

JOURNAL
FÜR
PRAKTISCHE
CHEMIE

GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

FORTGESETZT VON

HERMANN KOLBE UND E. VON MEYER

BAND 235



1 9 8 0

LEIPZIG / VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH

JOURNAL
FÜR
PRAKTISCHE
CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, A. DARAPSKY
K. ELBS, O. FISCHER, F. FOERSTER
P. PFEIFFER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

PROF. DR. B. RASSOW
LEIPZIG

B A N D 1 2 7



1 9 3 0

LEIPZIG / VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH

Wiederabdruck der im „Journal für praktische Chemie“ veröffentlichten
Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet. Auf-
sätze, die zur Veröffentlichung im „Journal für praktische Chemie“
bestimmt sind, sind zu senden an die Verlagsbuchhandlung
Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Salomonstr. 18b

Printed in Germany

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig



Inhalt

zu Band 127

(Neue Folge)

Erstes, zweites, drittes und viertes Heft

(Juli 1930)

	Seite
Mitteilung aus dem Laboratorium für organische Chemie an der Universität Kasan. B. A. Arbusow und B. M. Michailow: Über die Oxydation des $d\text{-}\Delta^8\text{-Carens}$ und $\alpha\text{-Pinens}$ mit Perbenzoesäure und Peressigsäure	1
Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München. L. Vanino: Über neue Leuchtfarbenvorschriften. (9. Mitteilung)	16
H. van Erp: Zur Kenntnis der halogenierten Nitro-phenole	20
Mitteilung aus dem Chemisch-technischen Laboratorium der Technischen Hochschule München. Hans Th. Bucherer und Cyrano Tama: Über die Bildung von Diazoxyverbindungen. Ein Beitrag zum Mechanismus der Azofarbstoffkupplung	39
Mitteilung aus dem Organisch-Chemischen Laboratorium der II. Moskauer Universität. L. N. Lewin: Über die Oxydation von Sulfiden mittels Benzoylhydroperoxyd (III. Mitteilung)	77
Mitteilung aus dem Laboratorium der organischen Chemie an der Universität Kasan. B. A. Arbusow und B. M. Michailow: Über die Oxydation ungesättigter Verbindungen durch Peressigsäure	92
Mitteilung aus dem Laboratorium für Organ. Chemie der Universität Upsala (Prof. Dr. L. Ramberg). Arne Fredga: Über cis- und trans-Tetrahydroselenophen- α, α' -dicarbonsäuren	108

Fünftes, sechstes und siebentes Heft

(Juli 1930)

	Seite
Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Eidgen. techn. Hochschule Zürich.	
Hans Machemer: Die Konstitution der Metallkomplexe indigoider Farbstoffe	109
Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Bonn.	
Paul Pfeiffer, D. J. du Plessis, J. Richarz und B. Stallmann: Aktivierungsversuche bei Stilben-carbonsäuren	169

Achtes, neuntes und zehntes Heft

(August 1930)

Mitteilung aus dem Mediz.-chem. Institut der Kgl. Universität in Zagreb (Vorstand: Prof. Dr. Fr. Bubanović).	
Josip Mikšić, Adolf Režek und Zvonimir Pinterović: Über die Reaktion von Glyoxal mit Resorcin	189
Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Deutschen Universität in Prag.	
Hans Waldmann: Über eine neue Synthese in der 1,2-Naphthanthrachinonreihe	195
Mitteilung aus dem Organisch-Chemischen Laboratorium der II. Universität zu Moskau (Prof. Nametkin).	
Wssewolod Nekrassow und N. Melnikow: Über die Ester der halogenierten Alkohole. (III. Mitteilung)	210
Mitteilungen aus dem Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Universität Marburg a. d. L.	
K. Brand und Walter Bausch: Über Verbindungen der Tetraarylbutanreihe. (10. Mitteilung)	219
K. Brand, Otto Horn und Walter Bausch: Die elektrochemische Darstellung von 1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetra-phenetyl-butin-2 und von 1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetra-(chlorphenyl)-butin-2. (11. Mitteilung)	240
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Köln.	
Joseph Loevenich, Wilhelm Becker und Theobald Schröder: Reaktionsfähigkeit von Halogenkohlenwasserstoffen. IV.	248
Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.	
Arnold Weißberger und Herbert Bach: Über die Reduktion von Benzoin mit Natriumamalgam in Alkohol	260

	Seite
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck. Josef Zehenter und Friedrich Plass: Über gemischte Oxysulfone der aromatischen Reihe. (II. Mitteilung)	263

Elftes und zwölftes Heft

(September 1930)

Mitteilung aus dem Laboratorium für Organische Chemie an der Universität Upsala (Prof. Dr. L. Ramberg).	
J. A. Reuterskiöld: Spaltung der Äthylen-bis-sulfon- essigsäure in alkalischer Lösung. (Sulfinessigsäure und Oxyäthylsulfonessigsäure)	269
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Hamburg. Ernst Jantzen und Carl Tiedcke: Über das Zerlegen der Säuren aus Erdnußöl unter Verwendung neuer Prinzipien bei der fraktionierten Destillation. Mit 3 Figuren	277
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn. W. Dilthey und J. Friedrichsen: Zur Kenntnis der Oxido-Oxazole. (Die Reaktionsfähigkeit positiver Wasserstoffatome. IV.)	292
Mitteilung aus dem Organischen Institut der Deutschen Techni- schen Hochschule Prag (Prof. Dr. F. Wenzel). Ernst Eigenberger: Über ein Isoprenulfon	307
Mitteilung aus dem Institut für organ. Chemie der Techn. Hoch- schule Dresden. Wilhelm Steinkopf und Herbert Teichmann: Über Verbindungen von Jodoform, Bromoform und Chloro- form mit quartären und ternären Salzen. (4. Mit- teilung)	387





Mitteilung aus dem Laboratorium für organische Chemie an der
Universität Kazan

Über die Oxydation des d- α -Carens und α -Pinens mit Perbenzoesäure und Peressigsäure

Von B. A. Arbusow und B. M. Michailow

(Eingegangen am 17. Februar 1930)

Bereits 1910 hat N. A. Prileshajew¹⁾ gezeigt, daß die Perbenzoesäure mit ungesättigten Verbindungen unter Bildung der entsprechenden Oxyde leicht reagiert.

Die Oxydation mit Perbenzoesäure erfolgt bei niedriger Temperatur, in entwässertem Lösungsmittel, pflegt — zum mindesten für Verbindungen mit nichtkonjugierten Doppelbindungen — lediglich in einer Richtung ohne Nebenreaktion zu verlaufen und vermag nicht nur als Methode der Darstellung von Oxyden der ungesättigten Verbindungen, sondern auch als zuverlässiges Reagens für die quantitative Bestimmung von Doppelbindungen, worauf N. A. Prileshajew aufmerksam macht, zu dienen.

Weiterhin haben die Arbeiten von Derx²⁾, J. Boeseken und Blumberger³⁾, S. S. Nametkin⁴⁾, H. Meerwein⁵⁾ u. a. nachgewiesen, daß die Perbenzoesäure auch für die quantitative Bestimmung der isomeren ungesättigten Verbindungen in einem Gemisch solcher benutzt werden kann, da die Oxydationsgeschwindigkeit der Isomeren verschieden ist, sowie daß sie auch für die Bestimmung des Reinzustandes einiger Terpene in Betracht kommt.⁶⁾

¹⁾ Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43, 1887 (1911).

²⁾ Derx, Ch. Abs. 16, 8081.

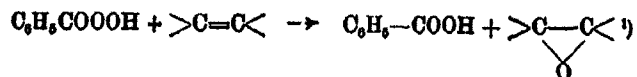
³⁾ J. Boeseken u. Blumberger, Centralbl. 1926, I, 1597.

⁴⁾ Nametkin u. Brüssoff, dies. Journ. 112, 189 (1926).

⁵⁾ H. Meerwein, ebenda 113, 9 (1926).

⁶⁾ a. a. O.

Der unmittelbare Vorgang der Oxydation ungesättigter Verbindungen durch Perbenzoesäure kann in nachstehendem Schema zur Anschauung gebracht werden:



In den letzten Jahren ist eine Reihe interessanter Arbeiten J. Boeseken und seiner Mitarbeiter¹⁾ über die Oxydation der ungesättigten Verbindungen mit Doppelbindungen durch Peressigsäure erschienen.

Aus seinen auf experimentellem Wege erzielten Ergebnissen zieht J. Boeseken den Schluß, daß die Oxydation mit Perbenzoesäure und die durch Peressigsäure einen verschiedenen Verlauf nehmen. Die erstere erzeuge stets Oxyde der entsprechenden Äthylene, während die letztere Glykolacetate hervorbringe.

Bei Verseifung der Acetate ergaben sich Glykole derselben Konfiguration, wie sie die bei der Hydratisierung der Oxyde gewonnenen Glykole (Transglykole) aufwiesen.

Die eigentliche Einwirkung der Peressigsäure besteht nach J. Boeseken²⁾ „zunächst in einer einfachen Addition an die Doppelbindung. Erfolgt diese schnell und wird das gebildete Produkt langsam acetyliert, so entsteht ein Monoacetat, ein Gemisch von Monoacetaten. Wird das Produkt schnell acetyliert, so bilden sich mehr oder weniger große Mengen von Diacetat(en). Erfolgt die Addition langsam, so kann unter Umständen das Monoacetat völlig zum Diacetat acetyliert werden, oder auch das Molekül kann an einer anderen Stelle angegriffen werden unter Bildung komplizierterer Produkte.“

Die Oxydation mit Peressigsäure bewerkstelligte Boeseken in einer Eisessigsäure- oder Chloroformlösung.

¹⁾ Prileshajew, a. a. O., 1913; J. Boeseken u. Blumberger, a. a. O.

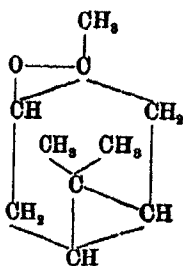
²⁾ J. Boeseken, Centralbl. 1927, I, 725; 1928, II, 145; J. Boeseken u. G. Elsen, ebenda 1928, II, 145; Boeseken u. Cohen, ebenda; Boeseken u. Elsen, ebenda 1929, I, 2400.

³⁾ J. Boeseken u. Elsen, a. a. O.

In einer Untersuchung der Derivate des $d\text{-}\Delta^8$ -Carens drängte sich uns die Notwendigkeit auf, Oxydationsversuche mit Perbenzoesäure wie mit Peressigsäure am $d\text{-}\Delta^8$ -Caren anzustellen.

J. L. Simonsen und Pillay¹⁾ hatten 1928 bei der Oxydation des $d\text{-}\Delta^8$ -Carens mit 30% Perhydrol in Eisessigsäure ein optisch inaktives Glykol erhalten, das sie zum Unterschied von dem bei der Oxydation des Carens mit Permanganat durch Simonsen erzielten $d\text{-}\Delta^8$ -Caren- α -Glykol — $d\text{-}\Delta^8$ -Caren- β -Glykol nannten.

Durch Schwefelsäureeinwirkung auf das β -Glykol gewannen Simonsen und Pillay eine Verbindung, die sie als ein Oxyd des $d\text{-}\Delta^8$ -Carens von folgender Struktur ansahen:



Dieses Oxyd ließ sich mit verdünnten Säuren nicht im mindesten hydratisieren und besaß im Vergleich mit den Oxyden anderer bicyclischer Terpene eine Reihe noch anderer ungewöhnlicher Eigenschaften.²⁾

Alles dieses ließ uns den Versuch machen, das Oxyd des $d\text{-}\Delta^8$ -Carens auf anderem Wege zu gewinnen. Bei Oxydation des $d\text{-}\Delta^8$ -Carens mit Perbenzoesäure in Ätherlösung erhielten wir eine gute Ausbeute an $d\text{-}\Delta^8$ -Carenoxyd, das sich in sämtlichen Eigenschaften von dem Simonsenschen unterschied und den Oxyden der α - und γ -Pinene nahekam. Das von uns gewonnene Oxyd ist bei Einwirkung von verdünnten Säuren leicht hydratisierbar, wobei es das Simonsensche β -Glykol ergibt. Da das β -Glykol bei der Oxydation des Carens mit

¹⁾ J. L. Simonsen u. P. Pillay, Journ. Chem. Soc. 1928, 856.

²⁾ Vgl. die Oxyde des α - und β -Pinens. N. A. Prileshajew u. Werschme, Wschr. d. J. R. Ph.-Ch. Ges. 61, 445 (1929).

Perhydrol in Eisessig, d. h. durch die sich dort bildende Peressigsäure entsteht¹⁾, so interessierte es uns, die Einwirkung der Peressigsäure auf das Δ^8 -Caren genauer kennen zu lernen.

Nach den Arbeiten J. Boesekens war die Bildung von Mono- oder Diacetaten zu erwarten, deren Verseifung β -Glykol ergeben mußte. Wirklich erhielten wir bei der Oxydation des d - Δ^8 -Carens mit Peressigsäure in Eisessigsäurelösung ein Monoacetat (allem Anschein nach richtiger gesagt ein Gemisch von Monoacetaten) des Glykols und bei alkalischer Verseifung desselben das β -Glykol des Carens.

Als jedoch die Oxydation in wasserfreier Ätherlösung wiederholt wurde, war das Resultat ein etwas unerwartetes. Bei der Oxydation in Trockenätherlösung ergab sich fast ausschließlich ein d - Δ^8 -Carenoxyd, das in seinen Eigenschaften identisch war mit dem von uns bei Oxydation durch Perbenzoesäure erzielten Oxyd und die gleiche Ausbeute wie dieses aufwies.

Die Bildung eines Oxyds als einzigen Reaktionsproduktes stand in starkem Widerspruch zu Boesekens Schema und daher schien es uns notwendig, die Oxydationsversuche mit Peressigsäure in Ätherlösung auch am α -Pinen anzustellen.

Und da ergab sich ebenso wie beim Caren bei der Oxydation in trockenem Äther als einziges Reaktionsprodukt ein Pinenoxyd ohne jegliche Spuren von Monoacetaten.²⁾

Diese Resultate bekunden unmißverständlich, daß das Boesekensche Schema nicht überall anwendbar ist.

Die Nichtübereinstimmung unserer Befunde mit Boesekens Schema läßt sich von zwei Annahmen aus erklären: 1. daß bei der Oxydation mit Peressigsäure nicht deren Bindung an die Doppelbindung, sondern vielmehr Entstehung eines Oxyds erfolgt, welches unter der Einwirkung der Essigsäure, die in Boesekens wie in unseren Versuchen in der Peressigsäure in beträchtlicher Menge enthalten ist und auch unter dem Oxydationsvorgang sich bildet, weiterhin monoacety-

¹⁾ Vgl. J. Sward, 127, 1632 (1925); Meerwein, a. a. O.

²⁾ G. G. Henderson u. Sutherland, Journ. Ch. Soc. 101, 2288 (1912) erhielten bei der Oxydation eines Pinens mit 80prozent. Wasserstoffsperoxyd in Eisessigsäure ein kompliziertes Gemisch eines Produktes, das hauptsächlich aus α -Terpineol und Bornylacetat bestand.

lierte Glykolderivate zu ergeben vermag, und 2. daß das Lösungsmittel im Verlauf der Oxydation mit Peressigsäure eine Rolle spielt und je nach seiner Beschaffenheit die Reaktionsprodukte verschieden sein können.

Für die erstere Annahme scheint, abgesehen von der unmittelbaren Tatsache, daß wir sowohl vom Caren wie vom Pinen Oxyde erzielten, auch ein von uns angestellter Versuch mit Einwirkung von Eisessigsäure auf das Pinenoxyd zu sprechen.

Die Reaktion verläuft überaus energisch mit starker Wärmeentwicklung und das Ergebnis sind hochsiedende Produkte, die wir vorerst noch nicht näher untersucht haben. Dagegen waren bei der Einwirkung der Eisessigsäure auf ein Carenoxyd nach $2\frac{1}{2}$ tägigem Stehen bei Zimmertemperatur fast sämtliche Essigsäure und das Oxyd unverändert geblieben und das Ergebnis war lediglich eine geringe Menge höher siedender Fraktionen, die mit acetylierten Carenglykolderivaten nichts gemein hatten.

Bei der Oxydation des Carens mit Peressigsäure in Eisessigsäurelösung hingegen bildet das Monoacetat des Glykols das Hauptreaktionsprodukt.

Was die zweite Annahme anbelangt, so sprechen die in der Literatur vorhandenen Angaben über die Oxydation ungesättigter Verbindungen mit Perbenzoesäure sowohl in Kohlenstofftetrachlorid, Chloroform, wie in Ätherlösung mit hinreichender Deutlichkeit dafür, daß das Lösungsmittel lediglich die Geschwindigkeit der Oxydation beeinflusst.

Daher war auch für die Peressigsäure ein ähnlicher Einfluß zu erwarten.

Ein von uns angestellter Versuch mit Oxydation des Pinens in Chloroformlösung, d. h. unter den Bedingungen der Boesekenschen Versuche erbrachte die Bestätigung unserer Vermutung. Bei der Oxydation des Pinens in Chloroformlösung ergab sich ebenso wie in der Ätherlösung als Hauptreaktionsprodukt Pinenoxyd. Außerdem erhielten wir in Chloroformlösung eine recht erhebliche Anzahl von hochsiedenden Fraktionen, die in ihren Eigenschaften den an der Einwirkung der Essigsäure auf das Pinenoxyd entstandenen Produkten

naherkamen, d. h. eine beträchtliche Menge eines — allem Anschein nach — Gemisches von Monoacetaten.

Ein wesentlicher Unterschied in der Darstellung der Peressigsäure in Boesekens und unseren Versuchen bestand darin, daß wir die Reaktionsprodukte des Wasserstoffsperoxyds und Essigsäureanhydrids destillierten und dadurch die Peressigsäure von der als Katalysator benutzten Schwefelsäure trennten. Um nun festzustellen, ob nicht etwa die Schwefelsäure im Prozeß der Oxydation ungesättigter Verbindungen mittels Peressigsäure sowie in der Entstehung von acetylierten Derivaten eine Rolle spielt, stellten wir einen Oxydationsversuch am Pinen in Trockenätherlösung und mit Peressigsäure an, die nach Boeseken, d. h. mit Schwefelsäuregehalt dargestellt war.

Jedoch erhielten wir auch in diesem Falle ausschließlich Pinenoxyd. Aus unseren Versuchsergebnissen läßt sich, wenigstens für die von uns untersuchten Verbindungen, der bestimmte Schluß ziehen, daß sich auch bei der Oxydation der Äthylene mit Peressigsäure ebenso wie bei der Anwendung von Perbenzoesäure als erste Reaktionsprodukte die entsprechenden Äthylenoxyde ergeben.

Was die Bildung der acetylierten Derivate anbelangt, so ist uns die Entscheidung darüber, ob sie unter der Einwirkung der Essigsäure auf die Oxyde oder auf anderem Wege entstehen, im gegenwärtigen Stadium unserer Untersuchungen nicht möglich.¹⁾

¹⁾ Nach Abschluß vorliegenden Artikels kam uns ein Referat über den jüngst erschienenen Aufsatz von J. Boeseken, W. C. Smith, Gaster und M. Slooff (Chem. Centralbl. 1929, II, 716) zu Gesicht über Oxydation des Methylesters der Linol- und einiger anderen Säuren mit Perbenzoesäure und Peressigsäure, wobei sich in diesem wie in jenem Falle Stearinsäuredioxydmethylester und nach dessen Verseifung das Dioxyd der Stearinsäure ergab. Leider ist aus dem kurzen Referat nicht zu ersehen, unter welchen Bedingungen Boeseken die Oxydation des Linolsäureesters mit Peressigsäure ausführte und wie er sich die Dissonanz erklärt, die im vorliegenden Falle dem von ihm gebotenen Oxydationsschema gegenüber zutage tritt.

Experimenteller Teil

Das d- Δ^8 -Caren

500 g d- Δ^8 -Caren, das den Gegenstand der weiteren Versuche bildete, werden aus russischem Kienöl durch fraktionierte Destillation mit dem Dephlegmator von A. E. Arbusow ausgeschieden. Das reine Caren wies nachstehende Konstanten auf: Sdp. 57—58° bei 12 mm, 172—178° bei 760 mm. d_{41} 0,8568.

$$(\alpha)_D^{20} + 15,21 \frac{\alpha_D}{\alpha_D} 1,159$$

und gab eine Reihe charakteristischer Derivate: Nitrosat¹⁾ mit Zersetzungsp. 142°. Nach der zweiten Umkrystallisierung aus Chloroform-Methylalkohol Zersetzungsp. 145°, α -Glykol mit Schmp. 70—71°²⁾, β -Glykol nach Simonsen³⁾ mit Schmelzpunkt 89,5—90,5°.

Oxydation des d- Δ^8 -Carens mit Perbenzoesäure

Eine bis auf 0° abgekühlte Lösung des d- Δ^8 -Carens mit Sdp. 57—58° bei 12 mm (87 g) in 800 ccm wasserfreiem Äther wurde unter Schütteln zu einer bis auf 0° abgekühlten, 10,8 g aktiven Sauerstoff enthaltenden Perbenzoesäureätherlösung (1200 ccm) zufließen gelassen. Nach 26 Stunden wurde das Reaktionsprodukt mit Lauge gewaschen, mit geschmolzener Pottasche getrocknet, der Äther verjagt und der erhaltene Rest (96 g) im Vakuum mit starkem Dephlegmator destilliert. Es ergaben sich nachstehende Fraktionen (p = 12,5 mm):

1. 68—75°	17,4 g
2. 75—88	61,5
3. 88—107	18,7
	Rest 2,5

Nach den vier fraktionierten Destillationen wurde die Fraktion mit Sdp. 79—80° (18 mm) oder 126—127° (108 mm) in der Menge von 53,7 g ausgeschieden. Die Analyse dieser Fraktion ergab folgende Resultate:

Einwage 0,1181 g Subst.:	0,8265 g CO ₂ ,	0,1106 g H ₂ O.
C ₁₀ H ₁₆ O	Ber. C 78,88	H 10,60
	Gef. „ 78,72	„ 10,85

¹⁾ J. L. Simonsen, J. Chem. Soc. 117—118, 570.

²⁾ W. Krestinsky u. F. Szolodky, Journ. Prikladnoj Chimiji II, 350 (1929).

³⁾ J. L. Simonsen u. P. Pillay, J. Chem. Soc. 1928, 859.

Das gewonnene d- Δ^3 -Carenoxyd bestand aus einer beweglichen farblosen Flüssigkeit mit intensivem charakteristischen Geruch, der an den Duft der Fichte erinnerte, und wies folgende Konstanten auf:

$$d_4^20 \text{ } 0,9623 \quad d_4^{20} \text{ } 0,9464 \quad |\alpha|_D^{20} + 18,05^\circ$$

$$\alpha_x = + 14,70^\circ \quad \alpha_y = + 13,08^\circ \quad \frac{\alpha_x}{\alpha_y} = 1,124$$

Die Eigenschaften unseres d- Δ^3 -Carenoxyds waren von denen des Simonsenschen und Pillayschen d- Δ^3 -Caren-1-oxyds scharf verschieden, wie aus der folgenden vergleichenden Tabelle hervorgeht:

Autor	Siedepunkt	Spez. Gew.	$ \alpha _D$
Simonsen und Pillay. . .	a) 150—153° 99 mm	$d_4^{20} \text{ } 0,961$	—
	b) 155—159° 99 mm	$d_4^{20} \text{ } 0,9794$	$ \alpha _D^{20} = -39,16^\circ$
B. Arbusow und B. Michailow	126—127° 103 mm	$d_4^{20} \text{ } 0,9464$	$ \alpha _D^{20} = +18,05^\circ$

Ausbeute an d- Δ^3 -Carenoxyd mit Einbeziehung der (in den Grenzen von 4°) nachsiedenden Fraktionen 70 % der Theorie.

Das d- Δ^3 -Carenoxyd vereinigt in sich mit drei Atomen Brom und bildet anscheinend eine Verbindung des Schützenbergerschen Perbromid-Typus (zu 1,02 g Oxyd waren 1,622 g Br hinzugekommen; die Berechnung des Br₃-Hinzutritts lautete auf 1,611 g). Das gewonnene Produkt stellt ein dickes, gelbliches, nichtkrystallisierendes Öl dar.

Hydratisierung des d- Δ^3 -Carenoxyds

5 g Carenoxyd werden mit 25 ccm 1prozent. Schwefelsäure 1 Stunde lang in Zimmertemperatur umgeschüttelt, die ausgefallenen Glykolkristalle filtriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

Nach Umkrystallisieren aus Petroleumäther ergab sich Schmp. 89—90°. Mischprobe mit β -Glykol ließ den Schmelzpunkt unverändert. Aus heißem Wasser Krystallisation in glänzenden, wohl ausgebildeten schönen Täfelchen, die Borsäurekrystallen ähneln. Schmelzpunkt des Monohydrats 74 bis

75°. Glykolanbeute 2,5 g oder 46,5 % der Theorie. Aus den Filtraten wurde nach Abscheidung des β -Glykols ein Öl mittels Äthers ausgezogen, das sich durch süßen Geruch auszeichnete (1,6 g). Dieses Produkt wurde nicht näher untersucht.

Darstellung der Peressigsäure

Die Peressigsäure wurde auf folgende Weise dargestellt: 55—65proz. Wasserstoffsperoxyd wurde zu frisch destilliertem, schneegekühltem Essigsäureanhydrid plus 1—2 Tropfen Schwefelsäure vorsichtig zufließen gelassen. Das Essigsäureanhydrid wurde in einem auf Bindung des im Wasserstoffsperoxyd enthaltenen Wasser berechneten Überschusse genommen. Das Reaktionsprodukt wurde die Nacht über stehen gelassen und am folgenden Tage im Vakuum destilliert. Die Fraktion 35 bis 40° bei 26 mm wurde ausgeschieden und stellte eine 40 bis 50prozent. Lösung von Peressigsäure in Essigsäure dar. Von Wasserstoffsperoxyd (Titrierung mit Permanganat) waren in der Lösung gewöhnlich nur Spuren vorhanden.

Oder aber die Peressigsäure wurde nach der Vorschrift von d'Ans hergestellt. 70—75% H_2O_2 ¹⁾ wurden zu einer berechneten Menge Essigsäureanhydrid plus einer beträchtlichen Menge Schwefelsäure (22 g H_2SO_4 auf 102 g Essigsäureanhydrid) unter Abkühlung mit Schnee gefügt. Am nächsten Tage wurde das Reaktionsprodukt destilliert. Die Fraktion 35—36° bei 29 mm stellte 75prozent. Peressigsäure dar und war in den meisten Fällen frei von Wasserstoffsperoxyd.

Oxydation des d- Δ^3 -Carens mit Peressigsäure in Eisessigsäurelösung

Zur Oxydation wurden genommen 75 g Caren, 98,6 g einer 45prozent. Peressigsäurelösung in Essigsäure und 400 g Eisessigsäure. Das Caren wurde der Peressigsäurelösung in Essigsäure unter Umschütteln vorsichtig zufließen gelassen.

¹⁾ Bei der Destillation von 29,5prozent. Wasserstoffsperoxyd im Vakuum mit Dephlegmator der Bauart A. E. Arbusow ergibt sich im Rückstand sofort 70—75% H_2O_2 . In einem der Versuche wurden aus 300 g 29,5prozent. H_2O_2 erzielt: 1. Fraktion 112 g 1,5% H_2O_2 ; 2. Fraktion 74 g 9,7prozent. H_2O_2 ; Rückstand im Destillierkolben 96,8 g 71,5prozent. H_2O_2 .

Hierbei erfolgte Wärmeentwicklung und die Temperatur stieg bis auf 50°.

Nach 20 Stunden wurde das Reaktionsgemisch, das noch 4,8 g Peressigsäure enthielt, der fraktionierten Destillation im Vakuum unterzogen.

Es ergaben sich nachstehende Fraktionen:

1.	81—87° bei 18 mm	Essigsäure
2.	87—48 " 17 "	37 g
3.	48—95 " 12 "	24,7 g
4.	95—170 " 12 "	51,0 g
5.	170—215 " 12 " + Rückstand	4,8 g

Erneute Destillation der Fraktionen 3—5 lieferte nachstehende Ergebnisse (12 mm):

1.	50—75°	3 g
2.	75—110	15,2 g
3.	110—135	4,5 g
4.	135—155	85,4 g
5.	155—215	9,0 g

Die Fraktion 75—110°, die, dem Siedepunkt nach zu urteilen, Carenoxid enthalten mochte, wurde bei Zimmertemperatur mit 5prozent. Schwefelsäure (100 ccm) hydratisiert. Beim Schütteln fiel nach einer Stunde ein krystallinischer β -Glykoliniederschlag aus. Nach fünfständigem Umschütteln wurde der Niederschlag abfiltriert und mit Petroläther gewaschen. Ausbeute an β -Glykol 9,9 g mit Schmp. 75°.

Die Destillation der Fraktion 135—155° (12 mm) ergab nachstehende weitere Fraktionen:

1.	134—139°	11 mm	10,6 g	d_{17}	1,087
2.	139—141°	11 "	12,3 g	d_{17}	1,049
3.	141—145°	11 "	6,6 g		—

Die Fraktionen 1 und 2 stellen dicke, schwerflüssige, farblose Flüssigkeiten dar. Die Analyse der Fraktion 139 bis 141° (11 mm) ergab nachstehende Resultate:

Einwage I. 0,1658 g Subst.: 0,4156 g CO₂, 0,1530 g H₂O. — II. 0,1084 g Subst.: 0,2710 g CO₂, 0,0993 g H₂O.

C ₁₂ H ₂₀ O ₂	Ber. C	67,87	H	9,50
	Gef. I. "	68,84	"	10,25
	II. "	68,17	"	10,14

Das erzielte Produkt stellte demnach anscheinend ein Gemisch von Monoacetaten des d- Δ^8 -Caren-Glykols vor. Bei der Verseifung eines Monoacetates mit Ätzkali ergab sich β -Glykol. In einem der Versuche wurde 1 g Substanz mit

Siedepunkt 184—189 (11 mm) mit 20 ccm 10 prozent. KOH verseift. Die Verseifung erfolgte durch 5 stündiges Schütteln unter Erhitzung bis zu 50°. Der gewonnene krystallinische Niederschlag zeigte nach dem Waschen mit Petroläther den Schmelzpunkt 73° (0,8 g). Nach dem Umkrystallisieren des getrockneten Glykols aus Petroläther hatte das β -Glykol den Schmp. 89—90°.

Oxydation des d- Δ^8 -Carens mit Peressigsäure in trockenem Äther

127 g eines Gemisches von Peressig- und Essigsäure (Gesamtgehalt beider an Peressigsäure 60 g) werden mit 900 ccm trockenem Äther verdünnt. Zu dieser Lösung werden nach dem Abkühlen bis auf 0° 100 g Caren langsam zufließen gelassen (Überschuß an Peressigsäure 4 g). Die Reaktion verläuft unter Wärmeentwicklung und die Temperatur steigt bis auf 25—30°.

Nach 40 Stunden wurde Lösung mit KOH neutralisiert, mit geschmolzener Pottasche getrocknet, der Äther verjagt und der Rückstand (125 g) mit starkwirkendem Dephlegmator im Vakuum bei 10,5 mm destilliert.

1. 68—76°	48,5 g
2. 76—82,5°	44,0 g
3. 82—118°	11,8 g
Rückstand	6,0 g

Nach drei Destillationen waren das Ergebnis nachstehende Fraktionen (10 mm):

1. 55 — 70°	10 g
2. 70 — 75,5°	15,9 g
3. 75,5—77°	52,8 g
4. 77 — 81°	8,7 g
5. 81 —107°	5,8 g
6. 107 —118°	3,4 g
Rückstand	6 g

Die Fraktion 3 (Sdp. 75,5—77° bei 10 mm) hatte den charakteristischen, an Fichtenduft erinnernden starken Geruch und stellte dem Siedepunkt und allen anderen Konstanten nach zu urteilen, nichts anderes als reines Carenoxid dar. Die Fraktionen 2 und 4 bestanden gleichfalls in der Hauptsache aus Carenoxid. Bei der Hydratisierung der 2. bis 4. Fraktion (77,4 g) mit 1 prozent. Schwefelsäure bei Zimmer-

temperatur ergaben sich 36,7 g Monohydrat des β -Glykol. Die Umkrystallisierung aus heißem Wasser ergab schuppenartige Krystalle mit Schmp. 75°. Die Ausbeute an β -Glykol ist bei der Hydratisierung die gleichen wie bei dem durch Oxydation mit Perbenzoesäure erhaltenen Oxyd (45–50% der Theorie).

Die 6 g Rückstand von der Fraktionierung wurden destilliert, wobei die Hauptmenge innerhalb der Grenzen 134–147° (13 mm) überging (3,7 g).

Bei der Oxydation des d- Δ^3 -Carens mit Peressigsäure in Trockenätherlösung wird demnach als Hauptreaktionsprodukt Carenoxyd mit 69% der Theorie und eine geringe Menge Glykol-Monoacetat (3,7 g oder 2,37% der Theorie) erzielt.

Das α -Pinen

Das Pinen war aus russischem Harzterpentinöl von *P. silvestris* ausgeschieden worden und zeigte folgende Konstanten:

Siedepunkt 45° (12 mm). d_{4}^{20} 0,8585. $[\alpha]_{D}^{20} = +89,37^{\circ}$.

$\alpha_{7} = +29,84^{\circ}$. $\alpha_{7} = +88,82^{\circ}$. $\frac{\alpha_{7}}{\alpha_{D}} 1,1333$.

Oxydation des Pinens mit Peressigsäure in trockenem Äther

Zur Verwendung kamen 80 g Pinen, 42 g einer Lösung von Peressigsäure in Essigsäure mit einem Gesamtgehalt an Peressigsäure von 18 g (1,2 g Überschuß) und 540 ccm trockner Äther. Bei dem vorsichtigen Zuließenlassen des Pinens zur ätherischen Peressigsäurelösung und häufigem Schütteln war eine geringe Temperatursteigerung zu beobachten (von 15° auf 25°).

Nach 42 Stunden wurde die Lösung (die 4,28 g reaktionslos gebliebene Peressigsäure enthielt) in der Kälte mit Ätzkali neutralisiert, mit geschmolzener Pottasche getrocknet, der Äther verjagt und der Rückstand (34,2 g) im Vakuum mit starkwirkendem Dephlegmator bei 13,5 mm fraktioniert. Es ergaben sich die Fraktionen:

1. 47–71°	4,7 g
2. 71–75,5°	24,2 g

Erneute Fraktionierung (12 mm):

1. 40—71°	:	:	:	:	:	:	:	:	:	7 g
2. 71—71,5°	:	:	:	:	:	:	:	:	:	21,7 g

Die Fraktion vom Sdp. 71—71,5° (12 mm) stellte eine leichtflüssige farblose Flüssigkeit mit starkem, Kampfergeruch dar und war, ihren Konstanten nach zu schließen, reines Pinenoxyd.¹⁾

$$d_4^{20} 0,9680. \quad [\alpha]_D^{20} = +76,92^\circ$$

$$\alpha_J = +77,21^\circ. \quad \alpha_V = +87,80^\circ. \quad \alpha_O = +58,92^\circ. \quad \alpha_P = +114,51^\circ$$

$$\frac{\alpha_V}{\alpha_J} = 1,191. \quad \frac{\alpha_P}{\alpha_O} = 1,942$$

Mit den Angaben in der Literatur übereinstimmend ist das gewonnene Pinenoxyd in Gegenwart von Mineralsäurespuren leicht hydratisierbar und ergibt als Hauptprodukt Sobrerol.

1 g Pinenoxyd gab bei der Hydratisierung in Gegenwart von Schwefelsäurespuren 0,5 g Sobrerol mit Schmp. 150° nach Umkrystallisierung aus Alkohol.

Fraktion 1 mit Sdp. 45—71° (12 mm) enthielt eine erhebliche Menge nicht in Reaktion getretenen Pinens (Siedepunkt nach Abscheidung des Oxyds durch Hydratisierung 155—160°). Ausbeute an Pinenoxyd, das nicht in Reaktion getretene Pinen mit eingerechnet, 88,6% der Theorie.

Oxydation des Pinens mit Peressigsäure in Chloroformlösung

In die Reaktion kamen 80 g Pinen, 64,4 g Lösung Peressigsäure in Essigsäure mit 16,9 g Peressigsäuregehalt und 560 com frisch destilliertes Chloroform.

Das Pinen wurde in Chloroform gelöst, die Lösung auf 0° abgekühlt und zu ihr die Peressigsäure vorsichtig nach und nach hinzugegeben. Die in Chloroform schwer lösliche Peressigsäure bildet eine Schicht auf der Oberfläche der Lösung.

Nach 30 Stunden wurde die (1,65 g Peressigsäure enthaltende) Lösung mit Ätzkali neutralisiert, mit Pottasche ge-

¹⁾ Prileshajew, Journ. d. Russ. Phys. Chem. Ges. 51, 460 (1919); Nametkin, ibid. 55, 80 (1924).

trocknet, das Chloroform verjagt und der Rückstand (39,3 g) im Vakuum (11 mm) fraktioniert.

1. 70—90°	16,8 g
2. 90—145°	5 g
Rückstand	2,9 g

Zum Schluß der Fraktionierung fiel im Kühler und in der Vorlage ein krystallinisches Produkt in geringer Menge aus.

Nach zwei Destillationen lagen nachstehende Fraktionen vor (11 mm):

1. 70—71°	7 g
2. 71—74°	5,2 g
3. 74—130°	3,4 g
4. 130—134—149°	2,2 g
5. 140—155°	2,5 g

Fraktion 1 mit Sdp. 70—71° (11 mm) bestand aus reinem Pinenoxyd, wie sich durch Messung ihrer physikalischen Konstanten und die Darstellung von Sobrerol mit Schmp. 150° beim Hydratisieren nachweisen ließ.

Fraktion 2 enthielt in der Hauptsache Pinenoxyd. Die Hauptmasse der Fraktion 4 ging zwischen 130—134° (11 mm) über und bildete eine ziemlich dicke, farblose Flüssigkeit.

Einwage 0,1185 g Subst.: 0,2994 g CO₂, 0,1046 g H₂O.

C ₁₂ H ₂₀ O ₃	Ber. C 67,87	H 9,50
C ₁₀ H ₁₆ O	„ „ 78,88	„ 10,60
	Gef. „ 71,98	„ 10,28

Fraktion 4 stellte demnach offenbar ein Gemisch von Monoacetat und Pinenoxyd dar. (60% Monoacetat und 40% Oxyd.)

Das krystallinische Produkt zeigte nach der Umkrystallisierung aus Alkohol Schmp. 150° und war demnach Sobrerol.

Einwirkung der Essigsäure auf das Pinenoxyd.

Zu 10 g Pinenoxyd werden nach und nach 15 g Eisessigsäure gefügt. Die Reaktion verlief äußerst heftig und trotz Kühlung in kaltem Wasser stieg die Temperatur der Flüssigkeit auf 70°. Nach 3 Stunden wurde das Reaktionsprodukt unter vermindertem Druck fraktioniert:

1. 28—90° (13 mm)	14 g
2. 90—155° (13 „)	8 g
Rückstand	2 g

Die erste Fraktion wurde mit Lauge titriert und enthielt 11 g Essigsäure. Die zweite Fraktion stellte eine ziemlich dicke Flüssigkeit dar, die nicht weiter untersucht wurde.

Die Reaktion zwischen Eisessigsäure und dem Pinenoxyd verläuft unter derartiger Wärmeentwicklung, daß bei einem der Versuche die Temperatur im Reagenzglas mit 0,5 g Pinenoxyd und 0,5 g Eisessigsäure von 20 auf 73° stieg. Die Essigsäure tritt offenbar in die Reaktion ein, wirkt jedoch nicht katalytisch, da 1—2 Tropfen derselben eine merkliche Temperatursteigerung hervorrufen.

Einwirkung der Essigsäure auf das Carenoxyd

Zur Verwendung kamen 20 g reines Carenoxyd und eine berechnete Menge Eisessigsäure (7,9 g). Beim Zufließen der Essigsäure sehr schwache Wärmesteigerung um 1—2°. Nach Zusatz eines Tropfens Schwefelsäure zum Reaktionsgemisch hob sich die Temperatur um 4°. Nach 3 Tagen wurde das Produkt unter vermindertem Druck fraktioniert.

1. 92—75°	18 mm
2. 75—90°	18 „
3. 90—115°	18 „

Die erste Fraktion bestand aus Essigsäure, die zweite aus Carenoxyd. Gegen Ende der Destillation begann der Kolbeninhalt zu verharzen, es zeigte sich Wasser. Die dritte Fraktion bildete eine bewegliche, unangenehm riechende Flüssigkeit von gelber Farbe. Mit Carenglykol-Mononacetat hatte sie nichts gemein.

Wir erfüllen eine angenehme Pflicht, wenn wir auch an dieser Stelle Herrn Professor A. E. Arbusow für sein wohlwollendes Verhalten gegenüber unserer Arbeit und seine fortlaufenden Ratschläge, deren wir uns erfreuen durften, unseren verbindlichsten Dank darbringen.

Vorstehende Arbeit ist durch die vom Ausschuß für Chemisation der Volkswirtschaft in der Sowjetunion dem Laboratorium bewilligten Mittel ermöglicht worden.

39. 123

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Akademie der
Wissenschaften zu München

Über neue Leuchtfarbenvorschriften

(9. Mitteilung)

Von L. Vanino

(Eingegangen am 14. März 1930)

Im Anschluß an frühere Mitteilungen über die Darstellung von Leuchtfarben scheint es mir geboten, noch einige neue Vorschriften folgen zu lassen, welche vorzügliche Produkte liefern und durch Verschiebung ihrer grundlegenden Komponenten zu den verschiedensten Nuancen führen, welche an Leuchtkraft nichts zu wünschen übriglassen.

Betreff der Ausgangsmaterialien möchte ich zunächst noch folgendes bemerken:

Als Ausgangsmaterial wurden die als pro analysi oder purissimum bezeichneten Chemikalien verwendet.¹⁾ Als Calciumoxyd kann auch das als Calcium oxydatum e marmore bezeichnete Präparat benutzt werden. Das kolloide Wismut wurde meist von C. A. Kahlbaum bezogen. Die kolloiden Metalle, deren Verwendung schon im Jahre 1913 von mir und P. Sachs angeregt wurde, können nicht immer mit Erfolg durch Metallsalze substituiert werden. So erzeugt z. B. das kolloide Wismut in den Mischungen meist einen wärmeren Ton als die berechnete Menge Wismut als Wismutnitrat. Bei dem Strontiumpräparat ist die Verwendung von Wismutnitrat an Stelle des kolloiden Wismuts ganz unzulässig.

Als Lithiumsalze können die Salze Lithiumsulfat, Fluorid, Phosphat und Carbonat Verwendung finden. Im allgemeinen hat sich das Lithiumsulfat und Fluorid am besten bewährt. Bei dem rotleuchtenden Phosphor²⁾ ist wie seiner Zeit angegeben

¹⁾ Die von Lenard und Klatt vorgeschlagenen Reinigungsmethoden müssen nur für rein physikalische Untersuchungen berücksichtigt werden. Vgl. auch Tomaschek, Arbeitsmethoden in der anorg. Chemie von E. Tiede u. F. Richter, 4. B. 327 (1926).

²⁾ Dies. Journ. 121, 374 (1929).

wurde, das Phosphat vorzuziehen. Unter Natrium carbon. ist das Handelsprodukt Natrium carbon. sicc. zu verstehen.

Vielfache Versuche zeigten ferner, daß das Handelsprodukt Sulfur depur. zur Herstellung vorzüglicher Phosphore genügt. Betreffs der Reinigung des Schwefels sei hiermit auf eine Arbeit von R. von Hasslinger¹⁾ hingewiesen, der zeigte, daß jedes Handelsprodukt, auch der sog. Schwefel kryst. reinst, für wissenschaftliche Zwecke beim Kochen einen schwarzen Körper (Eisencarbid) abscheidet. Das Umkrystallisieren des Schwefels aus Schwefelkohlenstoff hat, wie genannter Chemiker zeigte, auf die Menge des abscheidenden schwarzen Körpers keinen merklichen Einfluß. Absolut eisenfreier Schwefel läßt sich nur durch vorsichtige Oxydation von sorgsamst gereinigtem Schwefelwasserstoff oder durch fraktionierte Destillation im Wasserstrahlvakuum herstellen.

Ganz besonders sei darauf hingewiesen, daß die zur Herstellung nötigen Stoffe feinst zu pulvern und eventuell zu sieben sind. Hierauf mischt man sie mit den gelösten Metallen bzw. Metallsalzen. Sämtliche Mischungen werden etwa 30—40 Min. in den glühenden Ofen eingesetzt oder 1 Stunde im Ofen erhitzt.²⁾ Hier und da zeigen die Glühprodukte, die nach dem Erkalten zu prüfen sind, keine ganz einheitliche Farbe. In diesem Falle ist ein nochmaliges Glühen meist zweckmäßig.

Ich lasse im folgenden die Vorschriften folgen:

Violettblau

I.

Calciumoxyd	15,0
Strontiumhydroxyd	5,0
Schwefel	8,0
Magnesiumoxyd	1,0
Natriumcarbonat	8,0
Lithiumsulfat	1,0
Kolloides Wismut (0,8 : 100 Wasser)	6 cem

¹⁾ Monatsh. 24, 729 (1903). Vgl. auch Hönigschmid u. Holch, Vorversuche zur Atomgewichtsbestimmung des Schwefels, Diss. 1928, München.

²⁾ Schon früher habe ich hingewiesen, daß die Phosphorescenz in ganz kurzer Zeit eintritt [dies. Journ. 123, 86 (1929)]. Es hat sich aber gezeigt, daß sich durch längeres Erhitzen die Stabilität des Phosphors erhöht.

II.

Calciumoxyd	17,0
Strontiumhydroxyd	5,0
Schwefel	8,0
Lithiumfluorid	1,0
Magnesiumoxyd	1,0
Rubidiumnitrat (1 : 100 Wasser) . .	1,0 ccm
Kolloides Wismut (0,8 : 100 Wasser) .	6 ccm

An Stelle von Rubidiumnitrat kann aus Rubidiumsulfat Anwendung finden. Auch mit 4 ccm Wismut erhält man ein schönes Produkt, ebenso mit Thalliumsätzen, jedoch ist der Ton nach obiger Vorschrift am wärmsten.

Violett

Calciumoxyd	20,0
Bariumhydroxyd	10,0
Schwefel	8,0
Natriumsulfat	1,0
Kaliumsulfat	1,0
Lithiumsulfat	1,5
Wismutnitrat (0,5 : 100 Alkohol) . .	2 ccm
Thalliumsulfat (0,5 : 100 Wasser) . .	1 ccm
Thorsulfat (0,5 : 100 Wasser)	0,5 ccm

An Stelle von Thallium und Thorsulfat können auch die Nitrate Verwendung finden.

Blau

Strontiumhydroxyd	15,0
Calciumoxyd	5,0
Schwefel	8,0
Magnesiumoxyd	1,0
Natriumcarbonat	8,0
Lithiumsulfat	1,0
Kolloides Wismut (0,8 : 100)	6 ccm

Grün

Strontiumhydroxyd	20,0
Schwefel	8,0
Magnesiumoxyd	1,0
Natriumcarbonat	8,0
Lithiumsulfat	1,0
Kolloides Wismut (0,8 : 100)	6 ccm

Die Masse zeigt eine hervorragende Phosphorescenz.

Die Mischungen erwärmen sich auf Zusatz der wäßrigen Metallösungen bei Gegenwart von Calciumoxyd, was im übrigen auf den Leuchteffekt keinen Einfluß hat, aber bei der Herstellung größerer Mengen störend wirken kann. Man kann daher, um dieses zu vermeiden, zweckmäßig das kolloide Wismut zuerst mit wenig Wasser und dann mit Alkohol versetzen, auch das Thornitrat ist in Alkohol löslich. Die geringen Wassermengen, welche den Mischungen durch das gelöste Rubidium oder Thalliumsalz beigemengt werden, rufen keine merkliche Erwärmung hervor.

Über rot- und gelbleuchtende Phosphore wurde erst jüngst berichtet.¹⁾

¹⁾ Dieses Journ. 121, 374 (1929); 124, 52 (1929).

Zur Kenntnis der halogenierten Nitro-phenole

Von H. van Erp

(Eingegangen am 17. Februar 1930)

Das 2-Chlor-3-nitro-phenol findet sich in der Literatur spärlich erwähnt. Über seine Darstellung liegt nur eine einzige Mitteilung vor; von Schlieper, aus 1893.¹⁾ Der Genannte brachte gepulvertes m-Nitro-phenol mit getrocknetem Chlorgas zusammen, erhielt ein phenolartiges Produkt von der Zusammensetzung $C_6H_5(OH)(NO_2)Cl$, war jedoch nicht imstande, endgültig zu bestimmen, ob es die Gruppierung $OH \cdot NO_2 \cdot Cl$ als 1.3.2 oder als 1.3.6 hätte. Das Phenol selbst, kaum kristallisierbar, hatte den Schmp. 120° ; sein Anisol, aus Ligroin umgelöst, schmolz bei 90° .

In Anbetracht dieser Unsicherheit nahmen Meldola und Mitarbeiter im Jahre 1896²⁾ Veranlassung, für die von Schlieper erhaltenen Verbindungen die Gruppierung 1.3.6 zu bevorzugen, nachdem sie das 6-Chlor-3-nitro-phenol, Schmp. 118 bis 119° , synthetisiert hatten.³⁾ Im Jahre 1902⁴⁾ erklärten sie sich jedoch für die andere Struktur, weil das 6-Chlor-3-nitro-anisol, Schmp. 83° , inzwischen von Reverdin und Eckhard erhalten wurde.⁵⁾ Sie betrachteten demnach das Chlor-nitro-phenol aus m-Nitro-phenol nunmehr als 2-Chlor-3-nitro-phenol, eine Ansicht, die keineswegs über jeden Einwand erhaben erscheint.⁶⁾

¹⁾ Ber. 26, 2466 (1893).

²⁾ Meldola, Woolcott und Wray, Journ. chem. Soc. London 69 II, 1326 (1896).

³⁾ Befremdlicherweise wurde von Derivaten nicht das Anisol dargestellt, sondern nur das Benzoat.

⁴⁾ Meldola und Eyre, Journ. chem. Soc. London 81, 996 (1902).

⁵⁾ Ber. 32, 2628 (1899).

⁶⁾ Beilstein, 4. Aufl., VI, 239 spricht sich über die Konstitution von Schliepers Chlor-nitro-phenol noch mit gewissem Vorbehalt aus.

Offensichtlich ist doch die Angel, um welcher die erwähnten Strukturschlüsse sich drehen, eine Schmelzpunkts-Differenz von nur 7° zwischen den beiden Anisolen Schliepers und Reverdins. Falls infolge eingehenderer Untersuchungen diese Differenz entweder gänzlich beseitigt, oder wenigstens stark reduziert wurde, möglicherweise auch gekennzeichnet als Äußerung von Dimorphie, dann sollte man, wie zu allererst jene beiden Phenole, gleichfalls diese beiden Anisole für miteinander (Struktur-)identisch halten, und deshalb ohne weitere Daten zur ersten Ansicht Meldolas zurückkehren. Dann wäre jedoch das 2-Chlor-3-nitrophenol eine bisher unbekannte Verbindung.

Weil nun mit dem wahren 2-Chlor-3-nitrophenol bzw. mit dessen Methyläther Arbeiten vorgenommen werden sollten, war zuvor eine nähere Prüfung des geschilderten Sachverhaltes geboten. Als deren Ergebnis hat sich folgendes herausgestellt:

1. daß die Chlorierung von m-Nitrophenol, wenigstens wenn nach Kollrepp ausgeführt⁷⁾, die verlangten Materiale — Phenol, Schmp. $120,5^{\circ}$; Methyläther, Schmp. 94° — liefert, deren Identität mit synthetisierten gleichnamigen Verbindungen sichergestellt wurde; daß also die eingangs bezeichnete zweite Ansicht Meldolas die richtige ist;

2. daß von diesem Chlor-m-nitrophenol, vom Schmp. $120,5^{\circ}$, noch in mehreren Derivaten sich unterscheidet: das im Vorangehenden angeführte 6-Chlor-3-nitrophenol, vom Schmp. 118 bis 119° ⁸⁾ (richtiger: $119,5^{\circ}$), ebenso wie das sicherheitshalber mituntersuchte 4-Chlor-3-nitrophenol, vom Schmp. $126—127^{\circ}$ ⁹⁾ (richtiger: $126,5^{\circ}$), dessen in der Literatur fehlendes Anisol (Schmp. 43°) den ersten Anstoß zu dieser erweiterten Untersuchung gab; vgl. die Tabelle auf S. 34.

Dieses Ergebnis hat außerdem die Vollgültigkeit dargetan von in der Literatur sich vorfindenden Folgerungen betreffs der bisher unsicheren Struktur neu erhaltener Verbindungen^{4) 5)}, die, auf der zweiten Ansicht Meldolas fußend, und nicht

⁷⁾ Ann. Chem. 234, 3 (1886).

⁸⁾ Meldola, Woolcott und Wray, Journ. chem. Soc. London 69 II, 1322 (1896).

⁹⁾ Holleman und de Mooy, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 35, 14 (1916).

durch weitere Daten begründet, den Eindruck wachriefen, gleichfalls nicht ganz einwandfrei zu sein, und die, wäre die anfangs bezeichnete erste Ansicht dieses Forschers die richtige gewesen, einer Revision bedurft hätten.

Ein Versuch, eine ausgiebigere Darstellungsweise des 2-Chlor-3-nitro-phenols ausfindig zu machen, jedenfalls billiger als diejenige aus m-Nitro-phenol, führte nicht zu dem gewünschten Erfolg; es erscheint jedoch angebracht, die betreffenden Resultate mitzuteilen, weil in der Literatur nicht erwähnte Verbindungen dabei gewonnen wurden. Diese Arbeit wird fortgesetzt.

Versuche¹⁰⁾

1. Darstellung von 2-Chlor-3-nitro-phenol durch Chlorierung von m-Nitro-phenol. Derivate

2-Chlor-3-nitro-phenol. m-Nitro-phenol (5—25 g) in der eben erforderlichen Menge Salzsäure heiß aufgelöst, durch schnelle Abkühlung und heftiges Schütteln sehr fein ausgeschieden, wurde mit einer konz. wäßrigen Lösung der theoretischen Menge Kaliumchlorat vermischt, tropfenweise unter kräftigem Schwenken und äußerer Kühlung; der anfänglich dünne Brei wurde nur wenig dicker, jedoch feinkörniger und hellbräunlich. Auf Asbest scharf abgesaugt: 77% hellbräunlich gelbes Pulver, das bei 98—118° schmolz. Nach zwei Krystallisationen aus sehr verdünnter Salzsäure: 48% hellgelblich weißes Pulver, feine Stäbchen, vom Schmp. 120,5°, der weder durch weitere Krystallisationen, noch durch Vakuumdestillation sich ändern ließ; nur wurde durch die letzte Prozedur eine Spur bräunlicher Substanz beseitigt.

0,2886 g Subst.: 0,3628 g CO₂, 0,0540 g H₂O. — 0,2227 g Subst.: 15,5 ccm N (14°, 756 mm). — 0,2864 g Subst.: 0,1952 g AgCl.

C ₆ H ₄ O ₂ NCI	Ber. C 41,50	H 2,32	N 8,07	Cl 20,44
	Gef. „ 41,47	„ 2,51	„ 8,15	„ 20,43.

¹⁰⁾ Alle Schmelzpunkte dieser Abhandlung wurden bestimmt mittels kurzen Thermometern, geeicht von der P.T.E., und erforderlichenfalls für den herausragenden Faden korrigiert.

Die angeführten %-Zahlen beziehen sich auf die theor. Ausbeuten und sind größtenteils Mittel aus mehreren Versuchen mit verschiedenen Substanzmengen.

Aus den Darstellungs- und Krystallisationsfiltraten wurde noch eine ansehnliche Menge Substanz ausgeäthert. Hieraus konnten jedoch nur 3% des verlangten Produktes gewonnen werden; die Hauptmenge ließ sich weder durch Krystallisation, noch durch Vakuumdestillation (-Sublimation), oder mittels Phenolatbildung entwirren und wurde bislang nicht weiter untersucht; nur bekam man Anzeichen von der Anwesenheit von ziemlich viel 4-Chlorderivat.

2-Chlor-3-nitro-phenol krystallisiert aus Wasser in Form von dünnen, fast farblosen Prismen. Es löst sich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln reichlich, mit Ausnahme, auch bei Siedehitze, von Wasser und Benzin. Im Vakuum sublimiert es leicht, aber mit Dampf destilliert es kaum.

Kalium-[2-chlor-3-nitro-phenolat] wurde dargestellt aus dem Phenol (5,2 g), etwas mehr als die theoretische Quantität reinsten Kaliumcarbonats und wenig Wasser auf einem Wasserbade. Das Phenolat wird außerordentlich leicht hydrolysiert. Auswaschen der aus sehr wenig heißem Wasser krystallisierten und scharf abgesaugten Substanz mit wenigen Tropfen Eiswasser wandelte sie momentan und größtenteils in das Phenol um. Zur Analyse wurde das Phenolat deshalb dreimal aus sehr wenig heißem Wasser umgelöst, jedesmal zwischen faserfreiem Filtrierpapier scharf abgepreßt, sodann in der Luft getrocknet; schließlich wurden ihm durch Auswaschen mit Äther Spuren des Phenols entzogen, die sich durch einen zu hohen Wasser- (das Phenol war während der Erhitzung sublimiert) und zu niedrigen Kaliumgehalt angezeigt hatten. Nochmals in der Luft getrocknet, enthielt es 2 Mol. Krystallwasser, das unterhalb 115° entwich.

0,2508 g Subst.: 0,0864 g Verlust bei 115°, sodann 0,0879 g K_2SO_4 .

$C_6H_3O_2NClK + 2H_2O$	Ber. H_2O 14,55	K 15,79
	Gef. „ 14,51	„ 15,75.

Dieses Hydrat krystallisiert aus Wasser als orangefarbene Prismen und schwach rautenförmig viereckige Platten; das feine Krystallpulver ist von helloranger Farbe. Wasserfrei ist es dunkelbraun und zieht aus der Luft schnell Wasser an. Es ist überaus löslich in Wasser.

Methyl-[2-chlor-3-nitro-phenyl]-äther. Das Kaliumphenolat (aus 5,2–10,4 g Phenol), bei 120° scharf getrocknet und fein gepulvert, mit der theoretischen Quantität + 50 % gepulverten und bei 100° getrocknetem Kalium-methylsulfat noch heiß tüchtig gemischt, wurde mit etwa einem Drittel seines Gewichtes wasserfreien Glycerins während 10–15 Min. auf 170–190° erhitzt¹¹⁾; die Schmelze mit verdünnter Lauge im Dampfstrom destilliert, lieferte 92 % hellgelbliches Rohanisol, schmelzend bei 93–93,5°. Nach Umlösen aus Eisessig mit Kohle, sodann aus Methanol: 70 % blendendweiße, glitzernde Kryställchen vom konst. Schmp. 94°.

0,2056 g Subst.: 13,4 ccm (16°, 756 mm).

$C_7H_6O_3NCl$ Ber. N 7,47 Gef. N 7,56.

Kleine, dicke, untereinander verwachsene Prismen aus Methanol. Mäßig löslich in kaltem Methanol, Alkohol, Eisessig und Benzol; in Benzin, auch in der Wärme, nur spärlich; destilliert mit Dampf langsam.

Äthyl-[2-chlor-3-nitro-phenyl]-äther. Darstellung (aus 5,2 g Phenol) mittels Kalium-äthylsulfats¹¹⁾, wie beim Methyläther erläutert. Rohphenetol, hellgelblich, 90 %, schmelzend bei 49–49,5°; aus Methanol mit Kohle krystallisiert: 69 % farblose Stäbchen, die konstant bei 51° schmelzen.

0,2192 g Subst.: 13,1 ccm N (15°, 760 mm).

$C_9H_8O_3NCl$ Ber. N 6,95 Gef. N 7,00.

Kurze Prismen aus Methanol; zeigt im allgemeinen dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie der Methyläther; destilliert mit Dampf sehr langsam.

[2-Chlor-3-nitro-phenyl]-acetat. Das Phenol (5,2 g) wurde mit Acetanhydrid und einem Tropfen Schwefelsäure acetyliert. Wasser schied aus der Reaktionsflüssigkeit ein bald erstarrendes Öl aus: 97 %, schmelzend bei 42–50°. Nach Umlösen aus Alkohol, sodann aus Methanol: 62 % farblose Stäbchen vom konst. Schmp. 51,5°.

0,2271 g Subst.: 12,7 ccm N (15°, 764 mm).

$C_8H_6O_4NCl$ Ber. N 6,50 Gef. N 6,58.

¹¹⁾ Vgl. Ber. 56, 217 (1923), woselbst diese Methode ausführlich erörtert ist.

Flache Prismen aus Alkohol; in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln in der Kälte ziemlich löslich; nur spärlich in Benzin. Heiße Laugen verseifen es schnell.

[2-Chlor-3-nitro-phenyl]-benzoat. Darstellung mittels des Phenols (5,2 g), Benzoylchlorids und eines Tropfens Schwefelsäure; die Reaktion wurde auf einem Wasserbade beendet, und das nach dem Erkalten erstarrte Produkt in absolutem Alkohol heiß gelöst. Es krystallisierten dann 85% Rohbenzoat vom Schmp. 98,5°; zweimal aus Alkohol krystallisiert: 63% weiße Kryställchen, konstant schmelzend bei 94°.

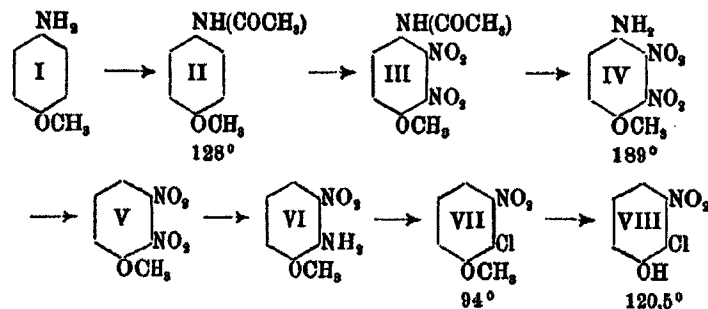
0,2628 g Subst.: 11,7 ccm N (16,5°, 755 mm).

$C_{15}H_{10}O_4NCl$ Ber. N 5,05 Gef. N 5,14.

Haarfeine, verfilzte Nadeln aus Alkohol; in den gebräuchlichen organischen Solventien löst es sich weniger als das Acetat; auch wird es von heißen Laugen langsamer verseift.

2. Synthese von 2-Chlor-3-nitro-phenol aus p-Anisidin

Diese Synthese¹²⁾ wurde nach folgendem Schema durchgeführt. Unter den einzelnen Gliedern wurden die Schmelzpunkte vermerkt, soweit sie mit den Literaturangaben nicht übereinstimmten.



¹²⁾ Billiger wäre mit Phenacetin als Ausgangsmaterial die entsprechende Synthese durchzuführen; es sollten jedoch einige Methylether-Zwischenprodukte für eine andere Untersuchung dargestellt werden. Schneller wäre, dem Anschein nach, das Ziel erreicht durch eine direkte Synthese des verlangten Phenols aus dem seit 2 Jahren bekannten 2-Amino-3-nitrophenol. Diese Verbindung wurde jedoch entweder gleichfalls über vielen Zwischenstadien dargestellt [Fourneau und les Tréfouel, Bull. Soc. chim. France [4] 41, 449 (1927)], oder aber mit

I war Schering-Kahlbaumsches p-Anisidin.

I → II. Nach Kaufmann¹³⁾ (74—111 g I). Nach Beendigung der Reaktion wurde das Benzol abdestilliert, der Rückstand in Wasser eingerührt, der klumpige Niederschlag tüchtig zerdrückt, und die Flüssigkeit mit Lauge fast neutralisiert: 90 % Rohprodukt, hellviolett gefärbt. Zweimal aus Alkohol umgelöst: 67 %, völlig farblos, und konst. schmelzend bei 128°.

II → III. Nach Meldola und Eyre¹⁴⁾; für größere Quantitäten wäre die Variante nach Blanksma¹⁵⁾ zu zeitraubend gewesen. II (10—15 g) wurde langsam in das zehnfache Gewicht eisgekühlter Salpetersäure (D. 1,42) eingerührt, und die Mischung noch etwa eine halbe Stunde im Eise belassen; größtenteils war III dann auskrystallisiert; es wurde auf Asbest scharf abgesaugt, mit wenig Säure, dann mit reichlichem Wasser nachgewaschen: 72,5 % Rohprodukt, IIIa, hellgelbes Pulver, das bei 202—206° schmolz; aus dem sauren Filtrate durch Wasser noch 17 %, IIIb, bräunlich gefärbt. Daß IIIa trotz des verhältnismäßig niedrigen Schmelzpunktes (Literatur: 230 bis 231°¹⁴⁾) nicht stark verunreinigt sein konnte, zeigten die Ausbeuten von III → IV. Auf Reinigung von IIIa wurde denn auch verzichtet, zumal sie sich bei einem Vorversuch als sehr verlustreich erwies, während sich im Gegenteil IV zu dieser Prozedur sehr gut eignete. IIIb wurde in dieser Arbeit nicht mitbenutzt.

III → IV. IIIa (10—25 g), fein gepulvert, wurde mit dem siebenfachen Gewicht eines Gemisches von 1 Volumen Wasser und 5 Volumen Schwefelsäure während etwa 15 Minuten unter häufigem Umschwenken auf einem Wasserbade erhitzt. Schwefelsäure allein führt bereits während einer Erhitzung von höchstens 10 Minuten eine nicht unbeträchtliche Entalkylierung herbei.¹⁵⁾

nur winziger Ausbeute (King, Journ. chem. Soc. London 1927, I, 1058); überdies stimmen die Produkte dieser Autoren bezüglich des Schmelzpunktes nicht miteinander überein — 212° bzw. 216—217° —, weitere Gründe für den hier eingeschlagenen Weg.

¹³⁾ Ber. 42, 3480 (1909).

¹⁴⁾ Journ. chem. Soc. London 81, 990 (1902).

¹⁵⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas 27, 50 (1908); Chem. Weekbl. 5, 791 (1908); Chem. Zentralbl. 1908, II, 1826.

Die schnell abgekühlte, dunkelfarbige Flüssigkeit wurde in Wasser eingerührt, der scharf abgesaugte Niederschlag mittels Wassers und Sodalösung von Säure und von Spuren dennoch mitgebildeten Phenols befreit: 94% rothbraunes Pulver vom Schmelzpunkt 184—186°; einmal aus Alkohol umgelöst: 87% glitzernde, hellbraune, feine Kryställchen, die konst. bei 189° schmolzen, IVa. Aus dem Filtrate dieser Krystallisation kam durch Wasser noch eine Fällung von kaum weniger reinen Substanz hervor, IVb, die nicht mitverarbeitet wurde.

IV → V. Lediglich nach Gattermann und Liebermann¹⁶⁾ wurden befriedigende Resultate erzielt, und nur folgendermaßen. IVa (5—25 g) wurde in die berechnete Quantität + 10% der Schwefelsäure-Nitritlösung eingetragen; der ziemlich dicke Brei, langsam auf 50° erwärmt und während etwa einer halben Stunde bei dieser Temperatur erhalten, hatte sich unter geringfügiger Gasentwicklung in eine dünne Flüssigkeit verwandelt. Sie wurde, in Eis gekühlt, sehr langsam in das 50fache Gewicht (von IVa) eiskalten absoluten Alkohols eingerührt, die Mischung während einer halben Stunde auf einem lebhaft siedenden Wasserbade unter Rückfluß erhitzt, sodann nach Abdestillieren von etwa der Hälfte des Volumen in Wasser eingegossen: 81% feine, hellbraune Kryställchen vom Schmp. 102—111°. Von einer Reinigung wurde Abstand genommen; vgl. II → III, Schluß.

V → VI. Nach Bantlin¹⁷⁾ (5—12 g V) durch Erhitzen im Rohr während 5 Stunden auf 160° mit der berechneten Quantität alkoholischen Ammoniaks. Das Produkt auf einem Wasserbade vom Alkohol befreit, zu wiederholten Malen mit niedrig siedendem Benzin extrahiert, krystallisierte hieraus in Form von hellbraunen Kryställchen, die bei 74,5—75° schmolzen: 61%. Einmal aus Alkohol umgelöst: 52% hellorange Nadelchen, konst. schmelzend bei 76°.

VI → VII. Nach Sandmeyer (3—8 g VI), und durch Dampfdestillation: 84% braunstichig gelber Substanz, vom Schmp. 92,5—93,5°. Einmalige Krystallisation aus Methanol: 71% rein hellgelbes Produkt vom konst. Schmp. 94°.

¹⁶⁾ Ann. Chem. 393, 200 (1912).

¹⁷⁾ Ber. 11, 2106 (1878).

0,2674 g Subst.: 17,4 ccm N (17°, 758 mm).

$C_7H_9O_3NCl$ Ber. N 7,47 Gef. N 7,54.

Mischschmelzpunkt mit dem Methyläther des chlorierten m-Nitro-phenols (S. 24): 94°.

Nach zwei Vakuumdestillationen und sechs Krystallisationen, abwechselnd aus Eisessig, das erstemal mit Kohle und aus Methanol, war die gelbe Farbe der Substanz zum Schimmer reduziert: Schmp. 94°; Mischschmelzpunkt wie oben: 94°.

VII → VIII. Mittels Salzsäure¹⁹⁾ (1–2,5 g VII) im Rohr während 5 Stunden auf 160°: 96% Rohphenol, gelblich gefärbt, schmelzend bei 119,5°. Nach einer Vakuumdestillation, Schmp. 120,5°, und einer Krystallisation aus sehr verdünnter Salzsäure: 78% feine, schwach gelb gefärbte Stäbchen vom konst. Schmp. 120,5°.

0,2597 g Subst.: 17,9 ccm N (18°, 761 mm).

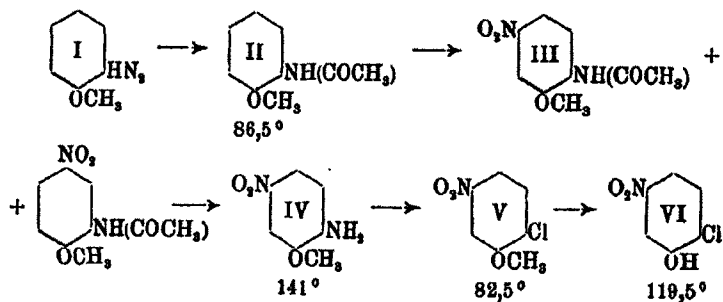
$C_6H_9O_3NCl$ Ber. N 8,07 Gef. N 8,16.

Diese Substanz war mit einem etwas deutlicheren Stich ins Gelbliche behaftet als das chlorierte m-Nitro-phenol von S. 22; Mischschmelzpunkt mit diesem: 120,5°.

Folglich ist die Struktur des letzteren: 2-Chlor-3-nitro-phenol, als bewiesen zu erachten.

3. Darstellung von: A. 6-Chlor-3-nitro-phenol und B. 4-Chlor-3-nitro-phenol. Derivate

A. wurde durchgeführt gemäß dem Schema:



¹⁹⁾ Dieses von alters her bewährte Entalkylierungsmittel wurde für diese Synthese an Stelle der sehr viel bequemer zu handhabenden Schwefelsäure gewählt, um etwaigen Verlusten durch Sulfonierung im

I. war von Schering-Kahlbaum geliefert.

I→II. Nach Kaufmann¹⁹⁾ (74 g I), wie S. 26: 87% Rohprodukt vom Schmp. 85–86°; zweimaliges Umlösen aus 3 Vol. Alkohol + 1 Vol. Wasser brachte den Schmelzpunkt auf konst. 86,5°: 66%.

II→III→IV. Die erste Phase wurde (mit 10–15 g II) ausgeführt nach der gleichbezahlten Prozedur auf S. 26, nur wurde der saure Krystallbrei ganz mit Wasser ausgefällt. Das Produkt, reichlich 92%, wesentlich Gemenge von 5-Nitro- und 4-Nitro-acetamino-anisol¹⁹⁾, wurde in gelinde siedender 20prozent. Salzsäure eben gelöst, die Lösung noch einige Min. im Sieden erhalten, dann schnell abgekühlt. Der fast weiße Niederschlag wurde mit Wasser tüchtig durchgearbeitet: 60% 5-Nitroverbindung, reingelb, die bei 136–140° schmolz, IVa; aus dem salzsauren Filtrate durch Verdünnen mit Wasser, Übersättigen mit Soda, Behandeln des Niederschlages mit Salzsäure, wie oben, noch 9%, IVb, schmelzend bei 127–134°. IVa, zweimal aus Alkohol umgelöst: reichlich 46% vom konst. Schmp. 141°, bildete feine, reingelbe Prismen, mäßig löslich in siedendem Alkohol, spärlich in kaltem. IVb wurde nicht mitverarbeitet.

Aus den restierenden Salzsäurefiltraten konnte die isomere 4-Nitroverbindung mühelos erhalten werden: oranges Krystallpulver, das bei 118° schmolz.

IV→V. Nach Sandmeyer (7–17 g IVa), und mittels Dampfdestillation: 81% gelbes Rohprodukt vom Schmp. 82–83°. Es wurde zweimal aus Alkohol umgelöst, das erstemal mit Kohle: 72% feine, blaßgelbe Kryställchen, konst. schmelzend bei 82,5°, reichlich löslich in siedendem Alkohol, wenig in kaltem.

Benzolkern vorzubeugen. Die im folgenden mittels der letztgenannten Säure ausgeführten Entacylierungen und Entalkylierungen lieferten jedoch keinerlei Anzeichen von Sulfonierung. Vgl. Cohn, Ann. Chem. 309, 238 (1899); I. G. Farbenindustrie A.G., Chem. Zentralbl. 1929, II, 1591.

¹⁹⁾ Vgl. Ingold u. Ingold, Journ. Chem. Soc. London 128 I, 1820 (1926).

V → VI. Dieses Anisol (2—5 g) wurde mit dem siebenfachen Gewicht Schwefelsäure während zwei Stunden auf einem Wasserbade erhitzt, die hellbraune Flüssigkeit nach einigem Erkalten in Eisbrei eingeführt. Eine geringere Quantität Säure führte mehrmals, bald nach der Entfernung vom Bade, zum dicken Brei, der mit dem Eise ein klumpiges Gemisch lieferte, dessen Befreiung von Säure schwieriger war. Rohphenol: 93% vom Schmp. 118,5—119°, hellgrau. Nach Krystallisation aus sehr verdünnter Salzsäure²⁰⁾, Destillation im Vakuum, nochmaliger Krystallisation aus demselben Solvens: 70% Reinphenol, konst. schmelzend bei 119,5°.

0,2172 g Subst.: 15,1 ccm N (16°, 766 mm).

$C_6H_4O_2NCl$ Ber. N 8,07 Gef. N 8,17.

6-Chlor-3-nitro-phenol bildet feine, hellgelblich weiße Prismen: seine Löslichkeitsverhältnisse sind die des Isomeren von S. 22 sehr ähnlich. Im Vakuum sublimiert es leicht wie jenes und wird ebenso spärlich vom Dampf mitgeführt.

Sein Mischschmelzpunkt mit dem chlorierten m-Nitrophenol (S. 22) war: 91—98°.

Kalium-[6-chlor-3-nitro-phenolat]. Darstellung (aus 5,2 g Phenol) wie die des isomeren Phenolats von S. 23. Obwohl auch das vorliegende Phenolat sehr leicht Hydrolyse erleidet, konnte es, aus wenig heißem Wasser dreimal krystallisiert, jedesmal nach dem scharfen Absaugen, mit wenig Eiswasser gewaschen, lufttrocken mittels Äthers vom gebildeten Phenol befreit und abermals in der Luft getrocknet, analysenrein erhalten werden.

