 20 g gelbem Quecksilberoxyd in 300 ccm Wasser wurden durch Einleiten von Chlor 4,9 g unterchlorige Säure hergestellt. Ohne Kühlung wurden 9 g Δ^2 -Cyclohexenon-1 hinzugegeben. Die Addition erfolgte nicht augenblicklich, war aber nach einer halben Stunde vollständig. Unter Anwendung von Eiskühlung sind hierfür mehrere Stunden erforderlich. Nach Sättigung mit Kochsalz wurde mit reichlich Äther ausgezogen, die ätherische Lösung über Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert.

Der Versuch, einen Teil des Rückstandes im Vakuum zu destillieren, mißlang. Die Masse schäumte bei der Erwärmung auf und färbte sich braunrot. Beim Erkalten erstarrte das stark nach Phenol riechende Zersetzungsprodukt. Nach der Reinigung konnte es als Chlor-2-cyclohexenon-1 identifiziert werden.

Der ölige Rückstand der ätherischen Lösung war nach 2 Tagen erstarrt. Durch Abpressen auf Ton wurde die Krystallmasse getrocknet und durch Umkrystallisieren aus Äther-Ligroin gereinigt. Die rein weißen Krystalle schmelzen bei 54—55°, sind leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und fast unlöslich in Ligroin.

400 A. Kötzt u. K. Richter: Cyclohexenol usw.

0,1402 g gaben 0,1343 g AgCl.

Berechnet für $C_6H_9O_2Cl$:
Cl 23,8

Gefunden:
23,70 %.

Eine Probe des festen Präparates wurde mit 30 Prozent Schwefelsäure kurz erwärmt und schied sich beim Erkalten als Chlor-2-cyclohexenon-1 aus.

Das analysenreine Produkt war nach wenigen Tagen zu einer feuchten Masse zerschmolzen, die sich nur noch zum Teil in Wasser löste. Das Wasserunlösliche war Chlor-2-cyclohexenon-1.

Versuch der Acetylierung des Chlor-2-oxy-cyclohexanons-1.

Beim Versuche, rohes, mit Chlor-2-oxy-3-cyclohexanon-1 verunreinigtes Chlorcyclohexandiol mit Acetylchlorid zu acetylieren, war Chlor-2-cyclohexanon-1 erhalten worden. Das Säurechlorid wirkt also wasserentziehend. Den gleichen Mißerfolg hatte ein Versuch die Acetylierung durch Essigsäureanhydrid zu bewirken. Beim Kochen von 2 g Chlor-2-oxy-3-cyclohexanon-1 mit 10 g Essigsäureanhydrid resultierte Chlor-2-cyclohexenon-1.

Versuch, das Oxyd des Δ^2 -Cyclohexenons-1 herzustellen.

Angewandt wurde das Verfahren von Weitz.¹⁾ 5 g Δ^2 -Cyclohexenon-1, in 25 ccm Methylalkohol gelöst, und mit 5 ccm einer vierfach normalen Kalilauge gemischt, wurden auf 0° abgekühlt. 15 ccm 15 Prozent Wasserstoffsuperoxydlösung wurden tropfenweise hinzugegeben. Die Temperatur stieg langsam an. Die Zugabe von Wasserstoffsuperoxyd mußte deshalb öfters unterbrochen werden. Das rotbraune, trübe Reaktionsgemisch wurde in Wasser ausgegossen und mit Äther aufgenommen. Bei der fraktionierten Destillation im Vakuum ließ sich eine geringe Menge Δ^2 -Cyclohexenon-1 zurückgewinnen (erkennbar an der Entfärbung von Permanganatlösung und dem Semicarbazon vom Schmp. 161°). Der größere Teil des Rückstandes verharzte.

¹⁾ Ber. 54, 33 (1921).