0,2819 g Subst.: 0,0495 g Verlust bei 115°, sodann 0,0954 g K_2SO_4 .

$C_6H_3ClO_2NClK + 2\frac{1}{2}H_2O$ Ber. H_2O 17,55 K 15,24
Gef. „ 17,56 „ 15,19.

Dieses Hydrat scheidet sich aus Wasser in Form von grellorange gefärbten, kurzen oder längeren Prismen ab; mitunter als dunkelorange, große, rautenförmige Platten. Es ist in Wasser reichlich löslich.

²⁰⁾ Zwecks Beseitigung von Spuren Schwefelsäure, die während der nachfolgenden Vakuumdestillation Schmierbildung herbeiführen würden.

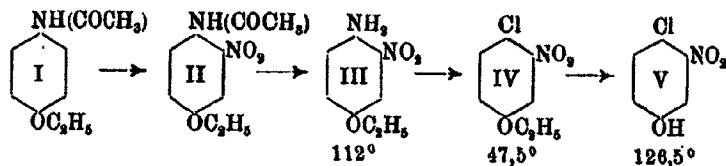
[6-Chlor-3-nitro-phenyl]-acetat wurde gewonnen (aus 5,2 g Phenol) wie beim Isomeren von S. 24 erörtert: 98% fast weißes Produkt, schmelzend bei 81,5–82°; nach zweimaligem Umlösen aus Alkohol: 81% feine, weiße Kryställchen, die konst. bei 82° schmolzen.

0,2458 g Subst.: 14,0 ccm N (19°, 761 mm).

$C_8H_8O_4NCl$ Ber. N 6,50 Gef. N 6,56.

Lange farblose Prismen aus Alkohol. Seine Löslichkeitsverhältnisse sind im allgemeinen denjenigen des Isomeren von S. 24 gleich.

B. wurde folgendermaßen ausgearbeitet:



I. war Handels-Phenacetin.

I→II. Die Nitrierung des Phenacetins wurde mit sehr befriedigendem Erfolg nach Autenrieth und Hinsberg²¹⁾ bei Zimmertemperatur vorgenommen.

In einer geräumigen Stöpselflasche wurde sehr fein gepulvertes Phenacetin (108 g) mit der zweifach theor. Menge 15 procent. Salpetersäure auf der Maschine geschüttelt. Der Flascheninhalt färbte sich bald gelb und wurde allmählich breiig; nach 6 Stunden wurde etwa ein Drittel des Volumens an 25 procent. Säure zugegeben und weitere 6 Stunden geschüttelt. Meistens war in diesem Stadium der Brei zu dick für die mechanische Durcharbeitung und wurde noch während einiger Zeit mit der Hand öfters kräftig geschüttelt. Auf Asbest scharf abgesaugt und mit reichlichem Wasser gewaschen: 95% hellgelbes Pulver vom Schmp. 96–98°. Einmal aus Alkohol krystallisiert: 81% kurze gelbe Prismen, mit einem Stich ins Orange, die konst. bei 103° schmolzen; mäßig löslich in kaltem Benzol und Alkohol, wenig in Äther, kaum, auch

²¹⁾ Arch. d. Pharm. 229, 458 (1891). Die dort S. 457 empfohlene Arbeitsweise hatte, selbst unter sehr gelindem Erwärmen, reichliche Harzbildung zur Folge; vgl. jedoch Reverdin, Ber. 20, 2595 (1896).

bei Siedehitze, in Benzin und in Wasser. Aus dem salpetersauren und aus dem alkoholischen Filtrate wurden im ganzen noch 6% an reiner Substanz gewonnen.

II → III. Anstatt nach den soeben genannten Autoren, mittels alkoholischem Kali, wurde die Eutacetylierung von II (22,5—67 g) vorteilhaft mit Hilfe des siebenfachen Gewichtes eines Gemisches von 1 Vol. Wasser und 1½ Vol. Schwefelsäure auf einem Wasserbade während 2 Stunden durchgeführt. Die hellbraune Flüssigkeit, in Wasser gegossen, lieferte 92% mit Wasser und mit Sodalösung²³⁾ ausgewaschenes Rohprodukt, grell orangerotes Pulver vom Schmp. 112°; es ist in diesem Zustande so gut wie rein. Konzentriertere Säure, z. B. 1 Vol. Wasser und 2 Vol. Schwefelsäure, verursachte bereits eine nicht zu vernachlässigende Eutalkylierung. Einmal aus Alkohol kristallisiert: 89% dünne, glitzernde, mennigrote Kryställchen, konst. schmelzend bei 112°. Siedender Alkohol nimmt sie reichlich, kalter nur spärlich auf; in Äther und in Benzol lösen sie sich kalt nur mäßig; in Benzin und in Wasser auch bei Siedehitze kaum.

III → IV. Nach Sandmeyer (9,1—18,2 g III), und durch Dampfdestillation: 85% schwach bräunlich gefärbtes Produkt, das bei 47—48° schmolz; zweimal aus Alkohol umgelöst, das erstemal mit Kohle: 71% fast weiße Nadelchen mit schwachem, gelblichem Schimmer, vom konst. Schmp. 47,5°.

0,2310 g Subst.: 14,0 ccm N (17°, 753 mm).

$C_6H_5O_2NCl$ Ber. N 6,95 Gef. N 6,98.

Dieses, in Benzin und in Alkohol, kalt nur wenig, bei Siedehitze reichlich lösliche Phenetol wurde schon von Reverdin und Düring²³⁾ nach dem gleichen Verfahren dargestellt; diese Autoren gaben jedoch keinen Schmelzpunkt an.

IV → V. Die Entalkylierung von IV (5—15 g) wurde nach S. 30 herbeigeführt: 86% fast reingelbes Phenol vom Schmp. 124—127°, Va; aus dem schwefelsauren Filtrat wurden durch Ausäthern noch 13% eines etwas dunkleren Produktes gewonnen, Vb. Beide Portionen wurden, jede für sich, aus sehr

²³⁾ Vgl. S. 27, III → IV.

²³⁾ Ber. 32, 157 (1899).

verdünnter Salzsäure umgelöst³⁰); das Vakuumdestillat von Vb wurde mit Va vereinigt, und das Ganze nochmals im Vakuum destilliert; zum Schluß wurde noch einmal aus sehr verdünnter Salzsäure krystallisiert: 71% Reinphenol, konst. schmelzend bei 126,5°.

0,2292 g Subst.: 16,2 ccm N (18°, 760 mm).

$C_6H_4O_2NCl$ Ber. N 8,07 Gef. N 8,16.

4-Chlor-3-nitro-phenol scheidet sich aus der wäßrigen Lösung in Form von langen, haarfeinen, kanariengelben Prismen ab. In Löslichkeits- und in Flüchtigkeitsverhältnissen ähnelt es seinen beiden Isomeren von S. 22 und 30 sehr.

Offensichtlich hatte es keinen Sinn mehr, von dieser Substanz noch eine Mischschmelzpunktsbestimmung mit dem chlorierten m-Nitro-phenol (S. 22) auszuführen, was, genau genommen, auch für den Fall von S. 30 zutrifft.

Kalium-[4-chlor-3-nitro-phenolat]. Die Darstellung (7,8 g Phenol) erfolgte wiederum wie die des Phenolats von S. 23; die Vorbereitung zur Analyse wurde, der Hydrolyse wegen, ganz wie beim Isomeren von S. 30 beschrieben, vorgenommen.

0,8087 g Subst.: 0,0448 g Verlust bei 150°, sodann 0,1074 g K_2SO_4 .

$C_6H_3O_2NClK + 2H_2O$ Ber. H_2O 14,55 K 15,79
Gef. „ 14,54 „ 15,72.

Aus Wasser krystallisiert dieses Hydrat mit orangegelber Farbe als Büschel von sehr dünnen, teilweise leicht gekrümmten Prismen. Sein Hydratwasser entweicht erst wenig unterhalb 150° vollkommen. Wasserfrei ist die Substanz sehr dunkelbraun. Wasser löst es reichlich.

Methyl-[4-chlor-3-nitro-phenyl]-äther wurde (aus 10,4 g Phenol), wie das isomere Anisol von S. 24, mittels Kalium-methylsulfats¹¹) gewonnen. Rohprodukt: 92%, kaum gelblich gefärbt, vom Schmp. 43°. Zweimal aus Methanol umgelöst: 60% feine, kaum sichtbar gelbstichig gefärbte Stäbchen, die konst. bei 43° schmolzen; mithin war schon das Rohanisol fast rein.

0,2055 g Subst.: 13,7 ccm N (19°, 750 mm).

$C_7H_6O_2NCl$ Ber. N 7,47 Gef. N 7,56.

Journal f. prakt. Chemie [2] Bd. 127.

Lange, dünne, seidglänzende Prismen aus Methanol, in den meisten Lösungsmitteln in der Kälte mäßig löslich. Mit Dampf destilliert er ziemlich leicht.

[4-Chlor-3-nitro-phenyl]-acetat. Darstellung (5,2 g Phenol) wie Acetat von S. 24: 98% Rohprodukt, schmelzend bei 83—83,5°, und so gut wie farblos. Einmal aus Alkohol krystallisiert: 92% blendend weiße, verfilzte Stäbchen — dünne Prismen — vom konst. Schmp. 83,5°.

0,2250 g Subst.: 12,8 ccm N (19°, 764 mm).

$C_8H_6O_2NCl$ Ber. N 6,50 Gef. N 6,58.

In siedendem Alkohol spielend leicht löslich, in kaltem nur spärlich; desgleichen in heißem Benzol.

Von Meldola und Mitarbeitern ist es schon vor langer Zeit dargestellt; diese Forscher gaben den Schmp. 83—85° an.²⁴⁾

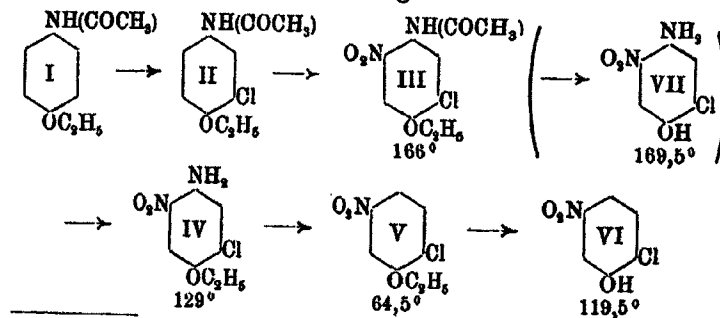
Vergleichstabelle

Substanz	2-Chlor-3-nitro-	4-Chlor-3-nitro-	6-Chlor-3-nitro-
Phenol	120,5°	126,5°	119,5°
Kalium-phenolat	2 H ₂ O	2 H ₂ O	2 1/2 H ₂ O
Methyläther	94°	49°	82,5°
Äthyläther	51°	47,5°	64,5°
Acetat	51,5°	88,5°	82°
Benzoat	94°	(96—97°)*	(127—128°)*

*) Die eingeklammerten Zahlen sind der Literatur entnommen.

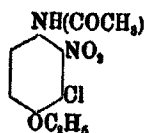
4. Versuche zur Darstellung von größeren Quantitäten des 2-Chlor-3-nitro-phenols aus billiger Handelsware

Der Reaktionsverlauf war folgender:



²⁴⁾ Meldola, Woolcott u. Wray, Journ. Chem. Soc. London 69 II, 1323 (1896).

Die Stufe III hatte nicht die erwartete Struktur:



was durch Entacylierung und Entaminierung zu 2-Chlor-5-nitro-phenetol, Schmp. etwa 64° ²⁵⁾ (richtiger $64,5^\circ$) und schließlich durch Entalkylierung des letzteren zu 2-Chlor-5-nitro-phenol, Schmp. $119,5^\circ$ (S. 30), dargetan wurde.

I → II. Die Chlorierung des Phenacetins (25—50 g) nach Reverdin und Düring²⁵⁾ lieferte 73 % Rohprodukt, vom Schmp. $122\text{--}126^\circ$, dessen Reinigung durch wiederholtes Umlösen aus Eisessig und aus Alkohol sehr verlustbringend war, und beim Schmp. $130\text{--}131^\circ$ eingestellt wurde. Die genannten Autoren geben 132° an; Orton und King²⁶⁾ $128\text{--}129^\circ$. In jedem der beiden erwähnten Lösungsmittel ist der Äthyl-[2-chlor-4-acetylamino-phenyl]-äther bei Siedehitze reichlich, kalt nur wenig löslich.

II → III. Im Gegensatz zu der schwer ausführbaren Reindarstellung von II war die des mittels Salpetersäure (D. 1,4) gewonnenen Produktes (III) überaus leicht. In einem geräumigen Mörser wurde II (43 g), sehr fein gepulvert, langsam in die Säure eingeführt; die ersten Portionen lösten sich sofort, worauf bald das Produkt sich ausschied. Der Brei wurde mit dem Pistill eifrig durchgearbeitet und durch Säurezusatz flüssig erhalten. Es wurde etwa das sechsfache Gewicht von II an Säure verwendet. Die Temperatur erreichte (im Sommer), ohne äußere Kühlung, meistens nur 22° und steigerte sich niemals über 27° . Der Brei wurde noch während etwa einer Stunde sich selbst überlassen, auf Asbest scharf abgesaugt und mit Wasser tunlichst entsäuert: 91 % hellgelbes Pulver,

²⁵⁾ Ber. 32, 158 (1899); vgl. Bargellini, Gazz. chim. Ital. 59, 29 (1929).

²⁶⁾ Journ. Chem. Soc. London 99 I, 1190 (1911); vgl. Hurst u. Thorpe, ebenda 107 II, 988 (1915). Eine diesbezügliche Mitteilung von Leulier [Bull. soc. chim. France [4] 35, 1329 (1924)] darf hier außer Betracht bleiben.

das bei $165,5^{\circ}$ schmolz. Einmal aus kochendem Eisessig umgelöst: 83% feine, gelbe Stäbchen vom konst. Schmp. 166° .

0,1985 g Subst.: 19,1 ccm N (20° , 756 mm).

$C_{10}H_{11}O_2N_2Cl$ Ber. N 10,84 Gef. N 10,95.

Aus dem salpetersauren und aus dem essigsaurigen Filtrate wurden im ganzen noch 7% an reiner Substanz gewonnen.

Äthyl-[2-chlor-4-acetylamino-5-nitro-phenyl]-äther krystallisiert aus Alkohol meistens als dünne, kurze, reingelbe Prismen; in kalten Solventien löst er sich kaum bis spärlich, in siedenden etwas mehr; in heißem Eisessig reichlich.

III \rightarrow IV. Mittels des sechsfachen Gewichtes (50 g III) eines Gemisches von 1 Vol. Wasser und 2 Vol. Schwefelsäure auf einem Wasserbade während 2 Stunden. Die braune Flüssigkeit wurde in Wasser eingrührt: 98% mit Wasser und mit Sodalösung²³⁾ nachgewaschenes rotes Pulver, das bei $126,5$ bis $128,5^{\circ}$ schmolz. Entalkylierung hatte kaum stattgefunden. Einmal aus Alkohol krystallisiert: 89% dunkelorange Nadelchen, konst. schmelzend bei 129° .

0,2898 g Subst.: 26,6 ccm N (16° , 763 mm).

$C_9H_9O_2N_2Cl$ Ber. N 12,94 Gef. N 12,99.

Äthyl-[2-chlor-4-amino-5-nitro-phenyl]-äther scheidet sich aus Alkohol in Form von langen, dünnen, vielfach sternförmig gruppierten Nadeln ab. In siedendem Alkohol löst er sich reichlich; mäßig in kaltem Äther und Benzol, spärlich in Alkohol, kaum in Benzin; wenig auch in siedendem Wasser löslich.

IV \rightarrow V. Die Entaminierung (10,8 g IV) erfolgte nach der gleichbezahlten Arbeitsweise von S. 27, jedoch wurde der Alkohol nicht abdestilliert, sondern im Dampfstrom mit dem Produkte aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Obwohl auf diese Weise das erhaltene Phenetol von dem mitgebildeten Harze²⁶⁾ befreit war — 87% vom Schmp. 63 bis 64° —, zeigte es sich dennoch ausnahmslos verunreinigt durch Spuren

eines hartnäckig ihm anhaftenden, orangefarbenen Begleiters, wahrscheinlich der Diazotierung entgangener, ebenfalls vom Dampf mitgeführter Muttersubstanz. Deren Entfernung konnte, nach manchem Fehlgriff, schließlich sehr befriedigend herbeigeführt werden durch Lösen des Produktes in der eben ausreichenden Menge lauwarmen Alkohols, Zugabe von $1\frac{1}{2}$ Vol. mit Salzsäuregas gesättigten Alkohols und sofortigem Ausfällen mittels $1\frac{1}{2}$ Vol. rauchender Salzsäure: 81% nicht mehr orange-farbiger, nur spurenweise bräunlicher Substanz vom Schmp. $64,5^{\circ}$. Nach einmaliger Krystallisation aus Alkohol mit Kohle: 74% fast weiße, kaum sichtbar gelbstichig gefärbte, feine, verfilzte Nadelchen, die konst. bei $64,5^{\circ}$ schmolzen.

0,2454 g Subst.: 14,5 ccm N (16° , 772 mm).

$C_8H_7O_2NCl$ Ber. N 8,95 Gef. N 7,00.

Äthyl-[2-chlor-5-nitro-phenyl]-äther krystallisiert aus Alkohol als sternförmig gruppierte, feine, sehr spitze Nadeln. In kaltem Alkohol und Benzin ist er nur spärlich löslich; reichlich in heißem Alkohol.

V \rightarrow VI. Ausführung (10,3 g V) genau nach S. 32, IV—V: 73% Rohphenol, VIa, kaum bräunlich gefärbte, feine Nadelchen, die bei 119 — 120° schmolzen; aus dem schwefelsauren Filtrate wurden noch 24% dunkler gefärbte Substanz, VIb, ausgeäthert. Schließlich: 67% Reinphenol vom konst. Schmelzpunkt $119,5^{\circ}$.

0,2421 g Subst.: 16,9 ccm N (17° , 764 mm).

$C_8H_7O_2NCl$ Ber. N 8,07 Gef. N 8,14.

Mischschmelzpunkt mit dem synthetischen 6-Chlor-3-nitro-phenol von S. 30: $119,5^{\circ}$. Auch in anderen Eigenschaften stimmten beide Stoffe genau miteinander überein.

Somit ist die am Kopf dieser 4. Abteilung verzeichnete Struktur der Glieder der Reaktionsreihe zutreffend.

III \rightarrow VII. Mittels des sechsfachen Gewichtes (6,5 g III) Schwefelsäure während 2 Stunden auf einem Wasserbade. Einrühren in Eisbrei: 83% dunkelrotes Pulver vom Schmp. 170° . Einmaliges Umlösen aus einem Gemisch von 1 Vol. Alkohol

und 2 Vol. Wasser: 71%, feine, rote Kryställchen, konst. schmelzend bei 189,5°, wahrscheinlich unter geringer Zersetzung.

0,1916 g Subst.: 24,9 ccm N (19°, 754 mm).

$C_6H_5O_2N_2Cl$ Ber. N 14,86 Gef. N 15,88.

2-Chlor-4-amino-5-nitro-phenol scheidet sich aus verdünntem Alkohol als blutrote, haarfeine, meistens schwach gekrümmte Nadelchen ab. In Säuren löst es sich mit brauner, in Carbonat- und in Alkalilösungen mit purpurner Farbe. Alkohol, namentlich siedender, nimmt es sehr leicht auf, kochendes Wasser nur mäßig; in kaltem Äther und Benzol ist es wenig, in Benzin kaum löslich.

Mitteilung aus dem Chemisch-technischen Laboratorium der Technischen Hochschule München¹⁾

Über die Bildung von Diazoxyverbindungen

Ein Beitrag zum Mechanismus der Azofarbstoffkupplung

Von Hans Th. Bucherer und Cyrano Tama

Mit 5 Figuren

(Eingegangen am 15. April 1930)

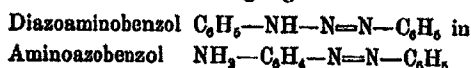
94 73
115

I. Theoretischer Teil

Einleitung

Über den Mechanismus der Kupplungsreaktion von Azofarbstoffen ist in der chemischen Literatur viel geschrieben worden, ohne daß es bisher gelungen wäre, die Deutung dieses wichtigen Vorganges in die Form einer allgemein gültigen Lehre zu bringen. Die Frage nach dem Kupplungsmechanismus ist somit als noch strittig zu betrachten.

Nachdem Griess den Übergang von



festgestellt hatte, wurde bekanntlich von Kekulé²⁾ die Vermutung ausgesprochen, daß, analog wie bei dem Aminoazobenzol, auch die Oxyazokörper über die hypothetische Zwischenstufe einer Diazoxyverbindung erhalten werden können. So formulierte Kekulé die in Rede stehende Umwandlung wie folgt: Diazoxybenzol $\text{C}_6\text{H}_5\text{—O—N=N—C}_6\text{H}_5 \rightarrow$ Oxyazobenzol $\text{HO—C}_6\text{H}_4\text{N=N—C}_6\text{H}_5$.

Der Ansicht von Griess und Kekulé über die Entstehung von Zwischenverbindungen bei der Bildung von Azofarbstoffen

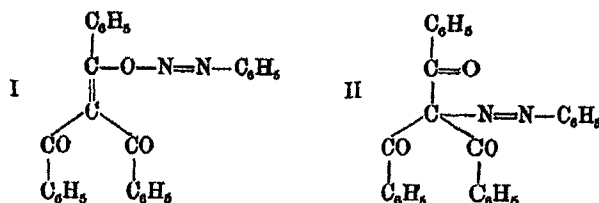
¹⁾ Die Arbeit wurde durchgeführt im Technisch-chemischen Lab. der Techn. Hochsch. Berlin und abgeschlossen bereits Anfang März 1925.
²⁾ Ber. 3, 234 (1870).

kann man die schon damals geltende, noch heute vertretene¹⁾ Anschauung gegenüberstellen, die im Kupplungsvorgang keine Umsetzung der Diazogruppe mit dem Auxochrom annimmt, sondern die Azofarbstoffbildung als eine Reaktion der Diazogruppe mit einem Kernwasserstoffatom der Azokomponenten betrachtet.

Während nun das Auftreten von Zwischenkörpern bei der Kupplung von Diazokomponenten mit gewissen Aminen, wie z. B. Anilin oder o-Toluidin, leicht nachzuweisen ist, gelang es bei der Kupplung von organischen Hydroxylverbindungen zunächst nicht, einen Diazooxykörper zu fixieren. Man erhielt demgemäß scheinbar infolge der erhöhten Reaktionsgeschwindigkeit der Enole stets nur die Oxyazoverbindungen, d. h. das Endprodukt der Reaktion.

Erst im Jahre 1908 faßte Dimroth²⁾ die erste Diazooxyverbindung³⁾ und zwar in der aliphatischen Reihe. Hierdurch erhielt die Kekulé'sche Annahme ihre erste experimentelle Bestätigung.

Nachdem Dimroth festgestellt hatte, daß bei Desmotropen allein die Enol-, nicht aber die Ketoform mit Diazoverbindungen reagiert, kuppelte er unter anderem das Tribenzoylcarbinol mit diazotiertem Anilin. Es entstand eine wohl definierte, gelbe, bei 125° schmelzende Verbindung, die Dimroth als ein Benzol-O-Azotribenzoylmethan der Formel I erkannte.



Und zwar kann dieser Körper deswegen als eine Zwischenstufe zum Oxyazofarbstoff betrachtet werden, weil er die Eigen-

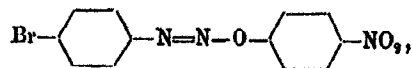
¹⁾ K. H. Meyer, Ann. Chem. 398, 55 (1913).

²⁾ Dimroth, Ber. 40, 2404 (1907); 41, 4014 (1908).

³⁾ Nach einer Mitteilung von Auwers scheint Stebbius, Ber. 13, 43 (1880), der erste gewesen zu sein, der eine Diazooxyverbindung herstellte.

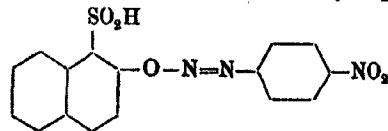
schaft besitzt, sich unter dem Einfluß der Wärme in das rote Benzol-C-Azotribenzolmethan (II) umzulagern.

Dimroth konnte ferner durch Kupplung von p-Brombenzoldiazoniumchlorid mit p-Nitrophenol¹⁾ in der aromatischen Reihe die Entstehung eines Zwischenkörpers, nämlich des p-Br-Benzol-O-Azo-p-nitrophenols



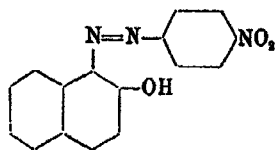
einwandfrei feststellen. Auch dieser Diazoäther lagert sich mit Leichtigkeit in den eigentlichen Oxyazokörper um.

Später hat H. Th. Bucherer²⁾ gefunden, daß unter geeigneten Kupplungsbedingungen die 2,1-Naphtholsulfonsäure mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid eine Verbindung bildet, deren chemisches Verhalten sie als einen Diazoxykörper der Formel:



charakterisiert.

Die neue Verbindung zeigt eine außergewöhnliche, sich nach den verschiedensten Richtungen erstreckende Reaktionsfähigkeit, so daß sie geradezu als ein Schulbeispiel für die Abhängigkeit des Reaktionsverlaufs von den jeweils wechselnden Reaktionsbedingungen bezeichnet werden kann. Eine der auffallendsten Eigenschaften dieses Zwischenkörpers ist seine Fähigkeit, mit größter Leichtigkeit, ja man kann wohl sagen, in Bruchteilen einer Sekunde in den als Pararot



bekanntem roten Azofarbstoff überzugehen, und das unter Bedingungen, unter denen die Kupplung zwischen β -Naphthol und diazotiertem p-Nitranilin, falls sie überhaupt zustande kommt, viele Stunden erfordern würde.

¹⁾ Dimroth, ebenda.

²⁾ Bucherer, Ber. 42, 48 (1909) [s. auch Bucherer u. Sonnenburg, dies. Journ. [2] 81, 1 ff. (1910)].

Das nächste Ziel war nun, zwecks Untersuchung diese in Wasser leicht lösliche Verbindung rein zu gewinnen. Hierzu wurden wiederholt Versuche angestellt, wie z. B. das Ausfällen der wäßrig-alkoholischen, bei 0° im Dunkeln gekühlten Lösung usw. Es zeigte sich indessen, daß die Diazooxyverbindung in trockener Form anscheinend existenzunfähig ist.

Insofern konnten die nachträglich erschienenen Ausführungen von Wahl und Lanz¹⁾, die über eine angebliche Isolierung der Diazooxyverbindung von Bucherer berichten, nicht bestätigt werden. Vielmehr muß an der Möglichkeit, diesen so labilen Körper in trockener Form herzustellen, vorläufig gezwweifelt werden.

Wenn äquimolekulare, bicarbonatische Lösungen von 2,1-Naphtholsulfonsäure und p-Nitrobenzol-diazoniumchlorid miteinander vermischt werden, so ist die Entstehung der in Lösung bleibenden Diazooxyverbindung außer durch eine leichte Farbvertiefung nicht zu erkennen. Beim Eintragen einer Probe der gemischten Flüssigkeiten in verd. Säure bildet sich jedoch sofort Pararot. Diese Reaktion ist von besonderer Wichtigkeit für den Nachweis der Diazooxyverbindung.

Die Umlagerung der Diazooxyverbindung in den Oxyazokörper durch Ansäuern kann nämlich auf zweierlei Art bewirkt werden. Entweder durch tropfenweise Zugabe von Säuren zu der Lösung der Diazooxyverbindung oder umgekehrt durch Eintragung dieser Lösung in überschüssige Säure. Daß allein durch die letztere Art des Ansäuerns ein sicherer Nachweis für die Anwesenheit des Zwischenkörpers zu erblicken ist, läßt sich ohne weiteres verstehen. Denn würde nicht schon der besonders reaktionsfähige Zwischenkörper in der Lösung vorhanden sein, so würden beide Komponenten, 2,1-Säure und Diazoniumsalz, beim Eintragen in Salzsäure nicht etwa Pararot, sondern ein später noch zu besprechendes Diazoniumsulfonat liefern, das man auch dadurch erhält, indem man beide Komponenten einzeln in konz. Salzsäure einlaufen läßt.

Wie wichtig der Unterschied zwischen den zwei angegebenen Arten des Ansäuerns ist, läßt sich ferner durch das folgende Beispiel zeigen:

¹⁾ Rev. gen. d. Mat. Col. 23, 33 (1923); Bull. soc. chim. 33, 93 (1923). Vgl. auch Bucherer, Lehrbuch der Farbenchemie, II. Aufl. 134, 375.

Wenn äquivalente Lösungen der beiden Komponenten, p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid und 2,1-Naphtholsulfonsäure, a) in Bicarbonat und b) in ätzalkalischer Lösung vereinigt und die Mischungen aldann in überschüssige Salzsäure eingetragen werden, so entsteht im Fall a) sofort das Pararot, während im Fall b) auch nach längerem Stehen nur eine Trübung auftritt. Dies besagt, daß im Unterschied von den neutralen und schwach alkalischen Lösungen, in denen mit Leichtigkeit die Diazooxyverbindung entsteht, bei Überschreiten einer gewissen Alkalitätsgrenze dieser Körper sich nicht mehr bilden kann. Nach den experimentellen Ergebnissen ist diese Grenze in bezug auf die Konzentration des Natriumhydroxyds etwa zwischen 8 und 10% festzusetzen.

Läßt man dagegen auf die gemäß a) und b) bereiteten Lösungen tropfenweise Mineralsäure einwirken, so entsteht in beiden Fällen, bei a) sofort, bei b), sobald die Reaktion schwach sauer wird, das Pararot, wenn auch im Fall b) etwas träge, während doch die Lösung b) bei dem vorherigen Parallelversuch keine Farbstoffbildung geliefert hatte, weil sie eben keine Diazooxyverbindung enthielt. Hieraus ist ersichtlich, daß für den sicheren Nachweis des Diazooxykörpers nur das Eintragen seiner Lösung in überschüssige Säure in Frage kommt. Was die Entstehung des Azofarbstoffs bei tropfenweiser Zugabe von Säure zu den ätzalkalischen Lösungen der Komponenten betrifft, so kann diese durch zwei nebeneinander verlaufende Reaktionen verursacht sein:

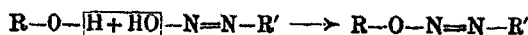
1. nach Anneutralisierung infolge nachträglicher Bildung der Diazooxyverbindung und darauffolgende Umlagerung durch überschüssige Säure,
2. dadurch, daß die tropfenweise zugegebene Mineralsäure nach der Neutralisierung des Reaktionsmediums das Antidiazotat wieder in die Diazoniumverbindung¹⁾ umlagert. Diese kuppelt bei schwacher Acidität des Reaktionsmediums mit der β -Naphtholsulfonsäure, unter gleichzeitiger Abspaltung der Sulfogruppe²⁾, zu Pararot.

¹⁾ Hantzsch, Die Diazoverbindungen S. 27 (Berlin 1921).

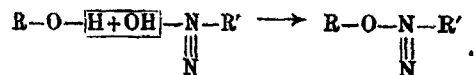
²⁾ Tobias, DRP. Nr. 74688.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sei noch mitgeteilt, daß die im Verlauf der Untersuchung gesammelten Erfahrungen der Vorstellung widersprechen, daß die Antidiazotate in alkalischer Lösung kupplungsunfähig sind. Jedenfalls bedürfen die bisherigen Ansichten über diese Frage einer gewissen Berichtigung, nachdem sich feststellen ließ, daß verschiedene Antidiazotate, darunter auch gerade das Antidiazotat aus p-Nitrobenzoldiazoniumsalzen, verhältnismäßig leicht selbst in alkalischer Lösung zu kuppeln vermögen, und das sogar in weiterem Umfang, als selbst Hantzsch¹⁾ angibt. Eine höchst eigenartige, überraschende Ausnahme hiervon macht nun gerade die 2,1-Naphtholsulfonsäure von Tobias, die später noch eingehender geschildert werden soll.

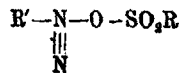
Theoretisch ließen sich nunmehr zwei Konstitutionsmöglichkeiten für die Diazooxyverbindungen ausdenken, die durch die von Hantzsch eingeführte Stereoisomerie der Diazoverbindungen bedingt wären. Es kann nämlich durch Kupplung der Diazokörper mit Phenolen ein Diazoäther entstehen:



oder, wenn sich die Reaktion zwischen Diazoniumverbindungen und stark sauren Phenolen vollzieht, ein Diazoniumsalz:



Hierdurch wird eine Verkettung erhalten, die an die Konstitution der später zu erwähnenden, ebenfalls durch Kupplung in saurer Lösung entstehenden Diazoniumsulfonate



erinnert.

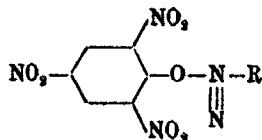
Als Stütze dieser letzteren Vermutung (Auwers²⁾ kann die von Dimroth³⁾ ausgeführte Kupplung der Pikrinsäure

¹⁾ Hantzsch, a. a. O.

²⁾ Auwers, Ber. 41, 4306 (1908).

³⁾ Dimroth, Ber. 50, 1537 (1917).

und des Dinitrophenols mit sauren Diazoniumverbindungen dienen, wobei „Diazooxykörper“ entstehen,



deren salzartiger Charakter die Anwesenheit von fünfwertigem Stickstoff wahrscheinlich macht.

Sollte man nun entscheiden, ob die Diazooxyverbindung aus der 2,1-Säure und diazot. p-Nitranilin als Diazoniumsalz oder als Diazoäther vorlag, so mußten zunächst die Lösungen rein chemisch untersucht werden.

Lösungen der Diazooxyverbindung, selbst von neutraler Reaktion, ließen sich jedoch schwer untersuchen, da sie sich beim Stehenlassen derart schnell zersetzten, daß sie nach kurzer Zeit, in Mineralsäure eingetragen, nicht mehr Pararot bildeten. Es mußte daher ein geeignetes Medium gefunden werden, um die Lösung der Diazooxyverbindung in eine stabile Form zu bringen. Der spontane Zerfall der Lösungen des Diazooxykörpers ist daher in einer Reihe von Untersuchungen studiert worden.

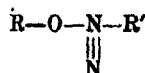
Es zeigte sich hierbei, daß beim Stehenlassen der neutralen bzw. schwach alkalischen Lösung der Diazooxyverbindung die Reaktion je nach der Konzentration und der Beschaffenheit des Reaktionsmediums hauptsächlich in zwei Richtungen verlaufen kann. Einerseits kann sich, wie das bei Natriumbicarbonat oder Acetat der Fall ist, die Hauptmenge des Diazooxykörpers in Pararot umlagern; oder er kann sich, wenn die Lösung schwach alkalisch ist, in Antidiazotat und 2,1-naphtholsulfonsaures Natrium spalten, wobei nebenher freilich auch etwas Pararot entstehen kann.

Eine Ausnahme von der eben ausgesprochenen Regel macht das Verhalten der Diazooxyverbindung in Pottaschelösung, die, obzwar sie sonst alkalisch reagiert, die Reaktion überraschenderweise mehr nach der Richtung der Pararotbildung lenkt.

Die eben erwähnten Bestimmungen sind — wie aus dem experimentellen Teil ersichtlich ist — nicht nur qualitativ,

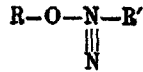
sondern auch quantitativ verfolgt und in vier typischen Koordinatenkurven graphisch dargestellt worden. Die dort angegebenen Zahlen beanspruchen indessen, obwohl sie mit Sorgfalt ermittelt wurden, keine große Genauigkeit. Sie sollen vielmehr lediglich dazu dienen, sich über die Umlagerungsgeschwindigkeit der Diazooxyverbindung zu unterrichten.

So wurde die vorher erwähnte Beobachtung bestätigt, daß bei zunehmender Konzentration des Alkalis die Diazooxyverbindung sich nicht mehr in die Oxyazoverbindung umlagert, sondern sich in ihre Bestandteile spaltet. Wird die Alkalikonzentration der einzelnen Lösungen, d. h. des 2,1-naphtholsulfonsauren Natriums und des Antidiazotates, vor der Vereinigung zu groß gewählt, so bildet sich überhaupt keine Diazooxyverbindung mehr. Danach würde also zu schließen sein, daß die Entstehung des Diazooxykörpers nur dann möglich ist, wenn die Reaktion des Kupplungsmediums in gewissen Grenzen, etwa zwischen dem schwach alkalischen und dem neutralen Zustand liegt. Ist das Reaktionsmedium schwach sauer, so erscheint es nicht ausgeschlossen, daß auch hier die Bildung einer Zwischenverbindung stattfindet, weil nämlich die Komponenten ziemlich rasch zum Pararot kuppeln. Der Zwischenkörper müßte aber, gemäß der Isomerisierung von Diazo- zu Diazoniumverbindungen in sauer reagierenden Medien, eine viel labilere Form haben, die vielleicht der Auwerschen Annahme entspricht:



und die sich weit schneller als der Diazoäther in die Oxyazoverbindung umlagert.

Reagiert dagegen das Isodiazotat des p-Nitranilins mit dem neutralen Salz der 2,1-Naphtholsulfonsäure, so bildet sich die Diazooxyverbindung von der Formel eines Diazoäthers. Man hätte demnach praktisch zu unterscheiden, ob die Kuppelung mit Diazoniumsalz in neutraler bzw. Isodiazotat in schwach saurer Lösung, oder mit Diazoniumsalz in schwach basischer, bzw. Isodiazotat in neutraler Lösung ausgeführt wird. Im ersteren Falle wäre die Konstitution

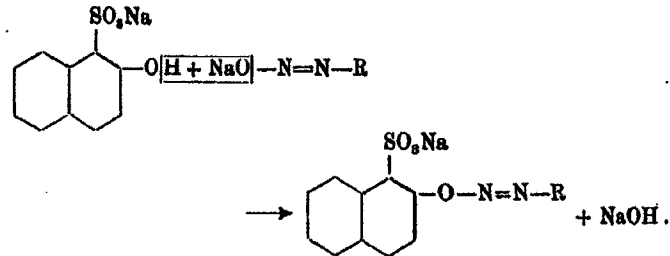


zu vermuten, während für die letzte Kupplungsmöglichkeit die Diazoätherform



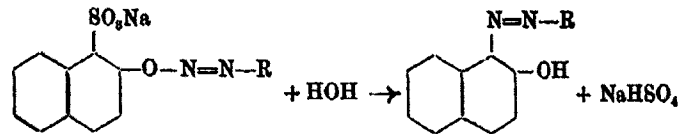
den Vorgang versinnbildlichen würde.

Wenn das Isodiazotat mit der 2,1-Säure reagiert, so ist für jedes Mol entstandener Diazoxyverbindung die Entstehung eines Mol Natriumhydroxyd vorauszusetzen:



Diese Annahme hat sich in einwandfreier Weise bestätigt. Es konnte in der Tat beim Stehenlassen einer völlig neutralen Lösung des Natriumantidiazotates mit dem 2,1-naphtholsulfonsauren Natrium nach einiger Zeit das Auftreten der alkalischen Reaktion mittels Indikatoren beobachtet und mit HCl titriert werden.

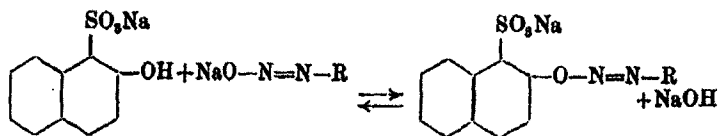
Wird die Flüssigkeitsmenge der Lösungen so gewählt, daß das entstandene Alkali in nicht zu starker Konzentration vorliegt, so kann beim Stehenlassen der Lösung die Umlagerung der Diazoxy- in die Oxyazoverbindung nach der Formulierung



auch noch stattfinden. Danach wird die Reaktion der Lösung von selbst wieder neutral. Die Entstehung des Alkalibisulfats ist hier nach den üblichen Methoden nachzuweisen.

Wenn dagegen die Alkalikonzentration zu groß wird, so wirkt sie auf die gebildete Diazoxyverbindung sozusagen „ver-

seifend“ derart, daß diese schließlich gespalten wird. Die eben beschriebenen Erscheinungen sind daher in der Gleichung



zusammenzufassen, wonach diese Bildung der Diazooxyverbindung ein reversibler Vorgang ist.

Hierdurch findet die Tatsache, daß die Bildung der Diazooxyverbindung und somit in manchen Fällen die Kupplung zum Oxyazokörper durch die Anwesenheit des Alkalis gehemmt wird, eine gemeinsame Erklärung.¹⁾

Um die Spaltung der Diazooxyverbindung durch das Reaktionsalkali zu verhindern, mußte dieses durch schwache Säuren oder sauer reagierende Mittel neutralisiert werden. Zu diesem Zweck wurden eine Reihe von milden Säuren und sauer reagierenden Agenzien, wie verdünnte Borsäure, Essigsäure, Zitronensäure, Kohlendioxydgas, Carbonsäure u. a. m. angewandt. Hierbei zeigte sich wider Erwarten, daß alle diese Mittel wohl imstande sind, den Zerfall der Diazooxyverbindung in Nitrosamin und 2,1-Sulfonsäure zu verhindern, daß sie aber alle die Umlagerung des Diazooxykörpers in Pararot beschleunigen, was wahrscheinlich eine Folge ihrer Säurewirkung ist.

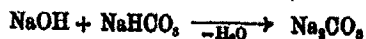
Es entstand somit eine Art Dilemma: entweder ließ man die Lösung der Diazooxyverbindung nach ihrer Entstehung alkalisch, dann mußte sie sich beim Stehen, je nach der Konzentration des Alkalis, bei schwach alkalischer Reaktion teils in Pararot umlagern, teils in ihre Komponenten spalten, oder man neutralisierte mit Säure. Dann mußte die Diazooxy- in die Oxyazoverbindung, und zwar mit erhöhter Geschwindigkeit übergehen.

Die experimentellen Untersuchungen haben indessen gelehrt, daß die Lösung der Diazooxyverbindung dennoch stabilisiert werden kann. Dies wurde erreicht durch Zugabe eines Mittels, das wohl das spaltende Alkali chemisch zu binden vermag, dabei aber keineswegs saure Reaktion in der Lösung

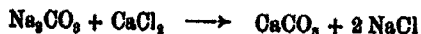
¹⁾ Goldschmidt, Ber. 30, 687 (1887).

hervorruft. Es war dies das Calciumchlorid in Verbindung mit Bicarbonat.

Wenn die bicarbonatische Lösung der Diazooxyverbindung mit Chlorcalcium vermischt wird, so wird gemäß folgendem Schema:



und



jede Spur von Alkali bzw. Soda beseitigt und dadurch jede Umlagerung oder Spaltung des Körpers vermieden. Mit der so vorbereiteten Lösung kann die Faser getränkt und noch nach 36 Stunden entwickelt werden.

Wenn nun die Kupplung von 2,1-Säure mit p-Nitrobenzoldiazoniumsalz vom theoretischen Standpunkt betrachtet wird, so können die gefundenen Tatsachen als Stütze der Annahme gelten, daß in diesem Falle die Kupplungsreaktion unter Bildung eines Zwischenkörpers verläuft. Dieser bildet sich in neutralen Lösungen anscheinend nicht mit der gleichen Geschwindigkeit wie er sich umlagert. Denn während bei Zusammenmengen zweier bicarbonatischer Lösungen von 2,1-Säure und p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid sofort die Diazooxyverbindung mit Säuren nachzuweisen ist, braucht ihre Umlagerung zum Pararot eine verhältnismäßig längere Zeit. Sie entspricht nämlich der Kupplungsdauer der Komponenten im neutralen Medium.

Ein Einwand gegen diese Behauptung könnte allerdings daraus abgeleitet werden, daß es nicht ohne weiteres erklärlich ist, warum die intramolekulare Umlagerungsgeschwindigkeit der Diazooxy- in die Oxyazoverbindung verhältnismäßig klein im Vergleich mit der Bildungsgeschwindigkeit dieser Verbindung ist. Man konnte sich fragen, warum die Umlagerung, die doch ein Prozeß ist, der sich innerhalb des Moleküls abspielt, langsamer vor sich gehen sollte als die Umsetzung der zwei getrennten Moleküle miteinander, die nach der allgemeinen Formulierung



stattfindet und sich praktisch in einer so kurzen Zeit vollzieht.

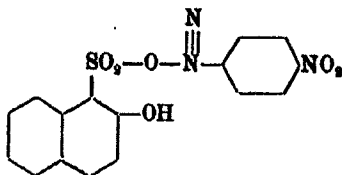
Die Bildungsgeschwindigkeit der Diazoxyverbindung aus 2,1-Säure und p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid in Bicarbonat ist unter Benutzung einer besonderen und neuartigen, aber sehr einfachen Apparatur gemessen und in der Tat als äußerst groß gefunden worden.

Die zur Bestimmung dieser Reaktionsgeschwindigkeit konstruierte Vorrichtung ist im experimentellen Teil beschrieben. Nur selten dürfte sich ein chemischer Vorgang, der sich in Bruchteilen einer Sekunde abspielt, durch eine so einfache und sichere Methode veranschaulichen und messend verfolgen lassen.

Man braucht für die Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeit, mit der sich die Komponenten zur Diazoxyverbindung vereinigen, nur jedesmal 2 Tropfen der äquimolekularen bicarbonatischen Lösungen von 2,1-Säure und Diazoniumverbindung sich zuerst treffen und sie dann vereinigt in eine Schale mit konz. Salzsäure fallen zu lassen, wo die Kupplungsreaktion unterbrochen wird. Je nach der vertikalen Entfernung des Treffpunktes der Tropfen von der Oberfläche der Säure, d. h. je nach der Fallhöhe und damit also Reaktionsdauer, wird sich beim Fallen der Tropfen in die Säure aus der Diazoxyverbindung der Pararotniederschlag bilden oder nicht. Da die Reaktion der beiden Lösungen miteinander in der Luft während der Falldauer der vereinigten Tropfen stattfindet und die erforderliche Fallhöhe genau durch lineare Messungen ermittelt werden kann, so ist durch diesen auch zu Vorlesungszwecken geeigneten Versuch eine Möglichkeit gefunden, die Bildungszeit der Diazoxyverbindung allein mit Hilfe einer einfachen Messung zu bestimmen.

Die experimentellen Untersuchungen über die Diazoxyverbindung aus 2,1-Säure und diazotiertem p-Nitranilin haben ferner zu der überraschenden Auffindung eines merkwürdigen, intensiv gelb gefärbten Körpers geführt, mit dessen Konstitution sich einige englische Chemiker eingehender befaßt haben. Zunächst wurde die Konstitution eines Isochinolinderivats von ihnen in Betracht gezogen. Inzwischen ist aber eine weitere Veröffentlichung erschienen, wonach es sich vermutlich um einen Phthalazinabkömmling handelt.

Bevor mit der Beschreibung dieser neuen Verbindung begonnen wird, soll der Übersicht halber mitgeteilt werden, daß nach dem Ergebnis der vorliegenden Arbeit die eigenartigen Reaktionen der 2,1-Naphtholsulfonsäure mit diazotiertem p-Nitranilin je nach den verschiedenen Medien in vier Gruppen einzuteilen sind. Die beiden Komponenten liefern, je nachdem ob sie in stark saurer Lösung, in schwach saurer, in neutraler, bzw. schwach basischer oder in stark alkalischer Lösung reagieren, vier verschiedene Produkte. Von diesen waren bisher nur das Pararot und das durch Kupplung in stark saurer Lösung erhaltene Diazoniumsulfonat, das Isomere des Diazoxykörpers, bekannt. Wenn nämlich, nach D.R.P. 98305, 2,1-Naphtholsulfonsäure und p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid in stark saurer Lösung reagieren, so bilden sie weder die Diazoxyverbindung, noch kuppeln sie etwa zum Pararot. Sie lassen vielmehr ein wohl charakterisierbares, krystallinisches Diazoniumsulfonat von der Formel:



entstehen.

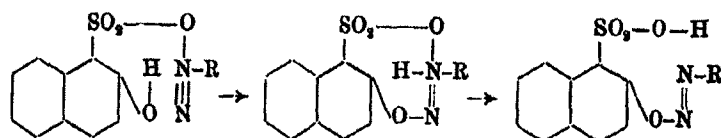
Das gelborange, in Wasser schwer lösliche Diazoniumsulfonat, das in der Technik als stabilisiertes Diazoniumsalz Verwendung finden sollte, löst sich mit Leichtigkeit in Bicarbonat oder Soda zur isomeren Diazoniumverbindung auf und kann, in dieser Form auf die Faser aufgetragen, durch Dämpfen oder mittels Säuren¹⁾ in Pararot übergeführt werden.

Aus unerklärlichen Gründen ist gerade diese Eigenschaft des Diazoniumsalzes, sich in Soda und Bicarbonat zur Diazoxyverbindung zu lösen und durch Säuren in den Farbstoff überzugehen, niemals in seiner ganzen Tragweite erkannt worden. Man findet wohl in der Patentliteratur²⁾ Angaben über die Umwandlung der sodaalkalischen „Lösungen des Diazoniumsulfonats“ in Pararot. Daß diese Umsetzung jedoch

¹⁾ D.R.P. 280871.

²⁾ Friedländer, Bd. XII, S. 875.

über die Diazooxyverbindung stattfindet, ist nicht erkannt worden, und man müßte danach annehmen, daß das Sulfonat unmittelbar in Pararot übergehen kann. Daß dies aber keineswegs zutrifft, ist aus der vorliegenden Arbeit ersichtlich, denn bei allen Reaktionen, bei denen durch nachfolgendes Ansäuern das Sulfonat sich in p-Nitranilinrot umwandelt, kann die Diazooxyverbindung als Zwischenprodukt nachgewiesen werden. Ein Beispiel hierfür bietet schon das Erwärmen der neutralen, wäßrigen Lösungen des Sulfonats auf etwa 60, wobei sich ein Stadium festhalten läßt, in dem die Diazooxyverbindung charakteristisch mit Säuren nachzuweisen ist. Der strukturelle Zusammenhang zwischen Diazoniumsulfonat und Diazooxyverbindung kann durch die Formulierung:



als eine intramolekulare Anlagerung, analog der Anlagerung eines Phenols an die dreifache N-Bindung der Diazoniumverbindungen gemäß Bucherer, erklärt werden.

Daß das Diazoniumsulfonat nach dem Eintragen in Soda- oder Bicarbonatlösung sich gegen Mineralsäuren genau so verhalten muß, wie die aus den getrennten Komponenten unmittelbar dargestellte Diazooxyverbindung, ist ohne weiteres verständlich.

Die Identität beider Lösungen läßt sich aber auch aus ihrem Verhalten gegen Alkalien erkennen. Wenn nämlich die bicarbonatische Lösung der Diazooxyverbindung, die entweder nach Bucherer aus den vorher getrennten Komponenten oder durch Lösen des Diazoniumsulfonats in Bicarbonat herkommen kann, mit konz. Natrium- oder Kaliumhydroxyd versetzt wird, so färbt sie sich sofort tief violettrot, ohne daß dabei ein Niederschlag entsteht. Die violettrote Lösung des Zwischenkörpers ändert ihre Farbe spontan beim Stehen und geht über eine rotbraune Mischfarbe in Dunkelgelb über.

Aus den früher beschriebenen Versuchen geht hervor, daß beim allmählichen Zusatz von Alkali zu der Diazooxylösung bei einer gewissen Konzentration eine Spaltung dieser Ver-

bindung in Antidiazotat und naphtholsulfonsaures Natrium erfolgt. Wird aber die neutrale Lösung der Diazooxyverbindung ohne weiteres mit konz. Alkali behandelt, so findet diese Spaltung nicht mehr statt. Es bildet sich dagegen die eben beschriebene violettrote Lösung, die beim Ansäuern weder Pararot noch Diazoniumsalz liefert, sondern nach einigem Stehen von selbst in eine gelbe, ebenfalls lösliche Verbindung übergeht, aus der das Kaliumsalz einer, in neutraler Lösung auch in der Hitze stabilen, gelben, wasserlöslichen Verbindung erhalten wird, die stark färbende Eigenschaften zeigt und bei etwa 295° schmilzt.

Die Herstellung dieser gelben Verbindung kann indessen unmittelbar aus dem Diazoniumsulfonat bei weitem günstiger erfolgen als über den Diazooxykörper, dessen Lösungen der Verdünnung halber ungenügende Ausbeute liefern. Durch rasches Eintragen einer wäßrigen Aufschlammung des Diazoniumsulfonats in die entsprechende Menge einer 25 prozent. KOH-Lösung wird — nach der augenblicklichen Umwandlung in die tief violettrote Verbindung und nach dem Übergang von Violettrot über Braun zum Gelb — durch Aussalzen mit Kochsalz oder durch konz. Kalilauge eine kanariengelbe Substanz erhalten, die durch Auswaschen mit Alkohol in reiner Form gewonnen werden kann.

Es läßt sich nach dem angegebenen Verfahren bis zu einem gewissen Grade die öfters auftretende Spaltung der Diazooxyverbindung, durch Alkalieinwirkung, in Antidiazotat und 2,1-naphtholsulfonsaures Natrium verhindern. Ferner wird auch die Entstehung von kleineren Mengen Pararot vermieden, die sonst, beim Eintragen der immerhin sauren Aufschlammung des Sulfonats in Bicarbonat, leicht eintritt.

Aus den Analysenwerten der aus Methylalkohol umkrystallisierten gelben Substanz ergibt sich ein Gehalt an Stickstoff von 10,25%, während sich für die Bruttoformel $C_{16}H_{10}O_6N_2SK$, die dem Kaliumsalz eines Isomeren der Diazooxyverbindung entspricht, 10,4% Stickstoff berechnen.

Es lag nicht mehr im Rahmen der vorliegenden Arbeit, die Konstitution der zuletzt besprochenen, sehr unbeständigen violettroten und der beständigen gelben Verbindung zu ermitteln. Ihre Bedeutung liegt darin, daß durch ihre Entstehung der

Zerfall der alkalischen Lösungen des Diazoniumsulfonats bzw. der Diazooxyverbindung aufgeklärt wurde. Wenn nämlich die Diazooxyverbindung in stark alkalischer Lösung stehengelassen wird, so geht sie hauptsächlich in die gelbe, lösliche Verbindung über, deren Bildung die Unbrauchbarkeit der Lösung für die Paraoxyerzeugung bewirkt.

Von Wichtigkeit für die Konstitutionsermittlung der neu gefundenen Körper scheint im übrigen die Tatsache zu sein, daß beim Erhitzen der gelben, löslichen Verbindung mit Salzsäure die Sulfogruppe, entgegen den sonstigen Erfahrungen, nicht in der Form von Schwefelsäure abgespalten wird, sondern als Schwefeldioxydgas entweicht.

Gleichzeitig entsteht eine blaßgelbe, in Wasser schwer lösliche Verbindung, die im Gegensatz zu dem gegen Alkali unempfindlichen, leicht löslichen Gelb, durch Alkali kirschrot gefärbt wird.

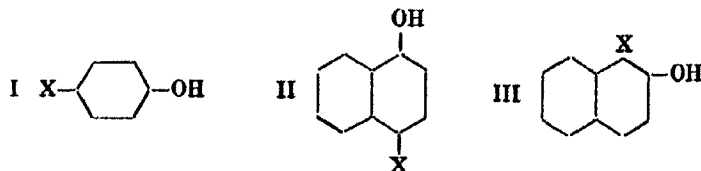
Über die Verallgemeinerungsfähigkeit der Reaktion wäre noch folgendes zu sagen:

Bei der hier untersuchten 2,1-Naphtholsulfonsäure ist die Sulfogruppe so locker gebunden, daß sie schon durch Einwirkung von heißer, verdünnter Säure hydrolytisch abgespalten werden kann.

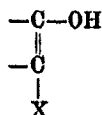
Diesem Umstand ist es zu verdanken, daß der Übergang von Diazooxy- in Oxyazoverbindung zwar in neutraler Lösung langsam, schwach saurer jedoch ziemlich rasch vor sich geht. Ist ein Substituent in 1-Stellung nicht vorhanden, wie z. B. bei der Kupplung von β -Naphthol mit diazotiertem p-Nitranilin, so ist anzunehmen, daß die Diazooxyverbindung wohl primär entstehen kann, sich aber, da die 1-Stellung im β -Naphthol unbesetzt ist, mit erhöhter Reaktionsgeschwindigkeit augenblicklich in die Oxyazoverbindung umlagert. Der Substituent der Azokomponente in o- oder p-Stellung zum Auxochrom trägt also nichts dazu bei, die Kupplungsreaktion etwa durch Bildung der Zwischenverbindung zu fördern; er vermag jedoch, unter gewissen Reaktionsbedingungen, den sofortigen Übergang in den Azofarbstoff zu verhindern.

Demnach wären an erster Stelle, für den Nachweis von Diazooxyverbindungen, Kupplungen von geeigneten Diazokomponenten mit Phenolen und Naphtholen auszuführen, die einen

labilen Substituenten in ortho- oder para-Stellung enthalten, d. h. also etwa folgende Konfigurationen:

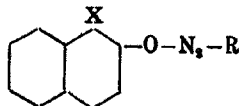


Hier bedeutet X das abspaltbare Radikal. In der Tat ist, wie man aus dem früher erwähnten Versuche von Dimroth ersehen kann, die Bildung von Diazooxyverbindung mit der Konfiguration I und in der aliphatischen Reihe mit der Gruppierung



verwirklicht worden. Über die Bildung von Diazooxyverbindungen bei Konfiguration III oder etwa den ihr entsprechenden p-substituierten Anthranolabkömmlingen liegen keine experimentellen Untersuchungen vor.

Es ist jedoch gelungen, einige Diazooxyverbindungen herzustellen, die der allgemeinen Formel



entsprechen, wobei X anstatt der Sulfogruppe ein labiler Substituent, wie Halogen, COOH, CH₂R usw. sein kann.

Versetzt man z. B. die bicarbonatische Lösung des β -Dinaphtholmethans oder des α -Chlor- β -naphthols mit der entsprechenden Menge diazotierten p-Nitranilins, so gelangt man zu den in Azo-Farbstoffe umlagerungsfähigen Diazooxyverbindungen.

Auch verschiedene andere Diazoniumverbindungen lassen sich über die Diazonium-2,1-naphtholsulfonate in die entsprechenden Oxyazofarbstoffe überführen.

Dies ist von einiger Wichtigkeit für die Herstellung von Azofarbstoffen auf der Faser, die nicht nur theoretisches,

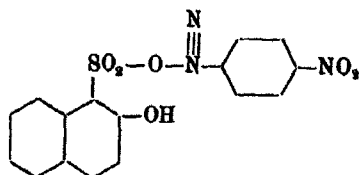
sondern auch praktisches Interesse beansprucht. Zu bemerken ist freilich, daß die Auswahl der hierfür in Betracht kommenden Diazokomponenten beschränkt ist, da nur solche mit gesteigerter Kupplungsfähigkeit leicht im gewünschten Sinne reagieren. So verliefen Versuche, um z. B. mittels Benzoldiazoniumchlorids Diazoxyverbindungen zu erzeugen, im allgemeinen mit negativem Erfolg.

II. Experimenteller Teil

A. Die Diazoniumsulfonate

1. Herstellung des p-Nitrobenzoldiazonium-2,1-naphtholsulfonats

Für die Herstellung des Diazoniumsulfonats, gemäß D.R.P. 93305, aus der 2,1-Säure und diazotiertem p-Nitranilin:



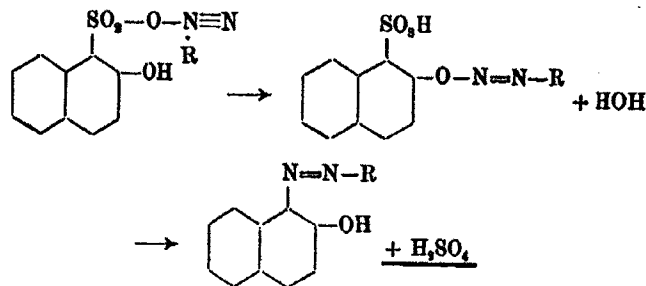
erwies sich folgendes Verfahren als zweckmäßig:

136 g (1 Mol) p-Nitranilin werden in 600 g konz. HCl und 1500 g Wasser unter gelindem Erwärmen gelöst. Das so hergestellte Chlorhydrat wird in eine Mischung, bestehend aus 70 g NaNO₂, 100 g konz. HCl und 500 g Eis, eingetragen. Wenn die Diazotierung beendet ist, was man daran erkennt, daß eine Probe, beim Versetzen mit Acetatlösung, einige Zeit klar bleibt, wird die Diazoniumlösung, die eine fahlgelbe Farbe haben muß¹⁾, abfiltriert und zu einer Lösung von 224 g (1 Mol) 2,1-Naphtholsulfonsäure oder der entsprechenden Menge des technischen Na-Salzes in 1000 ccm Wasser und 400 g konz. HCl unter Umrühren hinzugegeben. Durch Tüpfeln mit R-Salzlösung vermeidet man die Anwesenheit von überschüssiger Diazoniumverbindung. Die Ausscheidung des Diazoniumsulfonats findet infolge seiner Schwerlöslichkeit sofort statt.

¹⁾ Möhlau u. Bucherer, Farbenchem. Praktikum, III. Aufl., S. 97.

Eigenschaften: Helloranges, ziemlich haltbares Pulver von unbestimmtem Schmelzpunkt. Der Körper zersetzt sich beim Erwärmen im geschlossenen Gefäß zwischen 90 und 100°. Durch rasches Erhitzen tritt explosionsartiger Zerfall ein. Es bildet sich dabei eine voluminöse Asche, die stark nach Schwefeldioxyd riecht.

In kaltem Wasser ist das Sulfonat schwer löslich, daher kann es aus einer auf 40° erwärmten wäßrigen Lösung umkristallisiert werden. Wenn die wäßrige Lösung bis auf 60° erhitzt wird, so lagert sich das Sulfonat um und geht in die Diazooxyverbindung über. Diese letztere läßt sich alsdann mittels Säuren (augenblicklicher Übergang in Pararot) nachweisen. Erhitzt man die Lösung über 70°, so geht die Diazooxyverbindung in Pararot über, indem die aus der 2,1-Naphtholsulfonsäure abgespaltene Sulfogruppe autokatalytisch:



den Zerfall begünstigt.

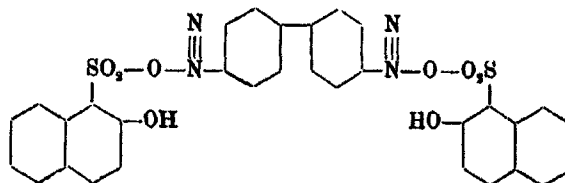
Ein ähnliches Verhalten ist beim Erhitzen der Lösung des Sulfonats in Alkohol und Eisessig festzustellen. Beim Erwärmen der Substanz in Eisessig auf annähernd 50° tritt plötzlich Auflösung ein, die Lösung färbt sich intensiv gelbbraun und schlägt rasch nach Dunkelrot um. Nach dem Abkühlen scheidet sich das Pararot in dunkelroten Nadeln vom Schmp. 250° aus. Die Umwandlung in alkoholischer Lösung verläuft langsamer als in Eisessig, so daß es möglich ist, bei etwa 40° durch Ansäuern die Diazooxyverbindung nachzuweisen. Beim weiteren Erhitzen über 70° liefert die alkoholische Lösung ohne Säurezugabe ebenfalls Pararot. Wenn die alkoholische Lösung geringe Mengen HCl enthält, zersetzt sich beim Erwärmen das Sulfonat unter Stickstoffentwicklung.

Schwefelsäure löst das Sulfonat mit tieferer Farbe auf. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich jedoch nicht das Diazoniumsalz, sondern Pararot aus dieser Lösung aus. Salpetersäure ruft in der alkoholischen Lösung des Sulfonats eine charakteristische grüne Färbung hervor. In Natronlauge löst sich das Salz, unter gleichzeitiger tiefgreifender Veränderung, mit intensiv violetter Farbe. Dabei entsteht zunächst die Diazoxyverbindung. Beim Eintragen der wäßrigen Lösung des Sulfonats in Ammoniak findet eine Zerlegung in 2,1-Naphtholsulfonsäure und p-Nitrodiazoaminobenzol¹⁾ statt.

Das Diazoniumsulfonat ergab folgende Analysenwerte:

$C_{16}H_{11}O_6SN_3$	Mol.-Gew. 378,12	Ber. C 51,5	H 3,24	N 11,2	S 8,5
		Gef. „ 51,2	„ 3,15	„ 11,8	„ 8,2

2. Herstellung des p-Diphenyl-tetrazonium-2,1-naphtholsulfonats

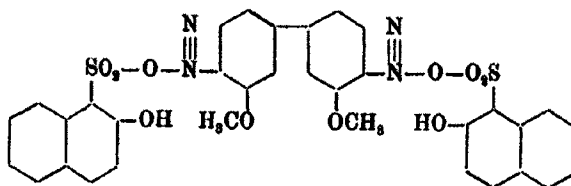


260 g (1 Mol) Benzidinchlorhydrat wurden mit der berechneten Menge Na-Nitrit und Salzsäure diazotiert und mit einer Lösung von 450 g (2 Mol) 2,1-Naphtholsulfonsäure oder der entsprechenden Menge technischen Na-Salzes in 800 g konz. HCl und 300 g Wasser in der Weise zur Reaktion gebracht, daß man die 2,1-Säure in die Lösung der Tetrazoverbindung eintrug. Mittels NaCl läßt sich das Sulfonat aussalzen.

Eigenschaften: Braungelbes Pulver von explosiven Eigenschaften. Schwer löslich in Wasser und neutralen Medien. Leicht löslich in verdünnten Alkalien. Seine sodaalkalischen Lösungen zeigen wie die aus p-Nitranilin (diazot.) erhältliche Diazoxyverbindung das Bestreben, durch Umlagerung in den entsprechenden Disazofarbstoff überzugehen.

¹⁾ Vgl. ähnliche Beobachtungen am Diazoniumchlorid bei Bucherer u. Wolff, Ber. 42, 886 (1909).

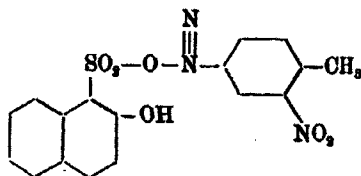
3. Herstellung des o, o'-Dimethoxy-p, p'-diphenyl-tetrazonium-2,1-naphtholsulfonats



Die Darstellung dieses Sulfonats gelingt am besten durch Vereinigung von 1 Mol Tetrazoverbindung aus o-Dianisidin mit 2 Mol 2,1-Naphtholsulfonsäure in verdünnter Schwefelsäure, und zwar gibt man, um Verharzungen zu verhüten, die 2,1-Säurelösung zur Tetrazoverbindung und nicht umgekehrt.

Eigenschaften: Dunkelbraunes, explosives Pulver, löslich in Wasser. Seine neutralen und schwach alkalischen Lösungen werden durch Säureeinwirkung in einen tiefblauen, nicht näher untersuchten Farbstoff umgelagert.

4. Herstellung des m-Nitro-p-toluol-diazonium-2,1-naphtholsulfonats

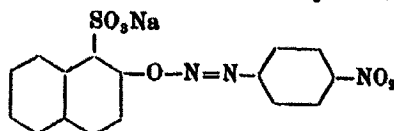


Auch durch die Einwirkung von molekularen Mengen des diazotierten m-Nitro-p-toluidins auf 2,1-Naphtholsulfonsäure in HCl-Lösung erhält man eine stabile Verbindung, die sonst in chemischer Hinsicht keinen großen Unterschied von den eben beschriebenen Diazoniumsulfonaten aufweist.

Eigenschaften: Dunkelorange, haltbares Pulver. Schwer löslich in Wasser. Leicht löslich in Alkalien. Durch Erhitzen seiner wässrigen Lösungen entsteht der zugehörige orangerote Oxyazofarbstoff.

B. Die Diazooxyverbindungen

Herstellung der Diazooxyverbindung aus der 2,1-Naphtholsulfonsäure und diazotiertem p-Nitranilin



a) Aus den Komponenten.

Bucherer¹⁾ hatte zuerst die Diazooxyverbindung der 2,1-Säure durch Kupplung dieser Säure mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid in sodaalkalischer Lösung hergestellt. Es ist indessen besser, um Nebenreaktionen zu vermeiden, zur Herstellung der Diazooxyverbindung die bicarbonatische Lösung des 2,1-naphtholsulfonsauren Na mit einer frisch hergestellten bicarbonatischen Lösung des p-Nitrobenzoldiazoniumchlorids zur Reaktion zu bringen.

Die Bildung der Diazooxyverbindung erfolgt augenblicklich, doch scheidet sich der Körper infolge seiner Leichtlöslichkeit erst nach dem Zusatz von Kochsalz, und dann nur unvollkommen aus.

Eigenschaften: Die so hergestellte Verbindung ist so unbeständig, daß sie nicht in analysenreiner Form isoliert werden konnte. Sie stellt vielmehr eine blaßorange-braune Substanz dar, die beim Aussalzen flockenartig ausfällt und sich beim Stehen leicht in Pararot umlagert. Zugabe von Mineralsäure oder Erwärmen der Lösung beschleunigt diese Umlagerung. Durch Einwirkung von Ätzalkali wird die Diazooxyverbindung intensiv violettrot gefärbt.

b) Aus dem Diazoniumsulfonat.

350 g trockenes, säurefreies p-Nitrobenzoldiazonium-2,1-Naphtholsulfonat werden mit 500 g Wasser in der Reibschale fein verrieben. Die so erhaltene Aufschlemmung wird unter Umrühren in eine Lösung von 100 g Soda in 1000 g Wasser eingetragen. Es entsteht sofort eine gelborange Lösung, die dieselben Eigenschaften wie die vorher beschriebene Lösung der Diazooxyverbindung besitzt.

¹⁾ Ber. 42, 48 (1908).

Spontaner Zerfall der Lösungen der Diazooxyverbindung aus der 2,1-Naphtholsulfonsäure und diasotiertem p-Nitranilin

Die nachfolgenden Untersuchungen lassen die weitgehende Abhängigkeit der Umlagerungsgeschwindigkeit der Diazooxyverbindung von der Beschaffenheit des Reaktionsmediums erkennen.

Die in der Zerfallskurve angegebenen Werte sind durch Abwägungen ermittelt und stellen die Durchschnittszahlen aus je zwei Parallelversuchen dar. Die Hauptzerfallsprodukte der Diazooxyverbindung sind das Pararot, in schwach sauren bzw. neutralen, oder, in schwach alkalischen Lösungen, das Antidiazotat und die 2,1-Naphtholsulfonsäure. Die Menge der jeweils abgespaltenen Diazoverbindung wurde nach dem Ansäuern und Anneutralisieren mit R-Salzlösung titriert oder sonst durch Wägung der abgeschiedenen Farbstoffe ermittelt.

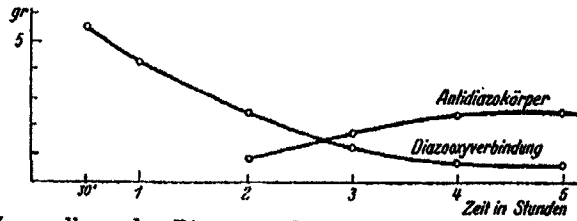
1. Zerfall der bicarbonatischen Lösung der Diazooxyverbindung

50 g säurefreies, reines, trockenes Diazoniumsulfonat wurden in 500 ccm 4 prozent. NaHCO_3 -Lösung gelöst. Nach bestimmten Zeitabständen (durchschnittlich eine Stunde) wurden mit einer Pipette 100 ccm der Lösung herausgenommen und in eine konz. Lösung von reiner HCl (spez. Gew. 1,185) eingetragen. Das sofort ausgeschiedene Pararot wurde abfiltriert und das Filtrat nach dem Anneutralisieren mit Soda mit einer bicarbonatischen R-Salzlösung gekuppelt. Die hierbei erhaltenen Farbstoffniederschläge wurden ausgewaschen, getrocknet und abgewogen. Die aus der Umwandlung der Diazooxyverbindung freigewordene Schwefelsäure wurde mittels BaCl ausgefällt. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihen sind durch die nachfolgende Kurve (Fig. 1) graphisch versinnbildlicht.

2. Zerfall der Diazooxyverbindung in acetatischer Lösung

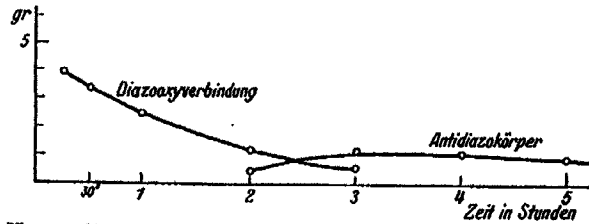
50 g säurefreies, reines Sulfonat wurden in 500 ccm 15 prozent. Natriumacetatlösung gelöst. Wie vorher beschrieben, wurden jede Stunde 100 ccm der so erhaltenen Lösung in

reine Salzsäure eingetragen. Die Ermittlung der Werte verlief wie angegeben.



Die Umwandlung der Diazooxyverbindung in bicarbonatischer Lösung
Fig. 1.

Der spontane Zerfall der Diazooxyverbindung geht in Acetat, wie man sieht, bedeutend schneller wie in Bicarbonat vor sich.



Die Umwandlung der Diazooxyverbindung in einer Na-Acetatlösung
Fig. 2

3. Zerfall der Diazooxyverbindung in Sodalösung

50 g säurefreies, reines Sulfonat wurden in 500 ccm einer 8 prozent. Na_2CO_3 -Lösung gelöst. Je 100 ccm der gelbbraunen Lösung wurden wie bei den vorher beschriebenen Versuchsreihen nach gewissen Zeitabständen in konz. Salzsäure eingetragen.

Die Ergebnisse sind aus Fig. 3 ersichtlich.

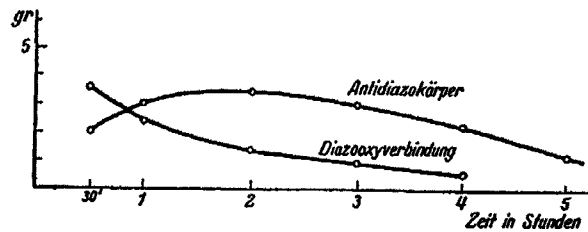
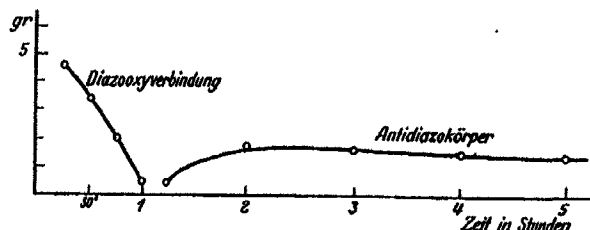


Fig. 3. Umwandlung der Diazooxyverbindung in einer Sodalösung

4. Zerfall der Diazooxyverbindung in einer Pottaschelösung

50 g säurefreies, reines Sulfonat wurden in 500 ccm 6 prozent. K_2CO_3 -Lösung gelöst. Auf diesen Gegenstand gedenke ich (B.) in einer besonderen Veröffentlichung zurückzukommen.

Überraschenderweise ist das Verhalten der Diazooxyverbindung in Pottasche im Vergleich zu Soda ein gänzlich anderes. Aus unerklärlichen Gründen geht der Zerfall in diesem Medium, bei annähernd gleicher Konzentration, bedeutend schneller vor sich. Die Fig. 4 stellt den besprochenen merkwürdigen Reaktionsverlauf dar.



Umwandlung der Diazooxyverbindung in einer Pottaschelösung
Fig. 4

Außer den eben erwähnten milden Alkalien kommen für die Entstehung der Diazooxyverbindung eine Reihe von Agenzien, wie Natriumphosphat, lösliches Natriumsilikat, Schlemmkreide und sonstige Erdalkalicarbonate usw. in Betracht. Das Verhalten des Diazoniumsulfonates in allen diesen Medien läßt sich immer auf einen der vier hier angegebenen typischen Fälle zurückführen. Der Übergang der in Bicarbonat frisch hergestellten Diazooxyverbindung in Pararot vollzieht sich auf Zusatz von Salzsäure fast quantitativ. Die aus den Diagrammen ersichtlichen Werte beziehen sich auf die bei den angegebenen Zeiten in Lösung vorhandenen Mengen der Diazooxyverbindung.

Der Einfluß der Acidität und Alkalität des Mediums auf den Zerfall der Diazooxylösungen

Die Tatsache, daß durch die Zunahme von Säureionen in der Lösung der Diazooxyverbindung der Zerfall zum Pararot beschleunigt wird, ist aus folgender Versuchsreihe ersichtlich.

15 g säurefreies, reines Diazoniumsulfonat wurden in 180 ccm 4 prozent. Bicarbonatlösung gelöst. Darauf wurden gleichzeitig:

1. 30 ccm der Lösung mit 20 Tropfen einer 1 prozent. Salzsäurelösung versetzt.
2. 30 ccm der Lösung mit 10 Tropfen einer 1 prozent. Salzsäurelösung versetzt.
3. 30 ccm der Lösung mit 5 Tropfen einer 1 prozent. Salzsäurelösung versetzt.
4. 30 ccm wurden ohne Zutaten stehengelassen.
5. 30 ccm wurden mit 10 Tropfen einer 2 prozent. Soda-lösung versetzt.
6. 30 ccm wurden mit 20 Tropfen einer 2 prozent. Soda-lösung versetzt.

Dauer des Zerfalls

Lösung 1: Nur innerhalb von 5 Minuten konnte Diazoxyverbindung noch nachgewiesen werden.

Lösung 2: Nach 10 Minuten konnte Diazoxyverbindung noch nachgewiesen werden.

Lösung 3: Auch nach 15 Minuten konnte Diazoxyverbindung noch nachgewiesen werden.

Lösung 4: Es konnte noch nach 3 Stunden Diazoxyverbindung nachgewiesen werden.

Lösung 5: Nach 4 Stunden konnte Diazoxyverbindung noch nachgewiesen werden.

Lösung 6: Noch innerhalb 4 Stunden konnte Diazoxyverbindung nachgewiesen werden.

Die eben beschriebenen Bestimmungen wurden in der Weise ausgeführt, daß jedesmal bei den angegebenen Zeiten zunächst der in der Lösung spontan entstandene Pararotniederschlag abfiltriert und alsdann das Filtrat mit Salzsäure versetzt wurde. Bei Lösung 5 und 6 machte sich das Auftreten eines rotbraunen Niederschlags bemerkbar, der nicht aus Pararot bestand. Bei den sodaalkalischen Lösungen der Diazoxyverbindung ist ferner eine Umwandlung in Pararot und eine Zerlegung in Nitrosamin + 2,1-naphtholsulfonsaures Na nebeneinander festzustellen.

Stabilisierung der Lösungen der Diazooxyverbindung

Die bicarbonatische Lösung der Diazooxyverbindung zerfällt, wie aus Fig. 1 ersichtlich ist, innerhalb 3 Stunden größtenteils in ihre Bestandteile Antidiazotat + 2, 1-Naphtholsulfonsäure, die sich im Laufe der Zeit wieder vereinigen, aber — unter Abspaltung der Sulfogruppe — zu Pararot. Um diese Umwandlungsgeschwindigkeit zu verlangsamen, wurden Zusätze von verschiedenen Mitteln zu den Lösungen der Diazooxyverbindung hinzugegeben.

20 g säurefreies, reines Sulfonat wurden in 180 g 4 prozent. NaHCO_3 -Lösung eingetragen und mit der so entstandenen Lösung der Diazooxyverbindung Parallelversuche ausgeführt, indem je 30 ccm der Lösung

1. mit 30 ccm einer 10 prozent. Bariumchloridlösung,
2. mit 20 ccm einer 2 prozent. Bleiacetatlösung,
3. mit 30 ccm Schlemmkreide,
4. mit 20 ccm 10 prozent. Calciumchloridlösung versetzt,
5. mit Kohlendioxydgas gesättigt wurden.

Nach 4 Stunden waren alle diese Lösungen mehr oder weniger in Pararot übergegangen. Nur Lösung 4, die mit Calciumchlorid versetzt war, konnte auch nach 36 Stunden mittels Säure noch zu Pararot entwickelt werden.

Zur Stabilisierung wurden außerdem schwach saure Medien wie Borsäure, Ameisensäure, Phenol, Brechweinstein, Kaliumchromat usw. verwendet. Diese letzten Versuche lieferten jedoch aus schon oben angeführten Gründen keine brauchbaren Ergebnisse.

Vergleichende Einwirkung von Säure und Alkali auf die Lösung der Diazooxyverbindung

5 g reines, trockenes, säurefreies p-Nitro-benzoldiazonium-2,1-naphtholsulfonat wurden in 300 ccm 4 prozent. Natriumbicarbonatlösung gelöst. Die Lösung zeigte schwach alkalische Reaktion an; sie wurde in drei Teile geteilt:

- I. 100 ccm der Lösung wurden mit einem Tropfen 2 prozent. HCl versetzt.
- II. 100 ccm der Lösung wurden mit einem Tropfen 1 prozent. NaOH versetzt.

III. 100 ccm der Lösung wurden ohne Zutaten stehen gelassen.

Ergebnisse: Nach 1 Stunde wurde aus Lösung I 0,5 g Pararot gewonnen, während aus Lösung III nur unwägbar Mengen des Farbstoffes ausfielen. Die Lösung II, die beim Versetzen mit NaOH nicht mehr violettrote Färbung annimmt und daher keine gelbe Verbindung (vgl. S. 53) lieferte, war außer in Pararot zum Teil infolge Dissoziation in Na-Diazotat und 2,1-naphtholsulfonsaures Na übergegangen. Nebenbei machte sich das Auftreten geringer Mengen eines nicht näher untersuchten rotbraunen Niederschlags bemerkbar, der weder Pararot noch Nitrosamin war, sich in 20 % NaOH mit brauner Farbe löste und durch Säurezugabe farblos wurde.

Die Erwärmung der gelösten Diazooxyverbindung führt in allen drei Fällen mehr oder weniger einheitlich zum Pararot.

Die Einwirkung von Sodalösung auf das Diazonium-2,1-naphtholsulfonat

Je 5 g reines Sulfonat wurden gelöst:

1. in konz. Sodalösung,
2. in überschüssiger n-Sodalösung,
3. in äquivalenten Mengen n-Sodalösung.

Nach 36 stündigem Stehen wurden die drei Lösungen untersucht. Die Lösung 1 war gelbbraun gefärbt und zeigte eine Trübung. Beim Eintragen in Mineralsäure lieferte sie kein Pararot. In der Lösung 2, die ebenfalls einen gelben Auslauf beim Tüpfeln auf Fließpapier zeigte, jedoch keine Ausscheidung enthielt, konnte gleichfalls mittels Säure die Diazooxyverbindung nicht mehr nachgewiesen werden, wohl aber in Lösung 3, in der kleinere Mengen von Pararot entstanden waren. Alle drei Lösungen wurden nach 48 stündigem Stehen angesäuert, filtriert und in acetatische R-Salzlösungen eingetragen. Da die zwei ersten Lösungen teilweise einen Zerfall in Diazotat und 2,1-naphtholsulfonsaures Na erlitten hatten, konnte im Filtrat nach dem Ansäuern, d. h. nach der Isomerisierung, das Diazoniumsalz mit R-Salzlösung Farbstoff erzeugen. Dagegen konnten aus Lösung 3 nur geringe Mengen des R-Salzfärbstoffes erhalten werden.

Die ätzalkalische Lösung des Diazoniumsulfonats

Die Einwirkung von Ätzalkalien auf das Diazoniumsulfonat läßt bei zunehmender Konzentration zwei in verschiedenen Richtungen verlaufende Reaktionen erkennen. Wie eben gezeigt, tritt bei zunehmender Alkalität beschleunigte Zerlegung der primär entstandenen Diazooxyverbindung in Antidiazotat und 2,1-naphtholsulfonsaures Na ein. Andererseits aber kann die gebildete Diazooxyverbindung durch stärkere Einwirkung von Alkali in die violettrote und über diese in die lösliche gelbe Verbindung übergehen. Es ist also erforderlich, um die gelbe Verbindung zu erzeugen, zuerst die Zwischenstufe des violettroten Körpers entstehen zu lassen, entweder durch Einwirkung von starkem Alkali auf die neutrale Diazooxyverbindungslösung oder unmittelbar aus dem Diazoniumsulfonat. Der Übergang der Diazooxyverbindung über die violettrote Verbindung in das lösliche Gelb erfordert Zeit. Es gibt daher violettrotgefärbte, ätzalkalische Lösungen, die, wenn sie, frisch hergestellt, in Säure eingetragen werden, sofort Pararot liefern können, also noch den Diazooxykörper enthalten.

Über die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Alkalikonzentration gibt die folgende Versuchsreihe Aufschluß:

8 g des reinen p-Nitrobenzoldiazonium-2,1-naphtholsulfonates wurden gelöst in je 300 ccm

- | | |
|----------------------------|----------------------------|
| 1. n/1000-NaOH-Lauge, | 2. n/100-NaOH-Lauge |
| 3. n/10-NaOH-Lauge, | 4. 10 prozent. NaOH-Lauge |
| 5. 20 prozent. NaOH-Lauge, | 6. 40 prozent. NaOH-Lauge. |

Ergebnisse:

Lösung 1: Das Diazoniumsalz löst sich bei dieser Konzentration schwer; wird aber der Flüssigkeit allmählich, bis zur äquivalenten Menge, tropfenweise n/1000-NaOH-Lösung weiter zugesetzt, so löst sich das Salz schließlich mit blaßgelber Farbe langsam auf. Dabei bildet sich die Diazooxyverbindung. Diese ist durch Eintragen einer Probe in Säure an der Entstehung kleiner Mengen von Pararot erkenntlich.

Lösung 2: Das Salz löst sich hierbei leichter auf. Die Lösung war ebenfalls gelb gefärbt und gab diesmal beim Eintragen in Salzsäure beträchtlichere Mengen Pararot.

Lösung 3: Erst bei der Konzentration der $n/10$ -NaOH-Lauge trat die violettrote Färbung auf. Die frisch bereitete Lösung enthält aber noch Diazooxyverbindung, denn durch Eintragen in Säure entsteht Pararot. Dabei verschwindet die violettrote Färbung sofort, und die Lösung wird gelb. Die ursprüngliche violettrote Färbung kann durch Versetzen mit Alkali wiederhergestellt werden. Beim Stehenlassen der violett-roten Lösung tritt innerhalb 15 Minuten Umlagerung in die schon oben besprochene, ebenfalls lösliche gelbe, mit Alkali nicht mehr umschlagende Verbindung ein. Nachdem diese Umwandlung stattgefunden hat, gibt die gelbe Lösung auch beim Ansäuern keine Pararotfällung mehr. Die angesäuerte Lösung enthält jedoch noch Spuren der Diazoniumverbindung (mittels R-Salzlösung festgestellt).

Lösung 4: Diese Lösung zeigt annähernd dasselbe Verhalten wie Lösung 3. Sie war nur stärker violettrot gefärbt. Neben der Abwesenheit der Diazooxyverbindung ist bei ihr das Auftreten größerer Mengen des Antidiazotates festzustellen.

Lösung 5: Charakteristisch für diese Lösung ist außer der völligen Abwesenheit von Diazooxyverbindung die Abnahme der Spaltung in Antidiazotat zugunsten der Bildung von gelber Verbindung. Aus dieser Lösung läßt sich durch Zugabe von konz. NaOH die gelbe Verbindung in Flocken ausscheiden.

Lösung 6: Bei einer derartig starken Einwirkung auf das Sulfonat ist kein einheitlicher Reaktionsverlauf festzustellen. Es wurde eine braune Masse erhalten, die erst beim Verdünnen mit Wasser die gelbe Verbindung entstehen ließ.

Der Unterschied zwischen den neutralen und den ätzalkalischen Lösungen des Diazonium-2,1-naphtholsulfonats ist noch aus folgendem ersichtlich:

3 g reines Sulfonat wurden

1. in 100 ccm 4 prozent. NaHCO_3 -Lösung gelöst und sich selbst überlassen,
2. in 100 ccm 4 prozent. NaHCO_3 -Lösung gelöst und sofort mit 3 ccm 40prozent. KOH versetzt,
3. in 100 ccm 4 prozent. Na_2CO_3 gelöst und sofort mit 3 ccm 40prozent. KOH versetzt,

4. in 100 ccm 4 Prozent. Na_2CO_3 gelöst und nach 4 stündigem Stehen mit 8 ccm 40 Prozent. KOH versetzt.

Ergebnisse:

1. Der Zerfall dieser Lösung innerhalb 6 Stunden lieferte in der Hauptsache Pararot.
2. Durch die sofortige Einwirkung von KOH wurde die violettrote Färbung hervorgerufen. Nach 6 stündigem Stehen war die violettrote in die gelbe Verbindung umgelagert, während Pararot nicht mehr durch Ansäuern erhalten werden konnte.
3. Die sofortige Einwirkung von konz. KOH lieferte auch dieses Mal nach längerem Stehen, über das Violetrot, den gelben Körper, daneben geringe Mengen einer braunen Ausscheidung (Unterschied gegen 2).
4. Es wurde wiederum festgestellt, daß die sodaalkalischen Lösungen der Diazooxyverbindung beim Stehen zerfallen in Nitrosamin, 2,1-naphtholsulfonsaures Na und andere Nebenprodukte. Deswegen konnte eine Ausscheidung der gelben Verbindung, durch Zugabe von KOH, nicht erzielt werden.

2,1-Naphtholsulfonsäure und p-Nitrobenzonnatriumdiazotat in ätzalkalischer Lösung

Im Anschluß an die eben beschriebenen Ergebnisse ist noch die nachfolgende Versuchsreihe über das Gleichgewicht in Lösungen von 2,1-Naphtholsulfonsäure + Antidiazotat von Interesse:

4 g reines 2,1-naphtholsulfonsaures Na + 3 g reines Na-Antidiazotat wurden in je 200 ccm 4%igem Na-Bicarbonat gelöst und darauf eingetragen in:

1. 200 ccm n/1000-NaOH-Lösung,
2. 100 ccm n/100-NaOH-Lösung,
3. 100 ccm n/10-NaOH-Lösung,
4. 100 ccm 8 Prozent. NaOH-Lösung.

Ergebnisse: Nach 2 stündigem Stehen konnte bei Lösung 1 und 2 durch Eintragen in Säure die Anwesenheit von Diazooxyverbindung festgestellt werden (Bildung geringer Mengen

Pararot). Dementsprechend färbten sich die Lösungen durch weitere Zugabe von konz. Alkali intensiv violettrot. Die Lösungen 3 und 4 zeigten dagegen dieses Verhalten nicht, da Alkali bei dieser Konzentration die Entstehung des Diazooxykörpers verhindert. Demgemäß bilden beide Komponenten in konz. NaOH-Lösungen, auch bei längerem Stehen in der Kälte, die gelbe lösliche Verbindung nicht, da deren Entstehung ja die Bildung des Diazooxykörpers voraussetzt.

Die Bildungsgeschwindigkeit der Diazooxyverbindung

Anschließend sei eine einfache Apparatur zur Messung der Bildungsgeschwindigkeit der Diazooxyverbindung beschrieben.

Zwei Tropftrichter A und B (Fig. 5) sind durch verstellbare Klammern an dem in Zentimeter eingeteilten Stativ C befestigt.

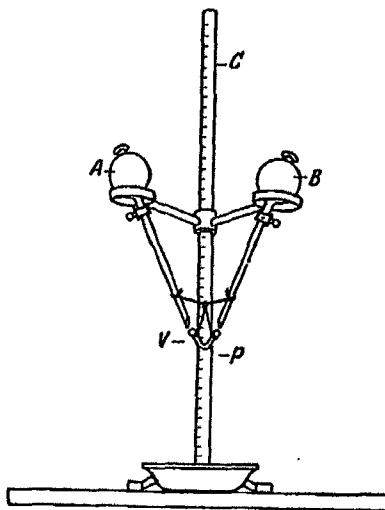


Fig. 5

Die Laufröhren der Trichter sind derart im spitzen Winkel zueinander gestellt, daß sich die in ihnen enthaltenen Flüssigkeiten bei gleichzeitigem Herausströmen als konvergierende Strahlen in einem Punkte *P* treffen können.

Für den Fall, daß die Beobachtung mit tropfenweise auslaufenden Lösungen gemacht wird (das Auslaufen läßt sich

mittels Abdrosselungsvorrichtung an jedem Trichter regulieren), ist im Treffpunkt *P* ein V-förmiger Glasstab durch einen Draht an den Trichterrohren zu befestigen. Dieser Sammler *V* dient dazu, die an seinem oberen Ende fallenden Tropfen bis zur unteren Spitze des Winkels zu leiten, wo sie nach ihrer Vereinigung weiter abwärts fallen können. Im Augenblick des Zusammentreffens der beiden Tropfen fängt die chemische Umsetzung der beiden Lösungen an und wird während der ganzen Falldauer in der Luft fortgesetzt. Erst beim Anlangen in einer unterhalb der Trichter befindlichen, mit konz. Säure gefüllten Schale wird die Reaktion augenblicklich unterbrochen. Mittels der am Stativ verstellbaren Trichter kann der Fallweg der Tropfen, d. h. die Entfernung zwischen dem Treffpunkt *P* (Spitze des Sammlers) und der Oberfläche der Säurelösung beliebig geändert werden.

Kennt man die Fallhöhe, die für die Entstehung der Diazooxyverbindung erforderlich ist und daraus die Zeit, so ist die Falldauer gleich der Reaktionszeit. Auf diese Weise ließ sich die Bildungsgeschwindigkeit des Diazooxykörpers ohne weiteres berechnen.

Beispiel:

Es wurden beide Trichter gefüllt, der eine mit 200 ccm einer bicarbonatischen Lösung von 2 g reinem 2,1-naphtholsulfonsauren Na, der andere mit 100 ccm einer n/10-Lösung von frisch hergestelltem p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid, vermischt mit 100 ccm 4 prozent. Bicarbonatlösung. Der Versuch wurde so geregelt, daß aus jedem Trichter gleichzeitig je ein Tropfen der Lösung in der Sekunde auslief. Es wurde nunmehr folgende Versuchsreihe durchgeführt:

15 Tropfen aus jedem Trichter, in der Spitze des Sammlers vereinigt, fielen auf eine mit konz. HCl-Lösung gefüllte Vorlage bei einem Fallweg von 55, 85, 135 und 180 ccm.

Bei 55 cm Abstand trat in der Säure der Vorlage eine leichte Trübung auf. Nach dem Anneutralisieren der Lösung wurde mit acetatischer E-Salzlösung gekuppelt, es trat Farbstoffbildung ein. Die Diazoniumlösung hatte also während des Falles nicht die nötige Zeit gehabt, um mit dem 2,1-naphtholsulfonsauren Natrium die Diazooxyverbindung zu bilden.

Bei der Fallhöhe 85 cm war ungefähr dasselbe Verhalten festzustellen. Erst beim Fallen der Tropfen in die Säure aus einer Höhe von 135 cm trat Pararotbildung ein. Dies besagt, daß die Diazooxyverbindung sich schon innerhalb der verschwindend kleinen Reaktionszeit der Falldauer gebildet hat. Bei 180 cm Fallhöhe wurde noch deutlicher die Entstehung des Diazooxykörpers während der Falldauer festgestellt.

Herstellung von Lösungen der violettroten Verbindung aus 2,1-Naphtholsulfonsäure und p-Nitrobenzoldiazoniumsalz¹⁾

Methode I

1 g des p-Nitrobenzoldiazonium-2,1-naphtholsulfonats wird in der Reibschale mit 100 ccm Wasser verrieben und die so hergestellte Aufschlämmung in 100 ccm einer 20prozent. NaOH-Lösung eingetragen. Es entsteht sofort eine violettrote Lösung.

Eigenschaften: Wasserlösliche, äußerst labile Verbindung. In wäßrig-alkalischer Lösung geht sie allmählich in die gelbe stabilere Stufe über. Auf Zusatz von Mineralsäure verschwindet die violettrote Färbung, und die Lösung wird gelb. Auf Zugabe von überschüssigem Alkali kommt die violette Färbung wieder zum Vorschein.

Methode II

Auch durch Eintragen der neutralen Lösung des Diazooxykörpers in 20 prozent. NaOH-Lösung entsteht die eben beschriebene violettrote Verbindung. Schließlich, wenn auch viel weniger gut, auch durch Eintragen einer salzsauren Lösung von p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid in eine ätzalkalische Lösung von 2,1-naphtholsulfonsaurem Na.

Überführung der violettroten in die leicht lösliche gelbe Verbindung

173 g (1 Mol) des p-Nitrobenzoldiazonium-2,1-naphtholsulfonats wurden in der Reibschale mit 800 ccm Wasser verrieben. Die so hergestellte Aufschlämmung wird in 800 ccm 80 prozent. NaOH-Lösung (2 Mol) unter beständigem Umrühren rasch ein-

¹⁾ Vgl. Bucherer, Ber. 42, 48 (1909).

getragen. Es entsteht die tiefviolettrote Verbindung, die sich beim Stehen innerhalb 20 Minuten vollständig in die gelbe Verbindung umlagert. Diese wird durch weitere Zugabe von 150 ccm 40 Prozent NaOH in Form von gelben Flocken ausgeschieden. Will man das Aussalzen mit konz. NaOH oder NaCl vermeiden, so läßt sich der Körper auch durch Eindampfen erhalten, nachdem man das überschüssige Alkali, gegen das der gelbe, lösliche Körper in der Hitze sehr empfindlich ist, durch Zugabe von NH_4Cl vollkommen beseitigt hat. Die Ausbeute an reiner Substanz beträgt durchschnittlich 40% der Theorie.

Die wäßrigen Lösungen der hellgelben, wasserlöslichen Substanz färben Wolle direkt mit leuchtend gelber Farbe. Aus Methylalkohol umkrystallisiert, fällt die Verbindung in gelben, krystallinischen Nadeln vom Schmp. 295–300° aus. Die Schmelzpunktbestimmung wurde mit der von Gerngross¹⁾ beschriebenen Apparatur ausgeführt.

0,1610 g Subst.: 13,6 ccm N (19°, 763 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_2\text{SNa} + \text{H}_2\text{O}$ (Mol.-Gew. 423) Ber. N 10,1 Gef. N 10,2.

Wird die Mutterlauge von der Herstellung der gelben Verbindung mit Salzsäure angesäuert und mit Wasserdampf behandelt, so erhält man eine in kaltem Wasser schwer lösliche Substanz von eigentümlich stechendem Geruch, die in rein weißen, krystallinischen Nadeln vom Schmp. 78° aus ihrer wäßrigen Lösung beim Erkalten ausfällt, mit Diazolösung aus p-Nitranilin kuppelt und vermutlich mit 1-Chlor-2-oxynaphthalin identisch ist. Ein bei der Wasserdampfdestillation zurückbleibendes, in NaOH mit intensiv kirschroter Farbe sich lösendes Harz, das nicht weiter untersucht wurde, steht vermutlich in naher Beziehung zu dem schwer löslichen Gelb.

Herstellung der schwer löslichen gelben Verbindung

20 g der gelben leicht löslichen Verbindung wurden in 200 ccm Wasser gelöst und mit 20 ccm konz. Salzsäure versetzt. Die gelbe Verbindung wurde durch die Säurezugabe ausgefällt, doch löste sie sich bei gelindem Erwärmen wieder auf. Nach der Umkochung während 6 Stunden unter Rückfluß-

¹⁾ O. Gerngross u. M. Dunkel, Ber. 57, 745 (1924).

kühlung fiel aus der abgekühlten Lösung eine blaßgelbe, kristallinische Substanz aus, während die Lösung selbst deutlichen Geruch nach Schwefeldioxyd aufwies. Der Schwefelnachweis in der reinen neuen Substanz war negativ.

Blaßgelbe, in Wasser schwer lösliche Verbindung vom Schmp. 310—315° (ermittelt mit der Apparatur von Gerngross). Löslich in Methylalkohol, Pyridin usw. Die alkalischen Lösungen sind bleibend intensiv kirschrot gefärbt und werden beim Wiederansäuern gelb, wobei die Verbindung in feiner Verteilung ausfällt.

Die Substanz wurde aus Methylalkohol-Wasser umkristallisiert und bei 110° getrocknet.

0,1847 g Subst.: 20,4 ccm N (17°, 747 mm).

$C_{16}H_{11}O_3N_3 + 2H_2O$ (Mol.-Gew. 329) Ber. N 12,7 Gef. N 12,7.

Herstellung der Diazooxyverbindung aus dem p-Diphenyltetrazonium-2,1-naphtholsulfonat

60 g des obengenannten, reinen, säurefreien Sulfonats wurden in der Reibschale mit 220 ccm Wasser verrieben, worauf die so erhaltene Aufschlämmung in 300 ccm einer 30-prozent. Na_2CO_3 -Lösung eingetragen wurde. Es entstand sofort eine gelbbraune Lösung, die spontan beim Stehen innerhalb einer Viertelstunde in einen dunkelbordeauxroten Farbstoff überging. Durch Tüpfeln mit konz. NaOH entsteht eine violettblaue Färbung, während die in Wasser leicht lösliche, unbeständige Verbindung sich durch Säureeinwirkung sofort in einen bordeauxroten Diazofarbstoff umlagert.

Herstellung der Diazooxyverbindung aus o,o'-Dimethoxy-p,p'-diphenyltetrazonium-2,1-naphtholsulfonat

70 g des ebengenannten, reinen, säurefreien Sulfonats wurden in der Reibschale mit 200 ccm Wasser aufgeschlämmt. Die Suspension wurde rasch unter Umrühren in eine 50-prozent. Sodalösung eingetragen. Nach dem Abfiltrieren scheidet die Lösung allmählich ein uneinheitliches, dunkelbraunes Produkt ab; durch Einwirkung von Säure liefert sie einen rotstichig blauen Farbstoff.

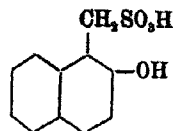
**Herstellung der Diazooxyverbindung aus diazotiertem
p-Nitranilin und α -Chlor- β -naphthol**

20 g reines, krystallinisches α -Chlor- β -naphthol wurden in 300 ccm einer 5 prozent. Sodalösung gelöst. Zur gleichen Zeit wurde eine entsprechende Lösung von p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid in 300 ccm einer 4 prozent. Natriumbicarbonatlösung frisch hergestellt, filtriert und mit der eben beschriebenen Sodalösung des 1-Chlor-2-oxynaphthalins zur Reaktion gebracht. Es bildete sich eine orangebraune Lösung, die durch Einwirkung von konz. NaOH violettrot wurde und sich durch Eintragen in Säure in Pararot umlagerte.

**Herstellung der Diazooxyverbindung aus diazotiertem
p-Nitranilin und β -Dinaphtholmethan**

10 g des nach Abel¹⁾ hergestellten, bei 180—188° schmelzenden β -Dinaphtholmethans wurden in 200 ccm einer 4 proz. Natriumbicarbonatlösung aufgeschlämmt und mit einer bicarbonatischen Lösung aus p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid zur Reaktion gebracht. Es bildete sich eine schmutzig orange Lösung, die sich beim Stehen innerhalb 30 Minuten in Pararot umlagerte. Konz. NaOH erzeugte eine charakteristische violettrote Färbung, durch Eintragen in Mineralsäure lagerte sich die Verbindung unter Auftreten eines eigentümlich stechenden Geruches in Pararot um.

Der Versuch, die aus Formaldehydbisulfit und β -Naphthol erhaltliche Verbindung:



mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid in schwach alkalischen Medien zur Diazooxyverbindung zu vereinigen, schlugen fehl.

Außer den besprochenen Umsetzungen wurden noch einige weitere Reaktionen mit anderen α -Derivaten des β -Naphthols, so z. B. mit dem nach Henriques²⁾ hergestellten β -Dinaphtholsulfid, der 2,1-Naphtholcarbonsäure und einigen anderen Deri-

¹⁾ Ber. 25, 3478 (1892).

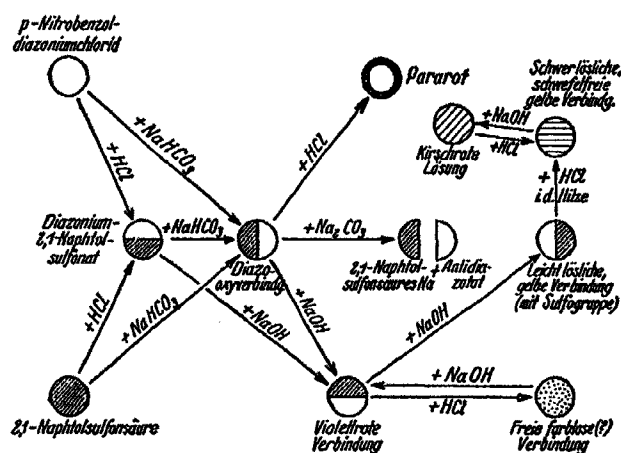
²⁾ Ber. 27, 2996 (1894).

vaten der β -Oxynaphthoösäure ausgeführt, deren anscheinend positive Ergebnisse jedoch noch einer eingehenden Nachprüfung bedürfen.

Anhang

Als die vorliegende Untersuchung, Anfang März 1925, abgeschlossen vorlag, erschien in „The Chemical Age“ vom 28. III. 25, Nr. 302, Bd. XII, S. 308, eine kurze Mitteilung über einen Vortrag von M. F. Rowe, in der „Society of Dyers and Colourists, Section Manchester“, der zu entnehmen ist, daß auch in England die Bucherersche Diazooxyverbindung aus der 2,1-Säure und diazot. p-Nitranilin, insbesondere aber auch das aus ihr erhältliche lösliche Gelb (s. S. 59), zum Gegenstand einer eingehenden Untersuchung gemacht worden ist.

Das beifolgende Schema gewährt einen Überblick über die in der vorstehenden Abhandlung beschriebenen Umsetzungen zwischen der 2,1-Naphtholsulfonsäure und dem p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid und über das Verhalten der aus diesen Komponenten entstehenden Zwischenprodukte.



Mitteilung aus dem Organisch-chemischen Laboratorium der II. Moskauer
Universität

Über die Oxydation von Sulfiden mittels Benzoylhydroperoxyd

III. Mitteilung

Von L. N. Lewin

(Eingegangen am 15. April 1930)

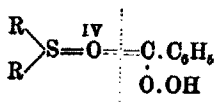
Oxydation von α, α' - und β, β' -halogensubstituierter Sulfide, von β, β' -Dioxydiäthylsulfid sowie ungesättigter Sulfide

In vorhergehender Mitteilung¹⁾ war an Hand bereits bekannter Verbindungen gezeigt worden, daß die Herstellung von Sulfoxyden und Sulfonen durch Oxydation entsprechender Sulfide mit Benzoylhydroperoxyd glatt und mit guter Ausbeute erfolgt. Quantitative Untersuchungen des Oxydationsverlaufes an einer ganzen Reihe von Sulfiden zeigten, daß in einigen Fällen quantitativ auf ein Sulfidmolekül ein Molekül Sauerstoff abgegeben wird, in den allermeisten Fällen aber dieses Verhältnis nahe erreicht wird.

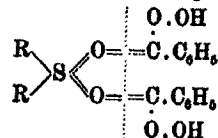
Ein ähnliches Verhalten zeigen die Sulfoxyde, mit dem Unterschied, daß auf ein Sulfoxydmolekül ein halbes Molekül Sauerstoff aufgenommen wird. Die Leichtigkeit, mit der sich Sulfide bzw. Sulfoxyde bei Zimmertemperatur oxydieren, und der exothermische Verlauf der Reaktion läßt die Annahme zu, daß in diesen Fällen intermediär Anlagerung von Benzoylhydroperoxyd an das Schwefelatom bzw. die OS-Gruppe unter Bildung von Oxoniumverbindungen erfolgt, die jedoch sehr unbeständig sind und gleich in Sulfoxyd bzw. Sulfon und Benzoesäure zerfallen, was durch die folgenden Formelbilder dargestellt werden kann.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 119, 211 (1928).

I. Sulfoxydbildung



II. Sulfonbildung



Ein solches spezifisches Verhalten des Benzoylhydroperoxyds müßte die Bildung von Sulfoxyden und Sulfonen dort ermöglichen, wo Versuche mit den üblichen Oxydationsmitteln fehlschlügen. So gelang es Mann und Pope¹⁾ nicht, das α, α' -Dichlormethylsulfon, noch das α, α' -Dichloräthylsulfoxyd bzw. Sulfon darzustellen.

Steinkopf²⁾, der das β, β' -Dibromäthylsulfid synthetisierte, macht keine Angaben über seine Oxydationsprodukte, noch sind solche in der Literatur beschrieben worden. Die üblichen Oxydationsmittel spalten die beweglichen, am Ende der Kohlenstoffkette befindlichen Bromatome leicht ab; versucht man beispielshalber das Sulfoxyd in entsprechender Weise wie beim β, β' -Dichloräthylsulfid mit Hilfe von Salpetersäure zu erhalten, so resultiert ein Öl, das kein Halogen mehr enthält. In allen diesen Fällen gelang es, mit Benzoylhydroperoxyd glatt die entsprechenden Körper zu erhalten. Das von Bougault und Robin³⁾ auf anderem Wege erhaltene β, β' -Dioxydiäthylsulfoxyd wurde ebenfalls dargestellt und außerdem das β, β' -Dioxydiäthylsulfon.

Von besonderem Interesse war es, Sulfide, die im Molekül Äthylensbindungen enthalten, zu oxydieren. Zu diesem Zwecke wurden die einfachsten Vertreter dieser Klasse, das Vinyl- und Allylsulfid, gewählt. Wie die Werte quantitativer Untersuchungen zeigen (siehe Tabelle), verbraucht ein solches Sulfidmolekül annähernd quantitativ ein Molekül Sauerstoff, worauf die Reaktion praktisch zum Stillstand kommt. Da dieses Verhalten unabhängig von der Konzentration der Benzoylhydroperoxydlösungen und von Versuchsbedingungen immer festgestellt wurde, so mußte sich zum Schluß durchwegs ein und derselbe Körper gebildet haben, da andererseits die Sauerstoff-

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 123, 1172-1178 (1923).

²⁾ Ber. 53, 1007 (1920).

³⁾ Compt. rend. 171, 353 (1920).

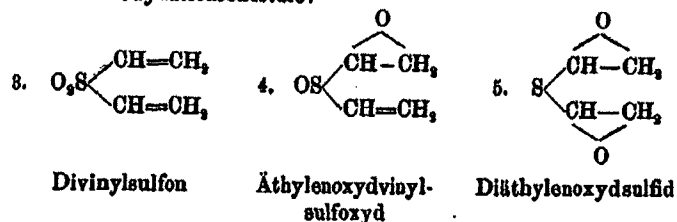
zahlen bedeutend variieren müßten. Es waren folgende Kombinationen möglich:

I. Vinylsulfid

A. Oxydationszwischenstufe:

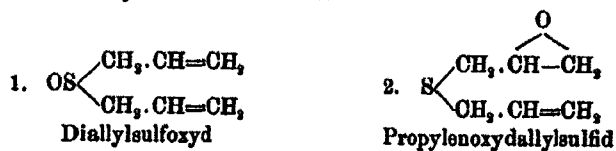


B. Oxydationsendstufe:

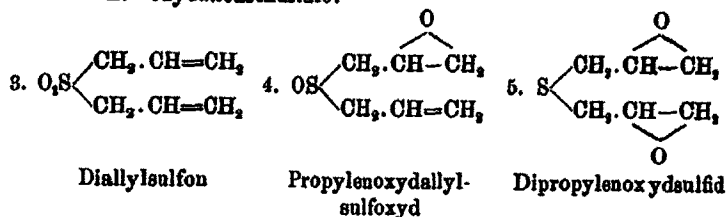


II. Allylsulfid

A. Oxydationszwischenstufe:



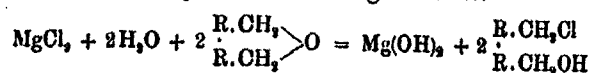
B. Oxydationsendstufe:



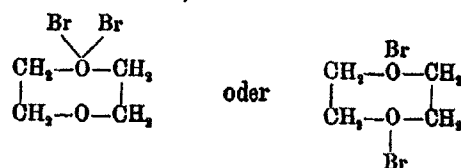
Die Produkte der Oxydationszwischenstufe wurden erhalten, indem ein Sulfidmolekül mit der einem halben Molekül Sauerstoff entsprechenden Menge Benzoylhydroperoxyd oxydiert wurde.

Um zu entscheiden, welche der isomeren Verbindungen vorlag, wurde wie folgt verfahren: Einmal konnte die für Äthylenoxyde charakteristische Reaktion, Ausscheidung von

Magnesiumhydroxyd aus konz. Magnesiumchloridlösungen¹⁾ (desgleichen Ausscheidung von Eisenoxydhydrat aus Eisenchlorid, oder von basisch schwefelsaurem Kupfer aus Kupfervitriollösung), die nach folgender Gleichung verläuft:



in keinem der Fälle beobachtet werden. Unter Zuhilfenahme der von Strecker und Spitaler²⁾ bestimmten Inkremente für Schwefel und die Gruppen $-\text{OS}-$ und $-\text{O}_2\text{S}-$ wurden die Molekularrefraktionen berechnet. Wie im experimentellen Teil ersichtlich ist, sprechen die gefundenen Werte in der Oxydationszwischenstufe für die Sulfoxydbildung. In der Oxydationsendstufe sprechen die gefundenen Werte sowohl für Fall 3 wie Fall 4, da deren theoretische Werte einander sehr nahe sind. Um hier Klarheit zu schaffen, wurde an die entsprechenden Körper Brom angelagert; die in befriedigender Ausbeute erhaltenen Produkte zeigten auf Grund der Analysenergebnisse, daß ein Molekül Substanz zwei Moleküle Brom aufgenommen hatte, und somit $\alpha, \alpha', \beta, \beta'$ -Tetrabromdiäthylsulfon und $\beta, \beta', \gamma, \gamma'$ -Tetrabromdipropylsulfon gebildet worden war. Somit ist der Beweis erbracht, daß die ursprünglichen Substanzen Sulfoxyde bzw. Sulfone darstellen. Wären Alkylenoxyde gebildet worden, so müßte die Reaktion mit Brom zu anderen Produkten führen. Es sei nur darauf hingewiesen, daß der einfachste Vertreter der Oxydklasse, das Äthylenoxyd, nach Wurtz³⁾ bei der Einwirkung von Brom sich in das Diäthylenoxyddibromid umwandelt, dem Faworski⁴⁾ die Struktur



zuschreibt.

¹⁾ Wurtz, Compt. rend. 50, 1195 (1866); Ann. Chem. 116, 249 (1860); Eltekow, Russ. 14, 394 (1882); Przibytek, Ber. 18, 1352 (1885); Bigot, Ann. chim. phys. [6] 22, 447 (1891); Meiser, Ber. 32, 2052 (1899).

²⁾ Ber. 59, 1754 (1926).

³⁾ Ann. chim. phys. [3] 69, 323.

⁴⁾ Journ. russ. phys.-chem. Ges. 38, 741 (1906).

Das Verhalten von Sulfiden mit Äthylenbindungen dem Benzoylhydroperoxyd gegenüber, soll an einer Reihe von Sulfiden näher studiert werden.

Bemerkenswert ist die Beständigkeit der erhaltenen Produkte, die mit dem Übergang des zweiwertigen Schwefelatoms in das vier- und sechswertige im Zusammenhang steht. So konnte am Vinylsulfoxyd und Vinylsulfon auch nach einem Jahr keine wesentliche Veränderung beobachtet werden, während das Sulfid bekanntlich nach 48 Stunden gänzlich polymerisiert ist.¹⁾

Die Trennung von Benzoesäure, die als Zerfallsprodukt des Benzoylhydroperoxyds auftritt, mittels trockenem, gekühltem Ammoniak bei -15° hat sich als ein allgemein brauchbarer Weg erwiesen, nur muß man Sorge tragen, daß das Einleiten nicht zu lange andauert und die Lösung kein Benzoylhydroperoxyd enthält, andernfalls Komplikationen auftreten.

Experimenteller Teil

1. Benzoylhydroperoxyd

Da die Herstellung des Produktes in der Literatur nicht ausführlich beschrieben ist, und deswegen anfänglich auf Schwierigkeiten stieß, sei das während der Versuche ausgearbeitete Verfahren hier angegeben. Hauptbedingung für eine gute Ausbeute ist einerseits eine genügende Herabsetzung der Konzentrationen der reagierenden Stoffe, andererseits muß das für die Extraktion des Benzoylhydroperoxyds bestimmte Lösungsmittel von vornherein zur wäßrigen Lösung des Na-Salzes zugegeben werden, damit bei der Ausscheidung mit Schwefelsäure das Benzoylhydroperoxyd gleich ins Lösungsmittel übergeht, da es sich im freien Zustande rasch zersetzt. Man verfährt folgendermaßen: 90 g umkrystallisierten Benzoylperoxyd werden in 1200 ccm reinem Äther suspendiert, auf -5° abgekühlt und dazu ebenso gekühlte Lösung von 6,7 g Natrium in 135 ccm Alkohol unter gutem Schütteln in größeren Portionen zugegeben. Das ausgeschiedene Na-Salz wird mit

¹⁾ Vgl. Bales u. Nicholson, Journ. Chem. Soc. 121, 2187 (1922).
Journal f. prakt. Chemie [2] Bd. 127.

800 ccm auf 0° abgekühltem, destilliertem Wasser aufgenommen, im Scheidetrichter abgeteilt, zweimal mit je 250 ccm Äther der noch vorhandenen Benzoesäureäthylester extrahiert, wobei nach dem zweitenmal sein Geruch verschwunden ist, zu der wäßrigen Lösung 400 ccm Äther hinzugefügt und auf -10° abgekühlt. Daraufhin fügt man unter starkem Schütteln tropfenweise ebenso tiefgekühlte, 20 Prozent. Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaktion hinzu. Man trennt im Scheidetrichter ab und trocknet die Ätherlösung mit geglühtem, reinem Natriumsulfat. Ausbeute 75—80% der Theorie. Im Dunkeln und unter 0° aufbewahrt, halten sich die Lösungen wochenlang, ohne sich wesentlich zu verändern.

2. α, α' -Dichlordimethylsulfon

3 g α, α' -Dichlordimethylsulfid, nach Bloch¹⁾ dargestellt, in 30 ccm CHCl_3 gelöst, dazu auf einmal 120 ccm Benzoylhydroperoxydlösung in CHCl_3 (0,96 g akt. Sauerstoff) zugefügt. Beide Lösungen waren auf -2° abgekühlt worden. Nach 20 Stunden das Lösungsmittel im Vakuum verdunstet, die trockene feste Masse in 150 ccm CHCl_3 gelöst, auf -15° abgekühlt und während 3 Minuten ein trockener Ammoniakstrom eingeleitet. Das ausgefallene Ammoniumbenzoat abfiltriert und das CHCl_3 von neuem im Vakuum verdunstet. Die zurückgebliebene feste Masse aus heißem CCl_4 umkristallisiert. Weiße Nadeln. Schmp. 70,5—72° (korr.). Löslich in Alkohol und Äther. Von Laugen und heißem Wasser leicht hydrolysiert.

0,1123 g Subst.: 0,1630 g BaSO_4 (nach Liebig im Silbertiegel mit $\text{KOH} + \text{KNO}_3$ geschmolzen).

$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl}_2\text{S}$ Ber. S 19,67 Gef. S 19,48

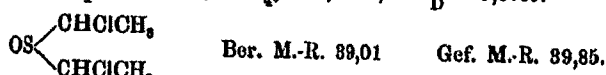
3. α, α' -Dichlordiäthylsulfoxyd

5 g Sulfid nach Bales und Nicholson (a. a. O.) dargestellt, in 120 ccm CHCl_3 gelöst, auf -10° abgekühlt, dazu ebenfalls auf -10° abgekühlte Benzoylhydroperoxydlösung hinzugefügt. Genommen 138 ccm Lösung (0,524 g akt. Sauerstoff), was der theoretisch nötigen Menge entspricht. Wenn

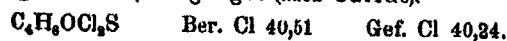
¹⁾ Ber. 55, 53 (1922).

eine Probe der Lösung kein Jod mehr ausscheidet, wird, wie angegeben, während 4 Minuten Ammoniak eingeleitet. In einer filtrierten Probe vergewissert man sich, ob alle Benzoesäure ausgefällt worden ist. Das Filtrat wird bis auf 10 ccm im Vakuum eingengt und der Rückstand destilliert. Es geht über bei 68—70° und 1—2 mm Druck ein beinahe farbloses Öl, mit schwachem, an Sulfid erinnernden Geruch. Löslich in Alkohol, Äther. Laugen hydrolysieren.

$$D_{40}^{16^{\circ}} = 1,8142, \quad D_{40}^{20^{\circ}} = 1,8106; \quad n_D^{20^{\circ}} = 1,5089.$$



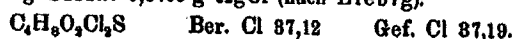
0,1687 g Subst.: 0,2583 g AgCl (nach Carius).



4. α, α' -Dichlordiäthylsulfon

2,5 g Sulfid in 70 ccm CHCl_3 gelöst, dazu 150 ccm Benzoylhydroperoxydlösung (0,67 g akt. Sauerstoff) hinzugefügt. Beide Lösungen vor dem Vermischen auf -2° abgekühlt. Nach 20 Stunden das Lösungsmittel im Vakuum verjagt, den schwach feuchten Rückstand auf dem Tonteller abgepreßt, in 120 ccm CHCl_3 gelöst und auf üblichem Wege die Benzoesäure mit Ammoniak entfernt. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels bleiben schneeweiße, geruchlose Krystalle, die nach scharfem Trocknen im Vakuum den Schmp. 78—80° zeigen. Von Laugen hydrolysiert, in den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich.

0,1174 g Subst.: 0,1766 g AgCl (nach Liebig).



5. β, β' -Dibromdiäthylsulfoxyd

5 g β, β' -Dibromdiäthylsulfid nach Steinkopf (a. a. O.) dargestellt, in 90 ccm CHCl_3 gelöst, auf -15° gekühlt, dazu ebenfalls abgekühlte 182,4 ccm Benzoylhydroperoxydlösung (0,824 g akt. Sauerstoff) zugegeben. Beim Verdunsten des Lösungsmittels scheidet sich das schwer lösliche Sulfoxyd aus. Aus siedendem CHCl_3 umkrystallisiert, erhält man glänzende, farblose Schuppen. Schmp. 100—101,4° (korr.) unter geringer Zersetzung. Schwer löslich in Äther, Tetrachlorkohlenstoff, leichter in Alkohol. Das umkrystallisierte Präparat färbte sich nach einem Jahr beim

Stehen im Dunkeln und gut verschlossen aufbewahrt schwach gelb, und zeigte einen niedrigeren Schmp. 90—95° an.

0,2675 g Subst.: 0,3819 g AgBr (Carius).

$C_4H_6OBr_2S$ Ber. Br 60,56 Gef. Br 60,76.

6. β, β' -Dibromdiäthylsulfon

5 g Sulfid in 50 ccm $CHCl_3$ gelöst, dazu unter Eis-Kochsalzkühlung 145 ccm Benzoylhydroperoxydlösung in $CHCl_3$ (0,87 g akt. Sauerstoff) zugefügt. Nach 10 Stunden das Lösungsmittel bis zur Trockne verjagt, die Benzoesäure mit Äther herausgelöst. Der Rückstand aus siedendem Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisiert. Glänzende Plättchen vom Schmp. 111 bis 112,5° (korr.). Das Produkt ist beständig und verändert sich im Gegensatz zum Sulfoxyd weder beim Schmelzen, noch beim Stehen. Von Laugen, besonders in der Wärme, leicht hydrolysiert. In Äther und Tetrachlorkohlenstoff schwer löslich.

0,1024 g Subst.: 0,1377 g AgBr.

$C_4H_6O_2Br_2S$ Ber. Br 57,10 Gef. Br 57,23.

7. β, β' -Dioxydiäthylsulfoxyd

5,3 g Thiodiglykol, das im Vakuum getrocknet und mit aktiver Kohle entfärbt worden war, in 90 ccm Äthylalkohol + 50 ccm Chloroform gelöst, auf -15° abgekühlt und dazu ebenfalls abgekühlte 100 ccm Benzoylhydroperoxydlösung (in $CHCl_3$) (8,688 g akt. Sauerstoff) zugefügt. Ein Teil des gebildeten Sulfoxyds scheidet sich bald aus. Nach negativer Reaktion auf Jod, das Lösungsmittel im Vakuum verjagt, aus dem Rückstand die Benzoesäure mit Äther herausgelöst, das Sulfoxyd aus einer siedenden Mischung von 10% C_2H_5OH und 90% $CHCl_3$ umkrystallisiert. Schmp. 111—112°. Bougault (a. a. O.) gibt für sein Präparat den Schmelzpunkt von 112° an. Das Produkt ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in den übrigen Lösungsmitteln.

0,1262 g Subst.: 0,2120 g $BaSO_4$ (nach Liebig).

$C_4H_{10}O_3S$ Ber. S 23,21 Gef. S 23,14.

Mit Phosphortrichlorid, Phosphortribromid und Bromwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,38) heftige Reaktion, wobei jedes-

mal der charakteristische Senfgeruch auftritt. Fügt man zu β,β' -Dioxydiäthylsulfoxyd die theoretische Menge an Phosphortribromid oder Bromwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,38) hinzu, erwärmt leicht, nachdem die erste heftige Reaktion vorüber ist, und verdünnt mit Wasser, so fällt ein krystallinischer Körper aus vom Schmp. 30—33°. Eine Mischprobe mit β,β' -Dibromdiäthylsulfid schmilzt ebenso. Es hat also neben der Substitution der Hydroxylgruppen eine gleichzeitige Reduktion des Sulfoxyds unter Bildung von β,β' -Dibromdiäthylsulfid stattgefunden.

Da zur Lösung des β,β' -Dioxydiäthylsulfids Äthylalkohol benutzt wurde, war es vorher notwendig, seine Oxydierbarkeit gegenüber Benzoylhydroperoxyd quantitativ zu bestimmen. Zu diesem Zwecke wurden je 10 ccm Benzoylhydroperoxydlösung mit je 3 ccm Alkohol versetzt und nach 21 Stunden die Stärke sowohl dieser Lösung wie einer Kontrollprobe mit $n/10 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ bestimmt. Die Werte sind unten zusammengestellt und bedeuten Mittelwerte aus je drei Bestimmungen.

Benzoylhydroperoxyd- lösung	verbraucht ccm $n/10\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung	Dauer
10 ccm ohne Alkohol	22,10 ccm $n/10\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	21 Stunden
10 ccm mit Alkohol	21,80 ccm $n/10 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	21 Stunden

Man ersieht, daß der Äthylalkohol sich praktisch nicht oxydiert.

8. β,β' -Dioxydiäthylsulfon

3,7 g β,β' -Dioxydiäthylsulfid in 100 ccm Alkohol + 80 ccm Chloroform gelöst, dazu bei -2° 200 ccm Benzoylhydroperoxydlösung (1,2 g akt. Sauerstoff) zugefügt. Nach 20 Stunden das Lösungsmittel verjagt, zum Rückstand so viel Äther hinzugefügt bis sich alles löst. Kühlt man die Ätherlösung auf -15° ab, dann fällt ein bedeutender Teil des Sulfons in Form von weißen Nadeln aus. Der gelöste Teil des Sulfons wird auf üblichem Wege mittels Ammoniak von der Benzoesäure getrennt.

Nach Umkrystallisation hat das Produkt den Schmp. 57 bis 58° . Leicht löslich in Wasser, Alkohol. Schwer in Chloro-

form, Tetrachlorkohlenstoff. Reagiert mit PCl_3 , PBr_3 und HBr (1,38) in der Kälte nicht, beim Erhitzen nur schwer.

0,2152 g Subst.: 0,3309 g BaSO_4 (nach Liebig).

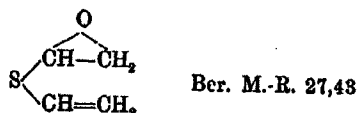
$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{S}$ Ber. S 20,81 Gef. S 21,12

9. Divinylsulfoxyd

8,5 g Divinylsulfid nach Bales, Nicholson (a. a. O.) bereitet, vom Sdp. $83-87^\circ$ in 150 ccm Äther gelöst, auf -10° abgekühlt, dazu 350 ccm einer ätherischen Lösung von Benzoylhydroperoxyd (1,596 g akt. Sauerstoff) zugefügt. Nach negativer Reaktion auf Jod, 4 Minuten lang bei -15° Ammoniak eingeleitet. Vom Ammoniumbenzoat abfiltriert, das Lösungsmittel im Vakuum verjagt. Es hinterbleibt ein gelbliches Öl, das schwach nach Sulfid riecht. Nach Vakuumdestillation ist es farblos, färbt sich aber beim Aufbewahren ganz schwach gelb. Sdp. $81^\circ/16$ mm; $70^\circ/13$ mm; $67-68^\circ/5-6$ mm; 58 bis $59^\circ/3,5$ mm. Löst sich in Wasser.

$D_{\frac{17^\circ}{4^\circ}} = 1,0867$, $D_{\frac{20^\circ}{4^\circ}} = 1,084$; $n_{\frac{30^\circ}{D}} = 1,5100$.

$\text{OS} \begin{cases} \text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}=\text{CH}_2 \end{cases}$ Ber. M.-R. 28,33 Gef. M.-R. 28,16



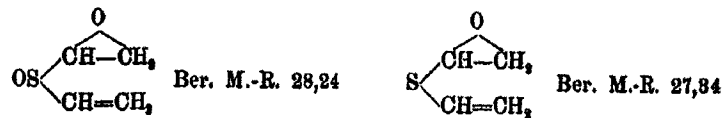
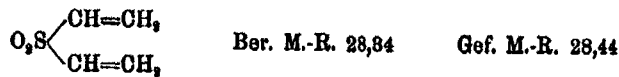
0,2115 g Subst.: 0,4772 g BaSO_4 (nach Carius).

$\text{C}_4\text{H}_6\text{OS}$ Ber. S 31,40 Gef. S 30,99

10. Divinylsulfon

9,4 g Sulfid, Sdp. $83-88^\circ$ in 60 ccm CHCl_3 gelöst, dazu 340 ccm Benzoylhydroperoxydlösung (3,2 g akt. Sauerstoff) zugefügt. Nach negativer Reaktion auf Jod 6-7 Minuten lang stark gekühltes Ammoniak eingeleitet. Nach Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt ein gelbes Öl, von scharfem, eigenartigem Geruch. Nach Vakuumdestillation ist das Produkt farblos, beim Stehen wird es schwach gelb. Sdp. $102^\circ/8$ mm. In Wasser schwer löslich.

$$D_{40}^{17^{\circ}} = 1,1821, \quad D_{40}^{20^{\circ}} = 1,1794, \quad n_D^{20^{\circ}} = 1,4799$$



0,1029 g Subst.: 0,2026 g BaSO₄ (nach Carius).

$$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{S} \quad \text{Ber. S 27,15} \quad \text{Gef. S 27,04}$$

Vor dem Siedepunkt sublimieren in geringer Menge weiße Krystalle und setzen sich am Thermometer und im Kühlrohr ab. Qualitative Reaktionen zeigen, daß Benzoesäure nicht vorliegt. Da nicht genügend Substanz vorhanden war, mußte von einer näheren Untersuchung abgesehen werden.

11. α, α' - β, β' -Tetrabromdiäthylsulfon

2,4 g Divinylsulfon in 20 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst, dazu tropfenweise 6,5 g Brom in 15 ccm CCl₄ tropfenweise zugefügt und die Lösung 15 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels bleibt ein gelbgefärbtes Öl zurück, das beim Stehen Krystalle in Form von kleinen Nadeln ausscheidet. Auf dem Tonteller abgepreßt, aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 130°. In Äther, CCl₄ löslich.

0,1005 g Subst.: 0,1709 g AgBr, 0,0583 g BaSO₄ (nach Carius).

$$\begin{array}{ccc} \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{Br}_4 & \text{Ber. Br 73,02} & \text{S 7,67} \\ & \text{Gef. „ 72,86} & \text{„ 7,96} \end{array}$$

12. Diallylsulfoxyd

Das Sulfid wurde durch Einwirkung von K₂S auf Allylchlorid in alkoholischer Lösung dargestellt und hatte nach zweimaliger Destillation Sdp. 137°/750 mm und 36°/16 mm. 6,6 g Sulfid in 50 ccm CHCl₃ gelöst, auf -10° abgekühlt, dazu ebenso tief gekühlte 137,4 ccm Benzoylhydroperoxydlösung (0,944 g akt. Sauerstoff) zugefügt. Wie bereits angegeben, die Benzoesäure mittels Ammoniak entfernt. Nach Verdunsten des Lösungsmittels bleibt ein gelbes Öl zurück, das im Vakuum

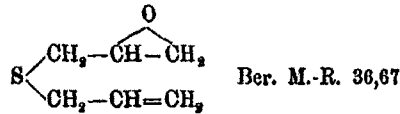
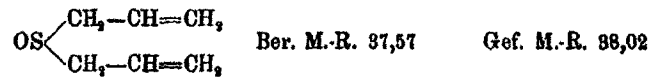
Tabelle I
Quantitative Untersuchung der Oxydierbarkeit von Sulfoxiden und Sulfoxyden mittels Benzoylhydroperoxyd

Nr.	Substanz	Abgewogene Menge in g	Zugefügte Menge Benzoylhydroperoxyd in ccm	Zugefügt Sauerstoff in g	Verbraucht Sauerstoff in g	Dauer der Oxydation	Eingestelltes Verhältnis von Sulfid bzw. Sulfoxyd zu Sauerstoff in Mol.
1	$S \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} CHClCH_3 \\ CHClCH_3 \end{matrix}$	0,0554	10	0,018032	0,007367	1 Stde. 30 Min.	1 : 0,673
2	$S \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} CHClCH_3 \\ CHClCH_3 \end{matrix}$	0,0506	10	0,017737	0,009385	18 Stdn. 30 "	1 : 0,321
3	$S \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} CHClCH_3 \\ CHClCH_3 \end{matrix}$	0,0589	10	0,022237	0,011486	29 "	1 : 0,366
4	$OS \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} CHClCH_3 \\ CHClCH_3 \end{matrix}$	0,0692	10	0,017737	0,0059803	18 "	1 : 0,472
5	$S \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} CH_2CH_2Br \\ CH_2CH_2Br \end{matrix}$	0,0900	10	0,020327	0,01168	2 "	1 : 1,027
6	$S \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} CH_2CH_2Br \\ CH_2CH_2Br \end{matrix}$	0,0848	10	0,020232	0,012358	17 "	1 : 1,033
7	$S \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} CH_2CH_2Br \\ CH_2CH_2Br \end{matrix}$	0,0986	10	0,020327	0,012297	18 "	1 : 1,041
8	$OS \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} CH_2CH_2Br \\ CH_2CH_2Br \end{matrix}$	0,0866	10	0,019146	0,005528	2 " 40 Min.	1 : 0,528
9	$OS \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} CH_2CH_2Br \\ CH_2CH_2Br \end{matrix}$	0,0772	10	0,018335	0,004635	1 Stde. 10 "	1 : 0,495
10	$OS \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} CH_2CH_2Br \\ CH_2CH_2Br \end{matrix}$	0,0613	10	0,018135	0,0042742	19 Stdn.	1 : 0,531

11	$S \begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{matrix}$	0,0596	10	0,02060	0,01504	1 Stde.	1 : 0,969
12	$S \begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{matrix}$	0,0652	20	0,039728	0,016608	18 Stdn.	1 : 0,989
13	$S \begin{matrix} \text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}=\text{CH}_2 \end{matrix}$	0,0595	25	0,044612	0,022405	45 Min.	1 : 0,999
14	$S \begin{matrix} \text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}=\text{CH}_2 \end{matrix}$	0,0726	50	0,089224	0,02726	2 Stdn. 30 Min.	1 : 1,009
15	$S \begin{matrix} \text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}=\text{CH}_2 \end{matrix}$	0,0532	25	0,041045	0,01948	42 Stdn.	1 : 0,985
16	$OS \begin{matrix} \text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}=\text{CH}_2 \end{matrix}$	0,0620	10	0,024934	0,009929	3 " 30 Min.	1 : 0,511
17	$OS \begin{matrix} \text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}=\text{CH}_2 \end{matrix}$	0,0867	10	0,024934	0,019992	18 "	1 : 0,515
18	$S \begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \end{matrix}$	0,0485	20	0,026692	0,013021	17 "	1 : 0,957
19	$S \begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \end{matrix}$	0,0508	20	0,026692	0,013738	17 "	1 : 0,964
20	$S \begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \end{matrix}$	0,0592	20	0,024528	0,016712	41 "	1 : 1,01
21	$S \begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \end{matrix}$	0,0509	20	0,07987	0,015035	54 "	1 : 1,053
22	$OS \begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \end{matrix}$	0,0878	10	0,024934	0,011469	9 Stdn. 30 Min.	1 : 0,531
23	$OS \begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \end{matrix}$	0,0897	10	0,024934	0,012852	18 Stdn.	1 : 0,582

destilliert wird. Sdp. 107—109°/7—8 mm und 89—90°/2,6 mm. Löslich in Wasser und in den üblichen Lösungsmitteln. Die farblose Substanz färbt sich beim Stehen schwach grünlich.

$$D_{40}^{20} = 1,0243, \quad D_{40}^{20} = 1,0261; \quad n_D^{20} = 1,5115$$



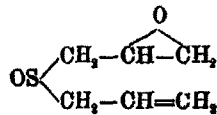
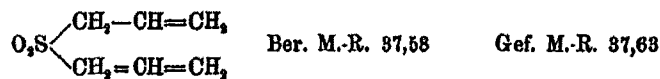
0,2903 g Subst.: 0,5148 g BaSO₄ (nach Carius).

$$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{OS} \quad \text{Ber. S 24,64} \quad \text{Gef. S 24,33}$$

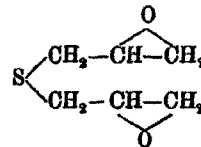
13. Diallylsulfon

8 g Sulfid in 100 ccm Äther auf 0° abgekühlt, dazu 400 ccm einer ätherischen Lösung von Benzoylhydroperoxyd (3,2 g akt. Sauerstoff) zugefügt. Beim Vermischen begann der Äther zu sieden. Nach 20 Stunden das Lösungsmittel beinahe ganz entfernt, mehrere Stunden dem Tageslicht ausgesetzt, wodurch die Zersetzung des überschüssigen Benzoylhydroperoxyds bewirkt wurde. In 200 ccm Äther gelöst und bei -15° 10 Minuten lang Ammoniak eingeleitet. Nach Abfiltrieren des Ammoniumbenzoates und Verdunsten des Lösungsmittels bleibt ein gelbliches Öl zurück. Im Vakuum destilliert, Sdp. 109°/3 mm und 114°/5 mm. Farbloses Öl, beim Stehen färbt es sich schwach gelb. Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Chloroform.

$$D_{40}^{18} = 1,1233, \quad D_{40}^{20} = 1,1215; \quad n_D^{20} = 1,4393$$



Ber. M.-R. 37,48



Ber. M.-R. 36,58

0,2978 g Subst.: 0,4645 g BaSO₄.

C₆H₁₀O₂S

Ber. S 21,96

Gef. S 21,43

Ebenso wie bei Divinylsulfon sublimieren vor dem Siedepunkt der Substanz im Vakuum weiße Krystalle. Sie haben folgende Eigenschaften: Auf dem Uhrglas der Sonne ausgesetzt (Temp. 35°), sublimieren sie nach kurzer Zeit weg. Zwischen Filtrierpapier über Nacht gelassen, sind sie ebenfalls wegsublimiert. Krystalle beginnen bei 100° zu erweichen, bei 135° ist die Hauptmasse noch nicht geschmolzen. Da die Substanz nur in geringer Menge vorhanden war, mußte von einer weiteren Untersuchung abgesehen werden.

14. β,β' - γ,γ' -Tetrabromdipropylsulfon

2 g Diallylsulfon in 20 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst, dazu tropfenweise eine Lösung von 4,4 g Br in 15 ccm CCl₄ zugefügt; geringe Erwärmung beobachtet. Die Entfärbung der Bromlösung erfolgt anfänglich sehr rasch, die Ausscheidung des Bromides setzt beinahe augenblicklich ein. Nach etwa 20 Minuten ist das Lösungsmittel voll von Krystallen, die aus siedendem Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 98—100° zeigen. Farblose Nadeln.

0,1195 g Subst.: 0,1935 g AgBr (nach Carius).

C₆H₁₀O₂Br₄S

Ber. Br 68,63

Gef. 68,91

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. S. S. Nametkin für das Interesse, das er der Arbeit entgegenbrachte, auch an dieser Stelle meinen warmen Dank auszusprechen.

Moskau, 20. Januar 1930.

Aus dem Laboratorium der organischen Chemie an der Universität Kasan

Über die Oxydation ungesättigter Verbindungen durch Peressigsäure

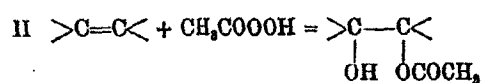
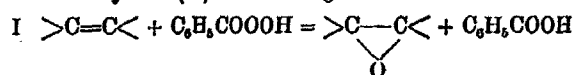
Von B. A. Arbusow und B. M. Michailow

(Eingegangen am 25. April 1930)

In jüngster Zeit haben J. Böeseken¹⁾ und seine Mitarbeiter in einer Reihe von Schriften die Oxydation ungesättigter Verbindungen mit Doppelbindung durch Peressigsäure eingehend behandelt.

Aus seinen Versuchsergebnissen zieht J. Böeseken den Schluß, daß sich der Vorgang der Oxydation ungesättigter Verbindungen mit Peressigsäure von dem durch Perbenzoesäure hervorgerufenen Oxydationsprozeß stark unterscheidet.

Wenn nämlich bei der Oxydation der Äthylene durch Perbenzoesäure, wie von N. A. Prileshajew und anderen Autoren gezeigt worden ist, Addition von Sauerstoff an die Doppelbindung unter Bildung der entsprechenden Oxyde (I) erfolgt, so soll nach Böeseken bei der Oxydation der Äthylene durch Peressigsäure Addition der ganzen Peressigsäuremolekel an die Doppelbindung unter Bildung von Monoacetylderivaten der entsprechenden Glykole (II) vor sich gehen.



In unserer vorangegangenen Abhandlung²⁾ haben wir am Beispiel des α -Pinens und d³-Karens dargetan, daß J. Böesekens Schema sich nicht rechtfertigt.

¹⁾ J. Böeseken, Chem. Zentralbl. 1927, I, 725; 1928, II, 145; 1929, I, 2400; 1929, II, 716.

²⁾ Dies Journ. 127, 1 (1930).

Das in ihr vorgebrachte experimentelle Material enthielt indessen keine Hinweise darüber, ob die Bildung von Oxyden bei der Oxydation mit Peressigsäure eine Allgemeinerscheinung oder von den an den genannten Terpenen haftenden Eigentümlichkeiten verursacht sei. Daher nahmen wir die Oxydation noch anderer Terpene sowie auch einiger Verbindungen aus anderen Klassen, mit denen J. Böseken gearbeitet hatte, mittels Peressigsäure vor.

Wir oxydierten demnach 1-Limonen, Cyclohexen, Anethol, Eugenol und Iso-Eugenol. Die Ergebnisse der Oxydation genannter Verbindungen mit Peressigsäure brachten den in unserem vorhergegangenen Aufsatz vorgebrachten Aufstellungen volle Bestätigung. Bei der Oxydation des 1-Limonens mit 1 Äquivalent der Peressigsäure in Ätherlösung ergab sich Limonen-Monooxyd (63% der Theorie) und bei der Oxydation des letzteren Limonen-Dioxyd, das ebenso wie das erstgenannte in seinen Eigenschaften dem von N. A. Prileshajew¹⁾ und H. Meerwein²⁾ beschriebenen Limonenoxyd und -dioxyd identisch war.

J. Böseken hatte bei der Oxydation des Cyclohexens ein Monoacetylderivat mit einem Beigemisch von Diacetylderivat in Form eines zähflüssigen Öles und außerdem als Verseifungsergebnis der Acetate Cyclohexen-trans-glykol erhalten. Wir erzielten bei der Oxydation des Cyclohexens mit 7 Prozent ätherischer Peressigsäurelösung als einziges Reaktionsprodukt Cyclohexenoxyd in der Menge von 67% der Theorie, das dem von S. S. Nametkin³⁾ gewonnenen Cyclohexenoxyd identisch war. Die gleichen Resultate ergaben sich bei Oxydation des Cyclohexens mit einer 20 Prozent ätherischen Peressigsäurelösung (Ausbeute an Oxyd 66% der Theorie). Mithin bilden sich nicht nur bei Benutzung einer 7 Prozent, sondern auch einer 20 Prozent Peressigsäurelösung keine Acetylderivate. Bei Einwirkung von Essigsäure auf das erhaltene Cyclohexenoxyd war keine Reaktion zu beobachten, was mit den Resultaten der Cyclohexenoxydation mittels Peressigsäure in Einklang steht.

¹⁾ N. A. Prileshajew, Ber. 42, 4814 (1909).

²⁾ H. Meerwein, Dies. Journ. [2] 113, 19 (1926).

³⁾ S. S. Nametkin, Ztschr. Russ. Chem. Ges. 55, 60 (1924).

Bei der Oxydation von Anethol erhielt J. Böeseken einen dicken Sirup von hellbrauner Farbe, der nach seiner Feststellung aus Monoacetat mit geringer Diacetatbeimischung besteht. Es ergaben sich bei der Anetholoxydation mit 8prozent. ätherischer Peressigsäurelösung etwas unerwartete Resultate: als Hauptreaktionsprodukt erhielten wir Anethol-Monoacetat (60% der Theorie) in Form einer dicken Flüssigkeit vom Siedepunkt 162—163° bei 5 mm, die nach einigen Tagen vollkommen krystallisierte, und eine geringe Menge Anetholoxyd (10% der Theorie). Diese Monoacetatbildung ließ sich darauf zurückführen, daß das Anetholoxyd sehr leicht die Essigsäure unter Bildung von Monoacetat addiert, was sich uns auch in weiteren entsprechenden Versuchen bestätigte.

So erhielten wir bei der Oxydation von Anethol mit 1,5prozent. ätherischer Peressigsäurelösung ein vollkommen anderes Bild: es ergaben sich uns nämlich an Anetholoxyd 60% der Theorie mit Sdp. 122—124° bei 9,5 mm und lediglich Spuren von Monoacetat.

Das Anetholoxyd reagiert mit Eisessigsäure bei Zimmertemperatur heftig unter Bildung von Monoacetat und einer geringfügigen Menge Diacetat.

Das erzielte experimentelle Material berechtigt uns zu nachstehender Folgerung: Die Oxydation der Äthylene mit Peressigsäure verläuft analog der Oxydation mit Perbenzoesäure und läßt als erste Reaktionsprodukte die entsprechenden Oxyde entstehen.

Die Monoacetate sind im Gegensatz zu Böesekens Auffassung sekundäre Reaktionsprodukte.

Der Parallelismus zwischen der Oxydation ungesättigter Verbindungen mit Peressigsäure einerseits und Perbenzoesäure andererseits kann auch an anderen Beispielen nachgewiesen werden. So ist nach H. Meerweins¹⁾ Beobachtungen die Geschwindigkeit, mit der die Oxydation des Eugenols und Iso-Eugenols bei Anwendung der Perbenzoesäure verläuft, eine verschiedene: das Iso-Eugenol oxydiert sich rasch, und unter den Meerweinschen Versuchsbedingungen hatten in 420 Min. 100% der Perbenzoesäure reagiert, während das Eugenol sich

¹⁾ A. a. O.

sehr langsam oxydiert (in 420 Minuten Reaktion nur 20 %). Unsere Versuche zeigten, daß auch bei Verwendung von Peressigsäure das Iso-Eugenol sich rasch oxydiert (8–10 Stdn.), während das Eugenol sogar in 210 Stunden bloß auf 68 % reagiert hatte. Das Oxydationsprodukt des Eugenols und Iso-Eugenols in reiner Form auszuscheiden, gelang nicht, da bei der Ausscheidung Verharzung und Verdickung der Reaktionsprodukte vor sich geht.

Von N. A. Prileshajew¹⁾ ist an der Zimtsäure gezeigt worden, daß die Carboxylgruppe in der α -Stellung zur Doppelbindung solche Derivate zum Oxydieren durch Perbenzoesäure vollkommen unfähig macht.

Die gleiche Erscheinung beobachteten wir bei den Versuchen, Cumarin mit Peressigsäure zu oxydieren.

Experimenteller Teil

Oxydation von Limonen mit Peressigsäure

Zur Reaktion kamen 30 g l-Limonen mit nachstehenden Konstanten:

$$\text{Sdp. } 57^\circ \text{ bei } 9 \text{ mm} \quad |\alpha|_D^{20} = -113,38 \quad \frac{\alpha_D}{d} = 1,137.$$

Das Limonen wurde in 400 ccm Trockenäther gelöst und zur Lösung 27 g oder 1 Mol. 75 Prozent. Peressigsäure zugeflossen gelassen (Überschuß 3,2 g). Nach 40 stündigem Stehen wurde die Lösung neutralisiert, mit geschmolzener Pottasche getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rest im Vakuum bei 10 mm fraktioniert.

1.	65–74°	2,9 g
2.	74–82°	21,1 g
3.	82–110°	8,4 g
	Rest	0,5 g

Nach drei Destillierungen wurden folgende Fraktionen erhalten:

1.	65–74° bei 9,5 mm	3,3 g
2.	74–75,5° bei 9,5 mm	19,0 g
3.	75,5–102° bei 9,5 mm	3,3 g
	Rest	4,5 g

¹⁾ Ztschr. Russ. Chem. Ges. 44, 640 (1912).

Die Fraktion mit Sdp. 74—75,5 bei 9,5 mm stellt eine bewegliche Flüssigkeit mit Fruchtgeruch dar:

$$d_4^{20} = 0,982 \quad [\alpha]_D^{20} = -65,13^\circ \quad \frac{\alpha_o}{\alpha_j} = 1,134$$

und deckt sich in ihren Konstanten mit Ausnahme der Drehung mit dem von N. A. Prileshajew und H. Meerwein beschriebenen 1—2-Monooxyd des d-Limonens.

Ansbeute an Monooxyd 69% der Theorie, d. h. die gleiche wie bei Verwendung von Perbenzoesäure.

Oxydation des 1—2-Monooxyds des l-Limonens mit Peressigsäure

Zu 15 g Limonen-Monooxydlösung in 120 ccm Äther kamen 10,9 g 73,47 prozent. Peressigsäure. Die Reaktion war zu Ende nach 68 Stunden. Das Reaktionsprodukt wurde in üblicher Weise behandelt und nach zwei Destillationen lagen nachstehende Fraktionen vor:

1.	75—90° bei 10 mm	1,4 g
2.	90—106° bei 10 mm	2,6 g
3.	106—108° bei 10 mm	8,5 g
4.	108—110° bei 10 mm	0,6 g
	Rest	0,6 g

Die Fraktion vom Sdp. 106—108° bei 10 mm stellte eine bewegliche Flüssigkeit mit Fruchtgeruch dar.

$$d_4^{20} = 1,0416; \quad d_4^{25} = 1,0253.$$

Die Analyse derselben ergab folgende Resultate:

Einwage: 0,1809 g Subst.: 0,4760 g CO₂, 0,1642 g H₂O.

C ₁₀ H ₁₆ O ₂	Ber. C 71,37	H 9,59
	Gef. „ 71,20	„ 10,06.

Demnach stellt die Fraktion vom Sdp. 106—108° bei 10 mm sowohl ihren physikalischen Eigenschaften nach wie der Analyse entsprechend das von N. A. Prileshajew beschriebene Limonendioxyd dar.

Das Limonendioxyd ist mit 10 prozent. Schwefelsäure leicht hydratisierbar, wobei beträchtliche Wärmeentwicklung stattfindet und als Resultat sich das amorphe Limonetril N. A. Prileshajews ergibt.

Oxydation des Cyclohexens mit Peressigsäure

Das Cyclohexen wurde nach dem Senderenschen Verfahren¹⁾ durch Erhitzung von Cyclohexanol mit Schwefelsäure hergestellt.

Zu 20,8 g Cyclohexenlösung vom Sdp. 84—85° in 400 ccm Trockenäther wurden beim Erkalten 28,5 g 75 prozent. Peressigsäure gefügt (Überschuß 2 g). Die Reaktion war von Wärmeentwicklung begleitet. Nach 68 Stunden (übriggeblieben waren 3,5 g Peressigsäure) wurde die Lösung mit Alkali neutralisiert, die Ätherlösung mit geschmolzener Pottasche getrocknet.

Der nach der Entfernung des Äthers verbleibende Rest gab bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck nachstehende Fraktionen:

1.	80—129°	4,1 g
2.	129—181°	18,5 g
3.	181—186°	0,5 g
	Rest	0,8 g

Bei der zweiten Destillation wurde eine zweite Fraktion mit Sdp. 129,5—180,5° in einer Menge von 18,2 g ausgeschieden, die in allen ihren Eigenschaften mit dem von S. S. Nametkin bei der Oxydation von Cyclohexen durch Perbenzoesäure erhaltenen Cyclohexenoxyd identisch war. Spezifisches Gewicht des gewonnenen Oxyds $d_4^{20} = 0,9680$.

Ausbeute an reinem Oxyd 67% der Theorie. Von Monoacetylderivat war auch keine Spur vorhanden.

Bei der Hydratisierung des Oxyds mit 1 prozent. Schwefelsäure ergab sich trans-Glykol nach Umkrystallisierung aus Chloroform-Benzin mit dem Schmp. 102—103°.

Oxydation des Cyclohexens mit 20 prozent. Peressigsäure

19,4 g Cyclohexen in Ätherlösung (80 ccm) wurden mit 25,2 g 79,5 prozent. Peressigsäure (Überschuß 2 g) oxydiert. Die Reaktion verlief stürmisch und trotz Kühlung kam der Äther zum Sieden.

¹⁾ J. P. Senderen, Compt. rend. 154, 1168 (1912).
Journal f. prakt. Chemie [2] Bd. 127.

Nach 18 Stunden wurde die Lösung in der üblichen Weise aufgearbeitet. Nach zwei fraktionierten Destillationen ergaben sich nachstehende Fraktionen:

1.	80—129°	2,7 g
2.	129—181°	13,8 g
	Rest	2,0 g

Ausbeute an reinem Oxyd 60% der Theorie. An Monoacetat ergab sich auch hier nicht das mindeste.

Bei einer Vermischung des Cyclohexenoxyds mit 1 Äquivalent Eisessigsäure war, soweit ersichtlich, keine Reaktion zu beobachten.

Oxydation des Anethols mit 8prozent. Peressigsäure

50 g Anethol vom Sdp. 110° bei 18 mm werden in 365 ccm Trockenäther gelöst und zur Lösung 37,4 g 75 prozent. Peressigsäure (Überschuß 2,3 g) zufließen gelassen. Nach 21 Stdn. (verblieben waren 4 g Peressigsäure) wurde die Lösung mit Alkali neutralisiert, mit geschmolzener Pottasche getrocknet und der Äther verjagt.

Der Rest (33,5 g) gab bei der Fraktionierung unter 5 mm nachstehende Fraktionen:

1.	105—140°	8 g
2.	140—165°	58,5 g
	Rest	1,5 g

Nach drei Destillationen ergaben sich die Fraktionen:

1.	109—120° bei 10 mm	3,7 g
2.	120—130° bei 10 mm	5,8 g
3.	130—170° bei 10 mm	3,4 g
4.	162—163° bei 5 mm	41,8 g
	Rest	2,5 g

Fraktion 4 vom Sdp. 162—163° bei 5 mm stellte einen dicken, fast geruchlosen Sirup von schwach gelbgrüner Farbe dar. Nach einigen Tagen war Fraktion 4 durchweg zu einer farblosen, paraffinartigen Masse vom Schmp. 58—61° krytallisiert.

Analyse:

Einwage: 0,1202 g Subst.: 0,2822 g CO₂, 0,0822 g H₂O.

C ₁₂ H ₁₆ O ₄	Ber. C 64,24	H 7,14
	Gef. „ 64,08	„ 7,59.



Somit war die Fraktion 162—163° bei 5 mm ein reines Anethol-glykol-monoacetat. Ausbeute an Monoacetat 55% der Theorie. Bei der alkalischen Verseifung des Monoacetats wurde Anetholglykol vom Schmp. 62—63°, das mit dem α -Glykol des Anethols¹⁾ identisch ist, erhalten.

Aus der Fraktion 2 vom Sdp. 120—130° bei 10 mm wurden 3 g einer Substanz vom Sdp. 127—130° bei 12,5 mm ausgeschieden, die reines Anetholoxyd darstellt (s. weiter unten). Oxydausbeute 10% der Theorie.

Fraktion 1 enthielt nicht in Reaktion getretenes Anethol.

Oxydation des Anethols mit 1,5prozent. Peressigsäure

Zur Reaktion kamen 30 g Anethol in 1140 ccm Trockenäther und 23,2 g 73,5prozent. Peressigsäure (Überschuß 1,6 g). Nach 68 Stunden (3,9 g Peressigsäure blieben unverändert) wurde die Lösung in der gewohnten Weise aufgearbeitet.

Der Rückstand (32 g) ergab nach 4 Destillationen nachstehende Fraktionen:

1.	107—118° bei 10 mm	2,6 g
2.	118—122° bei 9,5 mm	2,2 g
3.	122—124° bei 9,5 mm	13,5 g
4.	124—150° bei 9,5 mm	0,7 g
5.	150—173° bei 9,5 mm	3,0 g
	Rest	1,0 g

Fraktion 3 vom Sdp. 122—124° bei 9,5 mm stellt eine bewegliche, farblose Flüssigkeit mit schwachem Anetholgeruch dar und war reines Anetholoxyd.

Das Anetholoxyd zeigte nachstehende Konstanten:

Sdp. 122,5—123,5° bei 10,5 mm; $d_4^{20} = 1,0861$; $d_4^{25} = 1,0897$.

Analyse:

Einwage: 0,1430 Subst.: 0,3838 g CO₂, 0,1008 g H₂O.

C ₁₀ H ₁₂ O ₂	Ber. C 73,17	H 7,82
	Gef. „ 73,20	„ 7,83

Ausbeute an Anetholoxyd 55,7% der Theorie, bei Einbeziehung der nahestehenden zweiten Fraktion 62% der Theorie.

Fraktion 5 bestand in der Hauptsache aus Monoacetat (3 g oder 6,7% der Theorie).

¹⁾ Bebstein, C. VI, 1123 (1923).

Einwirkung der Essigsäure auf das Anetholoxyd

Zu 8,5 g Anetholoxyd vom Sdp. 122—124° bei 9,5 mm wurden 3,5 g Eisessigsäure (Überschuß 0,4 g) zuzießen gelassen. Die Reaktion ging unter starker Wärmeentwicklung vonstatten und die Temperatur des Reaktionsgemisches stieg von 20° auf 70°. Nach 24 Stunden wurde das Reaktionsprodukt im Vakuum bei 6 mm destilliert.

1.	118—164°	1,4 g
2.	164—166°	3,7 g
3.	166—207°	2,8 g
	Rest	1,5 g

Die Fraktion 164—166° bei 6 mm krystallisierte am nächsten Tage und stellte Anethol-glykol-monoacetat dar.

Die Fraktion 166—207° bei 6 mm enthielt anscheinend ein Gemisch von Monoacetat und Diacetat.

Oxydation von Eugenol mit Peressigsäure

Zur Reaktion kamen 20 g Eugenol vom Sdp. 116—118° bei 6 mm und 12,6 g 79,5 prozent. Peressigsäure (10 g, d. i. 0,7 g Überschuß an Peressigsäure) sowie 252 ccm Trockenäther. Das Eugenol oxydiert sich sehr langsam, wie aus den nachstehenden Zahlen ersichtlich wird:

Zeit in Stunden	Oxydiertes Eugenol
24	18,4 %
48	30,3 "
92	43,9 "
188	58,6 "
210	68,8 "

Nach 258 Stunden wurde die Lösung mit Ammoniakgas neutralisiert, von essigsauerm Ammonium abfiltriert, der Äther verjagt und der Rest destilliert.

1.	105—145° bei 4 mm	10,4 g
2.	145—150° bei 4 mm	5,5 g

Im Kolben ein undestillierbarer, verharzter Rest.

Die Hauptmasse der 1. Fraktion ging bei der zweiten Destillation innerhalb 108—110° bei 4 mm über und bestand aus unangegriffenem Eugenol. Aus der 2. Fraktion wurde eine Fraktion vom Sdp. 158,5—159° bei 5,5 mm in einer Menge von

2 g ausgeschieden, die eine dicke, rasch sich gelb färbende Flüssigkeit mit schwachem Zimtgeruch bildete.

Die Analyse dieser Fraktion gab folgende Resultate:

Einwage: 0,1292 g Subst.: 0,8120 g CO₂, 0,0816 g H₂O.

C ₁₀ H ₁₂ O ₈	Ber. C 66,67	H 6,67
	Gef. „ 65,86	„ 7,02.

Demnach kommt die erhaltene Verbindung in ihrer Zusammensetzung dem Eugenoloxyd nahe. Wegen ihrer geringen Menge wurde diese Fraktion nicht näher untersucht.

Oxydation des Iso-Eugenols mit Peressigsäure

Das Iso-Eugenol wurde entsprechend den Anweisungen von Gohkale, Sudborough und Watson¹⁾ durch Isomerisation von Eugenol mit Ätzkali dargestellt und zeigte den Sdp. 124—126° bei 5 mm. Für den Oxydationsprozeß wurden 25,8 g Iso-Eugenol, 19,5 g 79 prozent. Peressigsäure und 500 ccm Trockenäther genommen.

Die Reaktion verläuft unter Wärmeentwicklung und die Temperatur des Reaktionsgemisches hielt sich 1½ Stunden lang auf 30—34°. Nach 15 Stunden war nur ein Peressigsäureüberschuß übriggeblieben. Bei Neutralisation der Ätherlösung mit wäßrigem Alkali erfolgt Verharzung und das gesamte Reaktionsprodukt geht in die wäßrige Lösung über, aus der es auszuschcheiden nicht gelingt. Daher wurde entsprechend N. A. Prileshajews Hinweisen²⁾ die Neutralisation mit Ammoniakgas unter Schneekühlung vorgenommen. Die Ätherlösung wurde von essigsaurem Ammonium abfiltriert und der Äther verjagt.

Der dunkelbraune Rest ergab bei der Destillation nachstehende Fraktionen:

1. 90—180° bei 6,5 mm 8 g
2. 180—190° bei 7,0 mm 7,5 g

Im Kolben verblieb eine erhebliche Menge an verharztem Rückstand.

¹⁾ Chem. Zentralbl. 1924, II, 824.

²⁾ Ztschr. Russ. Chem. Ges. 43, 615 (1911).

Die Hauptmasse der 1. Fraktion ging nach einer Reihe von Destillationen zwischen 113° und 114° bei 6 mm über und kam in ihren physikalischen Eigenschaften und nach Ausweis der Analyse dem Eugenol nahe.

Analyse der Fraktion 113—114° bei 6 mm:

Einwage: 0,1423 g Subst.: 0,3777 g CO₂, 0,0999 g H₂O.

C ₁₀ H ₁₂ O ₂	Ber. C 73,2	H 7,3
	Gef. „ 72,4	„ 7,7.

Aus der Fraktion 180—190° bei 7 mm wurde nach zwei Destillationen eine Fraktion vom Sdp. 159—160° bei 6 mm abgetrennt, die sowohl dem Siedepunkt als dem Analysenausweis nach der bei der Oxydation des Eugenols hochsiedenden Fraktion nahestand (Eugenoloxyd[?]).

Analyse der Fraktion 159—160° bei 6 mm.

Einwage: 0,1195 g Subst.: 0,2881 g CO₂, 0,0756 g H₂O.

C ₁₀ H ₁₂ O ₂	Ber. C 66,67	H 6,67
	Gef. „ 65,75	„ 7,02.

Die Ergebnisse unserer Versuche zur Oxydation des Eugenols und Iso-Eugenols mittels Peressigsäure gestatten einstweilen noch keine bestimmten Schlüsse und zeigen lediglich, daß die Reaktion, im gegebenen Falle gesteigert, kompliziert verläuft und von beträchtlicher Verharzung begleitet ist. Das weitere Studium der Reaktion ist im Gange.

Es gereicht uns zur angenehmen Pflicht, Herrn Professor A. E. Arbusow an dieser Stelle für seine entgegenkommende Aufmerksamkeit bezüglich der vorliegenden Arbeit unseren verbindlichsten Dank auszusprechen.

Die einschlägigen Arbeiten sind aus den vom Ausschuß für Chemisation der Volkswirtschaft der USSR. dem Laboratorium bewilligten Mitteln bestritten worden.

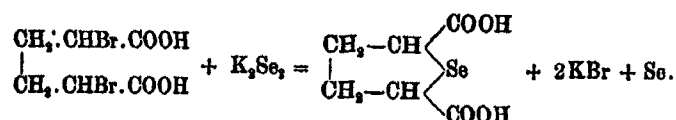
Mitteilung aus dem Laboratorium für organ. Chemie der Universität
 Upsala (Prof. Dr. L. Ramberg)

Über cis- und trans-Tetrahydroselenophen- α, α' -dicarbonsäuren

Von Arne Fredga

(Eingegangen am 26. April 1930)

Im Anschluß an einige Untersuchungen über $\alpha\alpha'$ -Diselenocyanadipinsäuren wollte ich auch die $\alpha\alpha'$ -Diselenid-adipinsäuren darstellen. Durch Zersetzung der selencyansubstituierten Säuren wurden bisher nur amorphe, wahrscheinlich polymere Verbindungen erhalten. Backer und van Dam¹⁾ haben kürzlich gezeigt, daß Diselenid-dicarbonsäuren durch Umsetzung von halogensubstituierten Säuren mit Kaliumdiselenid in guter Ausbeute erhalten werden können. Selbst habe ich in einigen Fällen diese Methode mit bestem Erfolge geprüft. Als aber *meso*-Dibrom-adipinsäure mit K_2Se_2 in Reaktion gebracht wurde, erhielt ich, statt der erwarteten Diselenidsäure, eine Verbindung von der Zusammensetzung einer Tetrahydroselenophen- $\alpha\alpha'$ -dicarbonsäure; die Hälfte des Selens wurde dabei ausgeschieden:



Vielleicht könnte man in dieser Reaktion ein Beispiel der allgemeinen Tendenz zur Bildung von Fünfferringen sehen.

Der Stammkörper dieser Verbindungen, das Tetrahydroselenophen, ist von Morgan²⁾ auf verschiedene Weisen dargestellt und gut charakterisiert worden. Von der $\alpha\alpha'$ -Dicarbonsäure dieser Körper kann man zwei Stereoisomere erwarten;

¹⁾ Recueil d. Trav. Chim. d. Pays-Bas 48, 1287 (1929).

²⁾ Journ. of the Chem. Soc. London 1929, 1096.

die *trans*-Form soll in optischen Antipoden gespaltet werden können. Die erhaltene Säure schmolz scharf bei 173° und schien unter dem Mikroskop einheitlich. Es wurde deshalb versucht, die andere Form synthetisch darzustellen. Aus *racem*-Dibrom-adipinsäure und Kaliummonoselenid wurde auch eine ebenfalls einheitliche, mit der obigen Verbindung isomere Säure vom Schmp. 195° erhalten. Es verdient bemerkt zu werden, daß die tiefschmelzende, leichtlösliche Dibrom-adipinsäure die hochschmelzende, schwerer lösliche cyclische Verbindung gibt.

Da die Säure vom Schmp. 195° aus *racem*-Dibrom-adipinsäure erhalten wurde, konnte man mit einiger Wahrscheinlichkeit annehmen, daß sie selbst *racem(trans)*-Konfiguration besitzen könne. Diese Vermutung wurde durch einen in kleinem Maßstabe ausgeführten Spaltungsversuch mit Brucin bestätigt. Die bei 173° schmelzende Säure muß folglich als die *meso(cis)*-Form betrachtet werden.

Die Tetrahydroselenophen-dicarbonensäuren lassen sich in bicarbonatalkalischer Lösung mit Jod titrieren; obwohl die Reaktion gegen Ende der Titrierung nicht ganz momentan verläuft, läßt sich der Umschlagspunkt scharf erkennen. 1 Mol Säure verbraucht 2 Äquivalente Jod; es wird also eine Verbindung des vierwertigen Selens gebildet. Eine durch das Jod bewirkte partielle Dehydrierung des selenhaltigen Ringes ist ausgeschlossen, da auch nichtcyclische Selendicarbonensäuren, z. B. die Selendiglykolsäure, in ähnlicher Weise titriert werden können. Beim Ansäuern mit einer starken Säure wird das Jod quantitativ wieder ausgeschieden und läßt sich mit Thiosulfat titrieren.

Präparative Untersuchungen über die Oxydationsprodukte der Selendicarbonensäuren sind im Gang.

Versuche

Ausgangsmaterialien: Die beiden stereoisomeren $\alpha\alpha'$ -Dibrom-adipinsäuren wurden durch Bromieren von käuflicher Adipinsäure erhalten. Die Konfiguration ist von Holmberg¹⁾ durch Spaltung der niedrighschmelzenden Form in ihre optisch-

¹⁾ Ber. 58, 1801 (1925).

aktiven Antipoden festgestellt. Das Bromieren und die Trennung der Isomeren wurden in der Hauptsache nach Holmberg ausgeführt. Die erhaltenen Säuren schmolzen nach Umkrystallisieren aus Ameisensäure bei 136—138° bzw. 191—192°.

Wäßrige Lösungen von K_2Se_3 und K_2Se wurden nach Backer und van Dam¹⁾ dargestellt.

cis-Tetrahydroselenophen- α, α' -dicarbonsäure

15,1 g (0,05 Mol) *meso*-Dibrom-adipinsäure, in etwas Aceton gelöst, wurde mit einer gekühlten Lösung von der berechneten Menge Soda neutralisiert und sofort tropfenweise unter Turbinieren zu einer eisgekühlten Lösung von 0,05 Mol K_2Se_3 gesetzt. Eine reichliche Menge Selen wurde ausgeschieden. Am nächsten Tage wurde das Selen abfiltriert, die etwas gelbliche Lösung mit Schwefelsäure im Überschuß versetzt und wiederholt mit Äther ausgeschüttelt. Ausbeute an Rohprodukt 9 g = 80% der Theorie. Die Säure wurde zweimal aus Essigester und einmal aus Wasser umkrystallisiert; sie bildet Nadeln oder unregelmäßige Tafeln, dickere Krystalle sind schwach grünlichgelb. Leicht löslich in Alkohol, weniger in Essigester, schwer in Benzol und Chloroform. Schmp. 173°.

Für die Molekulargewichtsbestimmung wurde Aceton gewählt weil die Säure darin besonders leicht löslich ist. Die ebullioskopische Konstante des Acetons wird sehr verschieden angegeben; ich habe den aus der Dampfbildungswärme berechneten Wert 17,1 gebraucht.

0,2550 g Subst.: 0,0900 g Se. — 0,1753 g Subst.: 17,11 ccm 0,0919 n-NaOH (Phenolphthalein). — 0,2826, 0,4820 g Subst. in 13,51 g Aceton: $\Delta = 0,154^\circ, 0,272^\circ$.

$C_8H_{10}O_4Se$ (223,3)	Ber. Se 35,47	Äq.-Gew. 111,6	Mol.-Gew. 223,3
	Gef. „ 35,29	„ 111,5	„ 222, 224.

5,00 ccm der bei 25° gesättigten wäßrigen Lösung verbrauchten 31,00 ccm 0,0919 n-NaOH. Löslichkeit bei 25°: 0,285 Mol/Liter = 63,6 g/Liter.

Die primäre Dissoziationskonstante wurde durch Leitfähigkeitsmessungen bei 25° bestimmt. Das Leitvermögen ändert sich während der Messung langsam; es konnte festgestellt werden, daß es sich um eine Heterogenreaktion bei den Elek-

¹⁾ Vgl. Ann. 1 S. 103.

troden, wahrscheinlich eine Oxydation unter Vermittlung des Platins, handelt. Bei den Messungen wurden die vorgewärmten Elektroden in die ebenfalls vorgewärmte Lösung niedergeführt, der Widerstand sofort bestimmt und die Änderung während wenigstens 5 Minuten verfolgt.

$\mu_{\infty} = 370$ (nach Ostwald geschätzt)

v	μ	100α	$k \cdot 10^4$
16	23,28	6,292	2,6
32	32,77	8,858	2,7
64	45,71	12,35	2,7
128	63,07	17,04	2,7
256	85,95	23,23	2,7
512	115,9	31,82	2,8
1024	153,5	41,49	2,9

$$k_1 = 2,7 \cdot 10^{-4}$$

Silbersalz. Die neutralisierte Lösung der Säure gibt mit Silbernitrat einen weißen, amorphen Niederschlag; er verwandelt sich nach 1—2 Tagen in ziemlich große, glänzende Schuppen, die 2 Mol Wasser enthalten. In siedendem Wasser etwas löslich.

0,3517 g Subst.: 0,2137 g AgCl und 0,0595 g Se.

$C_8H_8O_4SeAg_2, 2H_2O$ (473,0)	Ber. Ag 45,62	Se 16,74
	Gef. „ 45,78	„ 16,92

Mit Bleiacetat erhält man einen weißen, in siedendem Wasser löslichen Niederschlag. Kupfersalze erzeugen grüne Färbung.

trans-Tetrahydroselenophen- $\alpha\alpha'$ -dicarbonsäure

7,5 g (0,025 Mol) *racem*-Dibrom-adipinsäure, in etwas Wasser gelöst, wurden mit Soda neutralisiert und einer Lösung von 0,025 Mol K_2Se zugesetzt. Die Reaktion fand unter schwacher Wärmeentwicklung statt. Am nächsten Tage wurde, nach Ansäuern mit H_2SO_4 , ein rascher CO_2 -Strom durchgeleitet, um etwa vorhandenes H_2Se zu entfernen. Etwas Selen wurde dabei abgeschieden. Allmählich krystallisierte auch 1 g Reaktionsprodukt aus; eine größere Menge wurde durch wiederholtes Ausschütteln der Lösung mit Äther erhalten. Ausbeute 3 g. Schmelzpunkt nach zweimaligem Umkrystallisieren aus

Wasser 195°. Weiße Krystalle von rhomboederähnlichem Habitus. Weniger löslich als die *cis*-Verbindung.

0,2810 g Subst.: 0,0816 g Se. — 0,1408 g Subst.: 18,70 ccm 0,0919 n-NaOH (Phenolphthalein). — 0,2881, 0,4498 g Subst. in 18,05 g Aceton: $\lambda = 0,184^\circ, 0,273^\circ$.

$C_6H_8O_4Se$ (228,8) Ber. Se 35,47 Äq.-Gew. 111,6 Mol.-Gew. 228,8
Gef. „ 35,33 „ 111,9 „ 228, 216

5,00 ccm der bei 25° gesättigten wäßrigen Lösung verbrauchten 9,78 ccm 0,0919 n-NaOH. Löslichkeit bei 25: 0,090 Mol/Liter = 20,1 g/Liter.

Die Leitfähigkeitsbestimmung wurde wie bei der *cis*-Verbindung ausgeführt.

$\mu_\infty = 870$ (nach Ostwald geschätzt)

ν	μ	100 α	$k \cdot 10^4$
32	36,82	9,816	3,8
64	50,70	13,70	3,4
128	69,87	18,88	3,4
256	95,44	25,79	3,5
512	128,6	34,77	3,6
1024	170,0	45,95	3,9

$$k_1 = 3,4 \cdot 10^{-4}$$

Die *trans*-Säure ist also deutlich stärker als die *cis*-Verbindung. Dieses Verhältnis wurde auch bei anderen cyclischen Dicarbonsäuren, z. B. den Hexahydrophthalsäuren¹⁾ beobachtet. Auch der durch die sekundäre Dissoziation verursachte „Gang“ der Konstante ist bei der *trans*-Verbindung größer.

Silbersalz. Weißer, flockiger Niederschlag, der bald feinkristallinisch wird. Sehr kleine Nadeln mit gerader Auslöschung.

0,8856 g Subst.: 0,2885 g AgCl, 0,0622 g Se.

$C_6H_8O_4SeAg_2$ (487,0) Ber. Ag 49,37 Se 18,12
Gef. „ 49,11 „ 18,11

Gegen Blei- und Kupfersalze verhält sich die Säure wie die *cis*-Verbindung.

Spaltungsversuch

0,22 g (0,001 Mol) der Säure vom Schmp. 195° wurde mit NaOH neutralisiert und mit einer Lösung von 0,002 Mol Brucin-chlorhydrat versetzt; das Gesamtvolumen der Lösung war etwa

¹⁾ Smith, Z. f. phys. Chem. 25, 210 (1898).

85 ccm. Durch Reiben eines Tropfens der Lösung auf einem Uhrglase wurde Krystallisation hervorgerufen. Am nächsten Tage hatten sich 0,32 g Brucinsalz ausgeschieden. 0,316 g lufttrockenes Salz wurde in Wasser gelöst, das Brucin mit NaOH in Freiheit gesetzt und durch fünfmaliges Ausschütteln mit Chloroform entfernt. Die alkalische Lösung wurde mit Schwefelsäure angesäuert und auf 40 ccm verdünnt; sie zeigte in 2 dm-Rohr $\alpha_D = -0,77^\circ$. Die Mutterlauge wurde in ähnlicher Weise behandelt und auf 100 ccm verdünnt; sie zeigte in 2 dm-Rohr $\alpha_D = +0,34^\circ$.

Da eine Analyse des Brucinsalzes nicht ausgeführt wurde, läßt sich über die spezifische Drehung der erhaltenen Präparate nichts Bestimmtes aussagen. Die erhaltenen Drehungswerte scheinen jedoch eine ziemlich hohe Aktivität anzudeuten.

Oxydationsversuche mit Jod

Die Titrierungen wurden in bicarbonatalkalischer Lösung mit 0,0948 n-Jodlösung ausgeführt.

cis-Tetrahydroselenophen- $\alpha\alpha'$ -dicarbonsäure

0,1832 g Subst.: 12,62 ccm J-Lösung.

Ber. Äq.-Gew. 111,6 Gef. Äq.-Gew. 111,3

trans-Tetrahydroselenophen- $\alpha\alpha'$ -dicarbonsäure

0,1286 g Subst.: 12,22 ccm J-Lösung.

Ber. Äq.-Gew. 111,6 Gef. Äq.-Gew. 111,0

Die Lösung wurde mit HCl angesäuert und mit 0,0962 n-Thiosulfatlösung titriert. Sie verbrauchte 12,09 ccm. Verhältnis Jod/Thiosulfat = 0,996.

Selen-diglykolsäure

0,1278 g Subst.: 13,61 ccm J-Lösung.

Ber. Äq.-Gew. 98,6 Gef. Äq.-Gew. 98,7.

Die Selen-diglykolsäure wurde aus Chloressigsäure und K_2Se dargestellt und aus Benzol + Essigester umkrystallisiert. Sie zeigte gegen Lauge das Äq.-Gew. 98,7.

Upsala, April 1930.

Aus dem chem. Laboratorium der Eidgen. techn. Hochschule Zürich

Die Konstitution der Metallkomplexe indigoider Farbstoffe^{*)}

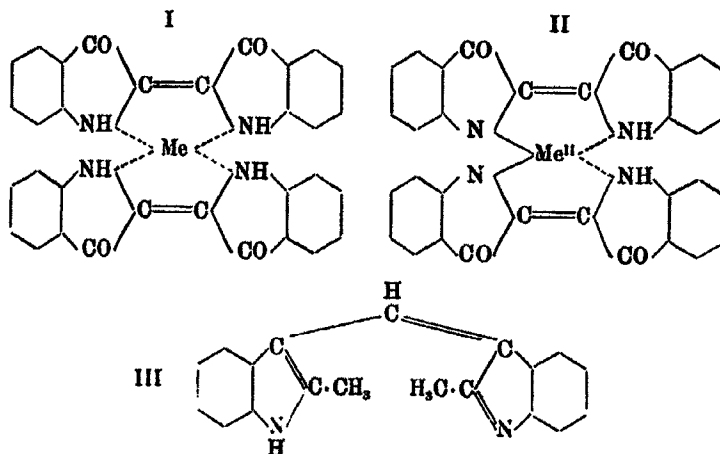
Von Hans Macheimer

Mit 2 Figuren

(Eingegangen am 12. Mai 1930)

24B-124

Die von A. Binz¹⁾ entdeckten Metallkomplexe des Indigo-farbstoffes besitzen nach Richard Kuhn und Hans Macheimer²⁾ weder die Konstitution (I), die von K. Kunz und Mitarbeitern heute vertreten wird³⁾, noch die von diesen früher aufgestellte cis-Formulierung (II).⁴⁾ Die Metallverbindungen leiten sich vielmehr von der Indigo-Transform ab und sind echte innere Metallkomplexe des Farbstoffes. Ebenso enthalten die Salze der Indolbase (III)⁵⁾ das Metall nicht nur durch Restvalenzen im Molekül gebunden, sondern in der bei organischen Verbindungen üblichen Form.



^{*)} Als Dissertation an der Universität Freiburg i. Br. eingereicht Sommer 1928.

Journal f. prakt. Chemie [2] Bd. 127.

K. Kunz und Mitarbeiter stützen ihre Theorie auf die Elementaranalyse der komplexen Metallverbindungen und auf die Tatsache, daß bei der Einwirkung von metallischem Zink, Kupfer und Natrium auf den Farbstoff kein Wasserstoff entwickelt wird. Sie suchen sie ferner zu begründen, indem sie die Verbindungen des Indigos mit Alkalilauge, Alkoholat, Zinntetrachlorid und Grignard-reagens als Molekülverbindungen interpretieren und Metallkomplexe des Diphenylindigos beschreiben, die denen von Indigo entsprechend konstituiert sein sollen.

Die theoretischen Vorstellungen von K. Kunz wurden bei Studien über die Entstehung und die Bindungsverhältnisse des Magnesiums im Chlorophyll⁶⁾ und in einer Arbeit über Versuche zur Darstellung eines Atmungsmodells an einer komplexen Eisenverbindung des Indigos⁷⁾ erweitert. Es wird die Ansicht vertreten, daß auch bei den wichtigen Naturfarbstoffen Hämoglobin und Chlorophyll die Metalle nur durch Partialvalenzen im Molekül gehalten werden, und daß die auffallenden physiologischen Funktionen der beiden Körper auf diese besondere Bindungsart der Metalle zurückzuführen ist.

In seinem Darmstädter Vortrag⁸⁾ bezeichnete K. Kunz die Ergebnisse von Richard Kuhn und Hans Machemer²⁾ als noch nicht genügend beweisend gegen seine Auffassung. Auf den Wunsch des Vortragenden wurde damals von einer Diskussion über die Konstitution der Metallkomplexe des Farbstoffes abgesehen. Da durch die angeführten Arbeiten Zweifel an der Konstitution der komplexen Metallverbindungen der Porphyrine des Blut- und Blattfarbstoffes aufgekommen sind, war die Entscheidung über die Existenzmöglichkeit der Kunzschen Verbindungen erforderlich. In der vorliegenden Untersuchung wird nochmals der Beweis erbracht, daß solche Metallkomplexe unter den angegebenen Versuchsbedingungen nicht darstellbar sind, und daß die an die lebende Zelle gebundenen Assimilations- und Atmungsprozesse nicht auf der rein komplexen Bindung der Metallatome im Sinne von K. Kunz beruhen.

Die Bindung der Metalle entspricht vielmehr der Lehre A. Werners über den Aufbau innerer Metallkomplexe. Durch das Studium von Lacken der Anthrachinonreihe mit zweiwertigen Metallen werden die nahen verwandtschaftlichen Be-

ziehungen der indigoiden Farbstoffe in ihrer Konstitution zu tierischen und pflanzlichen Naturfarbstoffen und technisch wichtigen Lackfarbstoffen von neuer Seite beleuchtet.⁸⁾

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr. Richard Kuhn für die wertvollen Ratschläge und Unterstützungen und Herrn Professor Dr. H. Staudinger für die freundliche Förderung meiner Arbeit auch an dieser Stelle meinen tiefsten Dank auszusprechen.

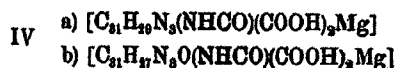
Allgemeiner Teil

Wernersche Koordinationslehre

Die Untersuchungen von A. Werner⁹⁾ über die Verbindungen höherer Ordnung führten zu dem Ergebnis, daß die Schwermetalle sich mit Koordinationsvalenzen betätigen können. Diese Fähigkeit tritt besonders deutlich bei den inneren Metallkomplexsalzen¹⁰⁾ hervor, die infolge dieser Kräftewirkung eine charakteristische Farbe besitzen und in organischen Lösungsmitteln schwer löslich sind. Die Bedingung, daß eine organische Verbindung Komplexbildung eingehen kann, ist die 1:5- oder 1:6-Stellung der sauren NH- oder OH-Gruppen zu N- oder O-haltigen Radikalen wie NH₂, NO, CO oder CS. Nur die heterocyclischen Nebenvalenz-5- und 6-Ringe zeichnen sich gemäß der Baeyerschen Spannungstheorie durch große Stabilität aus. Die wichtigsten inneren Metallsalze sind außer den beiden Naturfarbstoffen „Chlorophyll“ und „Hämoglobin“ die Farblacke.

Blattgrün

Das Chlorophyll ist der neutrale Phytol-mono-methylester einer „Chlorophyllin“ genannten Tricarbonsäure von der Formel (IV).¹¹⁾



Die Bindungsart des Magnesiums wurde von R. Willstätter¹²⁾ durch alkalischen Abbau der Chlorophyllinsalze mit alkoholischem Alkali und Natronkalk sichergestellt. Die Carboxylgruppen der Phylline werden hierbei nacheinander ab-

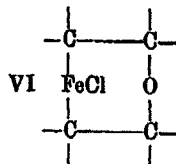
gespalten und das sauerstofffreie hochmolekulare „Ätiophyllin“ (V) erhalten, in dem das Magnesium noch innerkomplex gebunden ist. Die Carboxylgruppen im Chlorophyll und in den



Chlorophyllinen haben nach Richard Willstätter an der salzartigen Bindung der Metalle keinen Anteil. K. Kunz und K. Sehrbündt⁹⁾ bestätigen diese Angabe durch ihre Feststellung, daß auch die Ester der Porphyrine mit Metallacetaten gut krystallisierende Komplexe bilden.¹³⁾ Die Umsetzung ist quantitativ und die hierbei auftretende Essigsäure der angewandten Porphyrinmenge äquivalent. Durch Zusatz von Säuren werden aus den Metallverbindungen ohne Wasserstoffentwicklung und ohne Leukoporphyrinbildung die Grundsubstanzen zurückgehalten. Da in die Porphyrine die Metalle auch in der Oxydform infolge doppelten Umsatzes überraschend leicht, nicht aber in reinem metallischen Zustand eingeführt werden können¹⁴⁾, muß diese Körperklasse den bekannten inneren Komplexsalzen entsprechend konstituiert sein.¹⁵⁾ Das Gleiche gilt für die Metallkomplexe der Porphyrine des Blutfarbstoffs.

Blutfarbstoff

Die von M. Nenki und J. Zaleski¹⁶⁾ zuerst ausgesprochene Vermutung, daß das Eisen im Hämin an den Kohlenstoff gebunden ist (VI), wurde auf Grund der folgenden Arbeiten über die Einführung von Kupfer und Zink in Mesoporphyrin mittels



der Acetate¹⁷⁾ aufgegeben und die Ansicht ausgesprochen, daß auch die Chlorferri-Gruppe das Wasserstoffatom des Pyrrolstickstoffs substituiert. Der Beweis hierfür wurde von R. Willstätter erbracht.¹⁸⁾ Die Annahme von O. Piloty¹⁹⁾, nach welcher das Metall im Hämin an die beiden Carboxylgruppen

gebunden ist, und die 4 Stickstoffgruppen der 4 Pyrrolringe das Eisenatom in eine komplexe Sphäre ziehen, ist durch die Existenz des Hämin-diäthylesters schon widerlegt.²⁰⁾

Auch die Porphyrine von Hämin und die analog konstituierten Dipyrrylmethene geben in quantitativer Ausbeute mit Schwermetallacetaten sehr leicht schön krystallisierende Komplexsalze. Da in allen Fällen der Umsatz schon in der Kälte unter Bildung der berechneten Menge Essigsäure stattfindet, so bedarf es nach Lösung der Konstitution der Metallkomplexe des Indigos und der Indolbase keiner weiteren Beweise mehr, daß auch bei dem Eintritt der Metalle in das „Porphin-Gerüst“ Wasserstoffatome von Imidogruppen ersetzt werden, und daß außerdem das Metall noch koordinativ an die ungesättigten Stellen des Moleküls gebunden ist. Auf die Verwandtschaft der komplexen Metallverbindungen des Indigos mit denen des Chlorophylls, des Blutfarbstoffes und der Dipyrrylmethene ist schon öfters hingewiesen worden (Tab. I).

Farblacke

Über die Bindungsart der Metalle in den Farblacken herrscht kein Zweifel. Allgemein werden sie als Komplexverbindungen mit ringförmiger Struktur aufgefaßt.²¹⁾ Es ist bekannt, daß viele Beizenfarbstoffe tierischen und pflanzlichen Ursprungs sind und sich durch hohe Echtheitseigenschaften auszeichnen.

Anthrachinonfarbstoffe²²⁾: Krapp-, Kermes- und Cochenillefarbstoff.
 Flavonfarbstoffe²³⁾: Chrysin, Apigenin und Luteolin.
 Flavonolfarbstoffe²⁴⁾: Morin, Quercetin und Rhamnetin.
 Xanthonfarbstoffe²⁵⁾: Euxanthon usw.

Diese Körperklasse ordnet sich der Beizenregel von Möhlau und Steimig unter²⁶⁾, die aussagt, daß eine organische Verbindung nur dann die Fähigkeit besitzt, Farblacke zu bilden, wenn sich eine OH-Gruppe in Peristellung zum Chromophor befindet. Sie und die indigoiden Farbstoffe besitzen ferner die gemeinsame Eigenschaft, daß die in Orthostellung zum Carbonylradikal stehende OH- und NH-Gruppe nicht alkylierbar, aber leicht acetylierbar ist (Kostanecki-Dreherische Regel²⁷⁾ und mit Grignard-Reagenz unter Methanentwicklung quantitativ reagiert (Regel von Zerewitinoff.²⁸⁾

Diskussion der Kunzschen Nebenvalenztheorie

Der Indigofarbstoff liefert mit Säuren entsprechend den Flavon- und Xanthonfarbstoffen beständige krystalline Molekülverbindungen²⁹⁾, die auf 1 Mol. Farbstoff genau 1 Mol. Säure enthalten. Da aus den Untersuchungen von K. H. Meyer über die Affinitätsabsättigung am Carbonylsauerstoff³⁰⁾ hervorgeht, daß die farbigen Additionsprodukte der Ketone und Chinone mit Säuren und Metallsalzen gleichartig konstituiert sind, soll die Frage erörtert werden, ob die Halochromieerscheinungen des Indigos mit Metallacetaten auf der Bildung solcher Molekülverbindungen beruhen kann. Zum Vergleich wurden die Grundkörper der oben aufgezählten Beizenfarbstoffe und ähnlich konstituierte carbonylhaltige aromatische Verbindungen herangezogen.³¹⁾ Die Molekülverbindungen von Säuren und Metallsalzen einschließlich SnCl_4 mit:

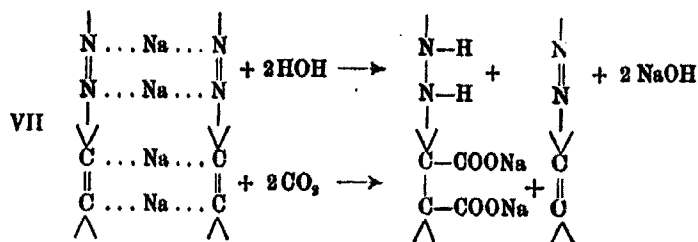
Dimethylpyron, j-Pyridon, Anthrachinon, Chromon,
Thiochromon, Flavon, Xanthon, Phenanthrenchinon,
Phenazin und Fluorenon

sind aber farblos oder nur gelb gefärbt.

Die Existenz von Metallkomplexen mit reiner Nebenvalenzbindung im Sinne von K. Kunz war nicht ohne weiteres abzulehnen. Denn man kennt derartige Verbindungen freier Metallatome mit einfachen Molekülgruppen in den nicht salzartigen Metallcarbonylen³²⁾, Metallammoniakaten³³⁾ und in den Metallnitrosoverbindungen.³⁴⁾

Die Carbonyle der Metalle der 8. Gruppe des periodischen Systems zeichnen sich aber im Gegensatz zu den Metallkomplexen des Indigos durch eine außerordentliche Beständigkeit gegen Wasser und Säuren aus, während die Carbonylverbindungen der Alkalimetalle³⁵⁾ wie die Ammoniakate der Alkali-³⁶⁾ und Erdalkalimetalle³⁷⁾ durch ihre große Reaktionsfähigkeit, Empfindlichkeit gegen Luftsauerstoff, starke alkalische Lösungen und durch ihre Explosivität auffallen. So wie nur die Ammoniakate von Metallen mit großem Atomvolumen existieren, addieren auch die organischen Verbindungen mit Doppelbindungen verschiedener Art wie $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{N}$ und $\text{N}=\text{N}$ ausschließlich Alkalimetalle zu charakteristisch gefärbten Additionsprodukten. Man faßt diese Körper als reine Koordi-

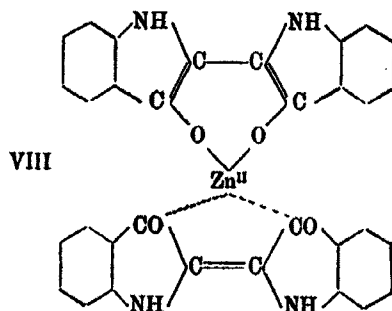
nationsverbindungen auf.³⁸⁾ Aber sie zeichnen sich durch enorme Sauerstoffempfindlichkeit und Explosivität aus, und bei ihrer Zersetzung mit Wasser erfolgt neben der Bildung von Lauge Ersatz des Metalls durch Wasserstoff, der nunmehr mit Hauptvalenz gebunden ist (VII).



Entsprechend erfolgt auch die Zersetzung der Emmertschen Pyridin-Na-Komplexe mit Wasser zu Tetrahydro-dipyridylen.

Da die freien Metalle der 8. Gruppe des periodischen Systems mit Ammoniak und dessen Substitutionsprodukten keine Koordinationsverbindungen eingehen, ist bei den Indigo-metallkomplexen nur noch die rein nebenvalenzmäßige Bindung der Metallatome an die Carbonylgruppen diskutierbar.³⁹⁾ Die Carbonylgruppen des Indigo- und Thioindigomoleküls senden in der Tat noch Partialvalenzen aus, wie aus der Existenz der Säureverbindungen ersichtlich ist.⁴⁰⁾

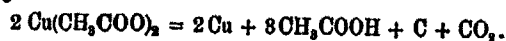
Mit der Auffassung einer rein valenzmäßigen Metalladdition an die Carbonylgruppen des Indigos kehrt man aber zu der bereits von K. Kunz widerlegten Auffassung zurück, daß die Metalle bei der Komplexbildung zum Metallsalz des Indigoweißes (VIII) addiert werden.¹⁾ Denn auch die reine Valenzverbindung des Zinks: $[(\text{Indigo})_2(\text{Zn})]$, die sich von dem echten



Metallsalz⁴¹⁾ infolge Halochromieerscheinung nur durch tiefere Farbe auszeichnen würde, sollte mit Wasser in Indigo, Indigweiß und Metallhydroxyd zerfallen. Bei der hydrolytischen Spaltung der Metallkomplexe des Farbstoffs (Zn-, Cu, Ag-, Na- und K-Salz) findet aber auch nicht spurenweise Küpenbildung statt.

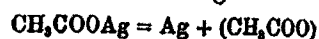
Nach den Kunzschen Vorstellungen sollte der Dehydroindigo⁴²⁾ zur Bildung von reinen Metallkomplexen befähigt sein. Er liefert jedoch mit Metallen, Metallcarbonaten, -hydroxyden, -oxyden und -acetaten keine Komplexe mehr.⁴³⁾

Die Metallverbindungen des Indigos entstehen besonders leicht aus Schwermetallacetaten und dem Farbstoff unter Bildung der auf Indigo berechneten Menge Essigsäure. Nach der Auffassung von R. Kuhn und H. Machemer über die Konstitution der Metallkomplexe indigoider Farbstoffe ist dies nicht anders zu erwarten. K. Kunz aber muß zur Stützung seiner Vermutungen eine komplizierte Zersetzungsreaktion der Metallacetate oder eine Umsetzung mit dem Lösungsmittel annehmen, die zur Abscheidung von freiem Metall führt, z. B. nach der Gleichung:



Eine solche Zersetzung findet nach W. Krönig⁴⁴⁾ bei Temperaturen von 200—500° statt. Die Bildung der Metallkomplexe des Indigos erfolgt dagegen bereits bei Zimmertemperatur und bei Indigomalonester⁴⁵⁾ und Indigophenylessigester⁴⁶⁾ schon bei -22° momentan.⁴⁷⁾

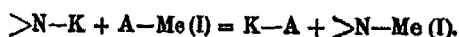
Bei der Komplexbildung mit Metallacetat findet keine Gasentwicklung statt. Daher scheidet obige Reaktion aus, die auch die Bildung von Kohlenstoff zur Folge hätte. Ebenso hat die thermische Zersetzung von Silberacetat nach Kunz-Sehrbundt⁴⁸⁾, in reinem Pyridin bei 90° und in trockenem Xylol bei 150°, nach der Gleichung:



keinen Zusammenhang mit der Komplexbildung. Eine derartige Reaktion, bei welcher der entstehende Rest (CH_3CO_2) nachträglich in noch unbekannter Weise unter Bildung von Essigsäure sich umsetzen soll, verläuft wohl nicht quantitativ.⁴⁹⁾ Sie ist die Folge einer Oxydation des Lösungsmittels.⁵⁰⁾ Berück-

sichtigt man noch, daß die durch Zersetzung der Metallacetate abgeschiedenen Metalle mit Indigo und Porphyrinen keine Komplexe zu bilden vermögen, so steht nichts mehr im Wege, diese Reaktionen auf doppelte Umsetzungen zurückzuführen.

Der Beweis wurde durch die Feststellung erbracht, daß die Natur des organischen Säurerestes unwesentlich ist. Bei der Bildung des Indigomalonesters oder -phenyllessigesters kann z. B. an Stelle von essigsaurem Silber das pyridinlösliche Metallsalz jeder schwachen organischen Säure verwendet werden. Ameisensaures, benzoesaures, weinsaures, zimtsaures, zitronensaures und bernsteinsaures Silber bilden die Metallkomplexe in der Kälte sofort. Die Arbeit von O. Schmitz-Dumont und E. Motzkus: „Über die inneren Komplexsalze der Diindyl- und Dipyrrol-methene“⁵¹⁾ ist eine Bestätigung der von R. Kuhn und H. Machamer aufgestellten Umsetzungsgleichung:



Die Autoren haben aus dem K- α -methylindyl- α' -methylindolyden-methan mit Cuprosalzen in flüssigem Ammoniak den Kupfer(I)-Komplex dargestellt und hierdurch gezeigt, daß dieser Körper dem Alkali- und Silbersalz, deren Konstitution bereits gelöst war²⁾, ganz entsprechend zu formulieren ist.

Durch einen doppelten Umsatz erklärt sich auch zwanglos die Bildung innerer Metallkomplexe mittels Kupfertetramminhydroxyd und Metallcarbonaten.¹⁸⁾ Nach K. Kunz müßte eine Spaltung in Metall Sauerstoff angenommen werden, die unter den Versuchsbedingungen nicht möglich ist. Das Silber- und Quecksilberoxyd lassen sich zwar entsprechend ihrer geringen Bildungswärme von 7,0 und 22,0 Cal. durch Erhitzen auf 270 und 300° in die Bestandteile zerlegen⁵²⁾, die Bildung von Kupfermetall aus Cu₂O erfolgt aber erst oberhalb 2000° und bei Zink- und Magnesiumoxyd ist die Temperatur gar nicht ermittelt.⁵³⁾ Elementares Silber und Quecksilber liefern mit indigoiden Farbstoffen in Pyridin beim Kochen bei An- und Abwesenheit von Feuchtigkeit und Luftsauerstoff keine Komplexe, da die betreffenden Oxyde erst bei 300° und über 15 Atmosphären Sauerstoffdruck entstehen.⁵⁴⁾ Diese setzen sich schon bei gelindem Erwärmen chemisch um.

Als eine der wichtigsten Stützen für die Formulierung der reinkomplexen Metallverbindungen wird von K. Kunz angeführt, daß auch der N,N'-Diphenylindigo, bei dem eine Substitution von Wasserstoffatomen nicht mehr stattfinden kann, dem Indigo analog konstituierte Metallverbindungen liefert.⁷⁾ Bei der Nachprüfung dieser Angabe stellte sich heraus, daß

N,N'-Diphenyl-indigo⁵⁵⁾
 N,N'-Dialkyl-indigo⁵⁶⁾
 N,N'-Diacetyl-indigo⁵⁷⁾
 N,N'-Dibenzoyl-indigo⁵⁸⁾
 N,N'-Dibenzyl-Indigo⁵⁹⁾
 N-Acetyl-Indigomalonester⁶⁰⁾
 N-Acetyl-Indigophenylessigester⁶⁰⁾
 N-Benzoyl-Indigomalonester⁶⁰⁾
 N-Benzoyl-indigophenylessigester⁶⁰⁾

infolge der Substitution der aktiven H-Atome der Iminogruppen durch organische Reste die Fähigkeit verloren haben, mit Metallen, Metalloxyden, -carbonaten, -acetaten oder -hydroxyden tief-farbige innere Metallkomplexe zu liefern (Tabelle II und IV).

Zur Darstellung der außerordentlich unbeständigen, nicht kristallisiert erhaltenen Komplexe:

$[(N,N'\text{-Diphenylindigo})_2K]^{60)}$ und $[N,N'\text{-Diphenylindigo}K]^{60)}$

ist nach K. Kunz längere Einwirkung von fein zerstäubtem Kalium und Schütteln in ätherischer Suspension bei 0° unter Zugabe von Quarzsand zur Freilegung des Metalls erforderlich. Obige Formulierungen stützen sich lediglich auf eine Alkali-bestimmung. Es fehlt weiter der Nachweis, daß in den aus dem Farbstoff mit elementarem Zink und Magnesium erhaltenen roten Lösungen Metallkomplexe von der Formel:

$[(N,N'\text{-Diphenylindigo})_2Me]$

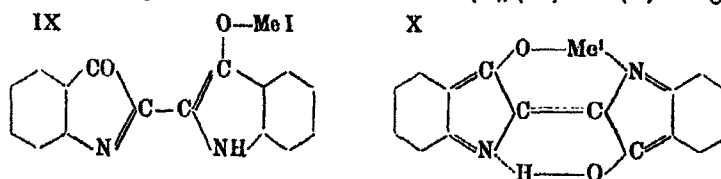
vorliegen. Auch der mit Kupferacetat in Pyridin bereits in der Kälte erhaltene Kupferkomplex, in dem das Metall die sonst noch nicht nachgewiesene Koordinationszahl 8 aufweist, verlangt eine andere Erklärung. Der Körper soll nach K. Kunz mit Ammoniak zu N,N'-Diphenylindigo, Phenylisatin und 6-Acridincarbonsäure zersetzt werden. Die Metallkomplexe indigoider Farbstoffe besitzen aber alle blaugrüne bis smaragdgrüne Farbe und sind gerade gegen wäßriges Ammoniak recht beständig.

Daß bei der Einwirkung von Alkalimetall auf Porphyrin-ester und Indigo Wasserstoffentwicklung in der berechneten Menge nicht nachgewiesen werden kann, ist in Anbetracht der tiefgreifenden Veränderungen infolge der Empfindlichkeit der Körper verständlich.⁶²⁾ Bei den Porphyrinestern findet der Abbau bereits bei 0° statt.⁶⁾ Über die Zersetzung von Pyridin, Pyridinhomologen, Chinolin und Benzol durch Alkalimetall siehe die angegebene Literatur.⁶³⁾

Konstitutionsaufklärung der Metallkomplexe indigolder Farbstoffe und der 1-Oxyanthrachinon- derivate

Zur Aufklärung der Konstitution der Metallkomplexe wurde von R. Kuhn und H. Machemer⁵⁾ die Zahl der aktiven Wasserstoffatome im Molekül bestimmt. Indigo gab 2 Mol. Methan, Dehydroindigo kein Gas. Während die Carbonylgruppen des Farbstoffmoleküls sehr reaktionsträge sind⁶⁴⁾, reagieren die sauren Iminogruppen leicht mit elementarem Chlor, mit Säurechloriden, Metallsalzen und Grignardreagenz.⁶⁵⁾ Bei der Komplexbildung geht nur ein aktives Wasserstoffatom verloren. Sie findet demnach so statt, daß 1 Mol. Metall(II)-acetat mit 2 Mol. Indigo unter Austritt von 2 Mol. Essigsäure reagiert. Auch bei der Indolbase geht durch die Komplexbildung ein aktives Wasserstoffatom verloren.⁶⁶⁾

Für die Metallkomplexe des Indigos bleibt unter den zur Diskussion gestellten Formeln nur noch (II), (IX) und (X) übrig.

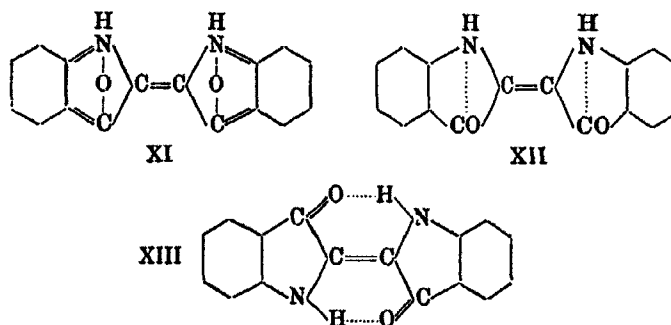


Die von W. Madelung und O. Wilhelmi⁶⁷⁾ befürwortete Formel (IX)⁶⁸⁾, nach der Indigo in der „Enolform“ Salze bildet, halte ich für wenig wahrscheinlich, da auch Indigodianilid von Grandmougin und Dessoulavy⁶⁴⁾ dem Farbstoff entsprechend konstituierte Metallkomplexe liefert.⁶⁾ Auch geben die 1-Aminoanthrachinonderivate, wie 1-Methylamido-, 1-Methylamido-4-Br-, 1-Methylamido-4-NO₂- und 1,5-Diacetamidoanthrachinon mit

zweiwertigen Metallacetaten in absolutem Pyridin keine inneren Metallkomplexe mehr. Die Acylaminoanthrachinone (Algo-farbstoffe) sind bereits Küpenfarbstoffe und leiten über zu den Indanthrenfarbstoffen. Die tertiären N-enthaltenden inneren Metallkomplexe der Porphyrine des Blutfarbstoffs (Tabelle I) unterscheiden sich von den CO-Gruppen enthaltenden Metall-salzen durch ihre Beständigkeit in Eisessig. Da auch die Acetylierungs- und Benzoylierungsprodukte des Indigofarbstoffs als NH-Substitutionsprodukte aufgefaßt werden⁶⁹⁾, ist kein Grund vorhanden, eine Enolisierung des Farbstoffs bei der Komplexbildung anzunehmen. Die Metallverbindungen geben die normale Indigoküpe.

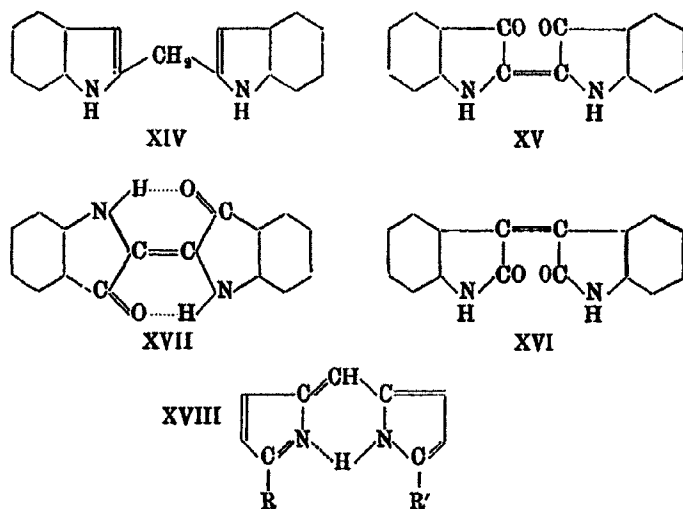
Formulierung (II) von K. Kunz widerspricht der heutigen Auffassung vom stereochemischen Bau des Indigomoleküls. Die klassische Indigoformel A. v. Baeyers ist durch viele Synthesen bewiesen. Nach ihr sollte der Farbstoff in einer Cis- und einer Trans-Form existieren. Da man nur eine Modifikation kennt, und der Farbstoffcharakter sich nicht nur durch das konjugierte System: $O=C-C=C-NH$ erklären ließ⁷⁰⁾, wurden zahlreiche Arbeiten zur Ermittlung der Konfiguration des Indigos unternommen. Sie führten zu der Feststellung, daß die Farbe auf der Anwesenheit stark ungesättigter Atome beruht.

Die Betainformel von M. Claasz⁷¹⁾ (XI), die mit 5-wertigem N arbeitet, brachte zum erstenmal eine nähere Beziehung zwischen den NH- und CO-Gruppen zum Ausdruck. J. Lifschitz und H. Lourié⁷²⁾ änderten sie zu der intramolekularen halochromen Formel (XII) ab. Diese wurde etwa gleichzeitig von W. Madelung und von R. Scholl⁷³⁾ wesentlich verbessert (XIII).



Die Transfiguration des Farbstoffs erklärt den chinoiden Charakter, die Schwerlöslichkeit und die Tatsache, daß nur eine Form beständig ist.⁷⁴⁾ Nach Th. Posner⁷⁵⁾ sind von der Cis-Form des Indigos bisher keine Derivate erhalten worden.

Die von K. Kunz vertretene Formulierung (II) ist noch aus anderen Gründen unmöglich.⁷⁶⁾ Gemäß dieser Auffassung sollten die Diindyl- und Dipyrrolymethane (XIV) dem Indigo (XV) entsprechend konstituierte Schwermetallkomplexe liefern. Dies ist jedoch nicht der Fall. Ebenso wäre es unerklärlich, warum der Farbstoff kein dem Isoindigo (XVI)⁷⁷⁾ analoges Metallsalz von der Zusammensetzung $C_{16}H_8O_2N_2Me$ (II) zu bilden vermag, in dem die Wasserstoffatome der beiden Imino-Gruppen ersetzt sind. Die Übereinstimmung der Konstitution von Trans-Indigo (XVII) mit den Dipyrrolymethanen (XVIII) ersieht man aus den angeführten Formelbildern.



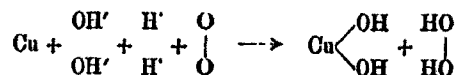
Die Fähigkeit des Indigos, Farblacke zu bilden, wird in der Nebenvalenzbeziehung der CO-Radikale zu den NH-Gruppen gesucht.⁷⁸⁾ Aus der Substitution des Wasserstoffs der Imino-Gruppen des Farbstoffmoleküls durch Metall folgt, daß dieses in neutraler oder ammoniakalischer Lösung fester als der verdrängte Wasserstoff an die Carbonylgruppen koordinativ gebunden ist. Die verschiedene Beständigkeit der Indigometall-

komplexe läßt sich am besten durch eine verschieden starke Kräfte Wirkung zwischen Metallatom und organischem Radikal erklären. Sie nimmt vom Alkali über das Zink zum Kupfer zu, eine Erscheinung, die sich in der Hämin- und Chlorophyllreihe wiederholt. So kann Zink-Ätioporphyrin in Eisessig bereits durch verdünnte, Kupfer-Ätioporphyrin erst durch konz. Salzsäure gespalten werden. Die Beständigkeit der Metallkomplexe in den einzelnen Lösungsmitteln infolge Restvalenzbetätigung der Metalle ist verschieden. Nach R. Willstätter wird Ätiophyllin in Äther durch 15 Prozent, in Petroläther schon durch 0,05 Prozent Salzsäure zersetzt.

Die letzten Zweifel an der Struktur der Indigometallverbindungen wurden durch die Feststellung⁷⁾ beseitigt, daß Komplexbildung beim Kochen von Indigo mit Metallen in hochsiedenden Lösungsmitteln nur dann eintritt, wenn oxyd- oder carbonathaltiges Metall verwendet wird, wenn Luftsauerstoff zugegen ist, oder das Lösungsmittel sich an der Reaktion beteiligt.^{7b)} Weiter wurde der Nachweis erbracht, daß bei der Reaktion zwischen Metalloxyd und Farbstoff die Bildung von Wasser erfolgt.

Während Kupferpulver in absolutem Pyridin durch reinen Sauerstoff nicht angegriffen wird, tritt bei Gegenwart geringer Mengen Wasser sofortige Oxydation des Metalls unter Absorption von Gas ein (Tabelle V). Wie aus Tabelle VI hervorgeht, wird bei der Bildung des Metallkomplexes aus reinstem Kupfer und Indigomalonester infolge der Bildung von Wasser Sauerstoff absorbiert. Kupferindigomalonester ist im Gegensatz zu Kupferindigo^{6b)} in Lösung gegen Sauerstoff beständig.

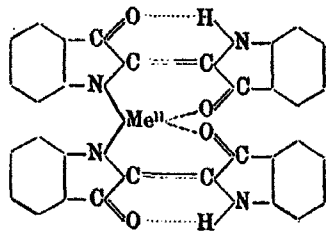
Diese auffallende Reaktionsfähigkeit der Kupferbronze in wasserhaltigem Pyridin dürfte ihre Erklärung darin finden, daß die Kupferionen von den Hydroxylionen des Wassers unter Bildung eines stark basischen Kupferhydroxyd-Pyridin-Komplexes abgefangen werden, wenn der Wasserstoff in gekoppelter Reaktion dem System mittels Sauerstoff entzogen wird. Ob sich hierbei gemäß der Formel:



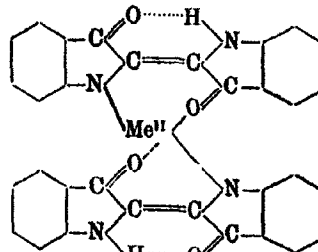
Wasserstoffsuperoxyd als Zwischenprodukt bildet, ist nicht festzustellen, denn Perhydrol in Pyridin wird durch Naturkupfer C unter Sauerstoffentwicklung leicht zersetzt.⁸¹⁾

Eine Aufschlammung von Kupferbronze in Pyridin besitzt bei Luft- und Feuchtigkeitszutritt stark basische Eigenschaften. Farbstoffe wie Krystallviolett, Malachitgrün und Fuchsin werden schon bei gelindem Erwärmen in die betreffenden Pseudobasen (Carbinolbasen) übergeführt, und aus schwefelsaurem und salzsaurem Ammonium wird beim Erhitzen Ammoniak abgespalten. Auf der leichten Oxydation des Kupfers bei Gegenwart von Luftsauerstoff beruht auch die Bildung des komplexen Kupfer- α, α' -pyrrolyl-pyrrolo von B. Emmert und F. Brandl.⁸²⁾ Ebenso erklärt sich auch zwanglos das Schicksal der Wasserstoffatome bei der Gewinnung von N,N'-Dibenzoyl-glycin-anhydrid aus Hippursäurechlorid mit Naturkupfer C in absolutem Pyridin nach P. Karrer⁸³⁾, und die in glatter Reaktion verlaufende Bildung von N,N'-Diphenylindigo aus Indigo und Brombenzol mittels Kupferbronze nach K. Sehrbundt.⁸⁴⁾ Vielleicht steht damit in Zusammenhang, daß nach R. Willstätter mittels Phytychlorin (e) die geringsten Spuren von Metallen (Cu und Zn) in Lösungsmitteln nach Pyridinzusatz durch den augenfälligen Farbumschlag infolge Komplexbildung nachgewiesen werden können.

Unter Berücksichtigung dieser Umstände ergeben sich für die Metallkomplexe des Indigos die beiden Formulierungen (XIX) und (XX), zwischen denen keine nähere Wahl getroffen wurde.⁸⁾



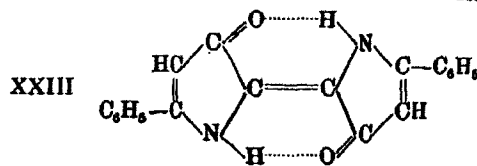
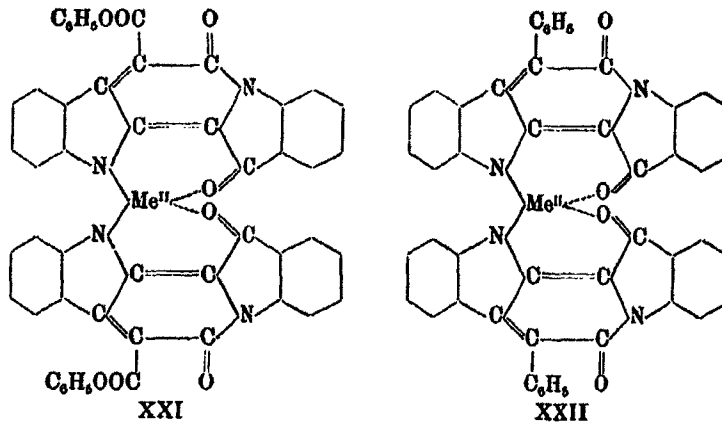
XIX



XX

Sie erhielten eine Stütze durch die Entdeckung der Metallkomplexe des Indigomalonesters (XXI), Indigophenyllessigesters

(XXII) und der unsymmetrischen indigoiden Farbstoffe, die nur noch eine NH- und eine oder zwei CO-Gruppen im Molekül in der Anordnung: O=C-C:C-NH enthalten. Sie liefern sämtlich unter starker Halochromieerscheinung dem Indigo entsprechend gebaute blaugrüne bis tief smaragdgrüne innere Metallkomplexe.

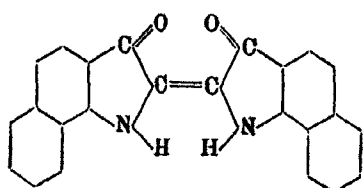


Besonderes Interesse verdient der von W. Madelung und Obermann synthetisierte C, C'-Diphenyl-pyrrolindigo (XXIII), der mir zur Untersuchung auf Komplexbildung in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt wurde.⁸⁶⁾ Der Farbstoff löst sich in Pyridin und Xylol mit violettstichig roter Farbe, in konz. Schwefelsäure orangegelb. Die Titanchloridverbindung in absolutem Benzol ist braungelb, die inneren Metallkomplexe blaugrün gefärbt. Mit SnCl₄ in absolutem Toluol entsteht eine blaue Lösung, während trockenes HCl-Gas das salzsaure Salz des Farbstoffs ausfällt. Spuren von Wasser, Alkohol oder Säuren bilden den Farbstoff unverändert zurück.

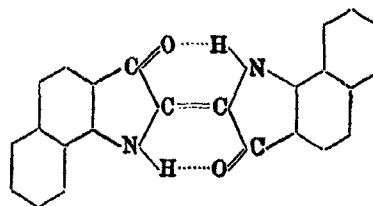
Die symmetrischen und unsymmetrischen indigoiden Farbstoffe⁸⁶⁾ sind also so konstituiert, daß die salzbildende NH-Gruppe zu der zur Erzeugung einer koordinativen Bindung

mit dem Metallatom befähigten CO-Gruppe in solcher Stellung steht, daß ein inneres Metallkomplexsalz entstehen kann.

Die in der Literatur immer noch gebräuchlichen Cis-Formeln⁸⁷⁾ sind demnach durch die entsprechenden Trans-Formulierungen zu ersetzen. Der Bis-Naphthindolindigo von H. Wichelhaus⁸⁸⁾ (XXIV) ist z. B. nach der Formel (XXV) zu schreiben.

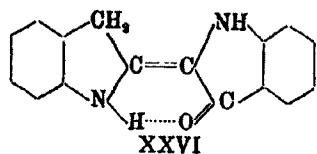


XXIV

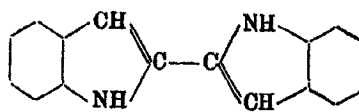


XXV

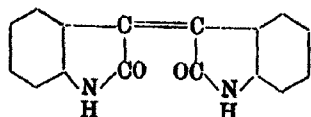
Mit dieser Auffassung stimmt überein, daß der Desoxyindigo (XXVI) im Gegensatz zum Diindyl (XXVII) noch innere Metall-salze liefert, Isoindigo (XVI)⁸⁹⁾ und Thioindigoscharlach (XXVIII) nur noch braune Salze bilden.⁹⁰⁾



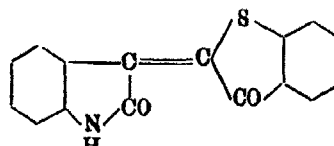
XXVI



XXVII



XVI

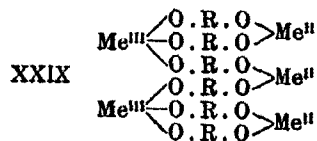


XXVIII

Die Imide und Anile⁹⁴⁾ des Indigos, die infolge der auch hier ausgeprägten Nebenvalenzbeziehungen dem Farbstoff spektroskopisch gleichen, geben mit Schwermetallsalzen ebenfalls innere Komplexe. Indigomonimin bildet den grünen Zinkkomplex $C_{22}H_{20}N_6O_2Zn$, in dem die Wasserstoffatome zweier NH-Gruppen ersetzt sind.⁹¹⁾

Von den 1-Oxy- und 1-Amino-anthrachinonderivaten sind in der Literatur nur die Komplexe der Sesquioxyde (Fe, Al, Cr), der Protoxyde (Ca, Mg) und der Alkalimetalle beschrieben, die aus Metalloxyd, -carbonat oder -acetat dargestellt wurden.⁹²⁾

Die Sesquioxide des Alizarins besitzen die Eigenschaft, sich in Ammoniakwasser leicht zu lösen. Hieraus wurde geschlossen, daß das Metall nicht das Wasserstoffatom des stärker sauren Hydroxyls(2) des Alizarins, sondern dasjenige des der CO-Gruppe benachbarten Hydroxyls substituiert. Aus der ammoniakalischen Lösung fallen mit Bariumacetat farbige Lacke von der Zusammensetzung (XXIX) aus. Chrom-, Aluminium-,



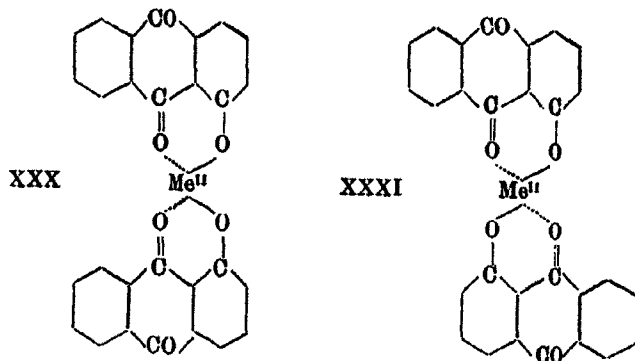
Eisenalizarinlack sind gegen n-Salzsäure beständig. Chromcalcium-, Eisencalcium- und Aluminiumcalciumlack sind in Pyridin gegen Eisessig beständig und erleiden bei Zusatz von konz. Salzsäure erst beim Erwärmen Zersetzung. Die in dieser Arbeit synthetisierten und näher untersuchten roten bis blauroten Lacke zweiwertiger Metalle (Tabelle III) werden in Pyridin schon in der Kälte bei Zusatz von Spuren Essigsäure völlig zersetzt. Gegen Ammoniak sind auch sie beständig. Die Metallsalze wurden in Pyridin erhalten mit:

Ag(I)-, Zn(II)-, Cd(II)-, Hg(II)-, Cu(II)-, Co(II)-, Ni(II)-, Mn(II)-, Fe(II)-acetaten; mit Naturkupfer C, CuO, Cu(OH)₂, CuCO₃; mit den entsprechenden Zinkverbindungen und mit Quecksilberoxyd.

Keine Komplexe entstehen dagegen mit Cuprojodid, mit elementarem Silber und Quecksilber. Mercuronitrat und -chlorid zerfallen in Pyridin bereits bei gewöhnlicher Temperatur unter Metallabscheidung und Bildung von Mercurikomplexen.

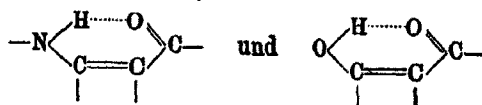
Während die Methyläther des 1-Oxyanthrachinons und seiner Derivate nach P. Pfeiffer⁹⁵⁾ mit SnCl₄ in Benzol beim Erwärmen unter Abspaltung von Methylchlorid tief gefärbte innere Metallkomplexe (SnCl₃-Substitutionsprodukte) liefern⁹⁶⁾, konnte mit den genannten Metall(II)-acetaten in Pyridin Komplexbildung nicht beobachtet werden.⁹⁶⁾ Dieser Befund stimmt mit den Angaben von Liebermann und Kostanecki²⁷⁾ überein, nach denen neutrale Alizarinäther und Diacetylalizarinderivate nicht mehr fähig sind, Beizen (Fe, Al, Cr) zu färben.

Zur Konstitutionsaufklärung wurden der Kupfer(II)- und Kobalt(II)-Komplex des 1-Oxyanthrachinons aus dem Farbstoff in 96prozent. Alkohol und Metallacetat in 15 prozent. Ammoniak hergestellt. Die Analyse ergab, daß wie beim Indigo 2 Mol. Farbstoff sich mit einem Mol. Metall(II)-acetat unter Austritt von 2 Mol. Essigsäure umsetzen. Zwischen den beiden möglichen Formeln (XXX) und (XXXI) läßt sich z. Zt. eine Entscheidung nicht fällen, sie können unter Umständen identisch sein.

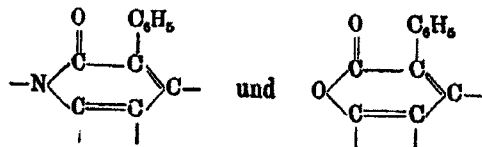


Der Indigo [(XIX) und (XX)] steht somit in seiner Konstitution in sehr naher Beziehung zu dem Alizarin und den Indanthrenfarbstoffen, denen er ebenbürtig ist. Die Indanthrenfarbstoffe eigneten sich wegen ihrer Schwerlöslichkeit in organischen Lösungsmitteln nicht zur Darstellung von Metallkomplexen.

Die Fähigkeit, Komplexe zu bilden, verschwindet bei allen indigoide Farbstoffen und bei den Derivaten von 1-Oxyanthraquinon, wenn die Sechsringe



mittels Phenylsäurechlorid in die Anordnung:

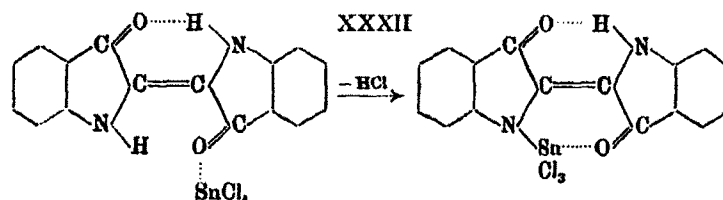


übergeführt werden. Die Anhydrophenyllessigsäurederivate von

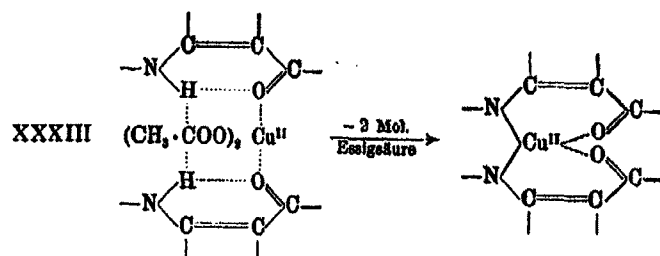
Indigophenyllessigester (Lackrot-Ciba B)⁹⁶⁾
 Indigomalonester⁹⁷⁾
 1-Naphthalin-2-indolindigo⁹⁷⁾
 2-Naphthalin-2-indolindigo (Engl)¹⁰⁰⁾
 2-Thionaphten-2-indolindigo⁹⁸⁾
 4-Oxybenzol-2-indolindigo⁹⁷⁾
 3,4-Dioxybenzol-2-indolindigo⁹⁷⁾
 1-Oryaathrachinon⁹⁷⁾

geben mit Metallacetaten, -oxyden, -carbonaten oder mit Kupferbronze in absolutem und in wäßrigem Pyridin keine Metallkomplexe mehr. Sie reagieren auch nicht mehr mit Grignardreagens. In konz. Schwefelsäure sind sie mit braunroter bis roter Farbe löslich, und auch SnCl_4 in Benzol gibt nur noch um ein geringes tiefer gefärbte SnCl_4 -Molekülverbindungen. Mit Alkali- und Erdalkalihydroxyden tritt in Pyridin keine Halochromie mehr auf.

Die SnCl_4 -Verbindungen des Indigos sind demnach entgegen den Vorstellungen von K. Kunz gleichfalls als NH-Substitutionsprodukte aufzufassen und den entsprechenden Verbindungen des Alizarins von P. Pfeiffer⁹³⁾ an die Seite zu stellen. Bei dem Indigo reagiert 1 Mol. SnCl_4 mit einem Mol. Farbstoff unter Austritt von Salzsäure (XXXII).⁹⁹⁾



Die entstehende grüne innerkomplexe SnCl_4 -Verbindung setzt sich infolge ihrer Schwerlöslichkeit mit einem zweiten Farbstoffmolekül nicht mehr um. Bei der Reaktion mit Metallacetaten in Pyridin entsteht dagegen unter Affinitätsabsättigung der Partialvalenzen am Metall und an den Carbonylgruppen zweier Farbstoffmoleküle zuerst eine labile Anlageungsverbindung (Vorverbindung)¹⁰⁰⁾, die in intramolekularer Reaktion unter Abspaltung von 2 Mol. Essigsäure den Metallkomplex liefert (XXXIII).



Analytisch kann bei der Komplexbildung mit SnCl_4 und SbCl_5 der Austritt von HCl nicht nachgewiesen werden, da alle halogenhaltigen Metallkomplexe schon bei längerem Auswaschen mit kaltem Benzol unter Feuchtigkeitsausschluß verändert werden und infolge ihrer Schwerlöslichkeit und Empfindlichkeit durch Umkristallisieren nicht zu reinigen sind. Als Beweis ihrer Konstitution können aber die Reaktionen des N, N' -Diacetyl- und -Dibenzoylindigos, sowie die analogen Verbindungen von Indigomalonester und -phenyllessigester mit SnCl_4 bzw. SbCl_5 in absolutem Xylol herangezogen werden (Tabelle II und IV). Der Farbumschlag nach grün erfolgt unter Abspaltung von Säurechlorid. Zusatz von Spuren einer Säure bilden in der Kälte die zugrundeliegenden Farbstoffe zurück, während die acetylierten und benzoilierten indigoiden Farbstoffe in Pyridin-Eisessig auch in der Wärme nicht verseift werden. Beachtenswert ist ferner der Befund, daß die gegen Wasser und Alkohol sehr empfindlichen Molekülverbindungen indigoider und N -alkyl-substituierter Farbstoffe mit TiCl_4 und BCl_3 in absolutem Benzol oder Xylol braungelbe Farbe besitzen, während die entsprechenden Anlagerungsprodukte der Thioindigofarbstoffe tiefgrün gefärbt sind.¹⁰¹⁾ Die blauroten SnCl_4 -, smaragdgrünen TiCl_4 -, SbCl_5 - und blaugrünen BCl_3 -Thioindigo-Molekülverbindungen, die nur in Lösung bei starkem Überschuß an Metallsalz beständig sind, zeichnen sich von den blaugrünen innerkomplexen SnCl_4 - und SbCl_5 -Verbindungen indigoider Farbstoffe noch durch einen wesentlichen Unterschied aus. Erstere zerfallen in trockener Benzollösung bereits beim Erwärmen (Feuchtigkeitsausschluß) unter Rotfärbung in die Komponenten und werden beim Abkühlen regeneriert.¹⁰²⁾ Letztere dagegen sind in Benzol und Xylol kochbeständig und

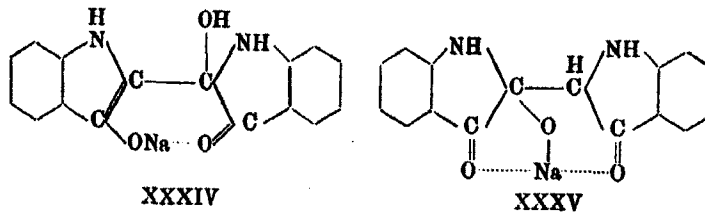
infolge ihrer Schwerlöslichkeit isolierbar. Geringe Mengen von Alkohol und Wasser bilden in beiden Fällen die Farbstoffe unverändert zurück.

Die Angabe, daß der Thioindigo (auch Küpenrot B und Anthrarot genannt) ein dem Indigo entsprechendes, smaragdgrünes Monoalkalisalz bildet, ist nicht reproduzierbar.¹⁰³⁾ In konz. methylalkoholischer Kalilauge und Natronlauge ist bei Zugabe von Pyridin nach mehrtägigem Schütteln in der Kälte oder nach kurzem Erwärmen keine Halochromieerscheinung festzustellen. Der Farbstoff reagiert weder mit Essigsäureanhydrid⁹⁷⁾, Acetylchlorid, Benzoylchlorid¹⁰⁴⁾, noch mit Phenyl-essigsäurechlorid¹⁰⁵⁾, Phenyl-essigester⁴⁰⁾ oder Malonsäureester.⁴⁵⁾ Eine Beteiligung der Kohlenstoffdoppelbindung der indigoiden Farbstoffe an der koordinativen Bindung der Metallatome erscheint unwahrscheinlich, da der Thioindigo keine Komplexe liefert. Während sich die acetylierten und benzoilierten indigoiden Farbstoffe in Pyridin auf Zusatz von Lauge infolge Verseifung und Komplexbildung schon in der Kälte grün färben, findet unter diesen Bedingungen bei den N-alkylierten Farbstoffen eine Abspaltung der Alkylgruppen nicht statt. Wenn trotzdem Farbumschlag der blaugrünen Lösungen in gelbgrün stattfindet, so beruht dies auf der Entstehung braungelber Zersetzungsprodukte. Beim Erwärmen schlägt die Farbe über Schmutzigrün in Braungelb um.

Der aus Indigo mit Leichtmetallen in absolutem Xylol bei einer Reaktionstemperatur von 150°, mit konz. wässriger und alkoholischer Lösung von Alkalihydroxyden oder mit einer solchen von Alkoholaten dargestellte grüne Mono-Natriumindigo entspricht in seiner Eigenschaft und Zusammensetzung völlig dem smaragdgrünen Silber(I)-Komplex.¹⁰⁶⁾ Ein Indigoderivat, in dem die beiden H-Atome der Imidogruppen durch Alkalimetall ersetzt sind, ist nach keiner der erwähnten Methoden zu erhalten. Die von K. Kunz beschriebenen Alkalikomplexe⁹⁾ stellen, wie aus seinen Analysen hervorgeht, Zersetzungsprodukte der Metall(I)-Verbindungen dar. Bei der Reaktionstemperatur von 150° wird der Farbstoff bei längerer Behandlung mit Alkalimetall bereits erheblich angegriffen. Nach A. Binz¹⁰⁷⁾ lagert Indigo bei kurzem Schütteln in konz. Natronlauge ohne Änderung der blauen Farbe 1 Mol. NaOH als Molekülverbin-

dung an und bei längerer Behandlung wird nur ein zweites Molekül NaOH unter Farbumschlag nach grün chemisch gebunden.

Für die Verbindungen des Indigos mit Alkali und Erdalkalihydroxyden stehen verschiedene Formulierungen zur Diskussion. Während P. Friedländer¹⁰⁸⁾ eine 1,4-Addition an das konjugierte System $O=C-C:C-NH$ annimmt (XXXIV), interpretieren H. Lifschitz und H. Lourie⁷²⁾ eine Anlagerung von Alkalihydroxyd an die Kohlenstoffdoppelbindung (XXXV). W. Madelung⁹⁷⁾ dagegen faßt diese Verbindungen als Salze des enolisierten Farbstoffes auf (IX).

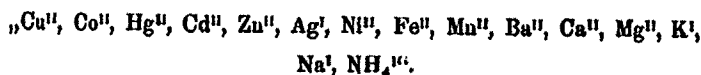


Die Annahme, daß das Kalium den mehrwertigen Metallen entsprechend reagiert, hat nach R. Willstätter nichts Befremdendes. Das Phäophytin¹⁰⁹⁾ und die Porphyrine des Chlorophylls geben mit Alkalihydroxyden in Alkohol oder in Pyridin dieselben grünen Komplexe wie mit Metall(II)-acetaten. Ebenso liefern die Oxyanthrachinone tiefrote Alkalisalzlösungen, die sich spektroskopisch von denjenigen zweiwertiger Metalle nicht unterscheiden.

Der experimentelle Nachweis, daß dem Binzschen Alkaliindigo die Formel $(C_{11}H_9O_2N_2Na.NaOH)$ zukommt, wurde durch seine Reaktion mit Benzylchlorid erbracht. Während sich Indigo in dieser Substanz mit violetter Farbe löst, entsteht beim Kochen von Natriumindigo mit Benzylchlorid der tiefblaugrüne Monobenzylindigo (Tab. IV). Dibenzylindigo ist, wie die spektroskopische Untersuchung ergab, auf diesem Weg nicht darzustellen, da ein Di-Alkaliindigo nicht existiert. Wie zu erwarten war, läßt sich im Mono-Natriumindigo die $C=C$ -Bindung des konjugierten Systems leicht nachweisen.

Man darf also die gegen Wasser, Alkohol, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff außerordentlich empfindlichen Alkali-

und Erdalkaliverbindungen des Indigos ebenfalls als innere Metallsalze auffassen. Während die Indigofarbstoffe in Pyridin mit Ba-, Ca-, und Mg-Chlorid unter Zusatz von Natriumacetat infolge der beim Umsatz frei werdenden Essigsäure keine Metallkomplexe liefern¹¹⁰⁾, entstehen die entsprechenden Verbindungen des 1-Oxyanthrachinons unter Farbumschlag von Gelb nach Rot in Pyridinlösung sofort, in Alkohol nach Zugabe von Natriumacetat. Die folgende Reihe gibt einen Überblick über die Beständigkeit der komplexen Indigometallverbindungen, geordnet nach abnehmender Beständigkeit:



Konstitutionsermittlung der Metallkomplexe der Indolbase

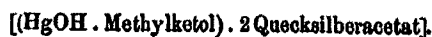
Die Konstitution der komplexen Metallverbindungen der Indolbase⁶⁾ ergibt sich aus den Darstellungsmethoden und den Umsetzungsreaktionen. Während die freien Metalle Silber und Kupfer in reinstem fein verteiltem Zustand in Pyridin bei völligem Luftabschluß keine Komplexe bilden, werden sie mit Hilfe der Acetate leicht erhalten. Sie können besonders rein aus Indolbase in Pyridin und Metallacetat in wäßrigem Ammoniak erhalten werden.

Der Silberkomplex löst sich in Eisessig bei gelinder Wärme ohne Wasserstoffentwicklung klar auf. Das Metall befindet sich in Lösung als essigsaures Salz und kann quantitativ gefällt werden. Beim Erwärmen der leuchtend roten, fein verteilten Silberverbindung mit verdünnter wäßriger Cyankalilösung wird unter Bildung von komplexem Cyansilber die gelbe Methinbase in der berechneten Menge zurückgebildet, wobei ebenfalls keine Wasserstoffentwicklung stattfindet. Das auch in Pyridin unlösliche Silbersalz geht unter Zugabe von Methyljodid schon bei gelindem Erwärmen klar in Lösung.¹¹¹⁾

Die Angabe von O. Schmitz-Dumont und E. Motzkus⁶¹⁾, nach der die Indolbase mit Kupfer(I)- und Kupfer(II)-salzen denselben Metallkomplex $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{Cu}$ (I) liefert, wurde bestätigt. Die Komplexbildung mit Cupriacetat findet aber so statt, daß

das Cuprisalz infolge Oxydation der Indolbase zu Cuprosalz reduziert wird¹¹³), nicht durch einen spontanen Zerfall des gebildeten Cuprikomplexes. Die Oxydation der Indolbase in wäßrigem Pyridin-Ammoniak mit Cupritetramminhydroxyd und Luftsauerstoff erfolgt bei Zimmertemperatur nur sehr langsam. Eine solche Lösung mit Cupri- und Cobaltisalz gab nach zweiwöchentlichem Stehen im verschlossenen Gefäß beim Versetzen mit ammoniakalischer Cuprosalzlösung in der Kälte einen kräftigen Niederschlag von Cuproindolbase. (Die Lösung ist folglich ein Reagens zum Nachweis von Cupro- neben Cuprisalz).¹¹³) Komplexe zweiwertiger Metalle existieren nicht. Kobalt(II)-, Nickel(II)-acetat und -aminhydroxyd geben keine Halochromieerscheinungen. Die Indolbase unterscheidet sich demnach von den Dipyrrylmethenen infolge der β -Verknüpfung der Indolkerne durch die Methingruppe in bezug auf Komplexbildung wesentlich.

Mit Mercuriacetat entsteht in trockenem Pyridin ein sehr schwer löslicher, gut filtrierbarer braunroter Körper, der das Metall in der zweiwertigen Stufe enthält. Er ist leicht löslich in Eisessig und in pyridinhaltiger Cyankalilösung unter Bildung von essigsäurem Salz bzw. komplexem Quecksilbercyanid und Indolbase. Methylketol (α -Methylindol) liefert nach C. F. Boehringer und S. (Waldhof)¹¹⁴) die gelbe unlösliche Quecksilberverbindung:



Obiges Salz der Methinbase dürfte die entsprechende Zusammensetzung besitzen.

Von der Indolbase wurde nach einer neuen Methode das schön krystallisierende salpetersaure Salz ($\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2$) \cdot HNO_3 gewonnen¹¹⁵) und festgestellt, daß auch die schwefelsaure Verbindung die entsprechende Zusammensetzung hat, nämlich ($\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2$) $_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$.

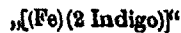
Kunzsches Atmungsmodell

Bei der Einwirkung von Indigo auf Eisenpentacarbonyl in wasserfreiem Pyridin (N) schlägt nach K. Kunz und A. J.

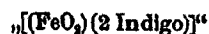
Kress⁷⁾ die blaue Farbe der Lösung allmählich nach Smaragdgrün um. In der Lösung soll der grüne Komplex:



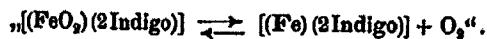
enthalten sein. Beim Erwärmen in Gegenwart von überschüssigem $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in viel Pyridin auf 80° wird die Lösung gelbstichig rot, und es sollen genau 5 Moleküle Kohlenoxyd, und zwar ohne Wasserstoffentwicklung entweichen. Weiterhin wird angegeben, die hierbei entstehende kristallisierte rote Verbindung:



zeichne sich durch eine außerordentliche Sauerstoffempfindlichkeit aus. Beim Durchleiten von Sauerstoff schlage die rote Farbe der Pyridinlösung sofort nach Grün um, unter Absorption von 1 Mol. Gas bei Anwendung von 2 Mol. Farbstoff. Es soll der labile, grüne, kristallisierte Komplex:



entstanden sein, der in der Kälte im Vakuum das aufgenommene 1 Mol. O_2 unter Rückbildung des roten Körpers wieder abgibt.



Während in der Wärme der Sauerstoff zur Oxydation der Trägersubstanz verwendet wird, soll nach $\frac{1}{2}$ stündigem Stehen der Lösung auf Eis der angelagerte Sauerstoff in eine festere Bindung eintreten. Bei Anwendung eines geringen Überschusses an Eisenpentacarbonyl soll aus dem Farbstoff der sehr schwerlösliche, in grünen Nadeln kristallisierende Komplex:



entstehen.¹¹⁶⁾

Nach der Aufklärung der Konstitution²⁾ und der Autoxydation⁸⁰⁾ der Metallkomplexe des Indigos, mußte an der Existenz der angeführten Verbindungen gezweifelt werden. Die bei der „Spaltung“ von:



abgegebene Gasmenge stammt offenbar aus dem überschüssigen Metallcarbonyl, das durch organische Substanzen eine Zerfallsbeschleunigung erleiden kann.¹¹⁷⁾ Das Eisenpentacarbonyl ist

gegen Kohlenoxyd koordinativ abgesättigt, und neue Molekülgruppen wie NO können nur unter Verdrängung von CO-Radikalen aufgenommen werden.¹¹⁸⁾

Die Feststellung, daß der komplexe Eisenindigo in Übereinstimmung mit den inneren Metall(II)-salzen der indigoiden Farbstoffe nicht rote, sondern tief smaragdgrüne Farbe besitzt, erübrigt, näher auf obige reine Koordinationsverbindungen einzugehen. Nicht nur Säuren, sondern auch Alkohol und Spuren von Wasser regenerieren unter Luftabschluß aus dem grünen Eisen(II)-indigo den Farbstoff sofort ohne Gasentwicklung oder Kúpenbildung, und das Metall wird in der zweiwertigen Stufe wieder abgespalten.¹¹⁹⁾

Auf die Möglichkeit einer Verdrängung von CO-Radikalen des $\text{Fe}(\text{CO})_5$ durch Farbstoffmoleküle¹²⁰⁾ habe ich in der Diskussion zu dem Vortrag von K. Kunz in Darmstadt⁹⁾ hingewiesen. Der Indigo besitzt an seinen Carbonylgruppen noch Reste freier Affinität, die sich mit den Koordinationskräften des Eisens absättigen können. Die Arbeiten von W. Hieber¹²¹⁾ haben zahlreiche Beispiele gebracht, daß die CO-Radikale des Metallcarbonyls durch andere Neutralgruppen zu ersetzen sind. Solche Körper vom Typus:



stellen reine Koordinationsverbindungen dar und besitzen ganz andere Eigenschaften, wie die von K. Kunz beschriebenen Produkte. Sie sind pyrophor, sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit und entwickeln beim Zersetzen mit Säuren neben Kohlenoxyd reichlich Wasserstoff. W. Hieber hat auch festgestellt, daß beim Zerlegen des von K. Kunz als [(Eisenpentacarbonyl) (Indigo)₂] bezeichneten grünen Produktes mit Säuren bei peinlichem Ausschluß von Sauerstoff der Farbstoff ohne Gas- oder Kúpenbildung regeneriert wird. Ich kann diese Angabe bestätigen.

Da bei den Phyllinen das Magnesium noch starke Koordinationskräfte äußert, ist in Betracht zu ziehen, daß auch die Metallkomplexe der indigoiden Farbstoffe mit Neutralmolekülen wie $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ oder $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ noch Anlagerungsverbindungen eingehen können. Hierauf weist schon die Beständigkeit der komplexen Indigometallverbindungen in Alkohol bei Zusatz

von viel Pyridin hin. Die vorliegende Arbeit ist noch nicht abgeschlossen. Die Untersuchung der reinen Koordinationsverbindungen von Metallcarbonylen, Metallammoniakaten und Metallnitroverbindungen mit den Farbstoffen der Indigo- und Anthrachinonreihe, sowie mit den Porphyrinen des Blut- und Blattfarbstoffs soll weiter fortgeführt werden.

Die Kunzsche Beobachtung, nach der die aus Eisenpentacarbonyl und Indigotin erhaltene rote Lösung bei Gegenwart von wasserfreier Blausäure keinen Sauerstoff mehr absorbiert, dürfte auf die antikatalytische Wirkung dieser Verbindung zurückzuführen sein.¹²³⁾ Die Erscheinung der Autoxydation von Indigometallkomplexen in Pyridin⁶⁰⁾ darf jedenfalls nicht, wie dies geschehen ist, mit dem Übergang von Hämoglobin in Oxyhämoglobin verglichen werden. Denn diese reversiblen Stoffe dienen im Organismus lediglich als Transportmittel (vgl. Hämocyanin¹²³⁾. Sie führen nach Warburg den in der Lunge aufgenommenen molekularen Sauerstoff in die Gewebescapillaren und geben ihn dort als solchen wieder ab.¹²⁴⁾

Spezieller Teil

(Beschreibung der Versuche)

Metallverbindungen des Indigos

Die Bande des Farbstoffs in Pyridin $607 \mu\mu$, in Chloroform $605 \mu\mu$ und in Xylol $591 \mu\mu$ verschwindet beim Schütteln der Farbstofflösungen mit trockenem Schwermetallacetat bereits bei Zimmertemperatur. Sie erscheint wieder nach Zusatz von Spuren Eisessig oder Alkohol.

Umsetzung mit Metallacetaten

Bei der Umsetzung von Indigo mit Kupferacetat in Pyridin und in Xylol tritt in der von K. Kunz angegebenen Versuchsanordnung Essigsäure in der berechneten Menge auf.¹²⁵⁾

226,3 mg Indigo wurden mit 0,7 g bei 100° im Vakuum getrocknetem und fein pulverisiertem Kupferacetat in 50 ccm absolutem Xylol in einer Schlenkkröhe (*N*) unter gutem Schütteln 6 Stunden auf 100° erhitzt. Beim Öffnen des Gefäßes war

kein Überdruck feststellbar. Die Reaktionslösung wurde filtriert und auf ihren Essigsäuregehalt untersucht. Zu diesem Zweck wurde das Xylol quantitativ mit überschüssiger n/10-Lauge ausgeschüttelt, und die wäßrige Lösung mit n/10-Säure zurücktitriert. Verbrauch wurden 8,83 ccm n/10-NaOH, statt ber. 8,63. — 103,4 mg des schwarzgrünen Kupferindigos ergaben 16,2 mg CuO (12,5 % Cu).

224,5 mg Indigo wurden mit 0,5 g Kupferacetat in 30 ccm absolutem Pyridin in einem Schlenkschen Gefäß (*N*) umgesetzt und in einem Claisenkolben unter Erneuerung des Lösungsmittels (30 und 25 ccm) mehrfach im Vakuum in einer N-Atmosphäre bei 45° abdestilliert. Die Destillate wurden in 40 ccm n/10-Natronlauge aufgefangen, und der Überschuß mit n/10-Salzsäure wieder zurücktitriert (Phenolphthalein). Verbrauch wurden 7,2 ccm n/10-NaOH statt berechnet 8,6.

Metallacetatzersetzung nach K. Kunz

731,2 mg Kupferacetat (wasserfrei) wurden in 40 ccm trockenem Xylol wie oben behandelt: keine Essigsäurebildung.

Beim Kochen der tiefblauen Lösung von Indigo in Nitrobenzol mit Metallacetat unter Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit destillierte eine reichliche Menge Essigsäure ab, und die Lösung färbte sich grün. Ohne Zusatz von Farbstoff entsteht unter den angegebenen Bedingungen keine Essigsäure.

0,5 g Kupferacetat wurden mit absolutem Pyridin eine Stunde unter Rückfluß (*N*) gekocht, und unter Erneuerung des Lösungsmittels mehrmals im Vakuum eingedampft: die Destillate waren frei von Essigsäure.

856,7 mg Silberacetat wurden in einem Claisenkolben (*N*) in 50 ccm absolutem Pyridin gelöst, $\frac{1}{2}$ Stunde auf 45° erwärmt, wie oben mehrmals abdestilliert, die Dämpfe in Lauge aufgefangen und auf ihren Gehalt an Essigsäure quantitativ untersucht. Die gebildete Säure entsprach 0,77 ccm n/10-Lauge, während 1 Mol Essigsäure 51,3 ccm verbraucht hätte.

Zinkindigo

218,0 (125,2) mg Substanz entwickelten beim Zersetzen mit verdünnter Schwefelsäure in der Zerewitinoffapparatur 0,0 ccm

Wasserstoff. Nach K. Kunz hätten sich 8,3 bzw. 4,8 ccm entwickeln müssen.

Zinkgriß und Indigo wurden in absolutem Xylol in einer Schlenkröhre (*N*) unter Schütteln 24 Stunden auf 250° erwärmt, und die Lösung nach der Filtration unter Feuchtigkeitsausschluß (*N*) mit ausgekochter Natronlauge ausgeschüttelt. Indigoweißbildung war nicht festzustellen.

Der Oxydgehalt des Zinkgrießes und des Zinkstaubes reicht zur Komplexbildung aus. 1 g Indigo benötigt 0,7 g Zinkstaub (20% ZnO-Gehalt) oder 3,5 g Zinkgriß (4% ZnO-Gehalt). 90,9 mg dieses Zinkgrießes entwickelten im Zerewitinoffapparat mit 10 Prozent Salzsäure zersetzt 32,8 ccm Wasserstoff (12°, 720 mm), einem Zinkgehalt von etwa 94% entsprechend, und 72,71 mg Zinkstaub lieferten unter denselben Bedingungen 19,2 ccm Gas (18°, 722 mm = 68% Zinkgehalt).

Eisen(II)-Indigo

In drei miteinander verbundenen Scheidetrichtern von 50, 75 und 100 ccm Inhalt (*a*, *b*, *c*) wurde in Horizontalstellung die Luft mit reinem Stickstoff verdrängt, und Gefäß *a* unter Luftausschluß mit einer Lösung von Indigo (Indigomalonester) in absolutem Pyridin, Gefäß *b* mit einer solchen von reinem Ferroacetat, Gefäß *c* mit Pyridin und Säure beschickt. Beim Einfließen der Lösung *a* in Gefäß *b* nach Aufrichten des Apparates (durch N-Druck) entstand die Metallkomplexverbindung unter Farbumschlag von Blau nach Grün. Beim Eintragen der grünen Lösung in *c* wurde der Farbstoff regeneriert, und die charakteristische Absorptionsbande 607 $\mu\mu$ (561 $\mu\mu$) trat wieder auf. Brachte man die Lösung dann mit Luft in Berührung, so trat bei dem Versuch mit Indigo wieder Farbumschlag in Grün ein. Diese Halochromieerscheinung beruht aber nicht auf Komplexbildung, denn mit Säuren kehrt die blaue Farbe nicht zurück. Der erneute Farbumschlag ist vielmehr auf die Oxydation des Ferrosalzes zurückzuführen. Die Mischung enthielt unveränderten In-

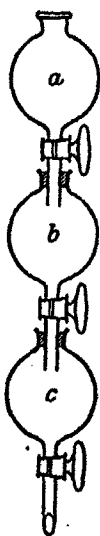


Fig. 1

digo und absorbierte noch bei $607\ \mu\mu$ auch nach Zusatz von Alkohol. Mit einer Mischung von Indigo, sublimiertem Ferri-chlorid und absolutem Pyridin läßt sich dieselbe Grünfärbung erzielen, ferner auch durch Hintereinanderschalten zweier getrennter Pyridinlösungen mit dem Farbstoff und mit Ferrisalz. Beim Stehen an der Luft oxydiert sich der Eisen(II)-Indigo, wobei unter Gelbfärbung tiefgreifende Zersetzungen eintreten.

Das komplexe Eisensalz wurde auch mit pyrophorem Eisen¹²⁶⁾ erhalten. Zu diesem Zweck wurde Eisenoxalat in einer Schlenkröhre bei möglichst tiefer Temperatur im Wasserstoffstrom reduziert, und das in feinst verteiltem Zustande als schwarzes, lockeres Pulver erhaltene Metall mit Indigo in Pyridin (CO_2) zur Umsetzung gebracht. Nach kurzem Erhitzen auf 100° zeigte sich eine tief smaragdgrüne Farbe. Die Komplexlösung ist bei 100° im abgeschmolzenen Gefäß beständig, zersetzt sich aber beim Erhitzen auf 200° unter Rotfärbung. Säuren bilden dann keinen Indigo mehr zurück. Bei völligem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß (*N*) entsteht aus Indigo und Indigomalonester in trockenem Pyridin oder Xylol mit pyrophorem Eisen keine grüne Komplexlösung.

Natrium-Indigo

Der Natriumkomplex wurde nach den Angaben von K. Kunz auch mit Natriumamalgam und feinerstäubtem Kalium¹²⁷⁾ erhalten. Auch hier geht der Komplexbildung die Oxydation des Metalls voraus.

1,415 g Natriumamalgam lieferten bei der Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure 28,8 ccm H_2 . — 1,218 g Subst.: 20,8 ccm N (18° , 730 mm) (Zerewitinoffapparatur).

Gef. Na 3,39 und 3,43.

3,460 g Subst. verbrauchten nach der Zersetzung mit Wasser 53,9 ccm $n/10\text{-HCl}$. — 5,297 g Subst.: 78,8 ccm.

Gef. Na 3,17 und 3,20.

Indigosulfonsaures Natrium gab in Wasser mit konz. Ammoniak eine gelbe Lösung. Zusatz von Eisessig, Ammonium-

oxalat, -chlorid oder -rhodanat bewirkten die Rückbildung der blauen Farbstofflösung. Natriumacetat dagegen war ohne Wirkung.

Mononatrium-Indigo von A. Binz

10 g Indigo pro analysi (Merk) wurden mit einer Lösung von 50 g NaOH in 300 ccm Methylalkohol und 50 ccm Wasser bei Zimmertemperatur kurz stark geschüttelt und sofort abgepreßt. Die mit Alkohol gewaschene und im Vakuum getrocknete Verbindung hatte die angegebene Zusammensetzung: $C_{16}H_{10}O_2N_2 \cdot NaOH$.

580,0 mg Subst. verbrauchten nach dem Zersetzen mit Wasser 19,8 ccm n/10-HCl (Methylorange).

Ber. 18,5 ccm.

Jene Suspension wurde bei Zimmertemperatur 12 Tage (*N*) geschüttelt. Die Analyse des tiefgrünen Reaktionsproduktes stimmt mit der von A. Binz aufgestellten Formulierung überein. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die smaragdgrüne Lösung des Natriumindigos in Pyridin schlägt die Farbe über Blau (Indigo) in Gelbgrün (Indigoküpe) um.

Zur Analyse wurde der Komplex mit Wasser in der Wärme zerlegt, das abgespaltene Alkali an n/10-HCl gebunden, und im farblosen Filtrat die überschüssige Säure mit n/10-Lauge zurücktitriert (Methylorange).

$C_{16}H_8O_2N_2 \cdot Na \cdot NaOH$ (824,1).

0,6789 g Subst. verbrauchten 45,8 ccm, ber. 41,6 n/10-HCl.

1,1685 g " " 80,1 ccm, " 72,2 "

N,N'-Dibenzyl-Indigo

Der Farbstoff besitzt dieselben Eigenschaften wie die bereits bekannten N-alkylierten Indigos. Er ist gegen Laugen und Säuren in der Wärme recht empfindlich.

Durch mehrstündiges Kochen von Benzylanthranilsäure¹²⁹ mit überschüssiger Chloressigsäure in stark sodaalkalischer Lösung und Ansäuern bis zur schwach sauren Reaktion wurde Benzyl-phenylglycin-carbonsäure erhalten. Bei einstädtigem Kochen mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natrium-

acetat erfolgte die Kondensation zum Indoxylderivat. Die Lösung wurde im Vakuum auf dem Wasserbad abgedampft, der Rückstand nach dem Auswaschen mit Wasser in warmem, wäßrigem Alkohol (50 Prozent) gelöst und nach Ammoniakzusatz durch Luftsauerstoff zum Farbstoff oxydiert.

Kupfer-Indigomalonester

442,4 mg Substanz wurden in wenig Pyridin gelöst und mit 10 Prozent Salzsäure in der Wärme zerlegt. Dabei entwickelte sich kein Gas. Nach dem Verdünnen mit viel Wasser und längerem Stehen in der Kälte wurde abfiltriert und 396,5 mg Indigomalonester zurückgewonnen (ber. 407,2). Der Farbstoff (Schmp. 295°) war metallfrei (123,5 mg Subst.: 0,1 mg CuO). Im Filtrat wurde Kupferion entsprechend 40,7 mg CuO nachgewiesen (ber. 45,2). Auch Schwefelwasserstoff zerlegt den Kupferindigomalonester quantitativ in Farbstoff und Schwefelkupfer.

Silber-Indigomalonester

Dargestellt aus Indigomalonester in Pyridin und Silberacetat in wäßrigem Ammoniak. Aus der übersättigten Lösung scheidet sich nach kurzem Stehen auf Eis der tiefgrüne Metallkomplex ab.

88,15 mg Silberkomplex gaben 8,00 mg Silber.

$C_{21}H_{15}O_4N_2Ag$ Ber. Ag 28,20 Gef. Ag 24,10.

SnCl₄-Indigomalonester

1 g Indigomalonester wurde in 15 g Xylol mit 3 g SnCl₄ unter Ausschluß von Feuchtigkeit (N) umgesetzt. Die schwer löslichen blauschwarzen Krystalle wurden mit absolutem Benzol vorsichtig gewaschen und zur Analyse über Phosphorpentoxyd und Ätzkali im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute betrug 1,7 g (ber. 1,73).

551,4 mg Subst.: 137,0 mg SnO₂. — 523,8 mg Subst.: 181,9 mg SnO₂.

$C_{21}H_{15}N_2O_4 \cdot SnCl_4$ Ber. Sn 20,39 Gef. Sn 19,57, 19,88

Zur Analyse wurde der Komplex durch Schmelzen mit Soda-Salpeter aufgeschlossen.

Nach den Angaben von K. Kunz wurde SnCl_3 -Indigo in schwarzgrünen Krystallen erhalten.

382,6 mg Subst.: 102,5 mg SnO_2 .

$\text{C}_{16}\text{H}_6\text{O}_4\text{N}_2\text{SnCl}_3$ Ber. Sn 24,4 Gef. Sn 22,3.

Kupfer-Indigophenylessigester

Er wurde aus dem Farbstoff in Pyridin-Alkohol mit Kupferacetat in konzentriert-wäßrigem Ammoniak erhalten.

123,4 mg Subst.: 12,9 mg CuO .

$\text{C}_{48}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_4\text{Cu}$ (785,5) Ber. Cu 8,09 Gef. Cu 8,85.

Desoxy-Indigo

„Der experimentelle Beweis konnte seither für die aufgestellte Formel¹²⁹⁾ nicht erbracht werden. Es gelang nicht, die Verbindung in durchsichtiger Weise abzubauen.“

Das grüngelbe Pulver löst sich in Pyridin mit braunroter Farbe und gibt mit Nickel- und Kobaltsalzen blaugrüne Komplexe. Mit Kupfer(II)-acetat entsteht bereits in der Kälte eine tiefblaue Lösung, die auf Zusatz von wäßrigem Ammoniak blaugrün wird. Mit SnCl_4 in Toluol bilden sich tief schwarzgrüne Krystalle, die auf ein Mol. Farbstoff ein Atom Zinn enthalten. Die Metallkomplexe der unsymmetrischen indigoiden Farbstoffe sind noch zersetzlicher wie die des Indigos. Wasser, Alkohol oder Säuren bilden aus obigem Metallsalz die Grundsubstanz zurück.

530,5 mg Subst.: 159,3 mg SnO_2 .

$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{ON}_2\text{SnCl}_3$ Ber. Sn 25,1 Gef. Sn 23,7.

1-Naphthalin-2-indolindigo

Schwarzviolette Nadeln, die sich in Pyridin mit Metallkomplexen in grüne, in Benzol mit Zinntetrachlorid zu blaugrünen Metallkomplexen umsetzen und sich in konz. Schwefelsäure blaugrün lösen. Der SnCl_3 -Komplex ist schwarz und in Xylol fast unlöslich. Die Kupferverbindung wurde als blauschwarzes Pulver aus der alkoholischen Farbstofflösung mit Kupfertetramminhydroxyd gewonnen.

382,5 mg Subst.: 43,3 mg CuO . — 153,9 mg Subst.: 19,8 mg CuO .

$\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cu}$ Ber. Cu 10,5 Gef. Cu 10,1, 10,3.

Auf dieselbe Weise wurde unter Luftabschluß auch der blauschwarze Kobalt(II)-Komplex mit Kobaltoacetat in wäßrigem Ammoniak dargestellt.

109,8 mg lieferten 27,0 mg Kobaltsulfat.

$C_{10}H_{10}O_4N_2Co$ (II) Ber. Co 9,76 Gef. Co 9,35.

2-Naphthalin-2-indolindigo

Die Lösung der Metallkomplexe in Pyridin ist grün.

489,1 mg $SnCl_4$ -Komplex: 87,8 mg SnO_2 .

$C_{18}H_{10}O_2N_2.SnCl_4$ Ber. Sn 23,9 Gef. Sn 20,0.

3-Oxybenzol-2-indolindigo

Violett-schwarze Nadeln. Die Farbstofflösung in wäßrigem Pyridin ist blau, in Eisessig violettstichigrot, in absolutem Pyridin carminrot, in Xylol rot, in Ameisensäure rot, in konz. Schwefelsäure violett und in Sodalösung blau. Die Metallkomplexe besitzen in Pyridinlösung dunkelgrüne Farbe. Die Benzollösung färbt sich bei Zusatz von $SnCl_4$ blaugrün und scheidet einen schwarzen Niederschlag ab.

4-Oxybenzol-2-indolindigo

Bronzeglänzende violette Nadeln. Lösung in Alkohol und in Eisessig violett, in Alkalien blauviolett, in Toluol rot in Pyridin und in Ameisensäure carminrot. Die Komplexlösungen besitzen blaue Farbe.

3,4-Oxybenzol-2-indolindigo

Die schwarzvioletten Nadeln lösen sich in Alkohol, Xylol und Pyridin rot, in Eisessig, Alkalien und konz. Schwefelsäure rotviolett. Mit Metallacetaten dagegen entstehen blaugrüne Komplexlösungen, aus denen bei Feuchtigkeitszutritt der Farbstoff unter Rotfärbung regeneriert wird.

3-Thionaphthen-2-indolindigo

Schwarzviolette Nadeln, in Pyridin mit violetter Farbe löslich. Die rotviolette Xylollösung wird auf Zusatz von $SnCl_4$ blau und scheidet einen schwer löslichen Körper ab. HCl-Gas

verursacht dagegen keine Halochromieerscheinung. Die grünen Lösungen in konz. Schwefelsäure, in Pyridin-Ammoniak oder in Pyridin-NaOH werden auf Zusatz von etwas Alkohol, Wasser oder Säure rot.

2-Thionaphthen-2-indolindigo

Die rotvioletten Nadeln lösen sich in konz. Schwefelsäure mit blauvioletter, in absolutem Pyridin mit violettstichigroter und in wässrigem Pyridin mit blauer Farbe. Ammoniak, Alkalilauge und Metallacetate liefern in Pyridin grüne Lösungen, die mit Wasser ebenfalls unter Rückbildung des Farbstoffs unter Rotfärbung zerfallen. Die Xylollösung erleidet mit HCl-Gas keine Veränderung, während SnCl₄ unter Farbumschlag nach Blaugrün einen kristallisierten, fast unlöslichen dunkelblauen Komplex liefert.

0,8 g Farbstoff: 0,51 g (ber. 0,58 g) SnCl₄-Verbindung. — 216,8 mg Metallkomplex: 64,8 mg SnO₂; 219,6 mg: 65,0 mg SnO₂.

C₁₀H₈O₂NS.SnCl₄ Ber. Sn 28,6 Gef. Sn 28,3, 28,3.

Indigodiimin

Die violetten Krystalle¹³⁰⁾ besitzen bei auffallendem Licht rotvioletten Oberflächenglanz und lösen sich in Pyridin mit tiefblauer Farbe. Die Komplexe mit Kupferacetat in Pyridin sind blaugrün, mit Nickel- oder Kobaltacetat olivgrün und mit Quecksilberacetat grün. Mit SnCl₄ fallen aus der blauen Xylollösung tiefgrüne Körper aus. Die Lösung des Farbstoffs in konz. H₂SO₄ ist smaragdgrün.¹³¹⁾

Fe(II)-Komplexe unsymm. indigoider Farbstoffe

Thioindigoscharlach und Isoindigo geben in absolutem Pyridin mit Ferroacetat braunrote Lösungen. Dagegen liefern: 3-Thionaphthen-2-indolindigo, 2-Thionaphthen-2-indolindigo, 2-Naphthalin-2-indolindigo, 1-Naphthalin-2-indolindigo, 3-Oxybenzol-2-indolindigo mit Ferroacetat in Pyridin grüne Eisen(II)-Komplexe und 4-Oxybenzol-2-indolindigo, sowie 3,4-Dioxybenzol-2-indolindigo blaue bis blaugrüne Metallkomplexe. Sie sind alle äußerst empfindlich gegen Feuchtigkeit und werden

von Luftsauerstoff leicht autoxydiert. — Bei der Spaltung von Hämin mit flüssigem Chlorwasserstoff nach R. Willstätter und M. Fischer¹⁹³⁾ in sauerstofffreier N-Atmosphäre wurde in Übereinstimmung mit W. Küster¹⁹³⁾ Ferrosalz neben bedeutenden Mengen Ferrisalz nachgewiesen.

Spaltung von Hämin mit flüssigem Chlorwasserstoff

Alle Operationen wurden unter strengstem Ausschluß von Luftsauerstoff ausgeführt. Der Stickstoff passierte frisch dargestellte Chromosalzlösung, 50 Prozent. Natronlauge und konz. Schwefelsäure. Bei sechsstündigem Durchleiten durch eine salzsaure Ferrosalzlösung konnte die Bildung von Ferrisalz nicht nachgewiesen werden.

1 g frisch dargestelltes Hämin wurde unter diesen Bedingungen in einer Schlenkröhre mit 20 ccm flüssigem Chlorwasserstoff zerlegt. Die Spaltung trat sofort unter Farbumschlag in Blaurot ein. Nach 3 Stunden wurde das Lösungsmittel abgedampft und der violettglänzende Rückstand mit verdünnter Essigsäure oder Salzsäure behandelt. Das Eisen lag in der Hauptsache als Ferrisalz vor, doch war die Probe auf Ferrosalz deutlich positiv. Die Versuche wurden mit demselben Ergebnis an einem ein Jahr alten Häminpräparat wiederholt.

Die Lösung von Hämatoporphyrin in Pyridin gibt beim Durchschütteln mit wenig wäßriger Ferrisalzlösung (20°) infolge der Oxydation des Porphyrins mit Ferricyankalium sofort einen kräftigen blauen Niederschlag.

Metallverbindungen der 1-Oxy- und 1-Aminoanthrachinonderivate

Über die Halochromieerscheinungen von Anthrachinonfarbstoffen mit Metallacetaten siehe Tabelle III. Diejenigen Derivate, die mit Grignardreagens nicht mehr reagieren (wie z. B. die Anhydrophenyllessigsäurederivate) gehen auch keine inneren Metallkomplexe mehr ein. Ebenso verhalten sich Metallsalzen gegenüber Anthrachinon- β -carbonsäure, Anthrachinon-1-rhodanid, p-Dinitro-anthrarninäther, 1,5-Dimethoxy-anthrachinon und 1,5-Nitro-anthrachinon-sulfonsaures Kalium.

Die Kupri- und Kobaltkomplexe des 1-Oxyanthrachinons werden dargestellt durch Filtrieren einer heißen alkoholischen Lösung des Farbstoffs in eine konz. Lösung der Metallacetate in 10—15 Prozent Ammoniak. Nach längerem Stehen auf Eis wurde die leuchtend rote krystallisierte Verbindung abfiltriert, mit kaltem 10 Prozent Ammoniak, mit Alkohol und dann mit Äther gewaschen und im Vakuum bei 100° getrocknet. Zur Bestimmung des Farbstoffgehaltes wurde sie in etwa 50 ccm Wasser suspendiert und unter Zusatz von etwas Salzsäure kurz erwärmt. Der gelbe Niederschlag wurde durch einen Schottischen Glastiegel filtriert, mit heißem Wasser ausgewaschen und bei 100° bis zur Gewichtskonstanz im Vakuum getrocknet. In den Filtraten war das gesamte Metall als Salz enthalten.

303,9 mg (488,6) Kupfer (II)-Komplex regenerieren 264,3 mg (424,3) Farbstoff, ber. 267,3 mg (429,5).

$C_{18}H_{14}O_6Cu(II)$ Ber. Cu 12,5 Gef. Cu 12,3.

394,1 mg (656,1) Kobalt (II)-Komplex regenerieren 342,6 mg (571,5) Farbstoff, ber. 346,5 mg (577,0).

$C_{18}H_{14}O_6Co(II)$ Ber. Co 11,7 Gef. Co 11,2.

Kalium-1-oxyanthrachinon

Die Umsetzung von 1-Oxyanthrachinon mit Kalium fand im absoluten Xylol in einer Schlenkröhre (CO_2) bei 150—200° unter kräftigem Schütteln statt. Die gelbe Lösung wurde bald entfärbt, und es bildete sich ein tief braunroter Niederschlag. Obwohl anfangs beim Erwärmen der Röhre Wasserstoffentwicklung beobachtet werden konnte, war beim Öffnen des Gefäßes kein Überdruck festzustellen. Eine Abtrennung des Metallsalzes von dem überschüssigen Metall nach der Kunzschen Methode durch Abschlämmen mit Petroläther war nicht möglich. Der Körper besitzt alle Eigenschaften der aus Lauge und dem Farbstoff dargestellten Verbindung. Beim Zersetzen mit Säuren fand infolge einer Beimengung von freiem Alkali-metall Wasserstoffentwicklung statt. Das zurückgewonnene 1-Oxyanthrachinon war durch Zersetzungsprodukte verunreinigt.

Anhydrophenylessigsäurederivate von unsymm. indigoide Farbstoffen

Die Anhydrophenylessigsäurederivate wurden durch Kochen von 2,5 g Farbstoff mit 8 g Phenylessigsäurechlorid in 50 ccm absolutem Xylol unter Rückfluß dargestellt. Das aus 1-Oxyanthrachinon gewonnene Kondensationsprodukt ist hellgelb und ausgezeichnet kristallisiert. Es wird durch Auskochen mit Natronlauge, Lösen in Alkohol und Fällen mit Äther-Petroläther gereinigt. Der neue gelbe Küpenfarbstoff ist dem Benzanthron¹³⁴) analog konstituiert. Sein Aufbau gleicht auch dem der Anthrachinonpyridone: Anthrapyrimidin¹³⁵), Anthrapyrimidon¹³⁶), Phenyl-anthrapyridazon¹³⁷), Anthrapyridin¹³⁸) und Anthradipyrimidin.¹³⁹) All diese Stoffe besitzen durch den Verlust der zum CO-Radikal ortho-ständigen sauren Gruppen ebenso wie die entsprechenden Verbindungen der indigoide Farbstoffe keine Beizeigenschaften mehr. Es sind Küpenfarbstoffe.

SnCl₄-Molekülverbindungen dieser Anhydrophenylessigsäurederivate

1. (Anhydrophenylessigsäure-indigomalonester)₂SnCl₄.

503,0 mg Subst.: 58,2 mg SnO₂.

(C₂₉H₁₈N₂O₄)₂.SnCl₄ Ber. Sn 10,1 Gef. Sn 9,1.

2. Desgl. von Indigophenylessigester.

505,5 mg Subst.: 58,0 mg SnO₂.

(C₂₃H₁₆N₂O₃)₂.SnCl₄ Ber. Sn 9,8 Gef. Sn 9,0.

3. Desgl. von 2-Naphthalin-2-indolindigo.

334,0 mg Subst.: 77,6 mg SnO₂.

(C₂₆H₁₆NO₂)₂.SnCl₄ Ber. Sn 18,7 Gef. Sn 18,3.

Obige Additionsverbindungen sind nur wenig tiefer gefärbt als die freien Farbstoffe. Sie sind braunrot bis dunkelrot und zersetzen sich schon beim Auswaschen mit trockenem Benzol in der Kälte mehr oder weniger weitgehend. Da auch ein Umfällen nicht möglich ist, sind obige Formeln nur unter Vorbehalt angeführt. Aus den Analysen und den Eigenschaften der Körper geht nur hervor, daß ein oder zwei Farbstoffmoleküle sich mit 1 Mol. SnCl₄ zu einer Molekülverbindung vereinigen können.

Verbindungen der Indolbase

Die Methinbase wurde durch Schütteln des schwefel- und salpetersauren Salzes mit wäßrigem Ammoniak in schönen gelben Tafeln in einer Ausbeute von 85% erhalten.

Silber-Indolbase

Die Bildung des leuchtend roten Körpers aus Base und Silberacetat findet in Pyridin bereits bei Zimmertemperatur statt. Der unter diesen Bedingungen erhaltene amorphe Körper ist aber schwer filtrierbar. Bei Temperaturen über 80° zersetzen sich Silberkomplex und überschüssiges Acetat unter Metallabscheidung. Die günstigste Darstellungstemperatur dürfte 50° sein. Reiner erhält man das Silberkomplex nach einer anderen Methode:

0,5 g Indolbase in 50 ccm reinem Pyridin wird bei Zimmertemperatur mit einer Lösung von Silbersalz in konzentriert-wäßrigem Ammoniak versetzt, und der abgeschiedene Niederschlag mit warmem Pyridin und 10proz. Ammoniak digeriert.

311,9 mg Subst.: 88,6 mg Silber.

$C_{19}H_{15}N_3Ag$ Ber. Ag 28,46 Gef. Ag 28,41.

Der Komplex ist in allen Lösungsmitteln schwer löslich. In Pyridin geht er in Lösung nach Zugabe von überschüssigem Jodmethan und gelindem Erwärmen. Eine direkte Methylierung war nicht möglich. Beim Erwärmen mit Cyankali wurde die Indolbase quantitativ regeneriert.

263,8 mg Subst.: 182,6 mg Base. Ber. 189,4 mg.

Kupfer-Indolbase

In einer Schlenckschen Röhre wurden unter Luftabschluß 0,5 g Indolbase und 1,0 g Kupferacetat (wasserfrei) in 40 ccm absolutem Pyridin (Xylol) eingeschmolzen und unter Schütteln 4 Stunden auf 90° erwärmt. Die gut ausgebildeten braunroten, bei auffallendem Licht grün schimmernden Kryställchen wurden abfiltriert, mit wäßrigem Ammoniak gründlich verrieben und mit Pyridin im Stickstoffstrom ausgekocht. Reines Kupfer bildet unter diesen Bedingungen bei 90° keinen Komplex.

**Darstellung des Komplexes nach verschiedenen
Methoden¹⁴⁰⁾**

1. nach K. Kunz: 1,0 g Base wurde in 60 ccm heißem Pyridin gelöst und unterhalb 85° (*N*) mit einer Lösung von 1,4 g Kupferacetat tropfenweise versetzt. Metallglänzende grüne Krystalle.

2. 0,5 g Base und 0,5 g Kupferacetat wurden in 40 ccm absolutem Pyridin in einer Schlenkröhre (*N*) eingeschmolzen und 3 Stunden unter Schütteln auf 100° erwärmt.

3. Ebenso in absoluter Xylollösung 5 Stunden bei 100°.

4. 0,4 g Kalium wurden mit 0,5 g Indolbase in 30 ccm absolutem Pyridin (*N*) bis zur Schmelztemperatur des Kaliums erwärmt und nach Beendigung der Reaktion unter Luftabschluß in eine Lösung von Kupferacetat in absolutes Pyridin hineinfiltriert.

5. 0,5 g Base wurden in 40 ccm absolutem Pyridin gelöst und mit einer heißen Lösung von Kupferchlorür in Pyridin versetzt.

6. 0,5 g Base in 40 ccm absolutem Pyridin wurden vorsichtig mit einer ammoniakalischen Kuprosalzlösung versetzt. Die Metallverbindung fällt je nach den Arbeitsbedingungen entweder als brauner krystallisierter Niederschlag mit starkem grünen Oberflächenglanz oder als grüner krystallisierter Körper aus. (Beste Darstellungsmethode.)

7. Kuprojodid löst sich in absolutem Pyridin leicht mit gelber Farbe. Auf Zusatz von Indolbase entsteht weder beim Kochen noch bei tagelangem Stehen bei Zimmertemperatur der Kupferkomplex. Er fällt aber auf Zusatz von etwas Pyridin-Ammoniak sofort aus.

Analyse obiger Metallverbindungen (1—7):

1. 230,5 mg Subst.: 50,8 mg CuO.

Ber. Cu 19,0 Gef. Cu 17,44.

2. 3,711 mg Subst.: 0,298 ccm N (23,5°, 721 mm).

Ber. N 8,37 Gef. N 8,77

3. 4,496 mg Subst.: 0,960 mg CuO; gef. Cu 17,05.

4. 4,285 mg Subst.: 0,980 mg CuO; gef. „ 17,85.

5. 4,697 mg Subst.: 1,063 mg CuO; gef. Cu 18,08.
 6. 4,102 mg Subst.: 0,971 mg CuO; gef. „ 18,91.
 7. 261,6 mg Subst.: 61,0 mg CuO; gef. „ 18,6.

Quecksilberverbindung der Indolbase

In die zum Sieden erhitzte Lösung von $\frac{1}{2}$ g Indolbase in 50 ccm reinem Pyridin wurde 1 g Quecksilberacetat in 25 ccm Pyridin eingetragen. Aus der übersättigten tiefroten Lösung schied sich ein schwerlöslicher, gut filtrierbarer Körper ab. Die Suspension wurde noch kurz erwärmt, dann abfiltriert, und der Niederschlag mit warmem Pyridin und mit viel Äther gewaschen. Ausbeute 0,4 g.

Die Verbindung ist wie das Kupfersalz in allen Lösungsmitteln schwer löslich. Sie enthält das Metall aber in der zweiwertigen Stufe gebunden. Bei längerem Auskochen mit absolutem Pyridin wird Quecksilber abgespalten. In wäßriger Suspension ist sie gegen Schwefelwasserstoff beständig, bei Pyridinzusatz bildet sich sofort Indolbase und Schwefelquecksilber. Der Quecksilbergehalt wurde nach Aufschluß der Substanz mit Salpetersäure (Carius) nach Volhard bestimmt.

210,6, 199,7 mg Subst.: 185,1, 131,7 mg HgS.
 (HgOH.C₁₀H₁₀N₂). 2 Quecksilberacetat Ber. Hg 53,5 Gef. Hg 55,3, 53,7

Salpetersaure Indolbase

Die salpetersaure Indolbase wird leicht erhalten durch Eintragen von rauchender Salpetersäure, von Natriumnitrit oder von Amylnitrit in ihre konz. Eisessiglösung.

1 g Methinbase in 75 ccm Eisessig wurde in der Kälte nach und nach mit pulverisiertem Natriumnitrit unter gutem Rühren versetzt. Es fielen große, schöne hellrote Krystalle aus, die mit kaltem Eisessig gewaschen wurden.

10 g Indolbase wurde in 300 ccm Eisessig gelöst und unter Eiskühlung vorsichtig mit 25 ccm Amylnitrit versetzt. Es entweichen nitrose Gase und nach kurzem Reiben entstehen hellrote, am Glas festhaftende Krystalle, die zuerst mit Eisessig, Benzol, dann mit absolutem Alkohol und schließlich mit Äther gewaschen wurden. Ausbeute 66,5 % d. Th.

5,359 mg Subst. (Rohprodukt): 0,570 ccm N (26°, 731 mm).
 (C₁₀H₁₀N₂)HNO₃ Ber. N 12,52 Gef. N 11,68.

Zur Reinigung wurde das Rohprodukt in kleinen Ansätzen in einem Mörser mit kochendem Eisessig rasch verrieben und in die gleiche Menge Benzol hineinfiltrierte. Dabei fielen große wetzsteinförmige gelbrote Krystalle mit starkem Oberflächen- glanz aus. Die reine Verbindung ist in Eisessig kochbeständig und leicht umkrystallisierbar, während das Rohprodukt beim Kochen in das essigsäure Salz übergeht. Letztere Lösung bleibt auf Zusatz von Benzol klar.

8,122 mg Subst.: 0,852 ccm N (26°, 720 mm).

$(C_{19}H_{16}N_2)HNO_3$ Ber. N 12,5 Gef. N 12,2

229,0 mg Subst. verbrauchten in 250 ccm 96 prozent. Alkohol 6,80 ccm n/10-NaOH; ber. 6,83 ccm. — 119,8 mg Subst.: 3,55 ccm; ber. 3,56 ccm (Naphtholphthalein). — 91,10 mg Subst. entwickelten mit 5 ccm Grignard- lösung in Pyridin bei 50° 18,5 ccm Methan (12°, 708 mm), 64,46 mg: 18,7; ber. akt. H 3, gef. 2,71 (2,81).

Schwefelsäure Indolbase

Das von Ellinger und Flammand durch wiederholte Umfällung aus Eisessiglösung mit Wasser erhaltene Produkt war nicht einheitlich. Die Analysenwerte lagen zwischen 11,1 und 28,6 für Schwefelsäure. Beim Versetzen der verdünnten wäßrigen Lösung von ameisensaurer Indolbase mit verdünnter Schwefelsäure in der Kälte erhält man dagegen eine einheitliche Verbindung von der Zusammensetzung: $(\text{Indolbase})_2H_2SO_4$. Die hellroten bis karmoisinroten Krystalle sind schwer löslich in Xylol, mäßig in Alkohol und Aceton, leicht löslich in Pyridin und in Essigsäure.

196,3 mg Subst.: 69,9 mg $BaSO_4$ (Pringsheim).

$(C_{19}H_{16}N_2)_2H_2SO_4$ Ber. S 4,99 Gef. S 4,89

207,6 mg Subst. verbrauchen in 300 ccm 96 prozent. Alkohol 6,10 ccm n/10-NaOH (ber. 6,46) (Naphtholphthalein). — 126,9 mg Subst.: 3,70 ccm; ber. 3,95. — 146,07 mg Subst. entwickelten mit 5 ccm Grignardlösung in Pyridin bei 50° 29,7 ccm Methan; 78,00 mg Subst.: 16,5 ccm Methan.

Ber. akt. H 6 Gef. 5,21 (5,41)

Bei dem Versuch, das schwefelsäure Salz nach W. König durch Lösen in Methylalkohol und Fällen mit konz. Schwefelsäure umzukrystallisieren, entstand ein Gemenge zweier schwefelsaurer Salze.

217,8 mg Subst.: 101,9 mg BaSO₄.

(C₁₉H₁₆N₂)₂ · H₂SO₄

Ber. S 4,99

Gef. S 6,42

(C₁₉H₁₆N₂) · H₂SO₄

Ber. S 8,86

Versuche mit reinem Kupfermetall

In einer Schlenkröhre von 30 ccm Inhalt wurde mehrfach umgefälltes Kupferoxalat¹⁴¹⁾ im Wasserstoffstrom bei möglichst tiefer Temperatur reduziert.¹⁴²⁾ Nach dem Erkalten des hellroten, fein verteilten Metalls¹⁴³⁾ und Verdrängen des Wasserstoffs durch Kohlensäure wurde unter Luftabschluß eine Lösung von Phäophytin in absolutem Pyridin oder reinstem Xylol eingefüllt¹⁴⁴⁾ und die Röhre abgeschmolzen. Beim Erhitzen auf 50, 100, 150 und 175° trat keine Änderung des Absorptionsspektrums ein. Ebensowenig reagieren oxydfreies Silber- und Quecksilbermetall. Mit den betreffenden Metallacetaten und -oxyden dagegen schlugen die olivbraunen Phäophytinlösungen bereits beim Schütteln in der Kälte infolge Komplexbildung in tief Smaragdgrün um.

Tschugaeff-Zerewitinoff-Bestimmung

Die Methodik der Bestimmung von aktivem Wasserstoffatom wurde von Dr. M. Furter einer gründlichen Prüfung und Ausarbeitung unterworfen.¹⁴⁵⁾ Bei der Ausführung müssen ganz bestimmte Reaktionsbedingungen eingehalten werden. Das Zusammengießen der Grignardlösung in Amyläther mit der Analysensubstanz in absolutem Pyridin muß stets unter Kühlung erfolgen.¹⁴⁶⁾ Einzelheiten der Ausführung s. die angegebene Literatur.

Die Einwage richtet sich nach der Zahl der aktiven Wasserstoffatome der Analysensubstanz. Dividiert man ihr Mol.-Gew. durch die Zahl der aktiven Wasserstoffatome, so erhält man die Einwage in mg, welche ungefähr 25 ccm Methan liefert.

Korrektur zur Arbeit Ber. 61, 126 (1928): Im Versuch 12 der Tabelle über Zerewitinoffbestimmungen muß es heißen: Eisenkupferron, Mol.-Gew. 470,03 und Aktive H-Atome 0,12 statt Mol.-Gew. 309,96 und Aktive H-Atome 0,08.

Tabelle I
Vergleichende Übersichtstabelle über Indigofarbstoffe
Porphyrine und Dipyrromethene und deren Komplexe
(Auf 4 Pyrrolkerne ein zweiwertiges Metallatom)

Name	Formeln		Autor
	Farbstoff	Metallkomplex	
Bis-2,4-Dimethylpyrrol-methen	$C_{36}H_{31}N_4$	$C_{23}H_{20}N_4Me$	H. Fischer u. M. Schubert, Ber. 56, 1202 (1923).
Ätioporphyrin	$C_{31}H_{36}N_4$	$C_{27}H_{34}N_4Me$	H. Fischer u. R. Müller, H. 142, 193 (1924).
Urinoporphyrin-methylester	$C_{48}H_{56}O_{10}N_4$	$C_{48}H_4O_{10}N_4Me$	H. Fischer, H. 95, 34 (1915).
Ketporphyrin	$C_{38}H_{38}O_8N_4$	$C_{38}H_{34}N_4O_8Me$	H. Fischer, H. 93, 148 (1915/16).
Indigomalonester	$C_{43}H_{48}O_8N_4$	$C_{41}H_{46}O_8N_4Me$	R. Kuhn u. Hans Machemer, Ber. 61, 118 (1928).
Indigophenyllessigester	$C_{48}H_{53}O_8N_4$	$C_{45}H_{50}O_8N_4Me$	Hans Machemer, Diss. Freiburg i. Br. 1928.
Mesoporphyrindiäthylester	$C_{54}H_{66}O_8N_4(C_2H_5)_2$	$C_{51}H_{64}O_8N_4(C_2H_5)_2Me$	H. Fischer u. A. Hahn, H. 91, 182 (1914).
Protoporphyrin	$C_{54}H_{64}O_8N_4$	$C_5H_{53}O_8N_4Me$	H. Fischer u. B. Pützer, H. 154, 39 (1929).
Indigo	$C_{53}H_{50}O_4N_4$	$C_{53}H_{46}O_4N_4Me$	R. Kuhn u. Hans Machemer, Ber. 61, 118 (1928).

Tabelle
Halochromieerscheinungen

Versuchsbedingungen		Farbe der Lösungen mit		
Farbstoff gelöst in		Indigo	Indigomalon- und Indigo- phenylessig- ester	Thioindigo
1.	a) Pyridin b) Xylol	a) blaviolett b) rotviolett	rot	rot
2.	Konzentrierte Schwefelsäure (Kälte)	olivgelb	braunrot	smaragd- grün
3.	Nach Zusatz von Wasser zu Lösung 2	blau	rot	rot
4.	Wasserfreies Metall (II)-ace- tat, -oxyd, -carbonat in abs. Pyridin	smaragdgrün	smaragd- grün	rot
5.	Ansatz 4, nach Zusatz von etwas Wasser gekocht und mit Essigsäure angesäuert	blau	violett- stichigrot	rot
6.	Xylol + Zinntetrachlorid	grün	smaragd- grün	blaurot (Wärme, rot)
7.	Nach Zusatz von Wasser zu Lösung 6	blau	rot	rot
8.	Xylol + trockenes Chlor- wasserstoffgas	violett	rot	rot
9.	Alkohol oder Pyridin und Natronlauge	grün	smaragd- grün	rot
10.	Nach Zusatz von Säure zu Lösung 9	blau	rot	rot
11.	Pyridin + 10 Prozent. Am- moniak	violettblau	smaragd- grün	rot
12.	Pyridin + Kupferbronze bei Luft- u. Feuchtigkeitszutritt	grün	smaragd- grün	rot
13.	Nach Zusatz von Säure zu Lösung 11 und 12	blau	rot	rot

II

bei indigoiden Farbstoffen

Farbe der Lösungen mit					
Anhydrophenyl-essigsäure-derivate	1-Oxy-anthra-quinon	N,N'-Dialkyl-, N,N'-Diphenyl-, N,N'-Dibenzyl-indigo	N,N'-Di-acetyl-indigo	N,N'-Di-benzoyl-indigo	N-Acetyl-, N-Benzoyl-indigomalon-ester u. Phenyl-essigester
hellgelb	gelb	blaugrün	prächtig rot	violettrot	blutrot bis violettstichig-rot
braunrot	rot	violett bis blaugrün	smaragd-grün	smaragd-grün	rot
hellgelb	gelb	blaugrün	blau	blau	rot
gelb	rot	blaugrün	blutrot	rotviolett	rot
hellgelb	gelb	braungelb (teilweise Zer- setzung)	rot	blau	violettstichig- rot
dunkelgelb	rot	braungelb	grün	blaugrün	blaugrün
gelb	gelb	blaugrün	blau	grün- stichigblau	violettstichig- rot
hellgelb	gelb	blaugrün	rot	rotviolett	rot
hellgelb	rot	in der Kälte gelbgrün in der Wärme braungelb	smaragd- grün	smaragd- grün	smaragd- grün
hellgelb	gelb	braungelb	blau	blau	rot
hellgelb	rot	blaugrün	blaugrün	blau	smaragd- grün
hellgelb	rot	braungelb (Wärme)	smaragd- grün	smaragd- grün	smaragd- grün
hellgelb	gelb	braungelb	blau	blau	rot

Tabelle III
Innere Metallkomplexe von 1-Oxy- und 1-Amino-
Anthrachinonderivaten¹⁴⁷⁾

Nr.	Farbstoff	Farbe der Pyridinlösung	
		ohne Metall- (I u. II) acetat	mit Metall- (I u. II) acetat
1	1-Oxyanthrachinon	gelb	blutrot
2	2-Oxyanthrachinon	"	gelbrot
3	1,4-Nitroxy-anthrachinon	gelbrot	dunkelrot
4	1-Methylchinzarin (1,4)	hellrot	"
5	Chinzarin (1,4)	"	"
6	Chrysazin (1,8)	"	"
7	1-Oxy-4-(S. CH ₃)-anthrachinon	"	blauviolett
8	Anthrarufin (1,5)	gelbrot	rot
9	Chrysazin (1,8)	"	tiefrot
10	1,3,6-trioxyanthrachinon	rot	blaurot
11	1,2,8-trioxyanthrachinon	"	"
12	Flavopurpurin (1,2,6)	gelbrot	tief bord.-rot
13	Anthrapurpurin (1,2,7)	"	blaurot
14	Purpurin (1,2,4)	rot	"
15	Nitropurpurin	hellrot	"
16	Alizarin	gelbrot	"
17	1-Nitroalizarin	rot	blauviolett
18	Chinalizarin	hellrot	blaurot
19	(1,2,5,8)-Alizarinbordeaux	"	blau
20	Nitrobordeaux	"	tief bordeaux
21	Alizarinblaugrün	rot	tiefgrün
22	Hexaoxyanthrachinon	"	tiefblau
23	Dinitro-hexaoxyanthrachinon	"	"
24	1-Aminoanthrachinon	hellrot	dunkelrot
25	2-Aminoanthrachinon	"	hellrot
26	1,4-Di-aminoanthrachinon	rot	violettrot
27	1,8-Di-aminoanthrachinon	hellrot	dunkelrot
28	1-Amido-2-Br-Anthrachinon	gelborange	rot
29	1-Amido-4-paratoluido-anthrachinon	blau	blaugrün
30	1-Amino-4-Cl-anthrachinon	gelbrot	tiefrot
31	1-Amido-5-methylamidoanthrachinon	hellrot	dunkelrot
32	1-Amido-4-methoxy-anthrachinon	"	"
33	1-Amido-5-Cl-anthrachinon	"	"
34	1-Amido-2,4-Dibrom-anthrachinon	"	"
35	1-Amido-6-Cl-anthrachinon	gelbrot	blutrot
36	1-Amido-2,4-Dinitro-anthrachinon	hellrot	dunkelrot

Tabelle III (Fortsetzung)

Nr.	Farbstoff	Farbe der Pyridinlösung	
		ohne Metall- (I u. II)-acetat	mit Metall- (I u. II)-acetat
37	1,4-Diamino-anthrachinon	rot	rotviolett
38	1,2-Diamino-anthrachinon	hellrot	tief dunkelrot
39	1,5-Diamino-anthrachinon	gelbrot	blutrot
40	1,8-Diamino-anthrachinon	rot	dunkelrot
41	1,5-Diamino-4-Cl-anthrachinon	hellrot	"
42	1,5-Diamino-4,8-dinitro-anthrachinon	"	"
43	1,4-Diamino-5-nitro-anthrachinon	violettrot	blau
44	1,2,4-Triamino-anthrachinon	hellrot	blaugrün
45	1,4,5-Triamino-anthrachinon	rot	blaurot
46	1-Amido-2-Oxyanthrachinon	hellrot	tief bordeaux
47	1,5-Diamido-4-anthrachinon	"	dunkelrot
48	1-Amido-2-Br-4-anthrachinon	rot	tief rot
49	1-Amidoalizarin	"	blauviolett
50	Hexacyanin	"	"

Tabelle IV
Spektroskopische Untersuchung¹⁴⁹⁾

Lösungsmittel + Reagens	Farbstoffe ¹⁴⁹⁾						
	Indigo	Indigo- malon- ester	Dibenzyl- indigo	Dimethyl- indigo	Di- benzyl- indigo	Benzyl- indigo- malon- ester	Mono- Na-Indigo
a) Pyridin	607	561	659	648	573	575	ø
b) Benzol	597	558	649	644	574	572	unlös- lich
c) Benzylchlorid	599	—	651	—	—	—	694
d) Pyridin + Alkali- lauge	ø	ø	658 ¹⁴⁹⁾	648	ø	ø	ø
e) nach Zugabe von Eisessig zu d	608	560	659	648	608	560	608
f) Benzol + Zinntetra- chlorid	ø	ø	ø ¹⁵⁰⁾	ø ¹⁵⁰⁾	ø	ø	ø
g) nach Zugabe von Wasser oder Eis- essig zu f	598	557	ø	ø	600	560	599
h) Benzylchlorid + Zinn- tetrachlorid	ø	ø	ø ¹⁵⁰⁾	ø ¹⁵⁰⁾	ø	ø	ø
i) nach Zusatz von Wasser od. Eisessig zu h	599	558	ø	ø	—	—	599

Journal f. prakt. Chemie [3] Bd. 127.

11

Tabelle V und VI

Sauerstoffabsorption durch Kupferbronze in Pyridin

Tabelle V

Zeit in Stunden	Sauerstoffverbrauch in cem von 1,00 g Kupferbronze in abs. und wäßrigem Pyridin (Gasraum O ₂). Reaktions- temperatur 36° (14° und 736 mm)		
	a) 50 cem abs. Pyridin	b) 50 cem abs. Pyridin + 1 g Wasser	c) 25 cem abs. Pyridin + 25 cem destill. Wasser
1/2	1	6	186
1	2	12	154
3	3	34	180
5	3	54	190
10	4	82	192
15	6	97	195
20	10	100	198

Tabelle VI

Sauerstoffabsorption in cem bei der Komplexbildung aus Indigomal-
ester und Kupferbronze (Reaktionsbedingungen wie oben)

Zeit in Minuten	a) 1,061 g Farbstoff; 1,850 g Kupfer; 25 cem abs. Pyridin	Zeit in Minuten	b) 1,094 g Farbstoff; 25 cem abs. Pyridin; Zugabe von 1,0 g Cu nach 5 Stunden
10	23	300	4
20	36	305	39
30	42	360	48
60	47	450	50
120	50	600	53
300	53		
600	59		

Die Sauerstoffabsorption durch Naturkupfer C in Pyridin wurde in einem Schüttelthermostaten von der Größe 60:40:25 cm ausgeführt.¹⁵¹⁾ Er war durch einen Thermoregulator (elektr.) und zwei Birnen von je 50 Kerzen auf $\frac{1}{10}^{\circ}$ genau heizbar. An einer Messingstange wurde die Schüttelgefäße (Waschflaschen) in mit Filz ausgekleideten Klammern befestigt und durch

einen Exzenter in Bewegung gesetzt. Der Antrieb erfolgte mit einem Elektromotor von $\frac{1}{10}$ PS. über ein Schwungrad mit Führungen von 20, 16 und 12 cm Durchmesser. Bei der Verwendung von 6 Schüttelgefäßen von je 200—250 ccm Inhalt und einem Wasserstand von 5 cm vom oberen Rand des Thermostaten fand ein Überspritzen der Heizflüssigkeit nicht statt. Zur Messung der Sauerstoffabsorption dienten Buntebüretten von 120 ccm Inhalt mit $\frac{1}{6}$ ccm Einteilung.¹⁵¹⁾

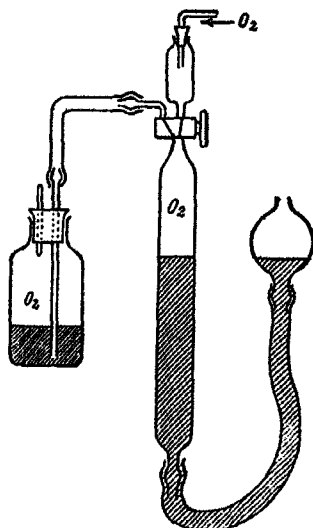


Fig. 2
Apparatur zur Messung
des Gasverbrauches unter
Luft- und Feuchtigkeits-
ausschluß

Literaturhinweise

¹⁾ Dies. Journ. 63, 497 (1901). Aus der beim Kochen von Indigo in Naphthalin mit Zinkstaub erhaltenen tiefgrünen Komplexlösung war die Metallverbindung nicht zu isolieren.

²⁾ Ber. 61, 118 (1928); Chem. Zentralbl. 1928, I, 1039.

³⁾ Vortrag von K. Kunz (München) über: Eisenporphyrine der Chlorophyllreihe mit Blutfarbstoffcharakter, gehalten am 21. April 1928 auf der Tagung südwestdeutscher Dozenten in Darmstadt. K. Kunz u. O. Günther, Ber. 56, 2027 (1923); O. Günther, Diplomarbeit Technische Hochschule Darmstadt 1923/1924; K. Kunz u. W. Stühlinger, Ber. 58, 1860 (1925); W. Stühlinger, Diss. Techn. Hochschule Darmstadt 1928.

⁴⁾ K. Kunz, Ber. 55, 3688 (1922).

⁵⁾ Methinbase oder α -Methylindyl- α' -methylindolyden-methan. A. Ellinger u. C. Flammand, H. 62, 276 (1909); 71, 7 (1911); 78, 365

- (1912); W. König, *dis. Journ.* 84, 194 (1911); K. Kunz u. W. Stühlinger, *Ber.* 58, 1867 (1925).
- ⁹⁾ K. Kunz u. K. Sehrbundt, *Ber.* 58, 1869 (1925); K. Sehrbundt, *Diss. Techn. Hochschule Darmstadt* 1926.
- ⁷⁾ K. Kunz u. A. J. Kress, *Ber.* 60, 367 (1927); A. J. Kress, *Diss. Techn. Hochschule Darmstadt* 1928.
- ⁸⁾ Über die nahe Verwandtschaft des Indigos zu den Anthrachinon- und Indanthrenfarbstoffen, W. Madelung, *Ber.* 57, 286 (1924).
- ⁹⁾ P. Pfeiffer, A. Werners neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, 5. Aufl., Braunschweig 1923.
- ¹⁰⁾ G. Bruni u. C. Fornara, *Chem. Zentralbl.* 1904, II, 824; *Z. f. Elektr. Chem.* 11, 98 (1905); H. Ley, *desgl.* 10, 954 (1904); *Ber.* 40, 705 (1907); L. Tschugaeff, *Ber.* 40, 1973 (1907).
- ¹¹⁾ Eine COOH-Gruppe ist nach R. Willstätter lactamartig gebunden.
- ¹²⁾ R. Willstätter, *Ann. Chem.* 359, 205 (1909); 371, 33 (1909); *H.* 87, 423 (1913); *Ber.* 50, 1791 (1917); R. Willstätter u. A. Stoll, *Untersuchungen über Chlorophyll*, Berlin 1918 (J. Springer).
- ¹³⁾ Über die Einführung von Metallen in die Porphyrine der Chlorophyllreihe: R. Willstätter u. F. Hocheder, *Ann. Chem.* 354, 208 (1907); R. W. u. H. Fritzsche, *Ann. Chem.* 371, 92 (1910); R. W. u. L. Forsén, *Ann. Chem.* 396, 180 (1913); R. W. u. M. Utzinger, *Ann. Chem.* 382, 129 (1911); R. W., A. Stoll u. M. Utzinger, *Ann. Chem.* 385, 180 (1911); R. W. u. R. Fischer, *H.* 87, 423 (1912).
- ¹⁴⁾ Versuche mit Phäophytin im experimentellen Teil der Arbeit.
- ¹⁵⁾ P. Pfeiffer, *Organ. Molekülverbindungen*, Stuttgart 1927.
- ¹⁶⁾ *Ber.* 34, 997 (1901).
- ¹⁷⁾ J. Zaleski, *H.* 37, 54 (1902/03); 43, 11 (1904); *Ber.* 46, 1637 (1913).
- ¹⁸⁾ Vgl. Anm. 12) und 13); H. Fischer u. M. Schubert, *Ber.* 56, 1205 (1923).
- ¹⁹⁾ O. Piloty und S. Merzbacher, *Ber.* 42, 3253 (1909).
- ²⁰⁾ M. Nenki u. J. Zaleski, *H.* 30, 406 (1900).
- ²¹⁾ C. Liebermann, *Ber.* 26, 1574 (1893); A. Werner, *Ber.* 41, 1062 (1906); L. Tschugaeff, *dis. Journ.* 76, 88 (1907); P. Pfeiffer, *Ann. Chem.* 398, 137 (1913); H. Fischer u. M. Schubert, *Ber.* 56, 1205 (1923).
- ²²⁾ O. Dimroth, *Ber.* 53, 471 (1920); 43, 1387 (1910); *Ann. Chem.* 399, 1 (1913).
- ²³⁾ W. Feuerstein u. St. v. Kostanecki, *Ber.* 31, 1757, 2953 (Anm.) (1898).
- ²⁴⁾ A. G. Perkin, *Journ. Chem. Soc.* 69, 797; 75, 714 (1899).
- ²⁵⁾ F. Ullmann, *Ann. Chem.* 350, 108 (1906).
- ²⁶⁾ *Z. f. Farben- und Textil-Ind.* 3, 361 (1904).
- ²⁷⁾ E. Dreher u. St. v. Kostanecki, *Ber.* 26, 71 (1893); A. v. Bayer, 16, 2201 (1883).
- ²⁸⁾ *Ber.* 41, 2233 (1906).

- ²⁹⁾ A. Bins u. A. Kufferath, *Ann. Chem.* 325, 196 (1902); D.R.P. 121450; 272223; 278290; A. Ellinger, *H.* 41, 81 (1904). Alkohol zerlegt die dunkelblauen bis blauschwarzen Krystalle bereits in der Kälte. Verbindungen mit 1 Mol. HCl, HBr, H₂SO₄, aber mit 1/2 Mol. H₂PtCl₆.
- ³⁰⁾ *Ber.* 41, 2568 (1908); 42, 1153 (1909); 43, 157 (1910). Über merichinoide Systeme: R. Willstätter u. J. Piccard, *Ber.* 41, 1458 (1908); J. N. Collie u. Th. Tickle, *Proc. Chem. Soc.* 15, 148 (1899); *Journ. Chem. Soc. London* 75, 710 (1899); *Chem. Zentralbl.* 1899, II, 185, 870; A. v. Bayer u. V. Villiger, *Ber.* 34, 2679, 3612 (1901); 35, 1201 (1902); P. Pfeiffer, *Ann. Chem.* 376, 285 (1910); 383, 92 (1911); 404, 1 (1914); 412, 253 (1916); H. Staudinger, *Ber.* 42, 4249 (1909); H. Staudinger u. N. Kon, *Ann. Chem.* 384, 33 (1911).
- ³¹⁾ K. A. Hofmann, A. Metzler u. H. Lecher, *Ber.* 43, 178 (1910); M. Gomberg u. L. H. Cone, *Ann. Chem.* 376, 183 (1910); J. Kendall, *Chem. Zentralbl.* 1914, II, 405; *Journ. Amer. Chem. Soc.* 36, 1222 (1914); J. M. Lerch, *Monatsb.* 5, 367 (1884); P. Pfeiffer, *Ann. Chem.* 398, 188 (1913); *Ber.* 43, 1499 (1915); 49, 1116 (1916); A. G. Perkin, *Chem. Zentralbl.* 1896, II, 970; K. H. Meyer, *Ber.* 43, 157 (1910); 41, 2568 (1908); P. Walden, *Ber.* 34, 4189 (1901); 35, 1764 (1902); André Meyer, *Chem. Zentralbl.* 1913, I, 1429; *Comp. r. d. l'Acad. des sciences* 156, 714 (1913); W. Schlenk u. A. Knorr, *Ann. Chem.* 365, 277 (1909).
- ³²⁾ L. Mond u. Mitarbeiter, *Chem. News.* 62, 97 (1890); 64, 295 (1891); *Z. anorg. Chem.* 63, 207 (1910).
- ³³⁾ O. Ruff u. E. Geisel, *Ber.* 39, 828 (1906); Kraus, *Journ. Amer. Soc.* 30, 658 (1908); W. Biltz, *Z. El. Chem.* 26, 374 (1920).
- ³⁴⁾ L. Mond u. Wallis, *Journ. Chem. Soc.* 121, 32 (1922).
- ³⁵⁾ A. Joannis, *Compt. rend.* 116, 1520 (1893).
- ³⁶⁾ O. Ruff u. E. Geisel, *Ber.* 39, 828 (1906).
- ³⁷⁾ W. Biltz u. G. F. Hüttig, *Z. anorg. Chem.* 114, 241 (1920); M. Röderer, *Compt. rend.* 140, 1252 (1905); M. Mentrel, *Bull. soc. Chim.* 29, 493 (1909); F. Haber, *Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wiss.* 1919, 1001.
- ³⁸⁾ W. Schlenk u. Mitarbeiter, *Ber.* 44, 1182 (1911); 46, 2840 (1913); *Ber.* 47, 473 (1914); 50, 262 (1917); B. Emmert, *Ber.* 50, 31 (1917); 49, 1060 (1916); 47, 2598 (1914); K. Kunz, *Ber.* 56, 2027 (1923). W. Schlenk nimmt Addition von Alkali an dem Carbonyl-Sauerstoff an unter Absättigung der Affinitätsreste am Sauerstoff und Auftreten von stark ungesättigtem Carbonyl-Kohlenstoff.
- ³⁹⁾ Über die Bedeutung der CO-Radikale bei der Komplexbildung: A. Werner, *Ann. Chem.* 406, 261 (1914); *Ber.* 34, 2584 (1901); H. Ley, *Ber.* 47, 2948 (1915); P. Pfeiffer, *Ann. Chem.* 398, 187 (1913); *Ber.* 61, 103 (1928). *Ann.* 30/31.
- ⁴⁰⁾ K. Kunz u. Mitarbeiter schließen eine Beteiligung der Carbonylgruppen des Indigofarbstoffes bei der Komplexbildung aus, da auch die sauerstofffreie Indolbase⁴⁾ dem Indigo ganz analog konstituierte braune Metallkomplexe liefert. P. Pfeiffer [*Ann. Chem.* 441, 265 (1925)]

hat aber bei Dibenzalacetone- und Benzalchinaldinderivaten festgestellt, daß die halochromen Säure- und Metallsalzverbindungen beider Reihen ganz gleichartig konstituiert sind. „Die Gruppierungen $C=N-$ und $C=O$ sind streng genommen vergleichbare halochrome Zentren.“ Auch aus den Emmertschen Pyridin-Na-Komplexen geht hervor, daß der tertiäre N sich ebenfalls koordinativ betätigt.

⁴¹⁾ Es wurde von Berzelius als farblose Verbindung erhalten; s. Gehrhardt, Lehrbuch der Chemie, Leipzig 1865, III, 560.

⁴²⁾ Ber. 42, 8642, 8653 (1909); 44, 1455 (1911).

⁴³⁾ Die Säureadditionsprodukte besitzen viel hellere Farbe als die bräunlichgelb gefärbte Grundsubstanz, L. Kalb, Ber. 45, 2196 (1912).

⁴⁴⁾ Z. ang. Chem. 37, 667 (1924); K. Birnbaum, Ann. Chem. 152, 111 (1889); Fr. Iwig u. O. Hecht, Ber. 19, 288 (1886); J. Kachler, M. 12, 340 (1891); Chenewix, Gilb. Ann. 32, 179; Angel, Journ. Chem. Soc. London 81, 1885 (1903).

⁴⁵⁾ Th. Posner u. G. Pyl, Ber. 56, 81 (1923).

⁴⁶⁾ Th. Posner u. W. Kemper, Ber. 57, 1811 (1924).

⁴⁷⁾ Über die Bildungswärmen von Metallacetaten (200—270 Cal.) s. Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen, 5. Aufl., II, 1502 ff.

⁴⁸⁾ Diacetylauroxyd, eine noch bei 100° beständige Verbindung entsteht bei der Komplexbildung bei -20° wohl nicht als Zwischenprodukt. Auch die Vorgänge der elektrolytischen Zersetzung der Essigsäure nach Fr. Fichter und Krummeuacher (Helv. chim. acta 1918, I, 146) haben nichts mit dem Reaktionsmechanismus der Komplexbildung zu tun. Vgl. dagegen die eigenartigen Auffassungen von K. Sehrbunt, Diss. Techn. Hochschule Darmstadt 1926.

⁴⁹⁾ Bei 8 stündigem Erwärmen von 1 g Silberacetat in reinem Pyridin bei 90° wurden nach K. Sehrbunt nur 10% der auf die Gleichung $CH_3COOAg + H = Ag + CH_3COO'$ berechnete Menge elementaren Silbers und 12,5% der berechneten Menge Essigsäure erhalten. Bei der Bildung der Metallsalze der indigoiden Farbstoffe und der Porphyrine ist ein Überschuß von Metallacetat nicht erforderlich.

⁵⁰⁾ Wie aus der Bildung von Tetraacetylingweiß (Heller) bei längerem Kochen von Indigo mit Acetylchlorid in Pyridin hervorgeht, besitzt dieses Lösungsmittel reduzierte Eigenschaften. Über die Oxydationsbeschleunigung von Silberacetat durch Alkalien existieren ältere Angaben in der Literatur.

⁵¹⁾ Ber. 61, 580 (1928).

⁵²⁾ T. Carnelley u. J. Walker, J. B. 1858, 459.

⁵³⁾ Die Bildungswärme von Cu_2O beträgt 37,2 Cal., die von Zink- und Magnesiumoxyd: 85,4 und 143,9 Cal.

⁵⁴⁾ H. Le Chatelier, Z. phys. Chem. I, 516 (1887).

⁵⁵⁾ P. Friedländer u. K. Kunz, Ber. 55, 1597 (1922).

⁵⁶⁾ Dimethylingweiß: L. Ettinger u. P. Friedländer, Ber. 45, 2074 (1912); Diäthylindigo: A. v. Baeyer, Ber. 16, 2202 (1883).

⁵⁷⁾ C. Liebermann u. F. Dickhuth, Ber. 24, 4180 (1891).

⁵⁸⁾ Th. Posner u. H. Neumann, Ber. 59, 1815 (1926).

⁶⁰⁾ Darstellung im experimentellen Teil beschrieben.

⁶¹⁾ Der Komplex wird von K. Kunz in der durch Behandeln von N, N'-Diphenylindigo mit Kalium erhaltenen violettroten Lösung vermutet [K. Kunz, Ber. 56, 2027 (1923)].

⁶²⁾ Das in großem Überschuß angewandte fein zerstäubte Kalium ist durch Dekantation mit Petroläther aus dem Reaktionsprodukt nicht völlig zu entfernen (gef. von K. Kunz 10,7%, statt ber. 8,6% Kalium). Der analysierte Körper ist mit Zersetzungsprodukten des gegen Alkali sehr empfindlichen Farbstoffs verunreinigt (N-Phenylisatin und N-Phenyl-anthranilsäure).

⁶³⁾ Auch bei der zweistündigen Einwirkung von überschüssigem Kalium auf reinstes 1-Oxyanthrachinon in absol. Xylol (Schlenkröhre) wurde trotz der Bildung des roten Kaliumkomplexes beim Öffnen des Gefäßes unter Ligroin kein Überdruck festgestellt (s. Versuchsteil).

⁶⁴⁾ Th. Anderson, Ann. Chem. 154, 270 (1870); H. Weidel, M. (II), 491 (1881); (III), 851 (1882); A. Heuser u. C. Stöhr, dies. Journ. [2] 42, 429 (1890); 44, 404 (1891); B. Emmert, Ber. 47, 2598 (1914); 49, 1060 (1916); W. Schlenk u. H. Meyer, Ber. 46, 4060 (1913).

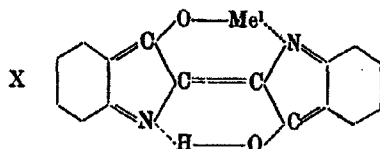
⁶⁵⁾ E. Graudmougin u. E. Dessoulavy, Ber. 42, 3636 (1909); 43, 1317 (1910).

⁶⁶⁾ Methylmagnesiumjodid reagiert mit beiden Iminogruppen und lagert sich koordinativ an die Carbonylgruppen des Indigotins an. Mit Wasser tritt Hydrolyse und Zerfall der gelben Molekülverbindung unter Rückbildung des Farbstoffs ein. Chromon, Benzo-j-pyron und Xanthon entwickeln nach Gomberg und Cone mit Grignardreagens kein Methan. Die entstehenden Anlagerungsverbindungen zerfallen ebenfalls mit Wasser unter Rückbildung der Ketone.

⁶⁷⁾ Eines wird durch die Methingruppe geliefert.

⁶⁸⁾ Ber. 57, 234 (1924), Fußnote.

⁶⁹⁾ Besser wäre Formulierung (X):



⁷⁰⁾ Siehe die Arbeiten von L. Kalb u. Anm. 57/58; D. Vorländer u. J. v. Pfeiffer, Ber. 52, 329 (1919); Th. Posner, Ber. 59, 1799 (1926).

⁷¹⁾ P. Friedländer, Monatsb. 29, 359 (1908); Ber. 41, 772 (1908); W. Herzog u. Ad. Jolles, Ber. 48, 1574 (1915).

⁷²⁾ Ber. 49, 2079 (1916).

⁷³⁾ Ber. 50, 897 (1917).

⁷⁴⁾ Dissertationen von Haller und Wilhelmi, Universität Freiburg i. Br. 1918 und 1920; W. Madelung u. Wilhelmi, Ber. 57, 237 (1924); W. Madelung, Zs. angew. Chem. 34, 486 (1921); R. Scholl, Ber. 57, 237 (1924), Fußnote 10; s. auch Georgievics, Die Beziehungen

zwischen Farbe und Konstitution von Farbstoffen; ferner R. Robinson, Journ. Soc. Dyers Colourists 37, 77; Chem. Zentralbl. 1921, I, 902.

⁶⁴) Der französische Forscher Maillard, Compt. rend. 184, 470 (1902), führte die angegebenen Eigenschaften auf eine Polymerisation des monomeren Farbstoffs zurück.

⁶⁵) Th. Posner u. G. Pyl, Ber. 56, 81 (1923); Th. Posner u. W. Kemper, Ber. 57, 1811 (1924); Th. Posner u. W. Hofmeister, Ber. 59, 1827 (1926); Th. Posner, Ber. 59, 1799 (1926).

⁶⁶) Nach W. Hieber u. F. Sonnekalb, Ann. Chem. 456, 86 (1927), betätigt das sekundäre N-Atom keine Nebenvalenz.

⁶⁷) Auch Indin und 3,3'-Bisindolindigo genannt. M. A. Laurent, Ann. chim. phys. [8] 111, 829 (1840); A. Wahl u. P. Bayard, Chem. Zentralbl. 1909, 1575; Darstellung nach B. Homolka, angegeben bei P. Friedländer u. L. Sander, Ber. 57, 651 (1924).

⁶⁸) Auch bei Thioindigo (rot) und beim Oxindigo (gelb) betätigen die CO-Radikale gegen die S- bzw. die Sauerstoffatome ebenfalls Nebenvalenzkräfte.

⁶⁹) Nach J. Schiel, Ber. 12, 507 (1879); Jahrb. 1879, 192 und C. Engler, Dingl. 263, 193 (1887); Chem. Zentralbl. 1880, 219, oxydieren sich Metalle wie Na, Pb, Fe, Cu unter Steinöl, Terpentinöl, ätherischen Ölen und flüssigen Kohlenwasserstoffen, wie Petroläther und Benzol, selbst in Glasschliffflaschen durch den unter dem Einfluß dieser Körper aktivierten Sauerstoff. Nach K. Kunz entstehen die Metallkomplexe des Indigos durch kräftiges Schütteln des Farbstoffs mit fein zerstäubten Metallen in Äther, Benzol, Xylol und Naphthalin sehr langsam.

⁷⁰) Vergleiche die in den Berichten erschienene Arbeit über: Die Autoxydation der Metallkomplexe des Indigos, Ber. 63, 1341 (1930).

⁷¹) S. Kappel [Arch. Pharm. [8] 220, 574 (1882); Jahrb. 1882, 222] konnte beim Durchleiten von Sauerstoff durch eine Mischung von Kupferschnitteln in Kalilauge in der Wärme die Bildung von Wasserstoff-superoxyd nachweisen.

⁷²) Ber. 60, 2211 (1927).

⁷³) P. Karrer, W. Wehrli, E. Biedermann u. M. dalla Vedova, Helv. chim. Acta 11, 293 (1928).

⁷⁴) K. Sehrbundt, Dissertation, Techn. Hochschule Darmstadt 1926, S. 16.

⁷⁵) Ich spreche Herrn Prof. Dr. Madelung auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aus.

⁷⁶) P. Friedländer, Monatsb. 29, 359—393 (1908), Literaturangabe.

⁷⁷) Gattermann-Wieland; Lehrbuch von H. E. Fierz-David: Über künstliche organische Farbstoffe 1926; Lehrbuch der organ. Chemie von P. Karrer 1926; s. Anm. 86.

⁷⁸) Ber. 26, 2547 (1893).

⁷⁹) N,N'-Diphenyl-i-indigotin bildet auch keine Metallsalze mehr. Darstellung nach R. Stollé, Ber. 47, 2120 (1914).

- ⁹⁹⁾ Der Isoindigo liefert das gegen Alkohol und Eisessig beständige Zinksalz $C_{16}H_8O_4N_2Zn$. André Meyer, Chem. Zentralbl. 1919, I, 847; Compt. rend. 167, 1070; 168, 132.
- ¹⁰⁰⁾ A. Binz u. K. R. Lange, Ber. 46, 1691 (1913); W. Madelung, Ber. 46, 2259 (1913).
- ¹⁰¹⁾ R. Mählau u. J. Mätzol, Ber. 46, 448 (1913).
- ¹⁰²⁾ Ber. 44, 2653 (1911); Ann. Chem. 393, 137 (1913).
- ¹⁰³⁾ Beim Tetramethylmorin konnten nach den Angaben der Literatur die zum Carboxyl orthoständige OH-Gruppe durch Methylierung mit Diazomethan nicht nachgewiesen werden (Kostanecki-Dreher'sche Regel). Mit $SnCl_4$ dagegen wurde das schwer lösliche $SnCl_4$ -Substitutionsprodukt leicht erhalten.
- ¹⁰⁴⁾ Beim Kochen mit Kupferbronze in Pyridin bei Luft- und Feuchtigkeitszutritt wird dagegen unter Abspaltung von Alkohol der rote Cu (II)-Komplex des 1-Oxyanthrachinons erhalten.
- ¹⁰⁵⁾ D.R.P. 260248; Chem. Zentralbl. 1913, II, 108.
- ¹⁰⁶⁾ Experimenteller Teil.
- ¹⁰⁷⁾ D.R.P. 190292 und 190293.
- ¹⁰⁸⁾ Die Fähigkeit des Farbstoffs, mit $SnCl_4$ in Benzol eine grüne Komplexverbindung zu bilden, wurde von H. Lifschitz und H. Lourié [Ber. 50, 897 (1917)] festgestellt. K. Kunz, Ber. 56, 2027 (1923), isolierte die Verbindung und fand auf 1 Mol. Indigo 1 Atom Zinn. Die $SnCl_4$ -Anlagerungsprodukte aromatischer Ketone enthalten auf 1 Mol. Metallsals meist 2 Mole Keton. P. Pfeiffer, Ann. Chem. 383, 93 (1911); 412, 280 (1917); Rosenheim u. Aron, Diss., Berlin 1908.
- ¹⁰⁹⁾ Kekulé, Ann. Chem. 106, 140 (1858).
- ¹¹⁰⁾ K. Kunz beschreibt vom Indigo, vom 7,7-Dimethylindigo und N-alkylierten Indigoderivaten Molekülverbindungen mit $FeCl_3$, dargestellt aus den Komponenten in absolutem Acetonitril oder Toluol. — Mit wasserfreiem Ferribromid und Indigo wurde eine braune Lösung erhalten. Die außerordentliche Empfindlichkeit derartiger Additionsverbindungen gegen Spuren Pyridin (Zerfall in die Bestandteile) kann durch die Absättigung der Partialvalenzen des Metalls mit denen des Pyridin-N erklärt werden.
- ¹¹¹⁾ Addendendissoziation nach Vorländer. Infolge der Unbeständigkeit der von Lifschitz und Lourié beschriebenen blauen Thioindigo- $SnCl_4$ -Verbindung konnte sie von K. Kunz und W. Stühlinger [Ber. 58, 1866 (1925)] nicht beobachtet werden.
- ¹¹²⁾ H. Lifschitz u. H. Lourié, Ber. 50, 902 (1917).
- ¹¹³⁾ E. Dessoulavy, Diss., Neuchâtel 1909, Anhang S. 68.
- ¹¹⁴⁾ G. Engi, Z. f. angew. Chem. 27, I, 144 (1914).
- ¹¹⁵⁾ Th. Posner erhielt aus Indigomalonester und Kalilauge eine grüne Komplexverbindung, die auf 1 Mol. Farbstoff 1 Mol. KOH gebunden enthält.
- ¹¹⁶⁾ Z. f. angew. Chem. 19, 1415 (1906); A. Binz u. K. Schädel, Ber. 45, 591 (1912); D.R.P. 158625.

¹⁰⁸ Ber. 41, 1035 (1908); P. Friedländer u. C. Sander, Ber. 57, 648 (1924).

¹⁰⁹ R. Willstätter u. M. Utzinger, Ann. Chem. 382, 129 (1911).

¹¹⁰ Mit den entsprechenden Hydroxyverbindungen der Metalle entstehen sie in der Kälte infolge der Beständigkeit gegen Alkalien sofort. Über das Verhalten des Indigotins in der Alkalischmelze siehe W. Hentschel, dies. Journ. 60, 577 (1899).

¹¹¹ Es ist dagegen nicht gelungen, die freie Indolbase nach den verschiedensten Methoden zu methylieren.

¹¹² Die Verbindung ist an ihrem tertiären Kohlenstoffatom (Methin-Gruppe) leicht oxydierbar. Mit Naturkupfer C, mit Kupfer- und Kobaltsalzen wird sie in Pyridin bei Luftzutritt leicht oxydativ abgebaut.

¹¹³ Nach E. H. Riesenfeld, Anorgan.-chem. Praktikum, 7. Aufl., 1927, S. 164 [Ber. 38, 2520 (1905)], gibt Dimethylglyoxim mit einer konzentrierten Lösung von Kobalt(II)-Salzen in wäßrigem Ammoniak einen dem Nickel entsprechenden Metallkomplex, mit Kobalt(III)-Salzen dagegen nicht mehr. Dasselbe gilt für die Klasse der indigoiden Farbstoffe.

¹¹⁴ D.R.P. 236 893; Chem. Zentralbl. 82, 404 (1911).

¹¹⁵ M. Scholtz, Ber. 46, 2539 (1913).

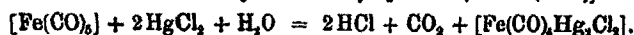
¹¹⁶ H. Hock u. H. Stuhlmann, Ber. 61, 2101 (1928), ist es nicht gelungen, das von K. Kunz beschriebene Heptacarbonyl des Eisens: $\text{Fe}_7(\text{CO})_7$, zu erhalten.

¹¹⁷ Über die Zersetzung von Eisenpentacarbonyl: Dewar u. H. O. Jones, Proc. Roy. Soc. London 76, 558 (1906); 79, 66 (1907); H. Freundlich u. E. J. Cuy, Ber. 56, 2264 (1923); H. Fr. u. W. Malchow, Z. f. anorg. u. allg. Chem. 141, 317 (1924); W. Hieber und Mitarbeiter, a. a. O.; Eisenpentacarbonyl wird nach K. Kunz durch wasserhaltiges Pyridin unter Entwicklung von Kohlenoxyd und Wasserstoff zerlegt. Erfolgt diese Zersetzung bei Gegenwart von Indigo, so wird der Farbstoff reduziert, und die Methode kann zur präparativen Darstellung von reinem, kristallisiertem Indigweiß dienen. Über die Reduktion organischer Verbindungen in der Technik mittels $\text{Fe}(\text{CO})_5$, s. D.R.P. 441 179.

¹¹⁸ W. Manchot u. H. Gall, Ber. 59, 1063 (1926).

¹¹⁹ Nach den Angaben von K. Kunz u. A. J. Kress (s. Diss., Techn. Hochschule, Darmstadt 1928, S. 14) wird dagegen aus dem „roten Eisenindigo“ das Metall durch Wasser nur nach und nach herausgenommen.

¹²⁰ Vgl. H. Hock u. H. Stuhlmann, Über die Einwirkung von Quecksilbersalzen auf Eisenpentacarbonyl [Ber. 61, 2097 (1928)]:



¹²¹ W. Hieber u. Mitarbeiter, Chem. Zentralbl. 1928, I, 2368; II, 2339; 1929, I, 984, 2029; 1930, I, 2366; Ber. 61, 558, 1717, 2421 (1928); 62, 422 (1929); 63, 973 (1930).

¹²² M. E. Millon, Compt. rend. (Paris) 19, 270 (1844); H. Wieland, Ann. Chem. 434, 195 (1923); H. Wieland u. F. G. Fischer,

Ber. 59, 1171 (1926); O. Warburg u. M. Jabusoe, Biochem. Ztschr. 146, 880 (1924); O. Meyerhof u. K. Matsuoka, Biochem. Ztschr. 150, 1 (1924).

¹²⁹⁾ In dem Blut der niederen Tiere (Mollusken und Krustaceen) ist ein dem Hämoglobin entsprechender Cu-haltiger „Hämocyanin“ genannter Stoff enthalten. Auch er besitzt die Fähigkeit, Luftsauerstoff unter Bildung von blauem Oxyhämocyanin locker zu binden, das im Vakuum unter Aufschäumen leicht in die Komponenten dissoziiert.

¹³⁴⁾ Über Katalase- und Peroxydasewirkung verschiedener Blutfarbstoffderivate in Pyridin: R. Kuhn u. L. Braun, Ber. 59, 2370 (1926); R. Kuhn, L. Braun, C. Seyffert u. M. Furter, Ber. 60, 1151 (1927); R. Kuhn u. L. Braun, H. 168, 27 (1927); R. Kuhn u. K. Meyer, Naturw. 16, 1028 (1928); H. 185, 193 (1929).

¹³⁵⁾ K. Kunz u. W. Stühlinger, Ber. 58, 1860 (1925); K. Sehrbunt, Diss., Techn. Hochschule Darmstadt, S. 46 ff.

¹³⁶⁾ Magnus, Pogg. Ann. 3, 81; 6, 471 und 509.

¹³⁷⁾ S. Levy und A. Andreocci, Ber. 21, 1484 (1888), Anm.; A. Lottermoser, dies. Journ. [2] 54, 116 (1896); Lassar-Cohn, Ann. Chem. 284, 229 (1895).

¹³⁸⁾ J. Houben u. W. Brassert, Ber. 39, 8237 (1906).

¹³⁹⁾ W. Borsche u. R. Meyer, Ber. 54, 2855 (1921); W. Madelung u. Siegert, Ber. 57, 227 (1924).

¹⁴⁰⁾ Das Präparat verdanke ich Herrn Prof. Dr. W. Madelung.

¹⁴¹⁾ Vgl. auch Ber. 40, 2950 (1907).

¹⁴²⁾ H. 87, 423 (1913).

¹⁴³⁾ H. 66, 179 (1910); 86, 51 (1913).

¹⁴⁴⁾ D.R.P. 200895 und 193959.

¹⁴⁵⁾ D.R.P. 220814.

¹⁴⁶⁾ D.R.P. 205085.

¹⁴⁷⁾ D.R.P. 230454 und 248998.

¹⁴⁸⁾ D.R.P. 185548.

¹⁴⁹⁾ D.R.P. 220314.

¹⁵⁰⁾ Diese Mikroanalysen wurden in dem Laboratorium der Universität Freiburg i. Br. ausgeführt. Die Kupferwerte von W. Stühlinger, Diss., Techn. Hochschule, Darmstadt 1926, S. 42, liegen zwischen 16,4 und 17,7 %.

¹⁵¹⁾ Das Kupferoxalat wurde durch Fällen einer Lösung von Kupfersulfat mit der berechneten Menge Ammoniumoxalat als hellblaues Pulver erhalten, durch Auflösen in Ammoniak und Eingießen in verdünnte Essigsäure gereinigt und bei 80° im Vakuum getrocknet.

¹⁵²⁾ L. Moser, Z. f. anorg. Chem. 64, 211 (1909). Man gewinnt das Kupfer hierbei in sehr lockerer Form mit großer Oberfläche. Über die Pyrophorität von Metallpulvern: G. Tammann u. N. Nikitin, Z. f. anorg. u. allg. Chem. 185, 201 (1924). An den Enden der Gummischläuche waren Trockenröhrchen mit Phosphorpentoxyd angebracht. Wasserstoff und Kohlensäure wurden mit saurem Permanganat gewaschen, mittels Chromosalz vom Sauerstoff befreit und durch Calciumchlorid und Phos-

phorpenoxyl getrocknet. Über die Reinigung von verflüssigten und komprimierten Gasen für Laboratoriumszwecke: L. Moser, Z. f. anorg. u. allg. Chem. 110, 125 (1920).

¹⁴³⁾ Eine Okklusion von Wasserstoff ist nach A. Sieverts [Z. f. phys. Chem. 60, 140 (1907)] nicht zu befürchten.

¹⁴⁴⁾ Die Beschickung erfolgte mit einem bis auf den Boden reichen Trichter.

¹⁴⁵⁾ Die Tschugaeff-Zerewitinoff-Bestimmungen wurden ausgeführt mit 5 ccm Grignardlösung in 10 ccm Pyridin. Bei der Silberindolbase sind wegen der Schwerlöslichkeit der Substanz mindestens 20 ccm auf 100 ccm Einwage anzuwenden. Literaturangabe: Max Furter, Analytische Untersuchungen an Derivaten des Blutfarbstoffs, Dissertation der Eidgenöss. Techn. Hochschule, Zürich 1928; Houben, Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. IV, S. 792; Hans Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung org. Verbindungen, 4. Aufl., 1922, S. 708; Z. f. analyt. Chem. 50, 680 (1911); 52, 729 (1913); 63, 321 (1926); Th. Zerewitinoff, Ber. 40, 2023 (1907); 41, 2233 (1908); 42, 4802 (1909); 43, 3590 (1910); 47, 1659, 2417 (1914); B. Oddo, Ber. 35, 3912 (1902); 44, 2048 (1911); 47, 1859, 2419 (1914); H. Fischer u. J. J. Postowsky, H. 152, 800 (1926); R. Kuhn u. M. Furter, Ber. 61, 127 (1928); R. Kuhn, H. Braun, C. Seyffert u. M. Furter, Ber. 60, 1158 (1927); B. Flaschen-träger, H. 146, 219 (1925).

¹⁴⁶⁾ Beim Zusammenfüßen von Pyridin und Methylmagnesiumjodid in Amyl-Äther bildet sich unter starker Erwärmung die schmutzige weiße, in Äther unlösliche Komplexverbindung [(2 Pyridin)·(CH₃MgJ)·(1 Amyl-Äther)], welche noch das typische Verhalten der freien Organo-Magnesiumverbindung aufweist.

¹⁴⁷⁾ Die Präparate stammen aus der Sammlung des Freiburger Universitätslaboratoriums und verdanke ich dem freundlichen Entgegenkommen von Herrn Prof. Dr. H. Staudinger.

¹⁴⁸⁾ Die Zahlen bedeuten $\mu\mu$. Das Zeichen θ in der Tabelle gibt an, daß die scharfe Absorptionsbande der Farbstoffe in den reinen Lösungsmitteln infolge einer chemischen Umsetzung verschwunden ist.

¹⁴⁹⁾ In der Wärme erfolgt Zersetzung.

¹⁵⁰⁾ Die Lösung färbt sich bereits in der Kälte infolge Zerstörung des Farbstoffs gelbgrün.

¹⁵¹⁾ Die Apparatur wurde in der Werkstätte des Münchener Universitätslaboratoriums angefertigt.

¹⁵²⁾ Die Absorptionsbanden von: Monomethylindigo, Diphenylindigo, Diäthylindigo und Diacetylindigo in Benzol liegen bei: 639, 630, 652 und 545 $\mu\mu$.

Berichtigungen

S. 117, Z. 28 v. o. . . Metall und Sauerstoff . . .

S. 124, in Formel XXI statt 2 mal C₆H₅OOC lies C₆H₅OOC.

S. 131, Z. 8 v. o. . . Louris . . .

S. 148, Z. 12 v. o. den Silberkomplex statt das Silberkomplex.

S. 153, in der Tabelle I Kotporphyrin statt Ketporphyrin.

S. 158, in der Tabelle VI Sauerstoffabsorption statt Sauerstogabs.

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Bonn

Aktivierungsversuche bei Stilbencarbonsäuren

Von Paul Pfeiffer, D. J. du Plessis, J. Richarz und
B. Stallmann

(Eingegangen am 15. Mai 1930)

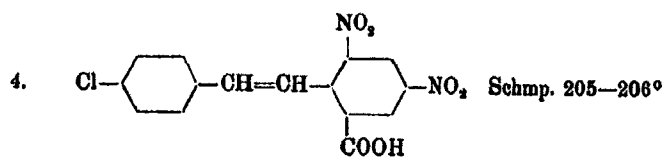
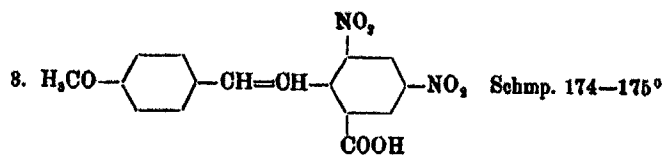
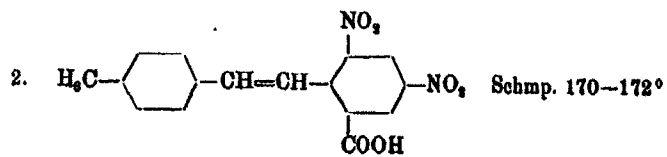
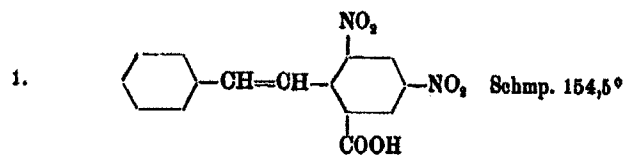
Nach van't Hoff-Wislicenus besitzen die Äthylenkörper ausnahmslos eine plane Konfiguration. Mit dieser Auffassung stehen die zahlreichen experimentellen Erfahrungen älterer und neuerer Zeit in bestem Einklang, so vor allem die Tatsache, daß es bis heute noch nie gelungen ist, Äthylenkörper in optisch aktive Formen zu zerlegen, was unbedingt möglich sein müßte, wenn die Lagerung eine räumliche wäre. Auch hat sich im engen Zusammenhang damit gezeigt, daß natürliche Äthylenkörper (Tiglinsäure, Fumarsäure, Zimtsäure, Piperin usw.) stets inaktiv sind.

Trotzdem so die van't Hoff-Wislicenussche Äthylen-theorie weitgehend gesichert ist, schien es uns zweckmäßig zu sein, eine erneute Prüfung vorzunehmen, da es ja nicht ausgeschlossen ist, daß in bestimmten, eng begrenzten Fällen Abweichungen von der planen Gruppierung eintreten.

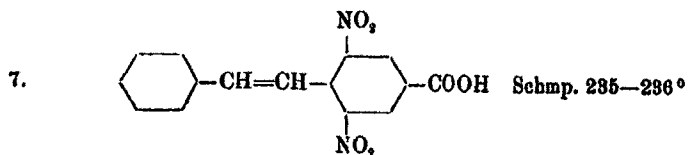
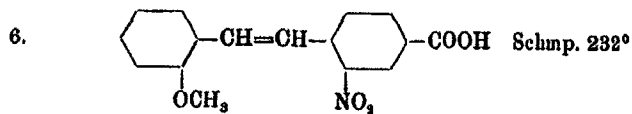
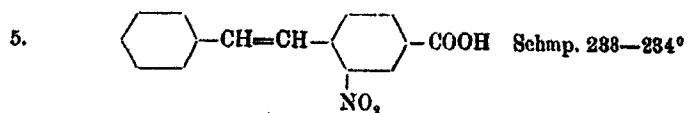
Wir stellten uns zu diesem Zwecke substituierte Stilbencarbonsäuren her und versuchten dann, diese in optisch-aktive Formen zu zerlegen. Die von uns näher untersuchten Säuren seien im folgenden tabellarisch zusammengestellt; sie enthalten die Carboxylgruppe entweder in ortho- oder in para-Stellung zur Äthylenlücke.¹⁾

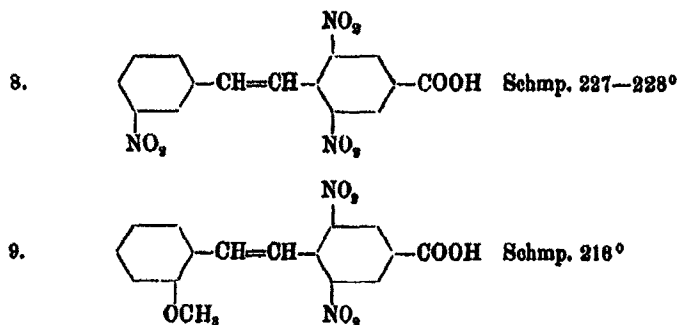
¹⁾ Im experimentellen Teil werden noch einige weitere Säuren der Stilbenreihe beschrieben.

ortho-Carbonsäuren:



para-Carbonsäuren:





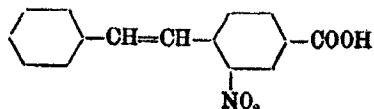
Die ortho-Carbonsäuren stellten wir durch Kondensation des Dinitro-o-tolylsäuremethylesters mit aromatischen Aldehyden und Verseifung der entstandenen Ester mit alkoholischem Natron dar. Von den para-Carbonsäuren war die Verbindung 5 schon längst bekannt. Die Verbindung 6 gewannen wir über ihr Nitril durch Einwirkung von o-Nitro-p-tolunitril auf Salicylaldehydmethyläther und Verkochen des Kondensationsproduktes mit alkoholischem Kali. Die übrigen para-Carbonsäuren entstehen in Form ihrer Ester durch Umsatz aromatischer Aldehyde mit Dinitro-p-tolylsäureester; durch Kochen mit wäßriger Soda sind sie leicht zu verseifen.

Die Spaltungsversuche werden mit den Alkaloiden Cinchonin, Chinin, Strychnin und Brucin durchgeführt. Wir gingen so vor, daß wir die Alkaloidsalze zu 50—60% aus geeigneten Lösungsmitteln auskristallisieren ließen und dann ihre Drehungswerte mit denen äquimolekularer Gemische von Säure und Alkaloid bei gleicher Konzentration im gleichen Lösungsmittel verglichen.

Wir konnten in keinem einzigen Fall Unterschiede in den Drehungswerten feststellen, die außerhalb der Versuchsfehler lagen. Nimmt man noch hinzu, daß die aus den Alkaloidsalzen vorsichtig in Freiheit gesetzten Säuren stets völlig inaktiv waren, so müssen wir den Schluß ziehen, daß sich die von uns untersuchten Stilbencarbonsäuren ganz den übrigen Äthylenkörpern anschließen, also ebenso wie diese plan gebaut sind.

Versuchsteil¹⁾

1. 2-Nitrostilben-4-carbonsäure (R.)



Zur Darstellung dieser Säure siehe die Angaben bei Ullmann und Geschwind²⁾ und P. Pfeiffer.³⁾ Es erwies sich als zweckmäßig, das aus o-Nitro-p-tolunitril mit Benzaldehyd entstehende Nitrocyanstilben nicht nach Ullmann und Geschwind mit alkoholischem Kali zu verseifen, sondern nach Pfeiffer zunächst mit Alkohol und Chlorwasserstoff in den Äthylester überzuführen und diesen dann mit wäßrig-alkoholischer Sodalösung zu behandeln. Die Säure wurde so aus dem Nitril mit 85% Ausbeute erhalten. Schmp. 233—234°.

Chininsalz. Man kocht 0,1 g Säure und 0,12 g Chinin mit 30 ccm Schwefelkohlenstoff. Abscheidung des Salzes beim Erkalten der heißen Lösung in dicken, hellgelben Krystallen vom Schmp. 185°. Ausbeute 0,17 g.

N-Bestimmung.

0,1800 g Subst.: 8,0 ccm N (14°, 758 mm).

$C_{16}H_{11}O_4N$, $C_{10}H_7O_2N$, Ber. N 7,10 Gef. N 7,3

Zerlegung des Salzes.³⁾

Man löst das Salz unter Erwärmen in 10 ccm Alkohol, gibt 10 ccm konz. Salzsäure hinzu (Bildung eines gelben Niederschlags), verdünnt mit 20 ccm Wasser, dampft den Alkohol im Vakuum ab, stellt eine halbe Stunde in Eis, filtriert den Niederschlag durch einen Goochtiiegel ab, wäscht mit Wasser und trocknet eine Stunde lang bei 110—120°.

0,1379 g Subst. gaben so 0,0624 g Säure.

Ber. für ein Salz (1 : 1) 0,0626 g.

¹⁾ Der Anteil der Mitarbeiter ist durch den Anfangsbuchstaben ihrer Namen gekennzeichnet.

²⁾ Ber. 41, 2294 (1908).

³⁾ Ber. 44, 1123 (1911).

⁴⁾ Bei diesem Verfahren, das bei sämtlichen Alkaloidsalzen angewandt wurde, erhält man naturgemäß einen etwas zu geringen Säurewert; doch genügt die Genauigkeit zur Feststellung der Formel.

Cinchoninsalz. Man löst 0,1 g Säure und 0,1 g Cinchonin in 5 ccm Alkohol und läßt mehrere Tage stehen. Dicke, gelbe Säulen, die ziemlich scharf bei 156—157° schmolzen. Ausbeute 0,13 g.

0,1274 g Salz gaben nach dem obigen Verfahren 0,0573 g Säure.

Ber. für ein Salz (1 : 1) 0,0609 g.

Strychninsalz. Darstellung aus 0,2 g Säure, 0,25 g Strychnin und 30 ccm Alkohol. Schöne, gelbe Krystalle vom Schmp. 219°.

0,1086 g Salz gaben 0,0480 g Säure.

Ber. für ein Salz (1 : 1) 0,0484 g.

Brucinsalze.

Salz 1:1. Man löst 0,05 g Säure und 0,07 g Brucin in 5 ccm heißem Alkohol und läßt mehrere Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Ausscheidung des Salzes 1:1 in feinsten, gelben, faserig zusammengelagerten Nadeln vom Schmelzpunkt 165—168°. Ausbeute 0,1 g. Als Nebenprodukt bilden sich einige wenige gelbrote Blättchen des Salzes 2:1 (Säure zu Brucin).

0,0900 g Subst.: 0,0843 g Säure.

Ber. für ein Salz (1:1) 0,0965 g.

Salz 2:1. Man löst 0,2 g Säure und 0,15 g Brucin in 10 ccm Benzol + 1 ccm Aceton, gibt 5 ccm Ligroin hinzu und kocht auf. Spontane Ausscheidung feiner, gelbroter Blättchen, die bei 150° unter Zersetzung schmelzen. Ausbeute 0,28 g.

0,1708 g Subst.: 0,0943 g Säure.

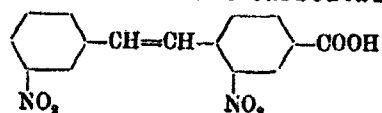
Ber. 0,0986 g Säure.

Aktivierungsversuch. Es wurde der Drehungswert des Cinchoninsalzes der Säure, welches in einer Ausbeute von 68% erhalten worden war, mit dem Drehungswert eines äquimolekularen Gemisches von Säure und Cinchonin verglichen. Gelöst wurde jedesmal in einer Mischung von 2 Volumen Chloroform und einem Volumen Alkohol. Die Lösungen enthielten in 25 ccm Flüssigkeit ein Millimol Salz. Es wurde mit Natriumlicht gearbeitet; für Konstanz der Temperatur wurde gesorgt.

Der beobachtete Drehungsunterschied fiel innerhalb der Versuchsfehler, so daß in dem Cinchoninsalz keine aktive Säure

steckte; die aus dem Cinchoninsalz in Freiheit gesetzte Säure war inaktiv.

2. 2,3'-Dinitrostilben-4-carbonsäure (R.)



Man erhitzt 1 g o-Nitro-p-tolunitril und 1 $\frac{1}{2}$ g m-Nitrobenzaldehyd nach Zusatz von 5 Tropfen Piperidin eine Stunde lang am Steigrohr auf 145°. Dann läßt man erkalten und krystallisiert das mit Alkohol ausgekochte Reaktionsprodukt aus Eisessig um. Ausbeute an Kondensationsprodukt 25% der Theorie. Kleine, nadelförmige Krystalle vom Schmp. 255°.

0,1598 g Subst.: 20,0 ccm N (17°, 750 mm).

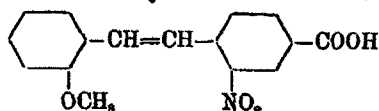
C₁₆H₁₀O₄N₂ Ber. N 14,24 Gef. N 14,49.

Am besten wird das so erhaltene Nitril mit alkoholischem Kali zur Säure verseift. Man kocht eine Aufschlammung von 1 g Nitril in 75 ccm Alkohol so lange mit einer Lösung von 10 g KOH in 50 ccm Wasser am Rückflußkühler, bis vollständige Lösung eingetreten ist. Beim Erkalten krystallisiert dann das Kaliumsalz der Säure aus; es wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und in siedendem Eisessig gelöst. Aus der Eisessiglösung scheidet sich beim Erkalten die freie Säure ab, die mit heißer, stark verdünnter Essigsäure gewaschen wird. Feine, hellgelbe, haarförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 249—250°. Bei nochmaliger Krystallisation aus Eisessig steigt der Schmelzpunkt nicht mehr. Ausbeute 60—70% der Theorie.

0,2119 g Subst.: 16,1 ccm N (17°, 756 mm).

Ber. N 8,92 Gef. N 8,90.

3. 2-Nitro-2'-methoxystilben-4-carbonsäure (St.)



Man erhält das Nitril der Reihe, wenn man 6 g o-Nitro-p-tolunitril und 5 g Salicylaldehydmethyläther mit 10 Tropfen

Piperidin $1\frac{1}{2}$ Stunden lang im Ölbad auf $140\text{--}150^\circ$ erwärmt. Nach dem Erkalten erstarrt das Reaktionsprodukt zu einer festen Masse, die mit etwas Alkohol ausgekocht und dann aus Eisessig umkrystallisiert wird. Schöne, gelbe Nadeln vom Schmp. 182° . Ausbeute 2,8 g.

7,058 mg Subst.: 0,616 ccm N (20° , 759 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_2$ Ber. N 10,00 Gef. N 10,15.

Zur Überführung des Nitrils in den Äthylester der Reihe schlämmt man 1 g Nitril in 50 ccm absolutem Alkohol auf und leitet unter Rückfluß 3 Stunden lang Chlorwasserstoff ein. Dann läßt man erkalten und versetzt die Reaktionsmasse mit Wasser. Es scheidet sich so ein Gemisch von Nitril und Ester aus, welches man noch einmal derselben Behandlung unterwirft. Aus Alkohol umkrystallisiert: Gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 93° . Ausbeute sehr gering.

5,959 mg Subst.: 0,280 ccm N (19° , 745 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$ Ber. N 4,28 Gef. N 4,42.

Zur Darstellung der freien Säure schlämmt man 1,5 g Nitril in 120 ccm Alkohol auf, gibt eine Lösung von 15 g KOH in 75 ccm Wasser hinzu und erhitzt das Gemisch am Rückflußkühler, bis klare Lösung eingetreten ist. Nach dem Erkalten scheiden sich lange Nadeln des Kaliumsalzes der Säure aus. Aus der heißen Eisessiglösung des Kaliumsalzes erhält man beim Erkalten die freie Säure in glänzenden, gelben Nadeln vom Schmp. 228° . Ausbeute 1,3 g. Aus der Mutterlauge des Kaliumsalzes lassen sich mit verdünnter Essigsäure noch weitere 0,3 g Säure gewinnen. Der maximale Schmelzpunkt der aus Eisessig umkrystallisierten Säure liegt bei 232° .

7,806 mg Subst.: 0,884 ccm N (21° , 760 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}$ Ber. N 4,69 Gef. N 4,97.

Strychninsalz. Scheidet sich aus einer heißen, alkoholischen Lösung von 0,1 g Säure und 0,11 g Strychnin beim Erkalten in krystallisierter Form aus. Aus Alkohol umkrystallisiert: Gelbe Krystalle, die bei 145° sintern und bei 155° unter Gasentwicklung durchschmelzen.

0,0725 g Salz: 0,0330 g Säure.

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}$, $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2$ Ber. für wasserfreies Salz: 47,23 % Säure.
Ber. für Monohydrat: 45,91 % Säure.
Gef. 45,52 % Säure.

Brucinsalz. Man fällt eine Lösung von 0,7 g Säure und 0,9 g Brucin in Chloroform mit Alkohol und krystallisiert die Fällung aus Methylalkohol um. Feine, gelbe Nadeln vom Schmp. 188—190°.

0,1845 g Salz: 0,0780 g Säure.

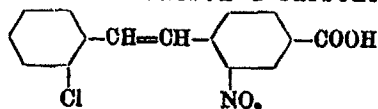
Monohydrat: Ber. Säure 42,05 Gef. Säure 42,82.

4,980 mg Subst.: 12,050 mg CO₂, 2,52 mg H₂O. — 5,92 mg Subst.: 0,809 ccm N (19°, 755 mm).

C₁₅H₁₄O₆N, C₂₃H₂₆O₆N₂, H₂O Ber. C 65,90 H 5,81 N 5,90.
Gef. „ 65,99 „ 5,86 „ 6,06.

Aktivierungsversuch. Der Versuch, die vorliegende Säure mit Brucin zu aktivieren, gelang nicht. Aus einem Brucinsalz, welches nur zu etwa 50% aus seiner Lösung in Chloroform + Alkohol auskrystallisiert war, wurde durch Umsatz mit Essigsäure eine völlig inaktive Säure erhalten.

4. 2-Nitro-2'-chlorstilben-4-carbonsäure (St.)



Man erwärmt 3 g o-Nitro-p-tolunitril mit 3 g o-Chlorbenzaldehyd nach Zusatz von 10 Tropfen Piperidin 2 Stunden lang am Rückflußkühler auf 160—170° und kocht das braunefärbte Kondensationsprodukt mit etwas Alkohol aus. Schmelzpunkt des Rohproduktes 195°. Zur Reinigung löst man das rohe Nitril in Aceton, kocht mit Tierkohle auf, filtriert und gibt in der Wärme so viel Wasser hinzu, daß sich der zunächst entstehende Niederschlag eben noch auflöst. Beim Erkalten krystallisiert dann das reine Nitril in hellgelben Blättchen vom Schmp. 197° aus. Schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Aceton, sehr leicht löslich in Benzol. Ausbeute 1,2 g.

5,677 mg Subst.: 0,488 ccm N (19°, 740 mm).

C₁₅H₉O₄N₂Cl Ber. N 9,84 Gef. N 9,78.

Zur Verseifung erhitzt man 1 g Nitril in 75 ccm Alkohol mit 10 g KOH in 50 ccm Wasser unter Rückfluß bis zur vollständigen Auflösung; Dauer 4—5 Stunden. Nach dem Erkalten krystallisiert das Kaliumsalz der Reihe aus, welches in heißem Eisessig gelöst wird. Aus der heißen Eisessiglösung erhält

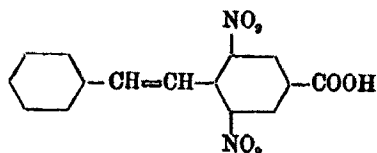
man sofort die freie Säure. Sie bildet bräunlichgelbe Nadeln vom Schmp. 228°. Ausbeute 0,7 g.

Nach der Analyse liegt eine Verbindung der Säure mit Essigsäure vor.

7,450 mg Subst.: 0,255 ccm N (20°, 759 mm). — 0,1290 g Subst. gaben bei 100° 0,0210 g Essigsäure ab.

$C_{12}H_{10}O_4NCl, CH_3COOH$	Ber. N 8,85	CH_3COOH 16,50
	Gef. „ 8,98	„ 16,28.

5. 2,6-Dinitrostilben-4-carbonsäure (R.)



Zur Darstellung dieser Säure geht man vom p-Tolunitril aus, führt das Nitril in das Amid der o-Nitro-p-toluylsäure und dieses dann weiterhin in die o,o-Dinitro-p-toluylsäure über, verestert die Säure, kondensiert den Ester mit Benzaldehyd und verseift das erhaltene Kondensationsprodukt.

Amid der o-Nitro-p-toluylsäure. Man löst 10 g p-Tolunitril in 80 ccm konz. Schwefelsäure und gibt in kleinen Anteilen 80 ccm konz. Salpetersäure hinzu. Es tritt lebhafte Erwärmung ein, die sich bis zum starken Sieden des Reaktionsgemisches steigert. Beim Abkühlen erstarrt der ganze Kolbeninhalt zu einem weißen Krystallbrei, der auf Eis gegossen wird. Die Ausbeute an Reaktionsprodukt beträgt 14,2 g. Man kocht mit Wasser aus und läßt das Filtrat zur Krystallisation stehen. Der Rückstand besteht aus der Mono-nitro-p-toluylsäure vom Schmp. 188°. Die aus dem wäßrigen Filtrat abgeschiedenen Krystalle, die bei 160° schmelzen, stellen das gesuchte Säureamid dar.

o,o'-Dinitro-p-toluylsäure. Man gibt zu einer Lösung von 5,4 g Amid in 50 ccm konz. Schwefelsäure allmählich 50 g konz. Salpetersäure, läßt dann bei gew. Temperatur stehen und gießt auf Eis. Ausbeute an roher Säure stark 6 g. Aus heißem Wasser umkrystallisiert: Nadel förmige Krystalle vom Schmelzpunkt 159°.¹⁾ Ausbeute an reiner Säure 5 g.

¹⁾ A. Claus u. J. Joachim [Ann. Chem. 266, 220 (1890)] geben den gleichen Schmelzpunkt an.

Äthylester der o,o'-Dinitro-p-toluylsäure. Man leitet in eine am Rückfluß siedende Lösung von 1,15 g Säure in 80 ccm abs. Alkohol bis zur Sättigung Chlorwasserstoff ein, hält noch einige Zeit die Flüssigkeit im Sieden und läßt erkalten. Es scheidet sich dann ein Teil des Esters in schönen, nadelförmigen Krystallen ab. Aus dem Filtrat wird auf Zusatz von wäßriger Sodalösung ein weiterer Anteil an Ester erhalten. Ausbeute an rohem Ester vom Schmp. 75° 1,2 g. Beim Umkrystallisieren aus 70 procent. Alkohol änderte sich der Schmelzpunkt nicht mehr.

0,1800 g Subst.: 17,3 ccm N (18°, 757 mm).

$C_{10}H_{10}O_6N_2$ Ber. N 11,03 Gef. N 11,23

Kondensation zum Ester der Stilbencarbonsäure

Man erhitzt äquimolekulare Mengen Benzaldehyd und Dinitrotoluylsäureester nach Zusatz von etwas Piperidin (auf 6 g Ester 10 Tropfen Piperidin) 1 Stunde lang im Ölbad auf 130—140°. Nach dem Erkalten kocht man die Schmelze mit Alkohol aus und krystallisiert den Rückstand aus 75 procent. Essigsäure um. Schmelzpunkt des Kondensationsproduktes 125°. Ausbeute 53% der Theorie.

0,2031 g Subst.: 14,4 ccm N (25°, 760 mm).

$C_{17}H_{14}O_6N_2$ Ber. N 8,19 Gef. N 8,15

Verseifung des Esters zur freien Säure

Man gibt zu einer unter Rückfluß siedenden Lösung von 5 g Ester in 50 ccm Alkohol 10 ccm 2n-Sodalösung, versetzt das Gemisch nach einstündiger Reaktionsdauer mit Salzsäure, filtriert den Niederschlag ab und krystallisiert ihn aus 50 procent. Essigsäure um. Schmelzpunkt der reinen Säure 235—236°. Ausbeute 88% der Theorie.

0,1984 g Subst.: 15,0 ccm N (15°, 756 mm).

$C_{15}H_{10}O_6N_2$ Ber. N 8,92 Gef. N 8,91

Ammoniumsalz. Einleiten von trockenem Ammoniak in eine Lösung der Säure im Benzol-Aceton-Gemisch. Trocknen des Niederschlags neben Paraffin. Ausbeute fast quantitativ.

0,1644 g Subst.: 17,8 ccm N (16°, 758 mm).

Mol. Verh. 1 : 1 Ber. N 12,61 Gef. N 12,69

Chininsalz. Krystallisiert aus einer heißen, alkoholischen Lösung von 0,63 g Säure und 0,65 g Chinin beim Erkalten in gelben, schönen Nadeln aus, die kugelförmig miteinander vereinigt sind. Schmelzpunkt des Salzes 196°.

0,8745 g Subst.: 0,1889 g Säure.

Mol. Verh. 1:1 Ber. 49,2% Gef. 49,1% Säure

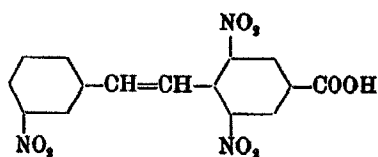
Strychninsalz. Aus einer heißen Lösung von 0,2 g Säure und 0,25 g Strychnin in 30 ccm Alkohol scheiden sich beim Erkalten 0,4 g des Salzes in schönen, gelben Krystallen vom Schmp. 219° aus.

0,1086 g Salz: 0,0480 g Säure.

Mol. Verh. 1:1 Ber. 44,6 Gef. 44,2% Säure

Aktivierungsversuch. Es wurde versucht, die Säure mit Hilfe von Chinin zu aktivieren. Versuchsanordnung siehe bei der Säure 1. Das Resultat war völlig negativ.

6. 2,6,8'-Trinitrostilben-4-carbonsäure (R.)



Zur Darstellung des Äthylesters der Säure erhitzt man 7 g Dinitrotoluylsäureester und 4,2 g m-Nitrobenzaldehyd nach Zusatz von 15 Tropfen Piperidin 1 Stunde lang im Ölbad auf 145°, kocht die nach dem Erkalten erstarrte Schmelze mit Alkohol aus und krystallisiert den Rückstand mehrfach aus Eisessig um. Der reine Ester bildet kleine, hellbraune Nadeln vom Schmp. 151°. Ausbeute 5,3 g = 50% der Theorie.

0,1879 g Subst.: 17,6 ccm N (20°, 756 mm).

$C_{17}H_{13}O_6N_3$ Ber. N 10,88 Gef. N 10,86

Zur Verseifung schlämmt man 0,2 g Ester in 15 ccm Alkohol auf und gibt zu der unter Rückfluß siedenden Mischung überschüssige Sodalösung. Nach einer Stunde ist alles gelöst. Auf Zusatz von Salzsäure fällt das Verseifungsprodukt als gelber Niederschlag aus, der aus 50 prozent. Essigsäure

umkrystallisiert wird. Schöne, gelbe, gezackte und zum Teil farnartig vereinigte Krystalle vom Schmp. 227—228°.

0,0801 g Subst.: 8,2 ccm N (21°, 759 mm).

$C_{11}H_9O_3N_3$ Ber. N 11,70 Gef. N 11,87

Ammoniumsalz. Man leitet in eine Lösung von 0,2 g Säure in 20 ccm Benzol + 3 ccm Aceton trocknes Ammoniak ein. Gelbweißer Niederschlag, der neben Ammoniak aufbewahrt wird.

0,1264 g Subst.: 16,2 ccm N (15°, 754 mm).

Mol. Verh. 1:1 Ber. N 14,90 Gef. N 15,07

Cinchoninsalz. Man gibt 0,1 g Cinchonin und 0,12 g Säure in 10 ccm Benzol, fügt 5 ccm Aceton hinzu, versetzt die klare Lösung mit 15 ccm Ligroin, kocht auf, filtriert und läßt erkalten. Feine, zu runden Scheiben vereinigte Nadelchen vom Schmp. 215—217°. Ausbeute 0,17 g.

0,1450 g Subst.: 0,0750 g Säure.

Mol. Verh. 1:1 Ber. 55,0 Gef. 51,7% Säure

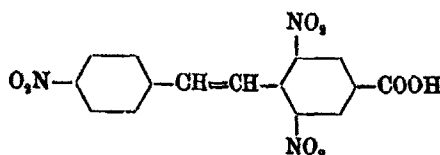
Brucinsalz. Man löst 0,05 g Säure und 0,05 g Brucin in 20 ccm heißem Alkohol und läßt erkalten. Krystalle, die sich bei 235° braun zu färben beginnen und bei 247° zu einer schwarzen Masse zusammenschmelzen. Ausbeute 0,08 g.

0,0588 g Salz: 0,0278 g Säure.

Mol. Verh. 1:1 Ber. 47,7 Gef. 47,3% Säure

Aktivierungsversuch. Es wurde versucht, nach dem unter 1) angegebenen Verfahren das Cinchoninsalz einer aktiven Säure zu erhalten. Der Versuch verlief negativ. Auch war die aus dem Cinchoninsalz isolierte Säure völlig inaktiv.

7. 2,6,4'-Trinitro-stilben-4-carbonsäure (R.)



Zur Darstellung des Esters der Säure erhitzt man 2,5 g Dinitrotoluylsäureester mit 1,5 g p-Nitrobenzaldehyd nach Zusatz von 5 Tropfen Piperidin 1 Stunde lang auf 145°, kocht

die Schmelze nach dem Erkalten mit Alkohol aus und löst den dickflüssigen Rückstand in Eisessig. Aus der Eisessiglösung werden rotbraune Nadeln erhalten, die noch einmal mit etwas Alkohol ausgekocht und dann mehrfach aus Eisessig umkrystallisiert werden. Hellbraune Nadeln vom Schmp. 140°. Ausbeute 0,75 g.

0,1714 g Subst.: 16,0 ccm N (19°, 768 mm).

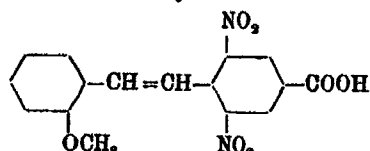
$C_{17}H_{13}O_3N_2$ Ber. N 10,88 Gef. N 10,95

Zur Verseifung erhitzt man 0,5 g Ester in 25 ccm Alkohol 1 Stunde lang unter Rückfluß auf dem Wasserbad mit überschüssiger, wäßriger Soda, versetzt den Kolbeninhalt mit Salzsäure, filtriert den Niederschlag ab, wäscht mit Wasser und krystallisiert aus Eisessig um. Schmelzpunkt der krystallisierten Säure 228—230°. Eine Mischprobe mit der Säure der m-Nitroreihe, die fast den gleichen Schmelzpunkt hat (227 bis 228°), gab eine starke Depression.

0,1030 g Subst.: 10,4 ccm N (21°, 756 mm).

$C_{16}H_9O_3N_2$ Ber. N 11,70 Gef. N 11,66

8. 2,6-Dinitro-2'-methoxystilben-4-carbonsäure (St.)



Der Ester der Säure wird erhalten, wenn man 3 g Dinitrotoluylsäureester und 1,5 g Salicylaldehydmethyläther nach Zusatz von 5 Tropfen Piperidin 1 Stunde lang im Ölbad auf 140—150° erwärmt. Es bildet sich eine ölige Masse, welche in heißem Alkohol gelöst wird. Beim Erkalten des Alkohols scheiden sich in einer Ausbeute von 3,5 g feine, gelbe Nadeln ab, die bei 124° schmelzen. Aus Eisessig umkrystallisiert: Gelbe Nadeln vom Schmp. 124°.

4,220 mg Subst.: 0,287 ccm N (22°, 755 mm).

$C_{18}H_{16}O_7N_2$ Ber. N 7,58 Gef. N 7,82

Die Verseifung des Esters geschieht durch Kochen von 3 g Ester in 75 ccm Alkohol mit 15 ccm einer gesättigten wäßrigen Sodalösung. Nach 2 Stunden ist die Reaktion be-

endet. Dann wird filtriert und die klare Flüssigkeit mit verdünnter Essigsäure angesäuert. Es scheidet sich so die freie Säure in feinen, gelben Nadeln ab, die aus Alkohol umkrystallisiert werden. Schmp. 216°; Ausbeute 2 g.

4,022 mg Subst.: 0,296 ccm N (20°, 748 mm).

$C_{16}H_{11}O_7N_2$

Ber. N 8,14

Gef. N 8,44

Strychninsalz. Scheidet sich aus einer Lösung von 0,1 g Säure und 0,1 g Strychnin in wenig Alkohol über Nacht in glänzenden, gelben Nadeln ab. Ausbeute 0,09 g. Bei 100° nur ganz geringer Gewichtsverlust.

0,0875 g Salz: 0,0480 g Säure.

Mol. Verh. 1:1

Ber. 50,74

Gef. 49,15 % Säure

Brucinsalz. Man versetzt eine Lösung von 0,1 g Säure und 0,11 g Brucin in Chloroform mit Alkohol und dampft auf dem Wasserbad bis zur beginnenden Krystallisation ein. Aus Alkohol umkrystallisiert: Feine, hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 185—188°. Ausbeute 0,16 g.

0,1280 g Salz: 0,0580 g Säure.

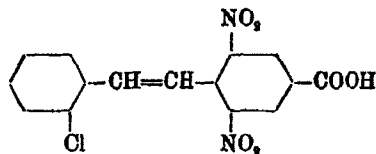
Mol. Verh. 1:1

Ber. 46,61

Gef. 45,91 % Säure

Aktivierungsversuch. Der Versuch, die vorliegende Säure mit Brucin zu aktivieren, gelang nicht. Aus einem Brucinsalz, welches nur zu etwa 50% aus seiner Lösung auskrystallisiert war, wurde durch Zusatz von Essigsäure eine völlig inaktive Säure erhalten.

9. 2,6-Dinitro-2'-chlor-stilben-4-carbonsäure (St.)



Der Ester der Säure wird erhalten, wenn man 3 g Dinitrotoluylsäureester mit 2 g o-Chlorbenzaldehyd nach Zusatz von 10 Tropfen Piperidin 2 Stunden auf 150—160° erwärmt. Man kocht das nach dem Erkalten erstarrte dunkelbraune Kondensationsprodukt mit Alkohol aus und krystallisiert den

hellbraun gefärbten Rückstand (3,2 g) aus Eisessig um. Glänzende, etwas bräunlich gefärbte Nadeln vom Schmp. 152—553°. Ausbeute 2,9 g.

4,787 mg Subst.: 0,8107 ccm N (19°, 752 mm).

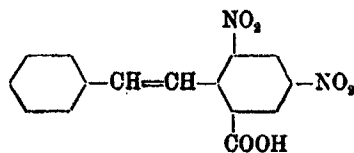
$C_{17}H_{15}O_6N_2Cl$ Ber. N 7,47 Gef. N 7,59

Zur Verseifung schlämmt man 2 g Ester in 50 ccm Alkohol auf und erhitzt 2 Stunden lang mit 10 ccm einer gesättigten, wäßrigen Sodalösung auf dem Wasserbad am Rückflußkühler, filtriert die fast klare Lösung und säuert mit verdünnter Essigsäure an. Fast weißer Niederschlag vom Schmp. 245°. Ausbeute 1,5 g. Aus Alkohol umkrystallisiert: Lange, glänzende, fast farblose Nadeln vom Schmp. 245°. Ausbeute an reiner Säure 1,2 g.

5,500 mg Subst.: 0,882 ccm N (21°, 755 mm).

$C_{15}H_9O_6N_2Cl$ Ber. N 8,04 Gef. N 8,01

10. 4,6-Dinitrostilben-2-carbonsäure (Pl.)



Der Methylester dieser Säure bildet sich durch Kondensation von Benzaldehyd mit dem Methylester der 4,6-Dinitro-2-toluylsäure. Zur Darstellung des Dinitrotoluylsäure-methylesters¹⁾ geht man von o-Toluylsäure aus und führt sie durch Behandeln mit konz. Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure in ihr Dinitroderivat über. Farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 205°; Ausbeute 90% der Theorie. Durch Behandeln der Säure mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff entsteht in einer Ausbeute von 84% der Theorie der Methylester der Reihe, der farblose Nadeln vom Schmp. 78° bildet.

Zur Kondensation erhitzt man 3,7 g Dinitrotoluylsäure-methylester und 2 g Benzaldehyd nach Zusatz von 10 Tropfen Piperidin $1\frac{1}{2}$ Stunden lang im Wasserbad auf 80°. Nach dem Erkalten wäscht man das Reaktionsprodukt mit Alkohol aus und krystallisiert den Rückstand aus heißem Alkohol um.

¹⁾ S. Racine, Ann. Chem. 239, 77 (1887).

Gelbe Nadeln vom Schmp. $135\frac{1}{3}^{\circ}$. Ausbeute 3 g. Der Ester ist gut löslich in Aceton, Chloroform und Benzol; in der Wärme gut löslich in Eisessig und Alkohol.

5,027 mg Subst.: 0,371 ccm N (20° , 754 mm).

$C_{16}H_{17}O_3N_3$ Ber. N 8,53 Gef. N 8,54

Zur Verseifung schlämmt man 5 g Ester in 200 ccm Alkohol auf, bringt den Alkohol am Rückflußkühler zum Sieden und gibt nach und nach so viel 2 n-Natronlauge hinzu, daß aller Ester in Lösung geht (Versuchsdauer etwa 3 Stunden). Auf Zusatz von verdünnter Salzsäure fällt dann die freie Säure aus, die aus wäßriger Sodalösung mit Salzsäure umgefällt und dann aus Eisessig umkrystallisiert wird. Man erhält so gelbe Nadeln, die 1 Mol. Essigsäure enthalten, welches sie beim Erwärmen leicht abgeben. Schmelzpunkt im essigsäurefreien Zustand $154,5^{\circ}$. Ausbeute 0,45 g.

0,1920 g bei 100° getr. Säure: 14,6 ccm N (20° , 751 mm).

$C_{16}H_{16}O_6N_3$ Ber. N 8,91 Gef. N 8,75

Bariumsalz. Man erhitzt die Säure mit einer wäßrigen Aufschlammung von überschüssigem Bariumcarbonat, filtriert und dampft auf dem Wasserbad zur Krystallisation ein. Gelbe Nadeln, die lufttrocken nicht ganz 3 Mol. Wasser enthalten.

0,1243 g lufttrock. Subst. verloren bis 150° 0,0076 g H_2O .

$(C_{16}H_9O_6N_3)_2Ba, 3H_2O$ Ber. H_2O 6,61 Gef. H_2O 6,12

0,1158 g wasserfreies Salz gaben 0,0856 g $BaSO_4$.

$(C_{16}H_9O_6N_3)_2Ba$ Ber. Ba 18,00 Gef. Ba 18,17

Cinchoninsalz. Erhalten aus einer alkoholischen Lösung gleichmolekularer Mengen von Säure und Cinchonin. Gelbe Nadeln vom Schmp. $195-196^{\circ}$.

0,0468 g Salz: 0,0236 g Säure.

Mol. Verh. 1:1 Ber. 51,6 Gef. 50,4% Säure

Chininsalz. Aus Aceton krystallisiert: Feine, gelbe Nadeln vom Schmp. $186-187^{\circ}$ (unter Zersetzung).

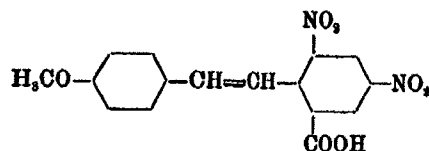
0,1049 g Subst.: 0,0510 g Säure.

Mol. Verh. 1:1 Ber. 49,2 Gef. 48,6% Säure

Aktivierungsversuch. Das Chininsalz der Säure wurde so umkrystallisiert, daß sich nur etwa 60% des Salzes ab-

schieden. Dann wurde das Salz, ohne es zu erwärmen, im Vakuum über Phosphorpenoxyd getrocknet. Der Vergleich des Drehungswertes dieses Salzes in einer Lösung von Chloroform + Alkohol mit dem Drehungswert eines äquimolekularen Gemisches von Säure und Chinin im gleichen Medium ergab keinen meßbaren Unterschied. Eine Aktivierung war also nicht erfolgt.

11. 4,6-Dinitro-4'-methoxystilben-2-carbonsäure (Pl.)



Der Methylester der Säure entsteht durch Erhitzen von 2,8 g Dinitro-o-toluylsäuremethylester und 1,5 g Anisaldehyd mit 10 Tropfen Piperidin auf 60—70°. Versuchsdauer 1 Stde. Auswaschen des Reaktionsproduktes mit kaltem Alkohol und Umkrystallisieren des Rückstandes aus siedendem Alkohol. Orangefarbene Nadeln vom Schmp. 142°. Ausbeute 1 g. Die Löslichkeitsverhältnisse entsprechen denen des Methylesters der Säure 10.

0,2210 g Subst.: 15,0 ccm N (16°, 754,5 mm).

$C_{17}H_{14}O_7N_2$ Ber. N 7,82 Gef. N 7,96

Zur Verseifung erhitzt man 0,5 g Ester mit 20 ccm Alkohol und 1 ccm 2n-Natronlauge. 1 $\frac{1}{2}$ Stunden unter Rückfluß auf dem Wasserbad, säuert mit Salzsäure an, löst den Niederschlag in kochender Sodalösung, fällt mit Salzsäure wieder aus und krystallisiert aus Eisessig um. Orangefarbene Nadeln vom Schmp. 174—175°. Beim Erhitzen tritt kein Gewichtsverlust ein.

0,0916 g Subst.: 6,2 ccm N (16,5°, 730 mm).

$C_{16}H_{12}O_7N_2$ Ber. N 8,14 Gef. N 8,00

Bariumsalz. Umsatz der Säure mit überschüssigem Bariumcarbonat in wäßriger Aufschlämmung. Orangefarbene Nadeln, die sich beim Erhitzen auf 100° unter Wasserabgabe braun färben; an der Luft wird das Salz wieder orange.

0,1872 g lufttrock. Salz verloren bei 100° 0,0142 g H₂O.

$(C_{16}H_{11}O_7N_2)_2Ba, 4H_2O$ Ber. H₂O 8,04 Gef. H₂O 7,58

0,1494 g wasserfreies Salz: 0,0480 g BaSO₄.(C₁₀H₁₁O₇N₃)₂Ba Ber. Ba 16,69 Gef. Ba 16,97

Chininsalz. Scheidet sich beim Erkalten einer warmen Lösung äquimolekularer Mengen von Säure und Base in Aceton beim Erkalten in feinen, gelben Nadeln aus. Schmp. 201°.

0,1997 g Salz: 0,1024 g Säure.

Mol. Verh. 1:1 Ber. 51,5 Gef. 51,3% Säure

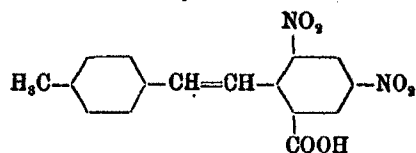
Strychninsalz. Scheidet sich beim Erkalten einer heißen Lösung von je 0,1 g der Komponenten in Alkohol in gelben Nadeln aus. An der Luft getrocknet ist das Salz wasserhaltig (Schmp. 66—69°); trocknet man das Salz im Vakuum über Phosphorpentoxyd, so wird es wasserfrei; Schmelzpunkt dann etwa 130—135°.

0,1310 g wasserfreie Subst.: 0,0658 g Säure.

Mol. Verh. 1:1 Ber. 50,7 Gef. 50,2% Säure

Aktivierungsversuch. Der Versuch zur Aktivierung der Säure wurde mit Chinin durchgeführt. Nähere Ausführung siehe unter 10. Die Säure ließ sich nicht in aktive Formen zerlegen.

12. 4,6-Dinitro-4'-methyl-stilben-2-carbonsäure (Pl)



Zur Darstellung des Methylesters erhitzt man 4 g Dinitro-o-toluylsäuremethylester und 3,5 g p-Toluylaldehyd 1 Stunde lang mit 10 Tropfen Piperidin auf 100°, wäscht das Reaktionsprodukt mit Alkohol aus und krystallisiert den Rückstand aus 75prozent. Eisessig um. Gelbe Nadeln vom Schmp. 165,5°. Ausbeute 1,9 g. Beim Erwärmen gut löslich in Eisessig, Alkohol und Chloroform, wenig löslich in Schwefelkohlenstoff.

0,1180 g Subst.: 7,6 ccm N (18°, 764 mm).

C₁₇H₁₄O₆N₂ Ber. N 8,18 Gef. N 7,93

Zur Verseifung gibt man zu einer am Rückflußkühler kochenden Aufschlämmung des Esters in Alkohol (200 ccm

Alkohol auf 1 g Ester) so lange vorsichtig tropfenweise 2n-Natronlauge, bis der Ester sich ganz gelöst hat. Dann erwärmt man noch $\frac{1}{2}$ Stunde lang auf dem Wasserbad, läßt erkalten, versetzt mit Salzsäure, löst den Niederschlag in heißer Sodaulösung, filtriert und säuert wieder mit Salzsäure an. Aus Alkohol umkrystallisiert: Tiefgelbe Nadeln, die bei 170—172° schmelzen, aber schon bei 165° zusammensintern. Ausbeute 90% der Theorie.

4,996 mg Subst.: 0,855 cem N (20°, 758 mm).

$C_{16}H_{19}O_6N_2$ Ber. N 8,58 Gef. N 8,80

Piperidinsalz. Scheidet sich aus einer Lösung der Säure in Aceton auf Zusatz von Piperidin in feinen, gelben Nadeln vom Schmp. 210° aus. Läßt sich aus Aceton gut umkrystallisieren.

0,1247 g Salz: 0,0986 g Säure.

Mol. Verh. 1:1 Ber. 79,4 Gef. 79,1% Säure

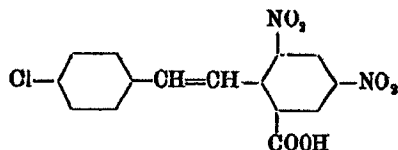
Strychninsalz. Scheidet sich beim Erkalten einer heißen, alkoholischen Lösung von je 0,1 g der Komponenten in Nadeln aus, die sich büschelförmig zusammenlagern. Das Salz ist wasserhaltig; es verliert beim Trocknen bei 100° 5,4% H_2O . Der Schmelzpunkt liegt nach dem Trocknen bei 141—142°.

0,0964 g wasserfreies Salz: 0,0477 g Säure.

Mol. Verh. 1:1 Ber. 49,5 Gef. 49,4% Säure

Aktivierungsversuch. Der Versuch, die Säure mit Hilfe von Strychnin zu aktivieren, verlief völlig ergebnislos. Ausführung des Versuchs nach den Angaben unter 10.

13. 4,6-Dinitro-4'-chlor-stilben-2-carbonsäure (Pl.)



Der Methylester der Säure entsteht durch einstündiges Erwärmen von 1 g Dinitro-o-toluylsäure-methylester und 1 g p-Chlorbenzaldehyd nach Zusatz von 6 Tropfen Piperidin auf

100°. Auswaschen des Reaktionsproduktes mit Alkohol und Umkrystallisieren des Rückstandes aus 75 prozent. Eisessig. Gelbe Nadeln vom Schmp. 160—161°. Ausbeute 1,1 g.

0,1225 g Subst.: 8,0 ccm N (12°, 769,5 mm). — 0,2759 g Subst.: 0,1104 g AgCl.

$C_{16}H_{11}O_6N_2Cl$	Ber. N 7,73	Cl 9,79
	Gef. „ 7,91	„ 9,88

Gibt man zu einer Aufschlämmung von 0,65 g Ester in 30 ccm siedendem Alkohol 1 ccm 2n-Natronlauge, so geht der Ester sofort in Lösung. Nach $\frac{1}{2}$ stündiger Versuchsdauer ist die Verseifung beendet; man säuert das Reaktionsprodukt mit Salzsäure an, löst den Niederschlag in wäßr. Soda und versetzt die filtrierte Lösung wiederum mit Salzsäure. Aus Eisessig umkrystallisiert: Gelbe Nadeln vom Schmp. 205—206°. Ausbeute 0,5 g.

0,1394 g Subst.: 9,4 ccm N (15°, 766,5 mm).

$C_{16}H_9O_6N_2Cl$	Ber. N 8,04	Gef. N 8,09
---------------------	-------------	-------------

Strychninsalz. Scheidet sich beim Erkalten einer heißen, alkoholischen Lösung von 0,1 g Base und 0,1 g Säure in gelben Nadeln aus. Schmelzpunkt nach dem Trocknen im Vakuum etwa 140° unter Zersetzung.

0,1566 g getrockn. Salz: 0,0773 g Säure.

Mol. Verh. 1:1	Ber. 51,5	Gef. 49,7% Säure
----------------	-----------	------------------

Chininsalz. Man löst äquimolekulare Mengen von Säure und Base in Chloroform, dampft zur Trockne ein und krystallisiert den Rückstand aus Aceton um. Gelbes Pulver vom Schmp. 174—176°.

0,2710 g Subst.: 0,1402 g Säure.

Mol. Verh. 1:1	Ber. 51,8	Gef. 51,7% Säure.
----------------	-----------	-------------------

Aktivierungsversuch. Der Versuch, die Säure mit Hilfe von Strychnin zu aktivieren, verlief völlig negativ. Versuchsausführung siehe unter 10.

Bonn, Chemisches Institut, im April 1930.

Aus dem Mediz.-chem. Institut der Kgl. Universität in Zagreb
(Vorstand: Prof. Dr. Fr. Bubanovič)

6-975

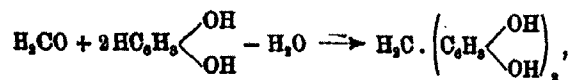
Über die Reaktion von Glyoxal mit Resorcin

Von Josip Mikšić, Adolf Režek und Zvonimir Pinterović

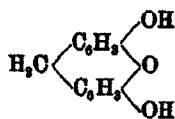
(Eingegangen am 28. Mai 1930)

Theoretischer Teil

Im Anschluß an die Arbeit des erstgenannten Autors „Einwirkung von Oxalylchlorid auf Resorcin“¹⁾, worin dieser zu mehreren Produkten, und zwar zu: 9-[$\alpha, 2', 4'$ -Trioxybenzyl]-3,6-dioxyxanthen (β -Resemin), Bis-[3,6-dioxy-1,2,7,8-tetrahydroxanthyl]-9,9' (Resjankin) und 9-[α -Oxymethyl- α, α -dioxyphenyl]-3,6,9-trioxyxanthen (Resperin) gelangte, und den Reaktionsgang so deutete, daß naszierender Wasserstoff — die Reaktion wurde in feuchtätherischer Lösung des Oxalylchlorides und Resorcins in der Anwesenheit des elementaren Na und K ausgeführt — das Oxalylchlorid zum Chlorglyoxal bzw. Glyoxal reduzierte. Die durch Reduktion so entstandenen Produkte reagierten mit Resorcin ähnlich wie das Formaldehyd und Resorcin unter Bildung des Tetraoxydiphenylmethans nach Möhlau²⁾:



das durch Austritt von Wasser zu Dioxyxanthen:



verwandelt wird.

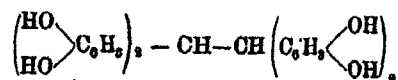
¹⁾ J. Mikšić, Einwirkung von Oxalylchlorid auf Resorcin, dies. Journ. 119, Nr. 7 u. 8 (1928).

²⁾ Möhlau u. Bucherer, Farbenchemisches Praktikum 1908, S. 196.

Journal f. prakt. Chemie [2] Bd. 127.

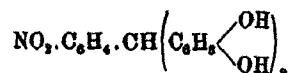
Da das Glyoxal ein Doppelaldehyd ist, so wurde angenommen, daß mit einem Mol davon vier Mole Resorcin reagieren werden, was sich tatsächlich verwirklicht hat.

Demzufolge ist das neuentstandene Produkt als ein symm. Octooxytetraphenyläthan:



zu deuten, das nach erfolgter Anhydrisierung gleichfalls ein Xanthenderivat ergibt. Dies wird besonders durch die grüne, für Xanthenderivate charakteristische Fluorescenz erhärtet.

Analoge Reaktionen wurden auch von anderen Verfassern ausgeführt; so wurden die Reaktionsprodukte von arom. Aldehyden (Benzaldehyd) mit Resorcin von Ryder¹⁾, Liebermann und Lindebaum²⁾ bereitet. Weiterhin haben Varda und Zenon³⁾ m-Nitrobenzylidendiresorcin aus m-Nitro-benzaldehyd und Resorcin:



hergestellt.

Ein strukturell ähnliches Produkt erhielt Causse⁴⁾ aus Acetaldehyd und Resorcin [Acetaldehyd-bis-(3-oxy-phenyl)-acetal], wie auch aus Aceton und Resorcin [Aceton-bis-(3-oxy-phenyl)-Acetal].⁵⁾

Experimenteller Teil

Das Glyoxal wurde durch Oxydation vom Acetaldehyd mittels konz. HNO₃ nach der Methode von Lubawin⁶⁾ dargestellt. Zur Befreiung von anorganischen Salzen wurde der bei der Destillation im Vakuum zurückbleibende Sirup des Glyoxals zuerst mit absolutem Alkohol ausgezogen, und der

¹⁾ Ber. 19, 1838 (1886).

²⁾ Ber. 37, 1178 (1904).

³⁾ Beilstein, Handbuch d. org. Chem. Bd. VI, 801.

⁴⁾ Ber. 17, 2892 (1884).

⁵⁾ Beilstein, Handbuch der org. Chem. Bd. VI, 801.

⁶⁾ Vanino, Handbuch der präparativen Chemie, Bd. II, S. 88.

nach dem Abdestillieren des Alkohols im Vakuum erhaltene Rückstand in trockenem Äther aufgenommen und von dem geringen unlöslichen Anteil durch Filtration getrennt. Die ätherische Lösung des Glyoxals wurde mit Chlorcalcium getrocknet und abfiltriert. Eine solche Lösung des Glyoxals ist im Dunkeln sehr lange Zeit haltbar. Die Konzentration der Lösung des Aldehyds wurde in einem Teile nach Verdampfen des Äthers durch Überführung in das Osazon bestimmt.

In einem Dreiliterkolben wurden 265 g trockenes Resorcin in einem Liter absoluten Äthers gelöst. Hierzu wurden 30 g Glyoxal in 100 ccm ätherischer Lösung und danach unter Umschütteln 120 g P_2O_5 zugefügt. Das bald rot werdende Gemisch wurde auf dem Wasserbade unter Rückfluß etwa 9 Stunden erwärmt. Am nächsten Tage wurde der Äther abdestilliert, zu der dunkelroten Masse 500 ccm Wasser zugegeben und so lange im Wasserbade erhitzt, bis der Geruch nach Äther verschwand. Dabei löste sich die ganze Masse auf. Während des Stehens über Nacht fiel eine gelbe Masse aus, die abgesaugt, mit etwas Wasser verrieben, abermals filtriert wurde. Das Produkt wurde dreimal aus kochendem Wasser unter Zusatz kleiner Mengen gereinigter Tierkohle umkrystallisiert. Jedesmal wurde die filtrierte Lösung über Nacht stehen gelassen. Es ergaben sich schließlich 42 g reine Substanz, d. h. 16% der Theorie.

Ähnlich verläuft die Reaktion beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas in die ätherische Lösung des Glyoxals und Resorcins, jedoch ist die Ausbeute wegen eintretender Oxydationen geringer (etwa 5%).

Die Substanz krystallisiert in farblosen, dünnen, länglichen Nadeln, die am Lichte allmählich rosa, dann gelblich gefärbt werden.

Das Octooxytetraphenyläthan löst sich schwer in kaltem, viel leichter in heißem Wasser, woraus es beim Abkühlen am besten krystallisiert, und zwar mit $\frac{1}{2}$ Mol H_2O , das es während 10 stündiger Erwärmung auf $100^\circ C$ verliert. Ferner ist die Substanz in Pyridin, Methylalkohol, Äthylalkohol löslich. Nach Zusatz von Äther zur äthylalkoholischen Lösung fällt sie langsam in feinen Krystallen aus, aber ohne Krystallwasser; Schmp. $235-236^\circ$ (unkorr.) unter Zers. Amylalkoholische Lö-

sung fluoresciert schwach gelblichgrün. Sie ist unlöslich in Äther, Benzol, Äthylacetat, Essigsäure, Phenol, Toluol.

Krystallwasserhaltige Substanz:

103,0, 141,8 mg Subst.:	249,6, 359,0 mg CO ₂ ,	43,7, 62,7 mg H ₂ O.
C ₂₀ H ₂₁ O ₆ · 1/2 H ₂ O (471)	Ber. C 66,24	H 4,88
	Gef. „ 66,10, 66,11	„ 4,86, 4,74.

Krystallwasserfreie Substanz:

106,5, 88,0 mg Subst.:	257,0, 203,4 mg CO ₂ ,	45,3, 35,0 mg H ₂ O.
C ₂₀ H ₁₉ O ₆ (462)	Ber. C 67,58	H 4,76
	Gef. „ 67,34, 67,48	„ 4,80, 4,80.

Bei der Bestimmung des Molekulargewichts der Substanz (Makro- und Mikromethode; Methyl- und Äthylalkohol, Ebullioskopisch) zeigten sich solche Unregelmäßigkeiten, daß man zu keinem günstigen Resultate gelangt. Vielleicht ist die Ursache darin zu suchen, daß die Substanz beim Reiben stark elektrisch wird. Dagegen gelang die Bestimmung des Molekulargewichtes des acetylierten Produktes ohne Schwierigkeiten, wie unten angeführt.

Acetylderivat. In eine unter Kühlung hergestellte Mischung von 25 ccm Essigsäureanhydrid und 25 ccm Pyridin wurden portionsweise 5 g bei 100° C entwässerte Substanz eingetragen. Die Lösung erfolgte bald. Schon nach einstündigem Stehen des verschlossenen Gefäßes begann die Ausscheidung einer farblosen gelatinösen Masse. Nach 24 Stunden wurde der Brei mit Eis verrieben, abgesaugt, und so lange mit kaltem Wasser gewaschen, bis der Pyridingeruch verschwunden war. Hiernach wurde das Produkt mit Alkohol und Äther ausgewaschen und getrocknet. Durch wiederholtes Auflösen in Chloroform und langsames Fällen mit Äther gelangte man schließlich zu einem schön krystallisierenden Produkte. Übrigens zeigt schon das mit Äther ausgefällte feine Pulver unter dem Polarisationsmikroskop krystallinische Struktur. Das Acetylderivat ist eine farblose, auch am Lichte beständige Substanz vom Schmp. 270° (unkorr.); sehr leicht löslich in kaltem Chloroform, schwer in Alkoholen und fast gar nicht in Äther.

117,2, 143,6 mg Subst.:	271,1, 331,4 mg CO ₂ ,	48,8, 62,3 mg H ₂ O.
12,965 mg in 2701,0 mg Chloroform:	Δ = 0,023°	
10,429 mg in 2595,9 mg	„ : Δ = 0,019°	

Ebullioskopisch.

$C_{41}H_{28}O_{16}$ (798)	Ber. C 68,13	H 4,79
	Gef. „ 68,00, 62,94	„ 4,86, 4,86.
	Ber. Mol.-Gew. 798	
	Gef. „ 810, 820.	

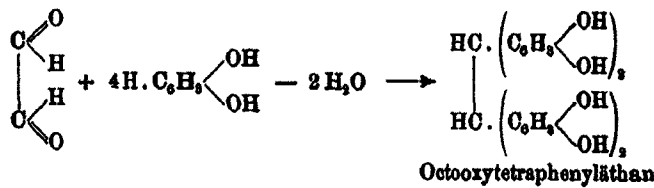
Zur Bestimmung der Acetylgruppen wurden einige Zehntelgramm der Substanz in 5 ccm Äthylalkohol gelöst und mit 1 g NaOH, in 5 ccm Wasser gelöst, einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Der Alkohol wurde verdampft, abgekühlt und nach Zusatz von 10 ccm konz. Phosphorsäure einige Minuten auf dem Wasserbade am Rückflußkühler zur Vertreibung der Kohlensäure erhitzt. Dann erfolgte das Übertreiben der Essigsäure mit Wasserdämpfen in 50 ccm n/10-KOH. Rücktitrieren mit n/10-HCl.

Ergebnisse:

285,9, 269,0 mg Subst.: 172,1, 160,8 mg $C_6H_4O_2$.

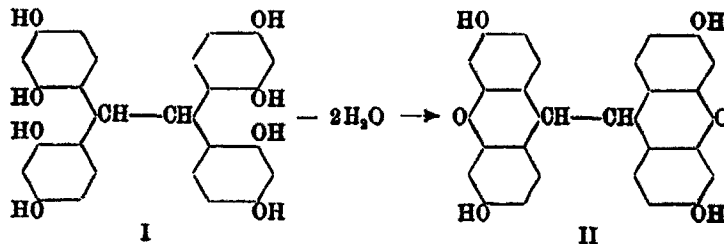
$C_{41}H_{28}O_{16}$ (798)	Ber. $C_6H_4O_2$ 60,16
	Gef. „ 60,21, 59,78.

Auf Grund dieser Ergebnisse gelangt man zu folgendem Reaktionsverlaufe zwischen Glyoxal und Resorcin:



Die acht OH-Gruppen lassen sich leicht mit Essigsäureanhydrid und Pyridin acetylieren.

Daß die Substanz ein symmetrisches Oxyderivat darstellt, kann man einerseits aus Analogie mit der Reaktion zwischen Formaldehyd und Resorcin nach Möhlau schließen; andererseits kann nur ein Derivat von der Struktur I:



nach entsprechender Anhydrierung ein echtes und grün fluoreszierendes Xanthenderivat von der Formel II liefern. Freilich zeigt die Substanz in Formel I keine Fluoreszenz im sichtbaren Teile des Spektrums, wenn man sie in Wasser oder in Lauge auflöst. Erhitzt man sie dagegen mit Zinkchlorid auf 150° C, oder längere Zeit auch ohne Zinksalz auf 180° C, so zeigt sie in alkalischer Lösung die für Xanthenderivate charakteristische grüne Fluoreszenz. Sie ist sogar schon merklich, wenn die Substanz längere Zeit bei 100° gehalten wird.

Von sonstigen Reaktionen sind zu nennen: Eisenchloridlösung wird durch die gelöste Substanz zuerst grün, später braun. Alkalische Lösungen werden an der Luft infolge Oxydation rasch dunkelrot. Fehlingsche Lösung färbt sich bei gewöhnlicher Temperatur violett, beim Erhitzen wird sie reduziert. Die Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert, wahrscheinlich infolge Anhydrierung schwach grünlich, dagegen wird das acetylierte Produkt mit Orangefarbe gelöst und zeigt keine Fluoreszenz.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der deutschen Universität in Prag

Über eine neue Synthese in der 1,2-Naphthanthrachinonreihe

Von Hans Waldmann

(Eingegangen 8. Juni 1930)

Das angulare Naphthanthrachinon und seine Derivate sind durch Synthese aus Phthalsäureanhydrid und Naphthalin leicht zugänglich. Als Lösungsmittel bei der Kondensation hat sich besonders Benzol¹⁾ bewährt. Auch bietet die Kondensation der Naphtoylbenzoesäuren zum Chinon meist keine Schwierigkeit. Hier soll eine neue Synthese der 1,2-Naphthanthrachinonreihe angegeben werden, bei der man von Naphthalin-1,2-dicarbon-säureanhydrid, Benzol und seinen Derivaten ausgeht.

Das Naphthalindicarbonsäureanhydrid wurde unter Verbesserung der Ausbeute nach den Angaben von Cleve²⁾ gewonnen. 1-Chlornaphthalin-2-sulfosaures Natrium wird mit wasserfreiem Kaliumferrocyanid trocken destilliert und das erhaltene Dinitril zur Dicarbonsäure verseift.

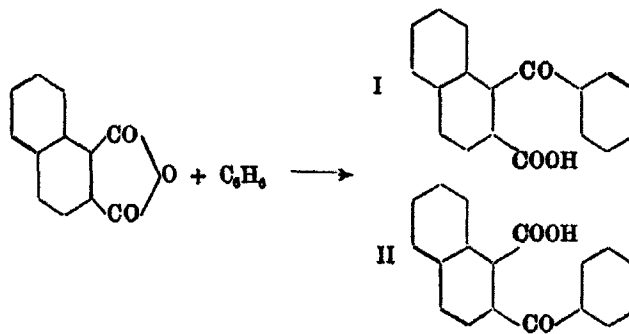
Zunächst wurde Naphthalin-1,2-dicarbon-säureanhydrid auf seine Kondensationsfähigkeit mit Benzol mittels Aluminiumchlorid geprüft und tatsächlich eine Benzoylnaphthoesäure erhalten. Daraus folgt, daß das Naphthalin-1,2-dicarbon-säureanhydrid auch in dieser Hinsicht dem Phthalsäureanhydrid gleicht. Es sind zwei verschiedene Keton-säuren denkbar, je nachdem der Benzolrest an die α - oder β -ständige Carbonylgruppe tritt (Formeln I und II).

Die Entscheidung zwischen I und II brachte die Kalischnmelze, bei der β -Naphthoesäure und Benzoesäure entstand.

¹⁾ Heller u. Schülke, Ber. 41, 3627 (1908).

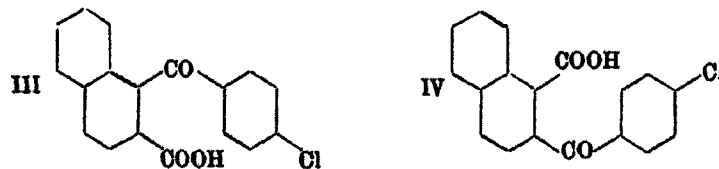
²⁾ P. T. Cleve, Ber. 25, 2475 (1892).

Die β -Benzoyl- α -naphthoesäure (II) ist bekannt. J. v. Braun¹⁾ erhielt sie durch Oxydation des 8-Phenyl-8,7-benzohydrindons; Schmp. 139—140°. Der Schmelzpunkt der fraglichen Benzoylnaphthoesäure liegt aber bei 219—220°. Aus diesen Gründen muß ihr also die Konstitution I zukommen.



1-Benzoyl-2-naphthoesäure muß beim Ringschluß 1,2-Naphthanthrachinon geben, nur ist diese Kondensation nicht leicht zu bewirken. Schließlich führte Phosphorpentachlorid zum Ziel.

Auf gleiche Weise gelingt die Kondensation des Naphthalin-1,2-dicarbonsäureanhydrids mit Chlorbenzol. Auch hier sind wieder zwei Strukturisomere möglich (Formel III und IV).

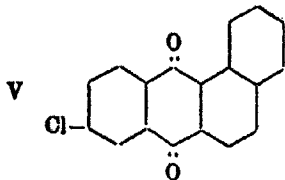


In Übereinstimmung mit der Kondensation zur α -Benzoyl- β -naphthoesäure wird für die Chlorbenzoylnaphthoesäure die Formel III wahrscheinlich und durch die Kalischmelze bestätigt, bei der β -Naphthoesäure entsteht. Die Stellung des Chloratoms wurde in Analogie mit den bei den Anthrachinonsynthesen geltenden Verhältnissen in p-Stellung zur Carbonylbindung angenommen.

¹⁾ Ann. Chem. 468, 282 (1929).

Bekanntlich erfolgt die Substitution beim Naphthalin in einer α -Stellung besonders leicht. So tritt der Phthaloylrest bei der Kondensation von Phthalsäureanhydrid mit Naphthalin in eine α -Stellung des Naphthalins; auch in den angegebenen Fällen erfolgt die Anlagerung des Benzolrestes an eine α -ständige Carbonylgruppe.

Während I sich nur unter großen Verlusten zum Naphthanthrachinon kondensieren läßt, gelingt es viel leichter bei der gechlorten Ketonensäure III durch direktes Erhitzen mit Phosphorperoxyd. Es entsteht das bis jetzt noch nicht beschriebene 6-Chlornaphthanthrachinon (Formel V).



Die Untersuchung wird fortgesetzt, weshalb ich mir den Ausbau der 1,2-Naphthanthrachinonreihe auf Grund dieser Synthese vorbehalte.

Beschreibung der Versuche

(Mit Ulrich Weiß)

Naphthalin-1,2-dicarbonensäureanhydrid

Naphthalin-1,2-dinitril: 28 g 1-Chlornaphthalin-2-sulfosaures Natrium werden mit 96 g trockenem Kaliumferrocyanid in kleinen Anteilen aus einer Kupferblase im Kohlendioxidstrom destilliert. Ausbeute etwa 50% d. Th.

Verseifung des Nitrils: Cleve verseift das Dicyannaphthalin mit Kalilauge und Amylalkohol. Aber selbst nach vielstündigem Kochen ist die Verseifung nicht vollständig. Sehr glatt verläuft sie jedoch im Druckrohr bei 150°.

9 g Nitril werden mit einer Lösung von 120 g Kaliumhydroxyd in 180 ccm Wasser und 60 ccm Alkohol im Autoklaven 10 Stdn. auf 150° erhitzt. Das Kaliumsalz der Dicarbonensäure scheidet sich beim Erkalten in schönen Blättchen aus. Ohne

von dem Niederschlag abzufiltrieren, säuert man mit konz. Salzsäure vorsichtig an und digeriert die ausgefällte Säure einige Zeit auf dem Wasserbad mit Salzsäure. Aus 9 g Nitril erhält man 9 g reine Säure (83%).

Anhydrid: Durch Sublimation im Vakuum bei 165° lange, farblose Nadeln vom Schmp. 167°.

α -Benzoyl- β -naphthoesäure (I)

4 g Naphthalindicarbonsäureanhydrid wurden in 10 g reinem Benzol gelöst und 6 g gepulvertes Aluminiumchlorid zugegeben. Im Verlaufe von 7 Stunden wurde die Temperatur bis zum Siedepunkt des Benzols gesteigert und noch einige Zeit auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Hierauf wurde mit Wasser und Salzsäure zersetzt, das überschüssige Benzol durch Wasserdampf abgetrieben und der Rückstand mit Sodalösung in der Wärme behandelt und vom Ungelösten abfiltriert. Aus dem Filtrat fiel die Ketonsäure in Form weißer Flocken; sie gibt beim Trocknen bei 100° Wasser ab, ist dann eine zähe, gelbbraune Masse, die in der Kälte hart und spröde wird. Ausbeute 4 g. Das Rohprodukt löst sich sehr leicht in Benzol, weniger leicht löst sich die reine Säure, die aus Benzol in schönen Krystallen erhalten wird. Schmp. 219—220°. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist grün.

0,2087 g Subst.: 0,5872 g CO₂, 0,0882 g H₂O.

C ₁₆ H ₁₂ O ₂	Ber. C 78,8	H 4,8
	Gef. „ 78,5	„ 4,8

Kalischmelze der α -Benzoyl- β -naphthoesäure

1 g Säure wurde in 25 g geschmolzenes Kaliumhydroxyd eingerührt, die Temperatur des Bades bis auf 300° gesteigert, und bei dieser Temperatur noch 20 Minuten gerührt. Die Schmelze wurde in Wasser gelöst, filtriert und mit konz. Salzsäure angesäuert. Die Säure wurde nochmals mit verdünntem Ammoniak aufgenommen, etwas Entfärbungspulver zugesetzt, noch warm filtriert und mit Salzsäure ausgefällt. Die nun rein weiße Fällung war β -Naphthoesäure. Aus verdünntem Alkohol Krystalle vom Schmp. 180—181°, die mit β -Naphthoe-

säure keine Depression ergaben. Aus dem Filtrat von der ausgefällten Naphthoesäure wurde Benzoesäure isoliert.

1,2-Naphthanthrachinon

Als Kondensationsversuche mit Schwefelsäure nicht zum Ziele führten, indem wohl Ringschluß, aber auch Sulfonierung eintrat, wurde die α -Benzoyl- β -naphthoesäure mit Phosphor-pentachlorid zunächst einige Zeit auf etwa 120° erwärmt und dann in kleinen Anteilen über der Sparflamme eines Brenners vorsichtig erhitzt. Das Naphthanthrachinon sublimiert und wird auch noch aus dem Rückstand gewonnen. Aus Benzol Kristalle vom Schmp. 168°. Mit 1,2-Naphthanthrachinon aus Phthalsäureanhydrid und Naphthalin keine Schmelzpunktsdepression. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist olivgrün, in der Hitze olivbraun.

0,0326 g Subst.: 0,1003 g CO₂, 0,0123 g H₂O.

C ₁₈ H ₁₀ O ₂	Ber. C 83,7	H 3,9
Gef. „	83,3	„ 4,2

α -(p-Chlorbenzoyl)- β -naphthoesäure (III)

3 g Naphthalin-1,2-dicarbonsäureanhydrid, 5 g Chlorbenzol und 5 g Aluminiumchlorid werden auf dem Wasserbad allmählich erwärmt. Nach 8—10 stündiger Einwirkung wurde das Reaktionsprodukt mit Wasser und Salzsäure zersetzt. Nach dem Ausziehen mit Sodalösung in der Wärme wird filtriert und die Chlorbenzoylnaphthoesäure als gelblichweißer Niederschlag gefällt, der auch beim Trocknen bei 100° sein Aussehen nicht verändert. Aus Eisessig farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 249°, die sich in konz. Schwefelsäure mit hellgrüner Farbe lösen.

Kalischmelze der α -(p-Chlorbenzoyl)- β -naphthoesäure: In der gleichen Weise wie bei der α -Benzoyl- β -naphthoesäure angegeben, nur wurde die Schmelze bei 320° (Badtemperatur) und etwas längerer Reaktionsdauer vorgenommen.

0,2225 g Subst.: 0,5870 g CO₂, 0,0756 g H₂O. — 0,2416 g Subst.: 0,1128 g AgCl.

C ₁₈ H ₁₁ O ₂ Cl	Ber. C 69,6	H 3,6	Cl 11,4
Gef. „	69,4	„ 3,8	„ 11,6

6-Chlor-1,2-naphthanthrachinon (V)

Kleine Mengen der Chlorbenzoylnaphthoesäure werden mit der gleichen Menge Phosphorpenoxyd gut vermischt und in einem Reagenzglas über kleiner Flamme vorsichtig erhitzt. Das Chlornaphthanthrachinon sublimiert leicht und setzt sich an den Gefäßwänden an. Das gelbe Sublimat wird mit Wasser digeriert, getrocknet und einmal aus Benzol umkrystallisiert. Goldgelbe Nadeln vom Schmp. 222°. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist olivbraun. Gibt mit alkalischer Hyposulfitlösung eine rote Küpe.

0,0208 g Subst.: 0,0548 g CO₂, 0,0055 g H₂O. — 0,2289 g Subst.:
0,1118 g AgCl.

C ₁₆ H ₉ O ₂ Cl	Ber. C 78,86	H 3,08	Cl 12,12
	Gef. „ 78,6	„ 3,02	„ 12,28

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Deutschen Universität in Prag

Über einige Derivate des Naphthanthrachinons

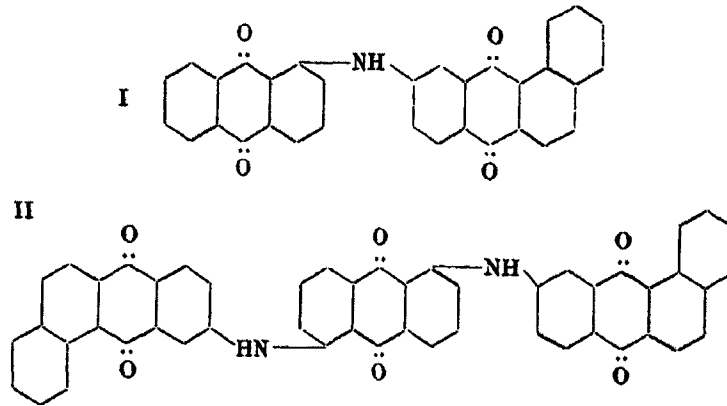
Von Hans Waldmann

(Eingegangen am 8. Juni 1930)

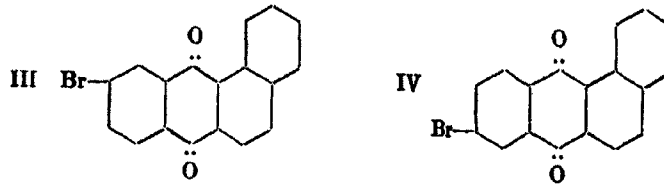
In zahlreichen Patenten¹⁾ ist eine Reihe von Substanzen beschrieben, die durch Kondensation eines Halogen- und eines Amino-anthrachinons entstehen. Auf diese Weise werden zwei oder drei Anthrachinonreste durch eine oder zwei NH-Gruppen verkettet. Allgemein wird so verfahren, daß die Komponenten in Naphthalin oder Nitrobenzol, unter Zusatz säurebindender Mittel und von etwas Kupfer als Katalysator, längere Zeit erhitzt werden. Diese Anthrimide sind teils selbst Küpenfarbstoffe oder Ausgangsmaterialien solcher.

Es wurden Versuche unternommen zur Darstellung der den Anthrimiden entsprechenden Kondensationsprodukte der Naphthanthrachinonreihe, aus einem Halogen-naphthanthrachinon und einem Amino-anthrachinon. So wurde aus 6,(7)-Brom-1,2-naphthanthrachinon und 1-Aminoanthrachinon 6,(7)-Naphthanthrachinonyl-1'-anthrachinonylimid (I) erhalten. Ferner durch Kondensation aus 2 Mol 6,(7)-Brom-1,2-naphthanthrachinon und einem Mol 1,5-Diaminoanthrachinon ein Dinaphthanthrachinonyl-1,5-diaminoanthrachinon (II). Ein mit diesem isomeres Imid entsteht aus 2 Mol 3-Chlor-1,2-naphthanthrachinon und 1 Mol 1,5-Diaminoanthrachinon. Die beiden ersteren färben Baumwolle in rosa bis roten Tönen, das letztere färbt ein Korinth. Schließlich wurde noch aus 1 Mol 6,(7)-*x*-Dichlor-naphthanthrachinon und 2 Mol α -Aminoanthrachinon ein Kondensationsprodukt gewonnen, das Baumwolle in rotbraunen Tönen färbt.

¹⁾ D.R.P. 176956, Friedl. VIII, 368 (1905).



Das Bromnaphthanthrachinon wurde aus 4-Bromphthalsäureanhydrid und Naphthalin erhalten, analog der Darstellungsweise des Naphthanthrachinons.¹⁾ Die Konstitution des Bromnaphthanthrachinons ist nicht eindeutig, da die Kondensation im Sinne beider Formeln (III und IV) erfolgen kann. Das Gleiche gilt für die Konstitution der aus dem Bromnaphthanthrachinon gewonnenen Imide der Formeln I und II.



Durch Erhitzen mit Ammoniak unter Druck bei Gegenwart eines Kupfersalzes als Katalysator erhält man das entsprechende Aminonaphthanthrachinon, das bereits auf andere Weise erhalten wurde.²⁾ Ein weiteres isomeres Aminonaphthanthrachinon wurde auf gleiche Weise aus 3-Chlor-1,2-naphthanthrachinon gewonnen. Dieses haben zuerst Heller und Schülke³⁾ durch Kondensation von Phthalsäureanhydrid und α -Chlornaphthalin dargestellt. Bei Wiederholung des Versuches wurde der Schmelzpunkt des 3-Chlornaphthanthrachinons kon-

¹⁾ Heller u. Schülke, Ber. 41, 3627 (1908).

²⁾ D.R.P. 234917, Friedl. X, 584 (1910).

³⁾ Ber. 45, 669 (1912).

stant bei 207,5° gefunden. Seine Konstitution wurde noch erhärtet durch oxydativen Abbau¹⁾ zu einer chlorhaltigen Anthrachinondicarbonsäure, was beweist, daß das Chloratom sich nicht im aufgepfropften Benzolkern befindet, wie dies für das aus Phthalsäureanhydrid und β -Chlornaphthalin gebildete Chlor-1,2-naphthanthrachinon angenommen werden muß.²⁾ Schließlich wird noch ein lineares Diaminonaphthanthrachinon beschrieben, erhalten durch Austausch der Hydroxylgruppe und des Chloratoms im 1-Oxy-6(7)-chlor-2,8-naphthanthrachinon durch die NH₂-Gruppe.

Zu einem Dichlor-1,2-naphthanthrachinon gelangt man durch Kondensation von 4-Chlorphthalsäureanhydrid mit α -Chlornaphthalin mittels Aluminiumchlorid. Diesem ist in Analogie zur Bildung des 8-Chlor-1,2-naphthanthrachinons die Konstitution eines 8,6(7)-Dichlor-1,2-naphthanthrachinons zuzuteilen. Ein zweites mit diesem isomeres Dichlor-1,2-naphthanthrachinon entsteht durch Sulfurierung und folgendem Ringschluß der im D.R.P. 234917³⁾ erwähnten Naphthoylchlorbenzoesäure, wenn man in der so gebildeten Chlornaphthanthrachinonsulfosäure die Sulfogruppe durch Chlor ersetzt, nach der in der Anthrachinonreihe bewährten Methode von Ullmann.⁴⁾

Graebe und Peter⁵⁾ versuchten die Ketonsäure, die durch Kondensation von Tetrachlorphthalsäureanhydrid und Naphthalin mittels Aluminiumchlorid entsteht, in Tetrachlornaphthanthrachinon umzuwandeln. Es gelang ihnen aber nicht, diese Absicht zu verwirklichen. Bei der Einwirkung von konz. Schwefelsäure entstand eine Sulfosäure der Tetrachlornaphthoylbenzoesäure. Auch das Chlorid der Ketonsäure ließ sich weder durch Erhitzen noch durch Einwirkung von Aluminiumchlorid in das Chinon überführen. Wie gefunden wurde, ist es doch möglich, das gewünschte Chinon (V) zu erhalten, einmal durch Erhitzen der reinen α -Naphthoyltetrachlorbenzoesäure mit Phosphorpentoxyd, zweckmäßig bei Gegenwart von Kieselgur. Oder durch direktes Erhitzen der Ketonsäure, in welchem Falle aber

¹⁾ Scholl u. Schwinger, Ber. 44, 2992 (1911).

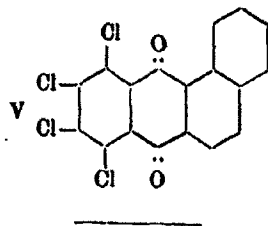
²⁾ Scholl, Monatsh. 41, 592 (1920).

³⁾ Vgl. Anm. 2, S. 202.

⁴⁾ Ann. Chem. 381, 2 (1911).

⁵⁾ Ann. Chem. 340, 249 (1905).

die Ausbeute nur gering ist. Bisher war es nicht möglich, aus dem Tetrachlornaphthanthrachinon durch Kalischmelze 1,2-Naphthalindicarbonsäure darzustellen, so wie aus Tetrachloranthrachinon Phthalsäure entsteht.



Beschreibung der Versuche

(Mit Gerhard Steskal)

6(7)-Naphthanthrachinonyl-1'-anthrachinonylimid

3,5 g 6(7)-Bromnaphthanthrachinon, 2,7 g α -Aminoanthrachinon und 100 g Naphthalin wurden unter Zusatz von 2,5 g wasserfreiem Natriumacetat und 0,5 g Kupferchlorid 30 Stunden lang gekocht. Nach dem Erkalten wird das Naphthalin durch Erwärmen mit Toluol entfernt. Der Rückstand wird mit verdünnter Salzsäure ausgezogen und neutral gewaschen. Das Imid ist schwer bis unlöslich in niedrig siedenden Mitteln, leichter in Chlor- und Nitrobenzol, aus denen es in rotbraunen Krystallen erhalten wird. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün und wird auf Zusatz von Borsäure blau. Mit alkalischer Hyposulfitlösung erhält man eine rote Küpe, aus der Baumwolle in roten Nuancen angefärbt wird, die widerstandsfähig sind gegen Säuren, Chlor und Licht.

Zur Analyse wurde die Substanz zweimal aus Chlorbenzol umkrystallisiert.

0,1750 g Subst.: 5,1 ccm N (30°, 760 mm).

$C_{22}H_{17}O_4N$ Ber. N 2,92 Gef. N 3,2.

Dinaphthanthrachinonyl-1,5-diaminoanthrachinon

2,4 g 1,5-Diaminoanthrachinon, 6,7 g Bromnaphthanthrachinon und 150 g Naphthalin wurden unter Zusatz von 3,6 g Natriumacetat und 0,8 g Kupferchlorid 40 Stunden lang gekocht. Die Aufarbeitung erfolgte in der oben angeführten

Weise. Das Imid krystallisiert aus noch heißem Nitrobenzol in glänzenden Krystallen und färbt Baumwolle in roten Tönen an. Zur Analyse wurde dreimal aus Nitrobenzol krystallisiert.

0,1820 g Subst.: 6,7 ccm N (20°, 760 mm).

$C_{10}H_{10}O_2N_2$ Ber. N 8,78 Gef. N 4,0.

Ganz analog erfolgte die Darstellung der beiden anderen eingangs erwähnten Imide.

4'(5')-Bromphenylnaphthylketon-2'-carbonsäure

25 g 4-Bromphthalsäureanhydrid und 20 g Naphthalin wurden in 36 g Benzol gelöst und 80 g Aluminiumchlorid zugesetzt, wobei die Reaktion unter Rotfärbung und lebhafter Salzsäureentwicklung begann. Unter Röhren wurde im Verlaufe von 9 Stunden im Ölbad langsam auf 80° erwärmt. Die Masse wird nach einiger Zeit zäh und dunkelbraun. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser und Salzsäure zersetzt, dann mehrmals mit Sodalösung im Wasserdampfstrom ausgekocht. Die Säure geht bis auf einen geringen Rückstand in Lösung, aus der sie durch Salzsäure in Form gelblicher Flocken ausgefällt wird. Die rohe Säure wurde bei 100° getrocknet, wobei sie sehr viel Wasser abgibt. Ausbeute der rohen, braun gefärbten Säure 98%. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Xylol und Eisessig farblose Krystalle vom Schmp. 208°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist zunächst grün, wird rasch rot und schließlich rotviolett.

0,1908 g Subst.: 0,1008 g AgBr.

$C_{18}H_{11}O_3Br$ Ber. Br 22,5 Gef. Br 22,4.

6(7)-Brom-1,2-naphthanthrachinon

20 g α -Naphthoylbrombenzoesäure (roh) wurden mit 200 g konz. Schwefelsäure unter Röhren auf dem Wasserbad $1\frac{1}{2}$ Stdn. lang auf 58—60° erwärmt. Das erkaltete Reaktionsprodukt wurde mit viel Wasser behandelt, wobei das Chinon als gelber, gut filtrierbarer Niederschlag ausfiel. Es wurde mit Soda ausgekocht und nach dem Trocknen wiederholt aus Benzol und Eisessig umkrystallisiert. Aus diesem optisch einachsige, goldgelbe feine Nadeln vom Schmp. 228°, die Lösung in konz. Schwefelsäure ist braun.

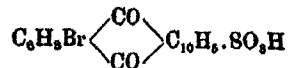
0,1081 g Subst.: 0,0568 g AgBr.

$C_{10}H_6O_2Br$

Ber. Br 28,6

Gef. Br 28,7.

Außer mit konz. Schwefelsäure wurde das Chinon noch durch Erhitzen des Chlorides der Ketonsäure während einiger Stunden auf 200° erhalten, ferner durch direktes 7stündiges Erhitzen der Säure auf 280° . Aus dem vom Bromnaphthanthrachinon abfiltrierten schwefelsauren Filtrat fällt auf Zusatz einer genügenden Menge konz. Salzsäure eine in Wasser reichlich, in starker Salzsäure wenig lösliche Bromnaphthanthrachinonsulfosäure.



Die zur Neutralisation nötige Natronmenge zeigt, daß eine einbasische Säure vorliegt. 0,4956 g erforderten 0,0460 g NaOH. Berechnet 0,0475 g. Da Bromnaphthanthrachinon von konz. Schwefelsäure bei 100° nicht angegriffen wird, so folgt, daß beim Erwärmen mit Schwefelsäure ein Teil der Säure zuerst sulfoniert und dann kondensiert wird. Die Sulfogruppe der bromierten 1,2-Naphthanthrachinonsulfosäure läßt sich mittels Natriumchlorat und Salzsäure durch Chlor ersetzen.

6(7)-Amino-1,2-naphthanthrachinon

5 g Bromnaphthanthrachinon (roh) werden in einem Druckrohr mit 150 ccm konz. Ammoniak und 2,5 g Kupferchlorid durch 30 Stunden auf 190° erhitzt. Man verdünnt mit viel Wasser und filtriert vom teilweise krystallisierten Aminoprodukt, wäscht mit Wasser und trocknet. Ausbeute 77% d. Th. Aus Xylol hellrote Nadeln vom Schmp. 240° . Es wurde nicht bis zum konstanten Schmelzpunkt umkrystallisiert.

0,1083 g Subst.: 8,4 ccm N (18° , 745 mm).

$C_{18}H_{11}O_2N$

Ber. N 5,13

Gef. N 4,87

3-Amino-1,2-naphthanthrachinon

Aus 3-Chlornaphthanthrachinon und Ammoniak in der gleichen Weise wie eben angegeben. Der Schmelzpunkt des 3-Chlornaphthanthrachinons (aus Phthalsäureanhydrid und α -Chlornaphthalin¹⁾) wurde konstant bei $207,5^\circ$ gefunden. Der

¹⁾ Vgl. Ann. 3, S. 202.

Ersatz des Chloratoms durch die Aminogruppe verläuft hier weniger glatt. Das Reaktionsprodukt wird wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert und schließlich im Vakuum bei 200° fraktioniert sublimiert. Glänzende, dunkelrote Spieße vom Schmp. 254°. Die Substanz löst sich gut in Alkohol und Eisessig; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist braunrot, aus der das Amin auf Zusatz von Wasser violett ausfällt.

10,808 mg Subst.: 0,443 ccm N (24°, 748 mm).

$C_{18}H_{11}O_2N$ Ber. N 5,18 Gef. N 4,9

1,6(7)-Diamino-2,3-naphthanthrachinon

8 g 1-Oxy-6(7)-chlor-2,3-naphthanthrachinon (analog Deichler und Weizmann¹⁾) aus 4-Chlorphthalsäureanhydrid und α -Naphthol) werden mit 240 ccm konz. Ammoniak durch 5 Stunden in einem Kupferautoklaven auf 200° erhitzt. Aus Nitrobenzol dunkelbraune, metallisch glänzende Bruchkrystalle vom Schmp. 307°. Gibt mit alkalischer Hyposulfitlösung eine intensiv grüne Küpe.

0,2969 g Subst.: 26,2 ccm N (17°, 742 mm).

$C_{18}H_{13}O_2N_2$ Ber. N 9,7 Gef. N 9,9

4'(5)-Chlorphenyl-4-chlornaphthylketon-2'-carbon-säure

Ein Gemisch von 5 g 4-Chlorphthalsäureanhydrid, 10 g α -Chlornaphthalin (259—263°) und 8 g gepulvertem Aluminiumchlorid wird bei allmählich steigender Temperatur auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung erhitzt. Nach dem Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Wasser und Salzsäure wird das nicht in Reaktion getretene Chlornaphthalin mit Wasserdampf entfernt und gleichzeitig mit Sodälösung ausgezogen. Aus dem Filtrat wird die Keton-säure mit Salzsäure gefällt und aus Benzol auf Eisessig umkrystallisiert. Tafelförmige Krystalle vom Schmp. 199°. (Es wurde nicht bis zum konstanten Schmelzpunkt krystallisiert.) Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist zunächst grün, dann gelb und endlich karminrot.

0,1764 g Subst.: 0,1414 AgCl.

$C_{18}H_{10}O_3Cl_2$ Ber. Cl 19,75 Gef. Cl 19,8

¹⁾ Ber. 86, 547 (1903).

3,6(7)-Dichlor-1,2-naphthanthrachinon

3 g Säure (roh) werden mit 30 g konz. Schwefelsäure 8 Stdn. bei 65—75° gerührt. Die dunkelrote Flüssigkeit wird in Wasser gegossen und vom gelben Naphthanthrachinon abfiltriert. Aus Benzol und Eisessig gelbe Krystalle vom Schmp. 155°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit olivgrüner bis brauner Farbe.

0,1874 g Subst.: 0,1724 g AgCl.

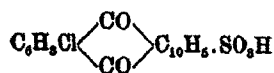
$C_{18}H_8O_2Cl_2$

Ber. Cl 22,6

Gef. Cl 22,76

6(7)-x-Dichlor-1,2-naphthanthrachinon

20 g der im D.R.P. 234917¹⁾ beschriebenen 4'(5')-Chlorphenylnaphthylketon-2'-carbonsäure in 200 g konz. Schwefelsäure werden 1½ Stunden auf 58—60° erhitzt. Hernach wird mit viel Wasser verdünnt und filtriert. Dem Filtrat wird so lange konz. Salzsäure zugesetzt, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Daß es sich hier um eine gechlorte Naphthanthrachinonsulfosäure handelt und nicht um eine Sulfosäure der Naphthoylchlorbenzoesäure, zeigt die Menge des zur Neutralisation nötigen Natriumhydroxyds. 0,4471 g verbrauchten 0,0489 g NaOH. Für die Formel



berechnen sich 0,0481 g NaOH, während zur Neutralisation der Ketonsulfosäure 0,0916 g NaOH nötig waren. Die Sulfosäure des Chlornaphthanthrachinons ist sehr leicht löslich in Wasser, wenig löslich in starker Salzsäure.

6 g Sulfosäure werden in 150 ccm Wasser gelöst und unter Zusatz von 15 g Salzsäure von 60° Bé zum Sieden gebracht. Bei dieser Temperatur wird unter Rühren eine Lösung von 20 g Natriumchlorat in 200 ccm Wasser zutropft. Das Dichlornaphthanthrachinon fällt als gelber Niederschlag aus. Leicht löslich in heißem Benzol, weniger gut in Eisessig. Schmp. 204°. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist smaragdgrün und wird beim Erwärmen blaugrün.

0,1947 g Subst.: 0,1800 g AgCl.

$C_{18}H_6O_2Cl_2$

Ber. Cl 22,6

Gef. Cl 22,8

¹⁾ Vgl. Ann. 2, S. 202.

5,6,7,8-Tetrachlor-1,2-naphthanthrachinon (V)

10 g reine α -Naphthoyltetrachlorbenzoesäure¹⁾ werden mit 10 g Phosphorpenoxyd und 10 g Kieselgur gut gemischt und 4 Stunden im Ölbad auf 250° unter zeitweisem Umrühren erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Masse mit Wasser zersetzt, dann mit Sodalösung ausgekocht und getrocknet. Aus diesem braun gefärbten Rückstand wird das gechlorte Chinon mit heißem Benzol ausgezogen, aus dem es nach dem Erkalten krystallisiert. Zur Reinigung wird im Vakuum bei 250° sublimiert. Aus Benzol und Eisessig feine, schwefelgelbe Nadeln vom Schmp. 258°. Löslich in heißer konz. Schwefelsäure mit brauner Farbe.

0,1211 g Subst. : 0,1744 g AgCl.

$C_{16}H_6O_2Cl_4$ Ber. Cl 85,86 Gef. Cl 85,62

Das Chinon kann auch durch direktes Erhitzen der Keton-säure in einer Retorte im Kohlendioxydstrom gewonnen werden. In der Hauptmenge bildet sich jedoch eine Substanz, die kein Naphthanthrachinonderivat ist und auch keine Carboxylgruppe enthält. Aus Eisessig gelblich weiße Nadeln vom konstanten Schmp. 150°.

¹⁾ Vgl. Ann. 5, S. 208.

Mitteilung aus dem Organisch-Chemischen Laboratorium der
II. Universität zu Moskau (Prof. Nametkin)

Über die Ester der halogenierten Alkohole

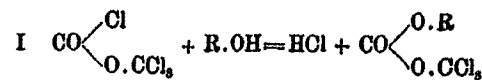
(III. Mitteilung)

„Über die Umsetzung des Trichlormethylchlorcarbonats mit Alkoholen von verschiedenen Typen“

Von Wsewolod Nekrassow und N. Melnikow

(Eingegangen am 6. Juni 1930)

In der vorhergehenden Abhandlung¹⁾ wurde nachgewiesen, daß das Trichlormethylchlorcarbonat, das sogenannte „Diphosgen“ Cl.CO.O.CCl_3 beim Umsetzung mit Alkoholen zuerst nur ein Chloratom unter Bildung von Alkyl-Trichlormethylcarbonaten gegen die Atomgruppe R.O austauscht:



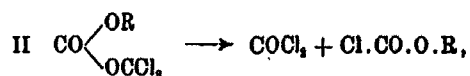
Die letzteren Verbindungen vermögen in einigen Fällen die Trichlormethoxygruppe als Trichlormethylalkohol, der dann in Phosgen und HCl zerfällt, abzuspalten.

Bisher haben wir mit „Diphosgen“ nur Methyl-, Äthyl- und Isoamylalkohole in Reaktion gebracht. Es war jedoch von Interesse, das Verhalten verschiedenartiger Alkohole zu „Diphosgen“ zu untersuchen, da die Umsetzung von Alkoholen mit Halogenacylen oft nach ganz verschiedenen Richtungen abhängig vom Charakter des Alkohols, verläuft. Nicht immer werden dabei Ester gebildet; in manchen Fällen gehen die Alkohole, besonders die sekundären, in Äther über, und die tertiären liefern oft die entsprechenden Halogenalkyle. Die Ergebnisse der im folgenden beschriebenen Versuche zeigten, daß auch in unserem Falle der Charakter des Alkohols Einfluß auf die Produkte der Reaktion mit „Diphosgen“ hat.

¹⁾ W. Nekrassow u. N. Melnikow, dies. Journ. [2] 126, 81 (1930).

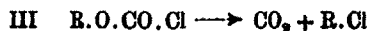
In allen Fällen wurden „Diphosgen“ und der entsprechende Alkohol in äquimolekularen Verhältnissen zur Reaktion gebracht und diese wie früher durchgeführt. Die primären Alkohole, z. B. Propylalkohol und Isobutylalkohol reagieren nach dem Schema I, d. h. sie bilden die entsprechenden Alkyl-Trichlormethylcarbonate in ziemlich guter Ausbeute. In gleicher Weise wurde auch das Äthylenchlorhydrin $\text{ClCH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ in β -Chloräthyltrichlormethylcarbonat übergeführt. Dieser Ester ist bereits früher von dem einen von uns¹⁾ erhalten worden; er wurde aber damals nicht isoliert, sondern sofort mit einem Überschuß von Chlorhydrin zur Reaktion gebracht. Allylalkohol reagiert gleichfalls nach dem Schema I. Das gebildete ungesättigte Carbonat addiert leicht Brom und geht dabei in β, γ -Dibrompropyl-Trichlormethylcarbonat über.

Dem Anscheine nach bildet auch der Benzylalkohol zunächst das der Gleichung I entsprechende Carbonat. Dieses ist jedoch so wenig beständig, daß es bereits beim Erwärmen auf dem Wasserbade Phosgen abspaltet (s. Mitteilung II) und Benzylchlorcarbonat liefert:



welch letzteres beim Destillieren im vollen Einklang mit Beobachtungen von Thiele und Dent²⁾ CO_2 abspaltet. Somit wird schließlich Benzylchlorid gebildet.

Eine solche CO_2 -Abspaltung aus Chlorkohlensäureestern unter Übergang in Halogenderivate nach der Gleichung



wird mehrfach in der Literatur angegeben. Bei den Chlorcarbonaten der primären Alkohole der Fettreihe verläuft dieser Zerfall glatt nur in Gegenwart von Katalysatoren (AlCl_3 , FeCl_3) oder organischen Basen: Pyridin und Chinolin.³⁾ Benzylalkohol ähnelt bezüglich der Leichtigkeit der Bildung des Halogenderivates aus seinem Chlorcarbonat den tertiären aliphatischen Alkoholen (s. unten).

¹⁾ W. Nekrassow u. J. Komissarow, Journ. Russ. Phys. Chem. Ges. 61, 1938 (1929); dies. Journ. [2] 123, 160 (1929).

²⁾ Thiele u. Dent, Lieb. Ann. 302, 257 (1898).

³⁾ Hopkins, Journ. chem. Soc. London 117, 278 (1920).

Aus der Reihe der sekundären Alkohole wurde nur Isopropylalkohol für die Reaktion mit „Diphosgen“ benutzt. Er reagiert auch nach dem Schema I; das entstandene krystallinische Isopropyltrichlormethylcarbonat ist jedoch erheblich weniger beständig als die analogen Derivate der primären Alkohole und zerfällt teilweise schon beim Erhitzen bis gegen 100° nach der Gleichung II, indem es Phosgen und Isopropylchlorcarbonat bildet.

Von tertiären Alkoholen wurden Trimethylcarbinol $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{OH}$, Dimethyläthylcarbinol $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C} \cdot \text{OH}$ und Methyl-diäthylcarbinol $\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C} \cdot \text{OH}$ zur Reaktion gebracht. In allen Fällen wurde das Hydroxyl des tertiären Alkohols durch Chlor ersetzt. Anscheinlich verläuft auch hier die Reaktion zunächst nach dem Schema I; die gebildeten Carbonate sind in diesem Falle noch weniger beständig als die oben erwähnten; sie zerfallen sofort (Gleichung II) und die dabei erhaltenen Chlorkohlensäureester der tertiären Alkohole ergeben unter CO_2 -Abspaltung Halogenderivate (Gleichung III). In der Tat verlief die Reaktion in allen Fällen unter Entwicklung von Gasen, die alle den obenerwähnten Stufen des Prozesses entsprechende Produkte, d. h. HCl , COCl_2 und CO_2 enthielten.

Die Halogenalkyle könnten teilweise auch durch Umsetzung der Zerfallsprodukte, nämlich HCl und COCl_2 , mit den unverbrauchten tertiären Alkoholen gebildet werden. Dadurch wäre die Beobachtung zu erklären, daß bei äquimolekularen Mengen von tertiärem Alkohol und „Diphosgen“ der gesamte Alkohol in die Reaktion tritt, ein Teil des „Diphosgens“ jedoch unverändert bleibt, wodurch in manchen Fällen die Reinigung des entstandenen Halogenderivates bedeutend erschwert wurde.

Endlich wurde auch der fett-aromatische Alkohol Dimethylbenzylcarbinol $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2)(\text{CH}_3)_2\text{C} \cdot \text{OH}$ für die Reaktion benutzt. Der Verlauf war der übliche; es entstand jedoch ein Gemisch des entsprechenden Chlorids mit einem ungesättigten Kohlenwasserstoff, der wahrscheinlich durch HCl -Abspaltung aus dem Chlorid entstanden war. Dieses Gemisch destillierte zwischen 88 und 98° bei 15 mm über, es hatte $d_4^{20} = 1,001$ und $n_D^{20} = 1,511$, enthielt aber nur $12,59\%$ Cl statt 21% , die sich für Chlorid $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{Cl}$ berechnen und addierte leicht

Brom. Es ist uns nicht gelungen, es durch Destillation zu trennen.

Somit wird unter den von uns innegehaltenen Versuchsbedingungen bei der Umsetzung der Alkohole von verschiedenem Typus mit Trichlormethylchlorcarbonat (Diphosgen) die Art der Endprodukte durch die relative Beständigkeit der nach den Reaktionen I und II gebildeten Alkyl-Trichlormethylcarbonate und Alkylchlorcarbonate bestimmt. Mit den meisten primären Alkoholen bekommt man nur die Reaktion I, mit einigen primären Alkoholen, die schwerere Radikale besitzen, und mit dem sekundären Isopropylalkohol verlaufen die Reaktionen I und II, und mit tertiären Alkoholen schließlich gehen stufenweise die Reaktionen I, II und III vor sich.

Beschreibung der Versuche

I. n-Propylalkohol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

Zur Reaktion wurden 50 g „Diphosgen“ und 15 g Propylalkohol (Sdp. 97°) gebracht. Nach Ablauf der unter Chlorwasserstoffentwicklung erfolgenden spontanen Erwärmung erhitze man die Mischung 30 Minuten auf dem Wasserbade. Nach dreimaliger Fraktionierung wurden 39 g reines Propyl-Trichlormethylcarbonat $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O.CO.O.CCl}_3$ gewonnen.

Sdp. 98° bei 12 mm; $d_4^{20} = 1,859$; $n_D^{20} = 1,4451$.

Ber. MR. = 48,19 Gef. MR. = 48,28

0,3215 g Subst.: 0,3165 g CO_2 , 0,0963 g H_2O . — 0,2128 g Subst.: 28,65 ccm 0,1 n- AgNO_3 (nach Stepanow).

$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_3\text{Cl}_3$	Ber. C 27,15	H 8,17	Cl 48,14
	Gef. „ 26,85	„ 8,84	„ 47,85

II. Isobutylalkohol, $(\text{CH}_3)_2\text{CH.CH}_2\text{OH}$

Unter denselben Bedingungen wurden 50 g „Diphosgen“ mit 19 g Isobutylalkohol (Sdp. 107—108°) umgesetzt. Nach dreimaliger Destillation wurden 30 g reines Isobutyl-Trichlormethylcarbonat $(\text{CH}_3)_2\text{CH.CH}_2\text{O.CO.O.CCl}_3$ erhalten.

Sdp. 108° bei 14 mm; $d_4^{20} = 1,802$; $n_D^{20} = 1,4446$.

Ber. MR. = 47,80 Gef. MR. = 48,00

0,8628 g Subst.: 0,4111 g CO₂, 0,1170 g H₂O. — 0,1182 g Subst.:
14,45 ccm 0,1 n-AgNO₃ (nach Stepanow).

C ₂ H ₃ O ₂ Cl ₃	Ber. C 30,64	H 3,83	Cl 45,27
	Gef. „ 30,90	„ 3,61	„ 45,26

III. Äthylenchlorhydrin, Cl.CH₂.CH₂.OH

50 g „Diphosgen“ und 20 g Chlorhydrin wurden gemischt, 30 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt und nach dreimaliger Destillation 37 g reines β-Chloräthyl-Trichlormethylcarbonat Cl.CH₂CH₂O.CO.O.CCl₃ erhalten.

Sdp. 110° bei 12 mm und 115° bei 16 mm; d₄²⁰ = 1,5664; n_D²⁰ = 1,4748.

Ber. MR. = 48,44 Gef. MR. = 48,48.

0,4451 g Subst.: 0,3230 g CO₂, 0,0672 g H₂O. — 0,1658 g Subst.:
27,25 ccm 0,1 n-AgNO₃ (nach Stepanow).

C ₂ H ₃ O ₂ Cl ₃	Ber. C 19,63	H 1,65	Cl 58,64
	Gef. „ 19,79	„ 1,69	„ 58,46

IV. Allylalkohol, CH₂ = CH.CH₂.OH

Zur Reaktion wurden 50 g „Diphosgen“ mit 14,5 g Allylalkohol (Sdp. 82—83°) gebracht. Die Bedingungen blieben dieselben. Nach viermaliger Fraktionierung erhielt man 35 g Allyl-Trichlormethylcarbonat, CH₂ = CH.CH₂O.CO.O.CCl₃.

Sdp. 89—90° bei 11 mm; d₄²⁰ = 1,4015; n_D²⁰ = 1,4580.

Ber. MR. = 42,72 Gef. MR. = 42,78.

0,5148 g Subst.: 0,5170 g CO₂, 0,1012 g H₂O. — 0,1187 g Subst.:
15,5 ccm 0,1 n-AgNO₃ (nach Stepanow).

C ₂ H ₃ O ₂ Cl ₃	Ber. C 27,40	H 2,28	Cl 48,47
	Gef. „ 27,39	„ 2,20	„ 48,31

Dieses Carbonat addiert leicht Brom. Zur Reindarstellung des gebildeten Produktes wurden zu 5,5 g frisch destillierten Esters unter Abkühlen trockenes Brom bis zur bleibenden Gelbfärbung hinzugegossen. Die Reaktion verlief ziemlich energisch; es wurden 4 g Brom, d. h. die theoretische Menge verwendet. Das Reaktionsprodukt wurde zweimal im Vakuum destilliert; man erhielt dabei etwa 7 g schweres Öl, das nach den Ergebnissen der Analyse aus β,γ-Dibrompropyl-Trichlormethylcarbonat CH₂Br.CHBr.CH₂.OCOCCl₃ bestand.

Sdp. 163° bei 11 mm; $d_4^{20} = 1,9582$; $n_D^{20} = 1,5821$.

Ber. MR. = 58,72 Gef. MR. = 60,13.

0,5428 g Subst.: 0,3171 g CO₂, 0,0626 g H₂O.

C ₂ H ₅ O ₂ Cl ₂ Br ₂	Ber. C 15,88	H 1,82
	Gef. „ 15,98	„ 1,29

V. Benzylalkohol, C₆H₅.CH₂.OH

Zum Versuch wurden 22 g „Diphosgen“ und 12 g Benzylalkohol verwendet. Bei der Reaktion wurde spontane Erwärmung unter Entwicklung von Chlorwasserstoff und Phosgen beobachtet. Das Gemisch wurde auf dem Wasserbade am Rückflußkühler 2 Stunden erhitzt. Bei der Fraktionierung erhielt man ein wenig nicht in Reaktion getretenes Diphosgen zurück; die übrige Flüssigkeit wurde bei 18 mm in Grenzen von 78° bis zu 104° überdestilliert und stellte wahrscheinlich ein Gemisch von Benzylchlorid mit Benzyltrichlormethylcarbonat dar. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck spaltete diese Fraktion Phosgen ab, und ging fast völlig bei 175 bis 177° über. Dabei wurden 9 g reines Benzylchlorid erhalten. $d_4^{20} = 1,101$; $n_D^{20} = 1,541$ (nach Literaturangaben für Benzylchlorid $d_4^{20} = 1,118$ und $n_D^{20} = 1,5441$).

0,2100 g Subst.: 16,86 ccm 0,1 n-AgNO₃ (nach Stepanow).

C₂H₅Cl Ber. Cl 28,08 Gef. Cl 28,13.

VI. Isopropylalkohol, (CH₃)₂CH.OH

50 g „Diphosgen“ und 15 g Isopropylalkohol wurden zur Umsetzung gebracht, wobei sich Chlorwasserstoff und Phosgen entwickelten. Nach zweistündigem Erwärmen auf dem Wasserbade und Destillieren erhielt man zwei Fraktionen:

I. Sdp. 85° bei 20 mm . . . etwa 12 g
und II. Sdp. 96° bei 28 mm . . . etwa 15 g

Die erste Fraktion ging bei der Destillation ohne Vakuum völlig bei 103—104° über, d. h. sie stellte das Isopropylchlorcarbonat, (CH₃)₂CH.O.CO.Cl, dar. Für das letztere geben Hamilton und Sly¹⁾ den Sdp. 105° an.

¹⁾ Hamilton u. Sly, Journ. Amer. Chem. Soc. 47, 485 (1925).

Die zweite Fraktion wurde beim Erkalten krystallinisch und erwies sich als Isopropyl-trichlormethylcarbonat, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{OCCOCCl}_3$.

Schmp. 29° ; $d_4^{20} = 1,3818$; $n_D^{20} = 1,4340$.

Ber. MR. 48,19 Gef. MR. 48,20.

0,1574 g Subst.: 0,1570 g CO_2 , 0,0442 g H_2O . — 0,3441 g Subst.: 46,72 ccm 0,1 n- AgNO_3 (nach Stepanow).

$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_3\text{Cl}_3$	Ber. C 27,15	H 8,17	Cl 48,14
	Gef. „ 27,20	„ 8,14	„ 48,15.

VII. Trimethylcarbinol, $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{OH}$

Zum Versuch wurden 20 g „Diphosgen“ und 7,4 g Trimethylcarbinol verwendet (das letztere wurde nach Grignard erhalten und hatte den Sdp. 82°). Die Reaktion ging unter Erwärmung und Gasentwicklung vor sich: das Gas enthielt Kohlendioxyd, Phosgen und wenig Chlorwasserstoff. Das Gemisch wurde 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt; dabei entwichen etwa 2 g Phosgen (als Diphenylharnstoff bestimmt).

Nach dreimaliger Fraktionierung gelang es, von einer bedeutenden Menge Diphosgen etwa 4 g einer niedrigersiedenden Fraktion abzutrennen. Die Substanz hatte den Sdp. $53\text{—}55^\circ$ und erwies sich als tertiäres Butylchlorid, $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{Cl}$.

$d_4^{20} = 0,8511$; $n_D^{20} = 1,3908$.

Ber. MR. 25,49 Gef. MR. 25,79.

0,2114 g Subst.: 22,97 ccm 0,1 n- AgNO_3 (nach Stepanow).

$\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$	Ber. Cl 38,32	Gef. Cl 38,53.
---------------------------------	---------------	----------------

Boedtker ¹⁾ gibt für die betreffende Substanz den Sdp. $51\text{—}52^\circ$, $d^{15} = 0,8471$ und $n_D^{17,5} = 1,3869$.

VIII. Dimethyläthylcarbinol, $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}\cdot\text{OH}$

20 g „Diphosgen“ und 8,8 g des aus Äthylmagnesiumbromid und Aceton gewonnenen Dimethyläthylcarbinols wurden zur Reaktion gebracht; man beobachtete dabei Selbsterwärmung und Entwicklung von CO_2 , COCl_2 und HCl . Während zwei-

¹⁾ Boedtker, Bull. soc. chim. [3] 31, 966 (1904).

stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wurden etwa 2,5 g Phosgen (als Diphenylharnstoff bestimmt) aufgefangen.

Nach mehrmaligem Fraktionieren gelang es, einen Teil des Diphosgens und etwa 6 g eines nach seinen Eigenschaften dem tertiären Amylchlorid entsprechenden Produktes zu isolieren.

Sdp. 87—88°; $d_4^{20} = 0,8914$; $n_D^{20} = 1,408$.

Ber. MR. 80,11 Gef. MR. 29,48.

0,5428 g Subst.: 51,25 cem 0,1 n-AgNO, (nach Stepanow).

$C_8H_{11}Cl$ Ber. Cl 33,28 Gef. Cl 33,48.

Für die letzte Verbindung geben andere Autoren²⁾ den Sdp. 85—88°, $d_4^{20} = 0,8709$ und $n_D^{20} = 1,407$ an. Der Unterschied der von uns beobachteten Dichte von der in der Literatur angegebenen kann dadurch erklärt werden, daß unser Amylchlorid eine durch Destillation nicht abtrennbare, aber durch den Geruch deutlich erkennbare Diphosgenbeimengung enthielt.

Die Reaktionsmischung enthielt außer Amylchlorid und Diphosgen noch ein hochsiedendes, bei der Destillation sich zersetzendes Produkt.

Bei einem anderen Versuch wurde ein großer Überschuß von Carbinol, etwa 9 g auf 5 g Diphosgen, verwendet. Nach der üblichen Behandlung des Gemisches wurden 6 g tertiäres Amylchlorid (Sdp. 87—88°) und unverbrauchtes Carbinol erhalten; andere Reaktionsprodukte außer den gasförmigen wurden nicht bemerkt.

IX. Methyläthylcarbinol, $CH_3(C_2H_5)_2C.OH$

Auf 20 g Diphosgen wurden 10 g aus Äthylmagnesiumbromid und Methyläthylketon erhaltenes Methyläthylcarbinol, Sdp. 122°, einwirken gelassen.

Zuerst wurde das Gemisch 2 Stunden auf dem Ölbade bis 120° erhitzt und dabei etwa 2,5 g Phosgen aufgefangen.

Nach mehrmaligem Fraktionieren erhielt man einige Gramm von unverbrauchtem Diphosgen und etwa 6 g des nach den

²⁾ Brochet, Ann. chim. phys. [7] 10, 886 (1897); Aschan, Ber. 51, 1805 (1918).

Eigenschaften dem tertiären Hexylchlorid entsprechenden Produktes. Sdp. 35° bei 25 mm und $117\text{--}118^{\circ}$ bei 750 mm.

$d_4^{20} = 0,8900$; $n_D^{20} = 1,4280$.

Ber. MR. 84,78 Gef. MR. 84,84.

Nach Schreiner¹⁾ hat Methyldiäthylchlormethan den Sdp. 116° , $d_4^{14} = 0,8893$ und $n_D^{14,5} = 1,4292$.

0,2180 g Subst.: 18,1 ccm 0,1 n-AgNO₃.

C₆H₁₃Cl Ber. Cl 29,41 Gef. Cl 30,13.

Der zu hohe Chlorgehalt dürfte auch in diesem Falle auf eine Beimengung von Diphosgen zurückzuführen sein.

¹⁾ Schreiner, dies. Journ. [2] 82, 295 (1910).

Mitteilungen aus dem Pharmazeutisch-Chemischen Institut der
Universität Marburg a. d. L.¹⁾

Über Verbindungen der Tetraarylbutanreihe

Von K. Brand und Walter Bausch²⁾

(10. Mitteilung)

Über die Reduktion organischer Halogenverbindungen und über Verbindungen der Tetraarylbutanreihe

(Eingegangen am 4. Juni 1930)

Bei der Reduktion von 1,1-p,p'-Diphenetyl-2,2,2-tribromäthan (I) mit Devardascher oder auch mit Arndscher Legierung hatten Brand und F. Kercher³⁾ neben p,p'-Diäthoxystilben (III) in sehr geringer Menge eine bei 180° schmelzende Verbindung erhalten, die sie auf Grund der Analyse als ein noch nicht ganz reines 1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetraphenetyl-2,3-dibrombuten-2 (II) ansprachen. Diese Annahme konnte inzwischen insofern bestätigt werden, als es gelang, Diphenetyltribromäthan (I) mit durch Palladium erregtem Wasserstoff in recht guter Ausbeute zum 1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetraphenetyl-2,3-dibrombuten-2 (II) vom Schmp. 184,5° zu reduzieren, während p,p'-Diäthoxystilben (III) nur in geringer Menge nebenher entstand.

Das Tetraphenetyl-dibrombuten (II) verliert beim Kochen mit Zinkstaub und Eisessig oder Zinkstaub und Äthanol das Brom und geht in das von Brand und Horn⁴⁾ auch auf elektrochemischem Wege erhaltene 1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetraphenetylbutin-2 (IV) über. An der sehr geringen Löslichkeit des Tetraphenetyl-dibrombutens (II) in Alkohol-Pyridin scheiterten dagegen bisher alle Versuche zur Entfernung des Broms durch katalytisch erregten Wasserstoff. Auch beim Kochen mit Kupfer-

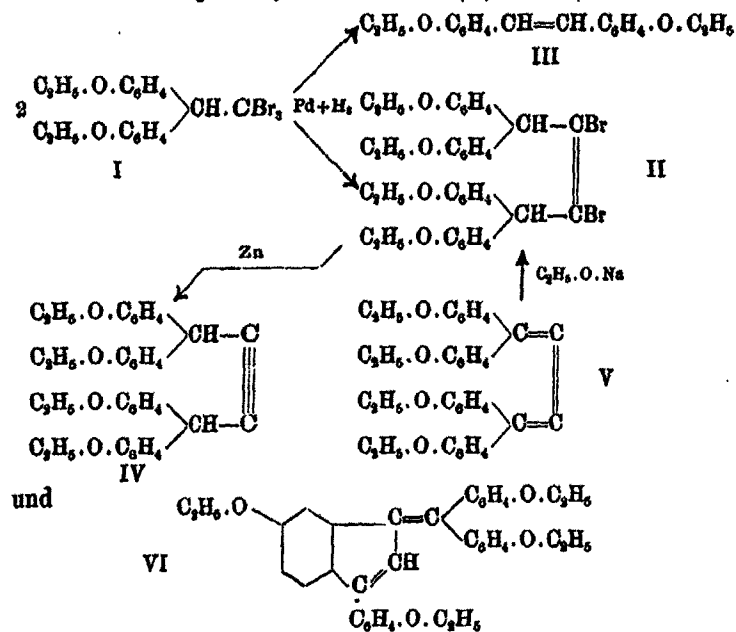
¹⁾ Die beiden folgenden Arbeiten wurden im Chemischen Laboratorium zu Gießen ausgeführt und in Marburg vollendet.

²⁾ Vgl. auch W. Bausch, Inaug.-Diss. Gießen 1929.

³⁾ K. Brand u. F. Kercher, Ber. 54, 2007 (1921).

⁴⁾ Vgl. dies. Journ. [3], 11. Mitteilung, S. 242 (1930).

bronze in Benzollösung oder mit Jodnatrium in Acetonlösung blieb das Tetraphenetyl-dibrom-buten (II) unverändert.



Natriumalkoholat wandelte das Tetraphenetyl-dibrom-buten (II) ohne Schwierigkeiten in 1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetra-phenetyl-butatrien-1,2,3 (V)¹⁾ um, wobei nebenher in geringer Menge 1-p-Phenetyl-3-p,p'-diphenetylmethylen-5-äthoxy-inden¹⁾ entsteht. Die hierbei abgespaltene Brommenge entsprach der nach der früher aufgestellten Umsetzungsgleichung zu erwartenden.

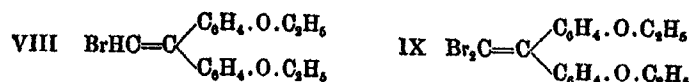
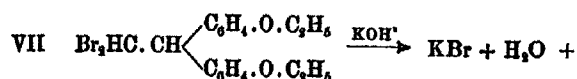
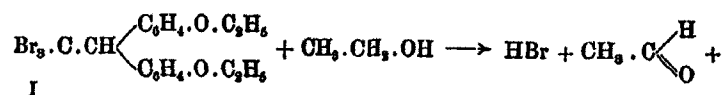
Die Reduktion des p,p'-Diphenetyl-tribromäthans (I) mit Wasserstoff in Gegenwart von Palladium nahm wiederholt einen eigenartigen Verlauf, dessen Ursachen uns noch unbekannt sind, und den wir deshalb auch noch nicht willkürlich veranlassen können. Das in Pyridin-Alkohol aufgeschlammte Diphenetyl-tribromäthan (I) ging beim Schütteln mit Palladium und Wasserstoff in Lösung, ohne daß wir einen nennenswerten²⁾

¹⁾ Dies. Journ. 115, 369 (1927).

²⁾ Die geringe Menge von verbrauchtem Wasserstoff diente wohl zur Bildung des in geringer Menge in der Reaktionsflüssigkeit aufgefundenen Tetraphenetyl-dibrom-butens (II).

Verbrauch an Wasserstoff mit Sicherheit feststellen konnten. Beim Stehen schied die erkaltete Reaktionsflüssigkeit in reichlicher Menge das von Harris und Frankforter¹⁾ beschriebene 1,1-p,p'-Diphenetyl-2,2-dibromäthan (VII) vom Schmp. 104° ab, welches von siedender alkoholischer Kalilauge in das von Harris und Frankforter dargestellte 1,1-p,p'-Diphenetyl-2-bromäthan (VIII)²⁾ verwandelt wurde. Eine Verwechslung der von uns als Diphenetyl-dibromäthan (VII) angesprochenen Verbindung mit dem 1,1-p,p'-Diphenetyl-2,2-dibromäthan (IX) vom Schmp. 118,5° ist mithin ausgeschlossen. Obendrein haben wir die Verbindung IX dargestellt und mit dem von uns erhaltenen Reduktionsprodukt verglichen; sie waren verschieden voneinander. Und durch besondere Versuche konnten wir feststellen, daß Diphenetyl-tribromäthan (I) beim Kochen mit einer alkoholischen Lösung von Pyridin Bromwasserstoff nicht verliert, also auch unter den von uns bei der Reduktion eingehaltenen Bedingungen bestimmt nicht in Diphenetyl-dibromäthan (IX) übergeht.

Da wir in der Reaktionsflüssigkeit die Anwesenheit von Acetaldehyd mit Hilfe von fuchsinschwefliger Säure wahrscheinlich machen konnten, so kommen wir zu der Annahme, daß das Diphenetyl-tribromäthan (I) unter Dehydrierung des Äthanolis zu Acetaldehyd (und vielleicht auch zu Essigsäure) zum Diphenetyl-dibromäthan (VII) reduziert wurde, wobei das Palladium als Katalysator wirkte.



In den Arylresten durch Halogen substituierte Tetraarylbutan-Abkömmlinge sind bisher noch nicht dargestellt und untersucht worden. Da wir vermuteten, daß diese Verbindungen

¹⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. 48, 3144—3150 (1926); Chemisches Zentralbl. 1927, I, 1159.

von den bisher studierten Tetraaryl-butan-Abkömmlingen abweichende Eigenschaften aufweisen würden, haben wir zunächst Verbindungen der p,p',p'',p'''-Tetra(chlorphenyl)-butan-Reihe in den Kreis unserer Arbeiten einbezogen.

Das aus Chloralhydrat und Chlorbenzol nach O. Zeidler¹⁾ leicht zugängliche 1,1-p,p'-Di(chlorphenyl)-2,2,2-trichloräthan (X) ging unter dem Einfluß von Palladium-Calciumcarbonat-Katalysator beim Schütteln mit Wasserstoff je nach der Reaktionsdauer entweder in das 1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetra(chlorphenyl)-2,2,3,3-tetrachlorbutan (XI) oder in das 1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetra(chlorphenyl)-2,3-dichlorbuten-2 (XII) über. Von letzterem wurden zwei, wohl stereoisomere, Formen vom Schmp. 229° und vom Schmp. 174°, diese in geringer Menge, erhalten.

Während Tetra(chlorphenyl)-tetrachlorbutan (XI) bei der katalytischen Reduktion Tetra(chlorphenyl)-dichlorbuten (XII) lieferte, verlor es beim Kochen mit Zinkstaub und Eisessig das Chlor in 2- und 3-Stellung vollkommen unter Bildung von Tetra(chlorphenyl)-butin-2 (XIII). Dies ist insofern ein auffallender Reduktionsverlauf, als die bisher untersuchten Tetraaryl-2,2,3,3-tetrachlorbutane (analog XI) sowohl beim Behandeln mit Palladium und Wasserstoff als auch beim Kochen mit Zinkstaub und Eisessig in 2- und 3-Stellung nur je ein Chloratom abgaben, das letzte aber festhielten und in Tetraaryl-2,3-dichlorbutene (analog XII) übergingen.

Die Reaktionsfähigkeit der in 2- und 3-Stellung befindlichen Chloratome ist also durch Eintritt von Chloratomen in die Phenylgruppen in p-Stellung zu der Butankohlenstoffkette gegen Zinkstaub und Eisessig gesteigert worden.

Natriumalkoholat entzog den beiden stereoisomeren 1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetra(chlorphenyl)-2,3-dichlorbutenen-2 (XII) 2 Mol. Chlorwasserstoff und in auffallend hoher Ausbeute — etwa zu 93% — entstand 1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetra(chlorphenyl)-butatrien-1,2,3 (XIV). Dagegen konnte die Bildung von 1-p-Chlorphenyl-3-p,p'-di(chlorphenyl)-methylen-5-chlorinden (XV), die nach den Erfahrungen bei den bisher untersuchten Tetraaryldichlorbutenen (analog XII) als Nebenreaktion erwartet wurde,

¹⁾ O. Zeidler, Ber. 7, 1181 (1874).

nicht mit Bestimmtheit festgestellt werden. Also auch der Verlauf der „Butatrienreaktion“ ist durch die in die Phenylgruppen eingetretenen Chloratome verändert, und zwar begünstigt, worden.

Tetraphenyl-butatrien (analog XIV) ist in Acetonlösung gegen Kaliumpermanganat recht beständig. Im Gegensatz hierzu wurde Kaliumpermanganatlösung von in Aceton gelöstem Tetra(chlorphenyl)-butatrien (XIV) sofort entfärbt und ebenso entfärbte Tetra(chlorphenyl)-butatrien in Chloroformlösung eine Bromlösung. Chromsäure spaltete das Tetra(chlorphenyl)-butatrien (XIV) in normaler Weise in Kohlendioxyd und *p,p'*-Dichlorbenzophenon (XVI).

Die bisher untersuchten Tetraaryl-butatriene erleiden unter dem Einfluß von Mineralsäuren und sogar von Essigsäure eine mehr oder weniger schnell verlaufende Umlagerung in die entsprechenden Indenderivate (analog XV).¹⁾ Beim Erhitzen von Tetra(chlorphenyl)-butatrien (XIV) mit Eisessig-Chlorwasserstoff im Einschlußrohr war auch nach mehreren Tagen diese Umlagerung noch sehr unvollkommen, und außerdem hatte sich hierbei eine Additionsverbindung aus 1 Mol. Tetra(chlorphenyl)-butatrien und 1 Mol. Chlorwasserstoff gebildet (XVII), welche von einer kochenden alkoholischen Natriumalkoholatlösung in Tetra(chlorphenyl)-butatrien (XIV) zurückverwandelt wurde.

Auch diese Reaktion zeigt, daß Chloratome in den Phenylgruppen die Reaktionsfähigkeit der Seitenkette des Tetraphenyl-butatriens stark beeinflussen.

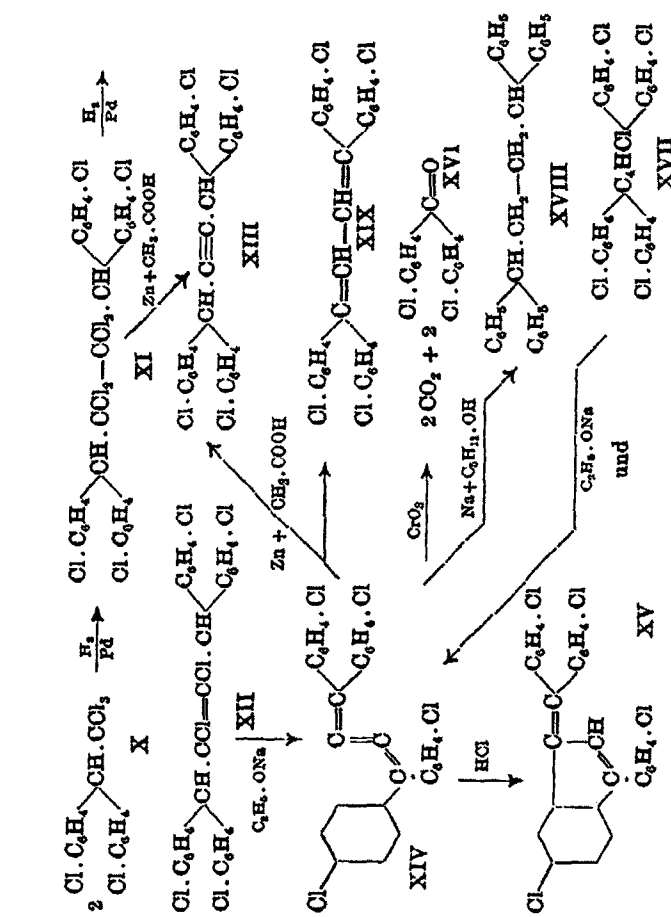
Unter dem Einfluß der energischen Reduktion mit Natrium und siedendem Amylalkohol verlor das Tetra(chlorphenyl)-butatrien (XIV) auch das Kernchlor und ging in einen Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung des 1,1,4,4-Tetraphenylbutans²⁾ (XVIII) über, der allerdings aus Materialmangel noch nicht in ganz reinem Zustande erhalten werden konnte. Zinkstaub und Eisessig reduzierten Tetra(chlorphenyl)-butatrien (XIV) zum 1,1,4,4-*p,p',p'',p'''*-Tetra(chlorphenyl)-butin-2 (XIII) und zum 1,1,4,4-*p,p',p'',p'''*-Tetra(chlorphenyl)-butadien-1,3 (XIX). Auch dieser Reduktionsverlauf war überraschend, da die bisher

¹⁾ Nähere Mitteilung erfolgt demnächst.

²⁾ Valeur, Bl. [3] 29, 688 (1908); K. Brand, Ber. 54, 2004 (1921).

untersuchten Tetraaryl-butatriene von Zinkstaub und Eisessig nur zu den entsprechenden Tetraaryl-butadienen (analog XIX) reduziert wurden.

Unter dem Einfluß des direkten Sonnenlichtes ging das Tetra(chlorphenyl)-butatrien (XIV) in das in grünlich fluoreszierenden Krystallen krystallisierende Dimere¹⁾ über, zeigte mithin das normale Verhalten der Tetraaryl-butatriene.



¹⁾ 0,0185 (0,0147) g Subst. in 0,2486 (0,2521) g Campher: $\Delta = 2,25 (2,5)^\circ$.

$(\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{Cl}_4)_2$ Ber. Mol.-Gew. 988 Schmp. (aus Chloroform):
 Gef. „ 965, 933 323,5° u. Z.

Die Untersuchung substituierter Tetraphenylbutatriene wird nach verschiedenen Richtungen hin fortgesetzt.

Versuche

I. 1,1-p,p'-Diphenetyl-2,2,2-tribromäthan

1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetraphenetyl-2,3-dibrombuten-2 (II)

Zu einer in der Schüttelente reduzierten Aufschlammung von 0,5 g Palladium-Calciumcarbonat-Katalysator in 5 ccm Wasser und 15 ccm reinem Alkohol wurden, ohne den durch die Ente streichenden Wasserstoffstrom zu unterbrechen, 25 ccm reiner Alkohol und dann 5 g ($\frac{1}{100}$ Mol.) fein gepulvertes Diphenetyltribromäthan¹⁾ (I) gegeben und schließlich das Einfüllrohr der Ente mit einer Mischung von 60 ccm Alkohol und 10 ccm reinstem Pyridin nachgespült. Die an der Wasserstoffbürette angeschlossene Schüttelente wurde unter Erwärmen auf 45—50° bis zum Aufhören der Wasserstoffaufnahme (210 bis 225 ccm; 0°, 760 mm) geschüttelt. Das in Alkohol sehr schwer lösliche Diphenetyltribromäthan war im Verlaufe der Reduktion vollkommen in Lösung gegangen, und die Lösung schied beim Erkalten feine Kryställchen ab. Die abfiltrierte Mischung des Reduktionsproduktes und Katalysators (Filtrat A) gab beim erschöpfenden Auskochen mit Essigester eine Lösung, die beim Erkalten feine, eigenartig schwach rosa gefärbte Nadelchen von 1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetraphenetyl-2,3-dibrombuten-2 (II) abschied. Die abgesaugten Krystalle (Mutterlauge B) verloren auch nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Essigester die schwach rosa Farbe nicht und zeigten den Schmp. 184,5°. Eine kleine Probe des Butens wurde aus Eisessig in fast farblosen Kryställchen gleichfalls vom Schmp. 184,5° erhalten. Ausbeute an Tetraphenetyldibrombuten durchschnittlich 82,4%.

4,840 mg Subst.: 9,870 mg CO₂, 2,215 mg H₂O. — 0,1025, 0,1283 g Subst.: 0,0557, 0,0698 g AgBr.

C ₂₀ H ₁₈ O ₄ Br ₂ (604,14)	Ber. C 62,2	H 5,5	Br 23,1
	Gef. „ 62,0	„ 5,7	„ 23,1, 23,5.

Tetraphenetyl-dibrombuten löst sich leicht in heißem Benzol, Toluol, Pyridin und Chloroform, schwerer in heißem

¹⁾ K. Brand u. F. Kercher, Ber. 54, 2016 (1921).

Essigester, sehr schwer in kaltem Essigester, Aceton und Eisessig und wird von Methanol und Äthanol sowohl in der Kälte als auch in der Wärme nur wenig aufgenommen.

Die bei verschiedenen Reduktionen erhaltenen und zusammen aufgearbeiteten Filtrate A ergaben keine definierbaren Verbindungen. Aus den vereinigten und eingeengten Filtraten B konnte dagegen in geringer Menge *p,p'*-Diäthoxy-stilben¹⁾ vom Schmp. 207,5° (kleine glänzende Blättchen) erhalten werden (III).

1,1-*p,p'*-Diphenetyl-2,2-dibromäthan (VII)

Bei einigen in der eben beschriebenen Weise durchgeführten Reduktionen ging zwar das in Alkohol schwer lösliche Diphenetyl-tribromäthan beim Schütteln vollkommen in Lösung, doch konnte in der angeschlossenen Bürette ein Verbrauch an Wasserstoff nicht festgestellt werden. Der Inhalt der Schüttelente hinterließ beim Filtrieren (Filtrat A) auf dem Filter einen Rückstand, der in der Hauptsache aus dem Katalysator, vermischt mit sehr wenig 1,1,4,4-*p,p',p'',p'''*-Tetra-phenetyl-2,3-dibrombuten-2 (II) vom Schmp. 184,5°, welches mit Essigester ausgezogen werden konnte, bestand.

Das Filtrat A schied bei längerem Stehen eine beträchtliche Menge feiner, farbloser Nadeln ab, die nach dem Absaugen und Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmp. 104° zeigten und sich als das von Harris und Frankforter²⁾ beschriebene 1,1-*p,p'*-Diphenetyl-2,2-dibromäthan (VII) erwiesen.

3,825 mg Subst.: 7,145 mg CO₂, 1,780 mg H₂O. — 0,1085, 0,1384 g Subst.: 0,0922, 0,1292 g AgBr.

C ₁₈ H ₂₀ O ₂ Br ₂ (428)	Ber. C 50,5	H 4,7	Br 37,4
	Gef. „ 50,9	„ 5,0	„ 37,9, 37,9.

Aldehyd konnte in der Reduktionsflüssigkeit mit Sicherheit noch nicht nachgewiesen werden, und eine willkürliche Reproduktion des Reduktionsverlaufes gelang nicht.

Um eine Verwechslung des erhaltenen 1,1-*p,p'*-Diphenetyl-2,2-dibromäthans mit dem ebenfalls von Harris und Frankforter²⁾ dargestellten 1,1-*p,p'*-Diphenetyl-2,2-dibromäthen (IX)

¹⁾ Wiechell, Ann. Chem. 279, 343 (1894).

²⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. 48, 3144—3150 (1926); Chem. Zentralbl. 1927, I, 1169.

auszuschließen, welches durch Abspaltung von Bromwasserstoff aus Diphenetyl-tribromäthan bei dem oben beschriebenen Versuche unter dem Einfluß von Pyridin entstanden sein könnte, wurde 1 g Diphenetyl-tribromäthan mit Alkohol und Pyridin unter den bei der Reduktion angewandten Bedingungen vier Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Die aus der erkalteten Lösung ausgeschiedenen Krystalle zeigten nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmp. 119—120°, bestanden mithin aus unverändertem Diphenetyl-tribromäthan. In der Mutterlauge konnten Bromionen weder mit Silbernitrat, noch mit Chlorwasser nachgewiesen werden.

1,1-p,p'-Diphenetyl-2,2-dibromäthen (IX)

Eine heiße Lösung von 2 g Diphenetyl-tribromäthan in Alkohol wurde mit einem Überschuß von 10 Prozent alkoholischer Kalilauge etwa 6 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die aus der erkalteten Lösung ausgeschiedenen großen, farblosen Nadeln schmolzen nach nochmaligem Umkrystallisieren bei 118,5°, und die Mutterlauge enthielt Bromionen in erheblicher Menge.

4,290 mg Subst.: 7,926 mg CO₂, 1,640 mg H₂O. — 0,1519 g Subst.: 0,1850 g AgBr.

C ₁₈ H ₁₈ O ₂ Br ₂ (426)	Ber. C 50,7	H 4,2	Br 37,6
	Gef. „ 50,4	„ 4,3	„ 37,3.

Diphenetyl-dibromäthen entfärbt eine Lösung von Brom in Chloroform nicht. Es löst sich leicht in Benzol, Toluol, Essigester, Aceton, Chloroform und Pyridin, ebenso in heißem Eisessig, Methanol und Äthanol; mäßig löst es sich in kaltem Eisessig, Methanol und Äthanol.

1,1-p,p'-Diphenetyl-2-bromäthen (VIII)

Die Lösung von 1,5183 g Diphenetyl-dibromäthan in 60 ccm reinem Alkohol wurde mit einer frisch bereiteten Lösung von 8 g Natrium in 60 ccm reinem Alkohol 10 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Der nach dem Abdestillieren des Alkohols verbliebene Rückstand gab beim Versetzen mit Wasser und Ansäuern mit Salpetersäure eine bald fest werdende ölige Masse, die bequem abfiltriert werden konnte. Das Filtrat (A)

wurde unter Vermeidung von Verlusten aufgefangen und das Filter und dessen Inhalt gut ausgewaschen. Letzterer lieferte beim Umkrystallisieren aus Alkohol große, wohl infolge von Spuren fremder Beimengungen schwach gelb gefärbte Nadeln vom Schmp. 63,5° des von Harris und Frankforter¹⁾ beschriebenen 1,1-p,p'-Diphenetyl-2-bromäthens (Schmp. 64°)(VII).

Eine 0,2631 g Diphenetyl-dibromäthan entsprechende Menge Filtrat gab das eine Mal 0,1162 g und das andere Mal 0,1163 g Bromsilber, d. s. 0,0495 und 0,0495 g Brom, gegen 0,04914 g Brom der Theorie.

1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetraphenetyl-butin-2 (IV) aus Tetraphenetyl-dibrombuten (II)

a) Die folgenden Versuche wurden unter möglichster Vermeidung von Materialverlusten durchgeführt.

Etwa 2 g (genau gewogen) Tetraphenetyl-dibrombuten (II) und 50 ccm Eisessig wurden mit 1 g Zinkstaub am Rückflußkühler gekocht. Die schon nach kurzer Zeit entstandene Lösung des in Eisessig schwer löslichen Tetraphenetyl-dibrombutens wurde nach 6 stündiger Reaktionsdauer vom Zinkstaub ab in Wasser gegossen, der Zinkstaub mit 20 ccm Eisessig ausgekocht und diese Flüssigkeit zu der ersten gefügt. Die milchige, wäßrige Mischung wurde bis zur Klärung gekocht, das ausgeschiedene, bald erstarrte Öl wurde abfiltriert (Filtrat A), gut mit Wasser ausgewaschen und in Äther aufgenommen. Die mit Natriumsulfat getrocknete ätherische Lösung wurde vom Äther befreit und das hierbei zurückgebliebene Tetraphenetylbutin gewogen.

Aus heißem Alkohol krystallisierte das Tetraphenetylbutin in Nadeln. Sie zeigten den gleichen Schmelzpunkt wie das von Brand und Horn²⁾ auf elektrochemischem Wege erhaltene Präparat, 95—96° (Mischschmp. 95—96°), unterschied sich von diesem aber durch eine gelbliche Färbung, die auch beim Umkrystallisieren unter Zusatz von Sorboid II nicht verschwand und beim Kochen mit Eisessig stärker wurde.

¹⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. 48, 3144—3150 (1926); Chem. Zentralbl. 1927, I, 1159.

²⁾ Dies. Journ. [2], 11. Mitteilung, S. 243 (1930).

Der Gehalt des Filtrates A an Bromionen wurde nach Volhard titriert.

Angewandte Menge Tetraphenyldibrombuten	Abgespultenes Brom		Gebildetes Tetraphenetyl-butin	
	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
2,0006 g	0,4607 g	0,4299 g	1,5399 g	1,4703 g
1,9959 g	0,4596 g	0,4455 g	1,5364 g	1,4807 g

b) Die Lösung von 2 g Tetraphenetyl-dibrombuten in Alkohol wurde 6 Stunden lang mit 1 g Zinkstaub am Rückflußkühler gekocht. Die noch heiß filtrierte Flüssigkeit schied beim Erkalten große, farblose Krystallnadeln von 1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetraphenetyl-butin-2 (IV) ab, die nach nochmaligem Umkrystallisieren vollkommen farblos waren und wie das von Brand und Horn¹⁾ auf elektrochemischem Wege erhaltene Tetraphenetylbutin bei 96° schmolzen (Mischschmp. 96°). Ausbeute fast quantitativ.

4,405 mg Subst.: 13,070 mg CO₂, 2,845 mg H₂O.

C ₂₆ H ₂₂ O ₄ (584,8)	Ber. C 80,9	H 7,1
	Gef. „ 80,9	„ 7,2

c) Versuche zur katalytischen Reduktion von Tetraphenetyl-dibrombuten

Die verschiedenen Versuche wurden folgendermaßen durchgeführt: Zunächst wurde in der Schüttelente der aufgeschlämmte Katalysator (0,3 g in 5 ccm Wasser und 15 ccm reinem Alkohol) reduziert, dann die heiße Lösung von 1 g Tetraphenetyl-dibrombuten in 25 ccm Pyridin und schließlich 20 ccm alkoholische Kalilauge in die Ente unter Vermeidung von Luftzutritt eingesaugt. Bei allen Versuchen blieb die Reduktion aus, da sich das Tetraphenetyl-dibrombuten in der Ente wieder ausschied. Es konnte in unveränderter Form zurückgewonnen werden.

d) Die kochende Lösung von 0,5 g Tetraphenetyl-dibrombuten in 175 ccm wasserfreiem Aceton wurde mit einer Lösung von 2 g wasserfreiem Natriumjodid in 25 ccm Aceton versetzt

¹⁾ Dies. Journ. [2], 11. Mitteilung, S. 243 (1930).

und 6 Stunden im Sieden erhalten. Die mit Wasser verdünnte Lösung färbte Stärkelösung nicht blau — mithin war Jodabscheidung nicht erfolgt — und ließ das unveränderte Tetraphenetyldibrombuten vom Schmp. 184,5° fallen.

e) Die mit 1 g Kupferbronze versetzte kochende Lösung von 1 g Tetraphenetyl-dibrombuten in 75 ccm trockenem Benzol wurde etwa 10 Stunden lang im Sieden erhalten. Die heiße filtrierte Lösung hinterließ beim Abdestillieren des Benzols einen Rückstand, der sich nach dem Umkrystallisieren aus Essigester als unverändertes Tetraphenetyl-dibrombuten vom Schmp. 184,5° erwies.

1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetraphenetyl-butatrien-1,2,3 (V)

Die heiße amyalkoholische Lösung von etwa 1 g (genau gewogen) Tetraphenetyl-dibrombuten (II) wurde mit einer frischen Lösung von 1 g Natrium in 20 ccm reinem Alkohol 6 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Die Flüssigkeit färbte sich bald orange und schied beim Erkalten feine orange Nadelchen ab, die abfiltriert, erst mit Alkohol, und dann mit heißem destilliertem Wasser ausgewaschen wurden. Die abgesaugten orangen Nadelchen zeigten nach dem Umkrystallisieren aus Chloroform und Alkohol den von Brand und Horn¹⁾ für das Tetraphenetylbutatrien (V) angegebenen Schmelzpunkt von 226°.

4,075 mg Subst.: 12,115 mg CO₂, 2,415 mg H₂O.

C ₂₆ H ₃₆ O ₄ (532,8)	Ber. C 81,2	H 6,8
	Gef. „ 81,1	„ 6,6

Die amyalkoholische Mutterlauge und Waschlösungen wurden unter Vermeidung von Materialverlusten mit Wasserdampf vom Alkohol befreit und die im Kolben verbliebene braunrote, schmierige Masse nach dem Erkalten abfiltriert. Im Filtrat wurde das Brom nach Volhard titriert. 1,0074 g Tetraphenetyl-dibrombuten gaben statt der berechneten 0,2323 g Brom 0,2121 g Brom.

Die abfiltrierte, mit Wasserdampf nicht flüchtige, braunrote Masse lieferte beim Umlösen aus heißem Äthanol ein rotes kristallines Pulver, das ohne scharfen Schmelzpunkt

¹⁾ Dies. Journ. 115, 369 (1927).

zwischen 115 und 120° zu einer roten Flüssigkeit zusammensinterte. Eine sehr verdünnte alkoholische Lösung schied nach einem halben Jahre sehr geringe Mengen schön ausgebildeter, würfelförmiger Krystalle ab, die sich als das von K. Brand und O. Horn¹⁾ beschriebene 1-p-Phenetyl-3-p,p'-diphenylmethyl-5-äthoxy-inden (VI) vom Schmp. 122° erwiesen.

II. 1,1-p,p'-Di(chlorphenyl)-2,2,2-trichloräthan

1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetra(chlorphenyl)-2,3-dichlorbuten-2 (XII)

3,54 g ($\frac{1}{100}$ Mol.) Di(chlorphenyl)-trichloräthan²⁾ wurden in gleicher Weise wie das Diphenyl-tribromäthan mit Wasserstoff und Palladium-Calciumcarbonat-Katalysator bei 45—50° so lange behandelt, bis sie 250 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm) aufgenommen hatten. Das in Alkohol schwer lösliche Di(chlorphenyl)-trichloräthan ging im Laufe der Reduktion vollständig in Lösung, und die erkaltete Reduktionsflüssigkeit schied feine Kryställchen ab, welche mit dem Katalysator zusammen abfiltriert wurden (Filtrat A). Die Mischung von Katalysator und Reduktionsprodukt gab beim erschöpfenden Ausziehen mit kochendem Essigester ein Filtrat, das beim Stehen derbe, nach dem Umkrystallisieren aus Essigester bei 229° schmelzende, glänzende Krystalle von 1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetra(chlorphenyl)-2,3-dichlorbuten-2 (XII) abschied. Die eingeengten Essigester-Mutterlaugen lieferten noch weitere Mengen an Tetra(chlorphenyl)-dichlorbuten, dessen Gesamtausbeute bis zu 35,6 % betrug.

4,200 mg Subst.: 9,160 mg CO₂, 1,320 mg H₂O. — 0,1486, 0,1078 g
Subst.: 0,2273, 0,1633 g AgCl.

C ₂₁ H ₁₄ Cl ₆ (566,9)	Ber. C 59,3	H 3,2	Cl 37,5
	Gef. „ 59,5	„ 3,5	„ 37,3, 37,5

Tetra(chlorphenyl)-dichlorbuten löst sich leicht in heißem Benzol, Toluol, Pyridin und Chloroform, schwerer in heißem Essigester, sehr schwer in kaltem Essigester, Aceton und Eisessig, und fast gar nicht in Methanol und Äthanol.

¹⁾ Dies. Journ. 115, 369 (1927).

²⁾ O. Zeidler, Ber. 7, 1181 (1874).

Das auf dem Wasserbade eingeeengte Filtrat A schied nach mehrtägigem Stehen eine farblose Krystallmasse ab, welche nach dem Absaugen (Mutterlauge B) und Umkrystallisieren aus Alkohol Krystallblättchen vom Schmp. 174° lieferte. Diese sind in Alkohol weitaus leichter löslich als das eben beschriebene Tetra(chlorphenyl)-dichlorbuten vom Schmp. 229°, geben aber wie dieses mit kochender alkoholischer Kalilauge die „Butatrien-Reaktion“ (Bildung gelber Nadeln) und sind demnach die niedriger schmelzende, stereoisomere Form des Tetra(chlorphenyl)-dichlorbutens. Die Ausbeute an Tetra(chlorphenyl)-dichlorbuten vom Schmp. 174° ist äußerst gering.

4,415 mg Subst.: 9,565 mg CO₂, 1,860 mg H₂O. — 21,460 mg Subst.: 32,840 mg AgCl.

C ₂₈ H ₁₈ Cl ₆ (566,9)	Ber. C 59,3	H 3,2	Cl 37,5
	Gef. „ 59,1	„ 3,4	„ 37,8

Die zur Bindung des Pyridins in Salzsäure gegossene Mutterlauge B schied eine Schmiere ab, die beim Verreiben mit Alkohol eine Lösung (C) und eine schmutziggelbe krystalline Masse gab. Letztere lieferte beim Umkrystallisieren aus Alkohol und dann aus Ligroin zu festen Drusen vereinigte Krystallnadeln von unverändertem Di(chlorphenyl)-trichloräthan vom Schmp. 105°.

Da die Lösung C mit kochender alkoholischer Kalilauge orange Nadeln des bei 288° schmelzenden 1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetra(chlorphenyl)-butatriens-1,2,3 (XIV) gab, enthielt sie also noch geringe Mengen von Tetra(chlorphenyl)-dichlorbuten, wohl in der bei 174° schmelzenden, leichter löslichen Form.

1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetra(chlorphenyl)-2,2,3,3-tetrachlorbutan (XI)

3,54 g ($\frac{1}{100}$ Mol.) Di(chlorphenyl)-trichloräthan wurden zusammen mit 0,5 g Palladium - Calciumcarbonat - Katalysator, 10 ccm reinstem Pyridin und 100 ccm reinem Alkohol unter mäßigem Erwärmen bis zur Aufnahme von 112 ccm (0°, 760 mm) Wasserstoff geschüttelt. Reduktionsprodukt und Katalysator wurden abfiltriert und ersteres in kochendem Essigester aufgenommen. Die erkaltete Essigesterlösung schied beim Stehen

derbe, glänzende Krystalle von Tetra(chlorphenyl)-tetrachlorbutan (XI) ab, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Essigester bei $271,5^{\circ}$ schmolzen. Ausbeute bis zu 27,7%.

3,325 mg Subst.: 7,385 mg CO_2 , 1,090 mg H_2O . — 19,685 mg Subst.: 35,085 mg AgCl .

$\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{Cl}_4$ (637,82)	Ber. C 52,7	H 2,3	Cl 44,5
	Gef. „ 52,7	„ 3,2	„ 44,2

Tetra(chlorphenyl)-tetrachlorbutan ist fast unlöslich in kaltem Alkohol, sehr schwer löslich in heißem Alkohol, in Eisessig, in Aceton und in kaltem Essigester, leicht löslich in heißem Benzol, Toluol, Pyridin und Chloroform.

Reduktion von Tetra(chlorphenyl)-tetrachlorbutan (XI)

a) In eine kleine Schüttelente, welche 0,5 g mit 5 ccm Wasser und 10 ccm Alkohol angeschüttelten und in üblicher Weise reduzierten Palladium-Calciumcarbonat-Katalysator enthielt, wurde unter Ausschluß von Luft eine Aufschlammung von 1 g fein gepulvertem Tetra(chlorphenyl)-tetrachlorbutan in 10 ccm reinstem Pyridin und 70 ccm reinem Alkohol eingesaugt. Beim Schütteln der Ente unter gelindem Erwärmen wurden statt der zur Abspaltung von zwei Chloratomen nötigen 35 ccm 46 ccm Wasserstoff (0° , 760 mm) aufgenommen. Die in der beim Tetra(chlorphenyl)-dichlorbuten beschriebenen Weise aufgearbeitete Reduktionsflüssigkeit gab das bei 229° schmelzende Tetra(chlorphenyl)-dichlorbuten, welches von kochender alkoholischer Kalilauge in das bei 288° (unter Zers.) schmelzende Tetra(chlorphenyl)-butatrien (XIV) verwandelt wurde.

b) Die kochende, mit 5 g Zinkstaub versetzte Lösung von 1 g Tetra(chlorphenyl)-tetrachlorbutan in 150 ccm Eisessig wurde mehrere Stunden lang am Rückflußkühler im Sieden gehalten und die noch heiße Lösung vom Zinkstaub abfiltriert. Das vom größten Teile des Eisessigs befreite Filtrat schied beim Eingießen in Wasser das entstandene 1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetra(chlorphenyl)-butin-2 ab (XIII), welches beim Umkrystallisieren aus Essigester große, farblose Krystalle vom Schmp. 174° und beim Kochen mit alkoholischer Natriumalkoholatlösung das bei $244,5^{\circ}$ schmelzende Tetra(chlorphenyl)-butadien - 1,3 (XIX) lieferte.

Da die Natriumalkoholatlösung eine geringe Orangefärbung zeigte, liegt die Vermutung nahe, daß das erhaltene Tetra(chlorphenyl)-butin Spuren von Tetra(chlorphenyl)-dichlorbuten enthielt.

Versuch zur Überführung von Tetra(chlorphenyl)-dichlorbuten (XII) in Tetra(chlorphenyl)-butin (XIII) mit Natriumjodid

Eine kochende Lösung von 0,25 g Tetra(chlorphenyl)-dichlorbuten in 100 ccm wasserfreiem kochendem Aceton wurde mit einer Lösung von 2 g wasserfreiem Natriumjodid in 25 ccm trockenem Aceton 6 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Die mit Wasser verdünnte Lösung färbte Stärkelösung nicht blau — Jodabscheidung war also nicht erfolgt —, schied aber beim Stehen das Tetra(chlorphenyl)-dichlorbuten vom Schmelzpunkt 229° unverändert ab.

1, 1, 4, 4-p, p', p'', p''' - Tetra(chlorphenyl)-butatrien - 1, 2, 3 (XIV)

Die kochende amyalkoholische Lösung von etwa 1 g (genau gewogen) Tetra(chlorphenyl)-dichlorbuten wurde mit einer frischen Lösung von 1 g Natrium in 25 ccm reinem Alkohol mehrere Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Die sofort orange gewordene Lösung schied beim Erkalten orange Nadelchen von Tetra(chlorphenyl)-butatrien (XIV) ab, welche unter Vermeidung von Materialverlust abfiltriert und zunächst mit Alkohol, dann mit heißem destilliertem Wasser gewaschen wurden. Sie wurden nach dem Trocknen und Wägen (siehe unten) aus einer Mischung von Chloroform und Alkohol umkrystallisiert und schmolzen dann bei 288° unter Zers.

3,650 mg Subst.: 9,065 mg CO₂, 1,195 mg H₂O. — 0,1121, 0,1844 g Subst.: 0,1820, 0,2121 g AgCl.

C ₂₀ H ₁₀ Cl ₄ (498,97)	Ber. C 68,0	H 3,3	Cl 28,7
	Gef. „ 67,9	„ 3,7	„ 29,1, 28,5

Die amyalkoholische Mutterlauge, Waschalkohol und Waschwasser wurden mit Wasserdampf vom Alkohol befreit und das im Kolben verbliebene ausgeschiedene Harz abfiltriert. Im Filtrat wurde das Chlor nach Volhard titriert.

1,0404 g Tetra(chlorphenyl)-dichlorbuten ergeben statt
 0,1801 g Chlor und 0,9065 g Tetra(chlorphenyl)-butatrien
 0,1183 g „ „ 0,8459 g „ (93,8 %).

Tetra(chlorphenyl)-butatrien löst sich leicht in heißem Benzol, Toluol, Chloroform und Pyridin, mäßig in heißem Essigester, sehr schwer in kaltem Essigester, Eisessig und Aceton. Heißes Methanol, Äthanol und heißer Amylalkohol nehmen das Tetra(chlorphenyl)-butatrien nur in sehr geringer Menge auf. Die Lösung von Tetra(chlorphenyl)-butatrien in Aceton entfärbt Kaliumpermanganatlösung sofort, ebenso seine Lösung in Chloroform Bromlösung.

Der bei der Verarbeitung einer größeren Menge von Tetra(chlorphenyl)-dichlorbuten auf Tetra(chlorphenyl)-butatrien nach dem Abtreiben des Amylalkohols hinterbliebene harzige Rückstand wurde in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung nach dem Trocknen mit Natriumsulfat vom Äther befreit und der Rückstand aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Es wurde ein orangegelbes, in Alkohol schwer lösliches Pulver erhalten, das auch nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol sehr unscharf zwischen 165—171° schmolz. Die Analyse gab über die Natur der erhaltenen Verbindung keine Auskunft.

3,715 mg Subst.: 9,185 mg CO₂, 1,400 mg H₂O.

Gef. C 87,4 H 4,2.

Vielleicht besteht das orangegelbe Pulver aus einer Mischung von Tetra(chlorphenyl)-butatrien und dem unten beschriebenen Chlorphenyl-di(chlorphenyl)methylen-chlorinden (XV). Ein geringer, in Alkohol ungelöst gebliebener Rest schmolz bei 288° unter Zers., er bestand mithin aus Tetra(chlorphenyl)-butatrien.

Oxydation von Tetra(chlorphenyl)-butatrien (XIV)

Die auf dem Wasserbade erwärmte Mischung von 0,5015 g Tetra(chlorphenyl)-butatrien und 50 ccm Eisessig wurde tropfenweise mit einer Lösung von 0,6—0,7 g Chromsäure in wenig Wasser und etwa 20 ccm Eisessig versetzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Flüssigkeit zur Beseitigung von un-
 verbrauchter Chromsäure mit einigen Tropfen Bisulfitlange versetzt und im Vakuum vom größten Teil des Eisessigs befreit. Der Rückstand wurde in Wasser gegossen, das ausgeschiedene

p,p'-Dichlorbenzophenon (XVI) abfiltriert und gut ausgewaschen. Aus Alkohol wurde das p,p'-Dichlorbenzophenon in großen, glänzenden, schwach grünlich gefärbten Blättchen vom Schmelzpunkt 145° erhalten.¹⁾ Das aus dem p,p'-Dichlorbenzophenon erhaltene Oxim zeigte den Schmp. 134°, während Dittrich 135° fand.²⁾

0,5015 g Tetra(chlorphenyl)-butatrien gaben statt 0,5096 g 0,4788 g = 94% p,p'-Dichlorbenzophenon.

Tetra(chlorphenyl)-butatrien (XIV) und Chlorwasserstoff

Beim Erwärmen von 1 g Tetra(chlorphenyl)-butatrien mit 30 ccm mit Chlorwasserstoff gesättigtem Eisessig im Einschlußrohr auf 100° konnte nach 10 Stunden noch keine Veränderung des Bombeninhalts wahrgenommen werden. Erst nach 75 stündigem Erhitzen war der größte Teil des Tetra(chlorphenyl)-butatriens in eine orangefarbige Krystallausscheidung übergegangen, die abgesaugt und mit Alkohol ausgekocht wurde. Der geringe, in Alkohol sehr schwer lösliche Rückstand bestand aus unverändertem Tetra(chlorphenyl)-butatrien vom Schmp. 288°. Aus dem erkalteten alkoholischen Filtrat schieden sich nebeneinander orangefarbene Nadelchen und orange, aber heller gefärbte, rhombische Blättchen ab, die durch wiederholte fraktionierte Krystallisation schließlich voneinander getrennt werden konnten. Die hellen orangen Blättchen überwiegen über die Nadelchen und sind in Alkohol leichter löslich als diese. Die orangefarbenen Nadelchen schmolzen bei 222° und zeigten die gleiche Zusammensetzung wie das Tetra(chlorphenyl)-butatrien; man darf sie wohl als das 1-p-Chlorphenyl-3-p,p'-di(chlorphenyl)-methylen-5-chlorinden (XV) ansprechen.

4,155 mg Subst.: 10,480 mg CO₂, 1,240 mg H₂O. — 20,170 mg Subst.: 23,710 mg AgCl.

C ₂₀ H ₁₀ Cl ₄ (493,97)	Ber. C 68,0	H 3,3	Cl 28,7
	Gef. „ 68,4	„ 3,3	„ 29,1.

¹⁾ Der Grund für die grünliche Farbe des aus Tetra(chlorphenyl)-butatrien erhaltenen Dichlorbenzophenons ist noch nicht bekannt. Bei der Oxydation sowohl von Tetra(chlorphenyl)-butin als auch von Tetra(chlorphenyl)-butadien wurde farbloses p,p'-Dichlorbenzophenon (Schmp. ebenfalls 145°); vgl. dies. Journ. [2], 11. Mitteilung, S. 247 (1930).

²⁾ Ann. Chem. 264, 175—177 (1891).

Die in heller gefärbten rhombischen Blättchen krystallisierende Verbindung verlor bei nicht zu langem Kochen¹⁾ ihrer alkoholischen Lösung mit wenig Sorboid II wenigstens teilweise ihre Farbe und schied sich aus der filtrierten Lösung in grünlich gelben Blättchen ab. Eine vollkommene Entfärbung der Verbindung wurde auch beim Umkrystallisieren aus anderen Flüssigkeiten nicht erreicht. Die Verbindung schmilzt bei 158° und zeigt die Zusammensetzung einer Additionsverbindung von Chlorwasserstoff an Tetra(chlorphenyl)-butatrien.

4,210, 4,170 mg Subst.: 9,825, 9,755 mg CO₂, 1,275, 1,290 mg H₂O
 — 0,1021, 0,9980 g Subst.: 0,1838, 0,1252 g AgCl.

C ₁₈ H ₁₇ Cl ₄ (530,44)	Ber. C 68,8	H 3,9	Cl 33,4
	Gef. „ 68,6, 69,8	„ 3,4, 3,5	„ 33,5, 33,8.

Beim mehrstündigen Kochen ihrer alkoholischen Lösung mit einer frischen Lösung von Natrium in Alkohol wurde der bei 158° schmelzenden Verbindung 1 Mol. Chlorwasserstoff entzogen und das bei 288° unter Zersetzung schmelzende Tetra(chlorphenyl)-butatrien zurückgebildet.

Reduktion von Tetra(chlorphenyl)-butatrien (XIV) zu Tetraphenylbutan (XVIII)

In die am Rückflußkühler siedende Lösung von 1 g Tetra(chlorphenyl)-butatrien in 400 ccm Amylalkohol wurden nach und nach 13 g Natrium in kleinen Stücken eingetragen. Nach längerem Kochen war die Lösung farblos geworden. Sobald sich alles Natrium gelöst hatte, wurde die Flüssigkeit mit einer Mischung aus 50 ccm Eisessig und 50 ccm Wasser versetzt, der Amylalkohol mit Wasserdampf abgeblasen und das in Öltröpfchen ausgeschiedene Reduktionsprodukt in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde nach dem Trocknen mit Natriumsulfat im Vakuum vom Äther befreit. Das zurückgebliebene Öl wurde in heißem Alkohol aufgenommen und mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert. So wurden schließlich farblose Krystallblättchen erhalten, die halogenfrei waren, bei 110° schmolzen und die Zusammensetzung des 1,1,4,4-Tetraphenylbutans (XVIII) zeigten.

¹⁾ Bei zu langem Kochen und Verwendung von zuviel Tierkohle wird die Verbindung von dieser vollkommen aufgenommen.

4,140 mg Subst.: 14,040 mg CO₂, 2,660 mg H₂O.

C ₁₆ H ₁₆ (862,21)	Ber. C 92,7	H 7,3
	Gef. „ 92,5	„ 7,2.

Aus Benzol krystallisierte die Verbindung genau wie Tetraphenylbutan mit Krystallbenzol und schmolz dann unter vorherigem Sintern zwischen 80 und 110°. Nach längerem gelinden Erwärmen der benzolhaltigen Krystalle stieg der Schmelzpunkt auf 108—114° und lag nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol zwischen 114—117°. Obgleich 1,1,4,4-Tetraphenylbutan nach den Angaben von Valeur¹⁾ bei 121° schmilzt, glauben wir doch, daß das von uns erhaltene Reduktionsprodukt Tetraphenylbutan war, dessen Schmelzpunkt wohl durch Spuren von Beimengungen herabgedrückt wurde.

Reduktion des Tetra(chlorphenyl)-butatriens (XIV) mit Zinkstaub und Eisessig

Beim Kochen von 0,5 g Tetra(chlorphenyl)-butatrien mit 150 ccm Eisessig und 6 g Zinkstaub am Rückflußkühler ging das in Eisessig recht schwer lösliche Tetra(chlorphenyl)-butatrien bald in Lösung, welche sich allmählich aufhellte und schließlich vollkommen entfärbt wurde. Die nach mehrstündigem Kochen vom Zinkstaub abfiltrierte heiße Lösung wurde nach starkem Einengen im Vakuum in Wasser gegossen und das ausgeschiedene und abfiltrierte Reduktionsprodukt mit viel Äthanol ausgekocht. Der in sehr geringer Menge hinterbliebene grünliche krystalline Rückstand — nach dem Umkrystallisieren konnten gerade mit den erhaltenen Krystallen zwei Schmelzpunkte ausgeführt werden — krystallisiert aus Essigester in grünlich fluoreszierenden Nadeln vom Schmelzpunkt des von Brand und Bausch²⁾ aus Tetra(chlorphenyl)-butin erhaltenen 1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetra(chlorphenyl)-butadiens-1,3 (XIX) vom Schmp. 244° (Mischschmelzpunkt 244°).

Das schwach gelbgrünlich gefärbte alkoholische Filtrat schied nach mehrtägigem Stehen Krystalle ab, die nach öfterem Umkrystallisieren aus Essigester vollkommen farblos wurden, bei 173° schmolzen und gleiche Eigenschaften sowie dieselbe

¹⁾ Bl. [3] 29, 668 (1903); vgl. auch K. Brand, Ber. 54, 2004 (1921).

²⁾ Dies. Journ. [2], 11. Mitteilung, S. 246 (1930).

Zusammensetzung wie das von Brand und Bausch¹⁾ auf elektrochemischem Wege erhaltene 1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetra(chlorphenyl)-butin-2 (XIII) zeigten.

4,010 mg Subst.: 9,915 mg CO₂, 1,815 mg H₂O. — 14,215 mg Subst.: 16,510 mg AgCl.

C ₂₈ H ₁₆ Cl ₄ (495,98)	Ber. C 67,7	H 3,7	Cl 28,6
	Gef. „ 67,4	„ 3,7	„ 28,7.

Zur weiteren Charakterisierung wurde ein Teil des Butins in alkoholischer Lösung mehrere Stunden lang mit Natriumalkoholat gekocht. Hierbei wurde das grüne, fluoreszierende 1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetra(chlorphenyl)-butadien-1,3 (XIX) vom Schmp. 244° (Mischschmelzpunkt 244°) erhalten.

¹⁾ Dies. Journ. [2], 11. Mitteilung, S. 244 (1930).

**Die elektrochemische Darstellung
von 1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetraphenetyl-butin-2
und von 1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetra(chlor-
phenyl)-butin-2**

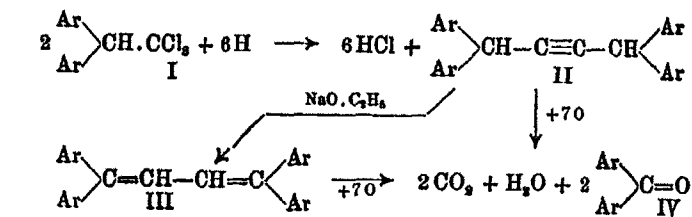
Von K. Brand, Otto Horn und Walter Bausch

(11. Mitteilung)

**Über die Reduktion organischer Halogenverbindungen
und Verbindungen der Tetraarylbutanreihe**

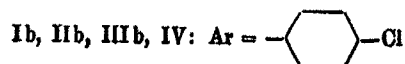
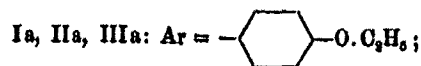
(Eingegangen am 4. Juni 1930)

Für die in diesem Journal, 10. Mitteilung, S. 219ff., mitgeteilten Arbeiten in der Tetraarylbutanreihe war die Kenntnis der beiden in der Überschrift genannten Butine (IIa und IIb) erwünscht. Da Brand¹⁾ und Brand und M. Matsui²⁾ zur Darstellung des Tetraphenetyl-butins, des Tetra(p-tolyl)-butins und des Tetra(p-anisyl)-butins mit gutem Erfolg die elektrochemische Reduktion der entsprechenden 1,1-Diaryl-2,2,2-trichloräthane (I) angewandt hatten, so versuchten wir, zu den gewünschten Verbindungen auf dem gleichen Wege zu gelangen. Tatsächlich ließen sich denn auch 1,1-p,p'-Diphenetyl-2,2,2-trichloräthan (Ia) zum 1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetraphenetyl-butin-2 (IIa) und 1,1-p,p'-Di(chlorphenyl)-2,2,2-trichloräthan (Ib) zum 1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetra(chlorphenyl)-butin-2 (IIb) an einer Bleikathode in salzsaurer Lösung reduzieren:

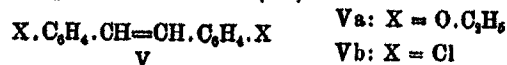


¹⁾ Z. f. Elektrochem. 16, 669 (1910); Ber. 46, 2935 (1913).

²⁾ Ber. 46, 2942 (1913).



Nebenher entstanden in geringer Menge *p,p'*-Diäthoxy-stilben (Va) und *p,p'*-Dichlor-stilben (Vb):



Aus der Reduktionsflüssigkeit des *p,p'*-Di(chlorphenyl)-trichloräthans (Ib) konnte eine geringe Menge von 1,1,4,4-*p,p',p'',p'''*-Tetra(chlorphenyl)-2,3-dichlorbuten-2 isoliert und durch den Schmelzpunkt und die „Butatrienreaktion“ erkannt werden.

Tetraphenetyl- und Tetra(chlorphenyl)-butin (IIa und IIb) ähneln in ihrem Verhalten weitgehend den von Brand¹⁾ und von Brand und M. Matsui²⁾ beschriebenen Tetraarylbutinen. Unter dem Einfluß von kochender alkoholischer Natriumalkoholatlösung spalten sich ihre dreifachen Bindungen in zwei konjugierte Doppelbindungen auf: Aus dem Tetraphenetyl-butin (IIa) entsteht das 1,1,4,4-*p,p',p'',p'''*-Tetraphenetyl-butadien-1,3 (IIIa) und aus dem Tetra(chlorphenyl)-butin (IIb) das 1,1,4,4-*p,p',p'',p'''*-Tetra(chlorphenyl)-butadien-1,3 (IIIb). Dieses Verhalten der aus Diphenetyl-trichloräthan (Ia) und Di(chlorphenyl-trichloräthan (Ib) erhaltenen Reduktionsprodukte läßt keinen Zweifel darüber, daß diese die beiden gesuchten Butine (IIa und IIb) auch wirklich sind. Diese Annahme wird noch dadurch sichergestellt, daß 1,1,4,4-*p,p',p'',p'''*-Tetraphenetyl-2,3-dibrombuten-2 bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig oder Zinkstaub und Alkohol eine mit dem Reduktionsprodukt aus Diphenetyl-trichloräthan (Ia) identische Verbindung gibt, die nur das gesuchte 1,1,4,4-*p,p',p'',p'''*-Tetraphenetyl-butin-2 sein kann.³⁾

Mit dem Reduktionsprodukt aus Di(chlorphenyl)-trichloräthan (Ib) ist aber die bei der Reduktion von 1,1,4,4-*p,p',p'',p'''*-Tetra(chlorphenyl)-2,2,3,3-tetrachlorbutan erhaltene Verbindung

¹⁾ Z. f. Elektrochem. 16, 689 (1910); Ber. 46, 2935 (1913).

²⁾ Ber. 46, 2942 (1913).

³⁾ K. Brand u. W. Bausch, dies. Journ. [2] 127, 228 (1930).

identisch, die nur 1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetra(chlorphenyl)-butin-2 sein kann.¹⁾

Von Chromsäure wird sowohl das Tetra(chlorphenyl)-butin (IIb) als auch das Tetra(chlorphenyl)-butadien (IIIb) zu Wasser, Kohlendioxyd und zu dem von Dittrich²⁾ beschriebenen p,p'-Dichlorbenzophenon (IV) oxydiert.

Versuchsteil

Bei den unten beschriebenen Versuchen fand als Bad ein schlankes, hohes Becherglas mit eingesetzter Tonzelle Verwendung. Die Tonzelle nahm einen Bleiblechstreifen als Anode und 25 Prozent Schwefelsäure als Anolyten auf. Als Kathode diente ein Zylinder aus gelochtem Bleiblech von 250 qcm einseitiger Oberfläche, welcher die Tonzelle umschloß und samt dem Katholyten in dem Raum zwischen Becherglas und Tonzelle untergebracht war. Die Größen von Tonzelle, Kathode und Becherglas wurden so gewählt, daß der Katholyt die Kathode zwar vollkommen bedeckte, aber das obere Drittel der Tonzelle freiließ, um ein Überlaufen der während der Elektrolyse siedenden Kathodenflüssigkeit in die Tonzelle zu verhindern. Anode und Kathode wurden zur Entfernung etwa vorhandener Fremdmetalle vor dem Gebrauch in üblicher Weise formiert; letztere wurde vor jedem neuen Versuche gut gereinigt und gegebenenfalls frisch formiert. Die Elektrolyse wurde bei der Temperatur des siedenden Wasserbades vorgenommen.

1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetraphenetyl-butin-2 (IIa) (H.)

Die Kathodenflüssigkeit bestand aus einer siedenden Lösung von 18,5 g ($\frac{1}{20}$ Mol.) p,p'-Diphenetyl-trichloräthan in 250 ccm 96 Prozent Alkohol und 10 ccm konz. Salzsäure. Dem Katholyten wurden bei einer durchschnittlichen Klemmenspannung von 4,5 Volt (gegen Schluß der Elektrolyse etwas mehr) und einer Stromstärke von 3 Ampère statt 245,2 A-Min. 528 A-Min. zugeführt.

Die zu Beginn der Reduktion nur schwache Wasserstoffentwicklung wurde im Laufe des Versuchs stärker und gegen

¹⁾ K. Brand u. W. Bausch, dies. Journ. [2] 127, 288 (1930).

²⁾ Ann. Chem. 264, 175 (1891).

dessen Ende recht lebhaft. Dabei nahm die Kathodenflüssigkeit gelbe Farbe an und schied namentlich auf der Kathode farblose Krystalle ab. Beim Erkalten setzte sie einen bräunen, schmierigen Bodensatz ab, der bisweilen erstarrte. Blieb der Bodensatz ölig, so wurde er nach dem Abgießen der über ihm stehenden Flüssigkeit mehrmals mit Alkohol — unter jeweiligem Ersatz des verbrauchten Alkohols durch frischen — gut durchgearbeitet und so zum Erstarren gebracht. Die erstarrte Krystallmasse lieferte aus Äther schöne derbe Krystalle von 1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetraphenetyl-butin-2, welches durch nochmaliges Umkrystallisieren aus Äthanol in farblose, bei 96° schmelzende Nadelchen übergang. Die Ausbeute an Tetraphenetyl-butin betrug 35%.

4,180, 4,380 mg Subst.: 12,395, 12,79 mg CO₂, 2,73, 2,86 mg H₂O.

C ₂₆ H ₂₈ O ₄ (584,8)	Ber. C 80,9	H 7,2
	Gef. „ 80,9, 80,6	„ 7,3, 7,4

Tetraphenetyl-butin löst sich sehr leicht in Pyridin und in Chloroform, leicht in Benzol, Toluol, Xylol, Essigester und in heißem Eisessig, weniger in kaltem Eisessig, mäßig in Äther und schwer in Methanol und in Äthanol.

Es ist identisch mit dem von Brand und Bausch¹⁾ durch Reduktion des Tetraphenetyl-dibrombutens gewonnenen Tetraphenetyl-butin.

Der auf der Kathode abgesetzte Krystallüberzug wurde mit siedendem Essigester heruntergelöst und zusammen mit dem in Äther schwer löslichen Anteil des Reduktionsproduktes aus Essigester umkrystallisiert. So wurden schöne, seidenglänzende Krystallblättchen des bei 207° schmelzenden p,p'-Diäthoxystilbens²⁾ (Va) erhalten (Ausbeute 8%).

1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetraphenetyl-butadien-1,3 (IIIa) (H)

Die äthylalkoholische Lösung von 2,8 g Tetraphenetyl-butin (IIa) wurde mit einer Lösung von 5,6 g Natrium in 225 ccm reinem 96 prozent. Alkohol 6 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Das aus der erkalteten Flüssigkeit ausgeschiedene Reaktionsprodukt wurde abgesaugt, mit verdünnter

¹⁾ Dies. Journ. [2] 127, 228 (1930).

²⁾ Wiechell, Ann. Chem. 279, 343 (1894).

Essigsäure und heißem Wasser gut ausgewaschen und aus Äthylalkohol umkrystallisiert. Die so erhaltenen Krystallisationen zeigten niemals einen scharfen Schmelzpunkt, sondern sinterten zwischen 120 und 130° zusammen und bestanden wohl aus einem Gemisch von Tetraphenetyl-butadien mit noch unverändertem Tetraphenetyl-butin. Erst durch Umkrystallisieren aus Eisessig und dann aus Methyläthylketon wurde das 1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetraphenetyl-butadien-1,3 in schönen, grünlich fluoreszierenden Nadelchen vom scharfen Schmp. 202° erhalten.

4,155 mg Subst.: 12,30 mg CO₂, 2,705 mg H₂O.

C ₂₂ H ₂₂ O ₄ (384,3)	Ber. C 80,9	H 7,2
	Gef. „ 80,8	„ 7,3

1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetraphenetyl-butadien-1,3 ist in heißem Alkohol schwer löslich, etwas besser löslich in heißem Eisessig; leichter wird es aufgenommen von Methyläthylketon und Aceton, sehr leicht von Chloroform, Benzol, Toluol und Pyridin. Seine Lösungen zeigen grünstichige Farbe.

1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetra(chlorphenyl)-butin-2 (IIb) (Ba.)

Die Kathodenflüssigkeit bestand aus einer siedenden Lösung von 17,7 g (1/30 Mol.) p,p'-Di(chlorphenyl)-trichloräthan in 250 ccm 96 prozent. Alkohol und 10 ccm konz. Salzsäure. Dem Katholyten wurden statt 245,2 A-Min. 600 A-Min. zugeführt. Die Stromstärke betrug bei den einzelnen Versuchen 1,5, 2,0, 2,5 und 3 A, die Klemmenspannung 2,0, 2,5, 3,0 und 3,5 V. Eine wesentliche Beeinflussung der Endergebnisse der Elektroreduktion durch die Stromstärke bzw. die Stromdichte konnte mit Sicherheit nicht festgestellt werden. Auch bei diesen Versuchen wurde die anfangs träge Wasserstoffentwicklung gegen Ende der Elektrolyse recht lebhaft; die Kathodenflüssigkeit färbte sich gelb, und die Kathode überzog sich mit feinen farblosen Kryställchen. Die Hauptmenge dieser Kryställchen wurde nach beendeter Elektrolyse auf mechanischem Wege, der Rest mit siedendem Essigester von der Kathode abgelöst und mehrmals aus Essigester umkrystallisiert. Die erhaltenen großen, farblosen Prismen zeigten den Schmp. 174° und die Zusammensetzung des 1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetra(chlorphenyl)-butins-2 (IIb). Ausbeute 13%.

3,925 mg Subst.: 9,725 mg CO₂, 1,850 mg H₂O. — 20,220 g Subst.:
23,425 mg AgCl.

C ₁₈ H ₁₈ Cl ₄ (495,98)	Ber. C 67,7	H 3,7	Cl 28,6
	Gef. „ 67,6	„ 3,8	„ 28,7.

Tetra(chlorphenyl)-butin löst sich sehr leicht in heißem Benzol, Toluol, Pyridin und Chloroform, leicht in heißem und schwerer in kaltem Essigester, schwer in Aceton und Eisessig und sehr schwer in Methanol und Äthanol.

Beim Kochen von Tetra(chlorphenyl)-butin mit Zinkstaub und Eisessig wurde das Butin unverändert zurückerhalten.

Die ersten Anteile der aus der erkalteten Kathodenflüssigkeit abgeschiedenen, teils kristallisierten, teils öligen Masse hinterließen beim Durchrühren mit Äther einen Rückstand, der beim Umkrystallisieren aus Essigester glänzende Blättchen vom Schmp. 209° gab. Die nur in geringer Menge erhaltene Verbindung nimmt sofort Brom auf und ist wahrscheinlich das p,p'-Dichlorstilben (Vb).

0,0092 g in 0,1019 g Campher: $d = 18,5$, 19,75°.

C ₁₄ H ₁₀ Cl ₂	Ber. Mol.-Gew. 249,0
	Gef. „ 267,5, 262,0.

Die von dem vermutlichen Dichlorstilben abfiltrierte Lösung hinterließ beim Verdunsten des Äthers eine schmierige Masse, die mit Alkohol ausgekocht wurde. Ein sehr geringer, hierbei nicht gelöster Rückstand zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Essigester den Schmp. 228,5° und ging beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge in das 1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetra(chlorphenyl)-butatrien-1,2,3 vom Schmp. 288° über, bestand mithin aus dem von Brand und Bausch¹⁾ beschriebenen 1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetra(chlorphenyl)-2,3-dichlorbuten-2.

Oxydation von 1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetra(chlorphenyl)-butin-2 zu p,p'-Dichlorbenzophenon (Ba.)

Die auf dem Wasserbade erwärmte Mischung von 0,5 g Tetra(chlorphenyl)-butin und 50 ccm Eisessig wurde tropfenweise mit einer Lösung von 1 g Chromsäure in wenig Wasser und etwa 30 ccm Eisessig versetzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde durch Zusatz von einigen Tropfen Bisulfitlauge

¹⁾ Dies. Journ. [2] 127, 281 (1930).

etwa unveränderte Chromsäure beseitigt und dann die Hauptmenge des Eisessigs durch Vakuumdestillation entfernt. Der Rückstand wurde in Wasser gegeben und das ausgefallene Oxydationsprodukt abfiltriert, ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol wurden große, farblose Blättchen erhalten, die sich auf Grund ihres Schmelzpunktes von 145° , des Mischschmelzpunktes und ihrer sonstigen Eigenschaften als *p,p'*-Dichlorbenzophenon¹⁾ (IV) erwiesen. Die Ausbeute an *p,p'*-Dichlorbenzophenon betrug 90,9% der Theorie.

1,1,4,4-*p,p'',p''',p''''*-Tetra(chlorphenyl)-butadien-1,3 (IIIb)
(Ba.)

Die kochende Lösung von 1 g Tetra(chlorphenyl)-butin in 600 ccm reinem Alkohol wurde mit einer frischen Lösung von 2 g Natrium in 80 ccm reinem Alkohol versetzt und mehrere Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Die Reaktionsflüssigkeit nahm sofort einen grünstichigen Ton an, und nach etwa einer halben Stunde begann die Abscheidung von kleinen, grünlich fluoreszierenden Kryställchen. Nach dem Erkalten der Reaktionsflüssigkeit wurde das Reaktionsprodukt abgesaugt, mit verdünnter Essigsäure und Alkohol gewaschen und aus Essigester umkrystallisiert. Das 1,1,4,4-*p,p'',p''',p''''*-Tetra(chlorphenyl)-butadien-1,3 (IIIb) bildet grünliche, fluoreszierende Krystalle vom Schmp. $244,5^{\circ}$. Ausbeute: 85% der Theorie.

¹⁾ 4,230 mg Subst.: 10,480 mg CO₂, 1,555 mg H₂O. — 20,485 mg, 0,1527 g Subst.: 23,810 mg, 0,1779 g AgCl.

C ₁₈ H ₁₂ Cl ₄ (495,98)	Ber. C 67,7	H 3,7	Cl 28,6
	Gef. „ 67,6	„ 4,1	„ 28,8, 28,8

Tetra(chlorphenyl)-butadien ist sehr leicht löslich in heißem Benzol, Toluol, Pyridin und Chloroform, leicht löslich in heißem Essigester, schwerer in kaltem Essigester. In Aceton und Eisessig löst es sich nur mäßig und wird von Methanol und Äthanol fast gar nicht aufgenommen.

Durch Zinkstaub und Eisessig wurde das Tetra(chlorphenyl)-butadien nicht verändert.

¹⁾ Dittrich, Ann. Chem. 264, 175 (1891).

Oxydation von 1,1,4,4-p,p',p'',p'''-Tetra(chlorphenyl)-butadien-1,3 zu p,p'-Dichlorbenzophenon (Ba.)

Zu der auf dem Wasserbade erwärmten Mischung von 0,5 g Tetra(chlorphenyl)-butadien und 50 ccm Eisessig wurde tropfenweise eine Lösung von 1 g Chromsäure in wenig Wasser und etwa 20 ccm Eisessig gegeben. Die Reaktionsflüssigkeit wurde in der bei der Oxydation von Tetra(chlorphenyl)-butin beschriebenen Weise aufgearbeitet und gab statt der erwarteten 0,5060 g p,p'-Dichlorbenzophenon 0,4642 g, d. s. 91,7%.

Das aus Alkohol umkrystallisierte p,p'-Dichlorbenzophenon bildete große, glänzende Blättchen vom Schmp. 144,5°.¹⁾ (Mischprobe: 144,5°.)

¹⁾ Dittrich, Ann. Chem. 264, 175 (1891).

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Köln

Reaktionsfähigkeit von Halogenkohlenwasserstoffen. IV¹⁾:

Umsetzungen mit Halogenkohlenwasserstoffen
kondensierter Ringsysteme

Von Joseph Loevenich, Wilhelm Becker und
Theobald Schröder

(Eingegangen am 12. Juni 1930)

Wie die Untersuchungen ergeben haben, ist in den aliphatischen sowie den hydroaromatischen Halogenkohlenwasserstoffen die Reaktionsfähigkeit des Halogenatoms bedeutend größer als bei den aromatischen Halogenarylen bzw. Halogen-naphthylen. Es lag daher nahe, Halogenkohlenwasserstoffe kondensierter Ringsysteme auf die Austauschfähigkeit ihres Halogenatoms zu untersuchen. So unternahmen wir es, das 2- und 9-Bromfluoren, sowie die drei bekannten Chlor- bzw. Bromanthracene auf die Austauschfähigkeit des Halogenatoms zu prüfen. Bei dem 2-Bromfluoren, das erst in jüngster Zeit dargestellt wurde, liegen über derartige Austauschreaktionen bisher keine Berichte vor. Wenn man die Konstitutionsformel des Fluorens betrachtet, so zeigt es sich, daß das Bromatom im 2-Bromfluoren sich in dem einen aromatischen Kern des Fluorens befindet, im Gegensatz zu dem 9-Bromfluoren, wo das Bromatom an einem Kohlenstoffatom steht, welches dem mittelständigen Fünfring angehört, so daß also zu erwarten stand, daß die Reaktionsfähigkeit beider Bromfluorene wesentlich unterschieden sein mußte. In der Tat zeigte es sich, daß das Bromatom im 2-Bromfluoren erheblich träger reagiert als das Bromatom im 9-Bromfluoren.

¹⁾ Ber. 62, 3084 (1929).

So gab das 2-Bromfluoren mit Natriumacetat eine Umsetzung von nur 38%, während 9-Bromfluoren eine solche von 84,8% ergab. Mit Kaliumphenolat ergab 2-Bromfluoren etwa 18%, während 9-Bromfluoren 87% Umsetzung ergab. Ähnlich waren die Umsetzungszahlen von 2- und 9-Bromfluoren mit Phthalimidkalium, wobei das erstere 12%, letzteres dagegen 87% Umsetzung ergaben. Bei all diesen Versuchen, wie auch bei den folgenden mit den Halogenanthracenen wurde die Umsetzungsfähigkeit der Halogenatome auch quantitativ durch Titration bzw. gewichtsanalytische Bestimmung des abgespaltenen Halogens verfolgt. Hierbei ist allerdings in Betracht zu ziehen, daß sich bei den hier zur Untersuchung stehenden Halogenkohlenwasserstoffen keine absoluten Zahlen ergeben konnten, da die Temperaturen, unter denen die Einwirkungen vorgenommen werden mußten, so hoch lagen, daß unter Halogenabspaltung Verharzungen eintraten. Hieraus erklärt sich auch der teilweise sehr große Unterschied der durch Bestimmung des Halogens gefundenen Gesamtumsetzung und der Ausbeute an Reinprodukt.

Aus den angegebenen Umsetzungszahlen ergibt sich, daß im 2-Bromfluoren das Bromatom sich ebenso schlecht austauschen läßt wie das rein aromatisch gebundene Halogenatom, während im 9-Bromfluoren die Austauschfähigkeit des Halogenatoms in dem von Loevenich und Utsch untersuchten Cyclopentylbromid gleichkommt. Letztere Tatsache entspricht auch völlig der Sonderstellung, die die Methylengruppe im Fluorenmolekül einnimmt.

Die folgende Tabelle gibt einen kurzen Vergleich der bisher untersuchten aromatischen und hydroaromatischen Halogenkohlenwasserstoffe in ihrer Umsetzungsfähigkeit gegenüber verschiedenen Einwirkungsprodukten:

	Natriumacetat	Kaliumphenolat
Brombenzol	50 %	91,5 %
α -Bromnaphthalin	12 "	71,7 "
β -Bromnaphthalin	42,7 "	47,1 "
2-Bromfluoren	37,9 "	52,5 "
9-Bromfluoren	84 "	87 "
Bromcyclopentan	89,6 "	70,1 "
α -Chloranthracen	35,4 "	—
β -Chloranthracen	7,3 "	—
m-Bromanthracen	49,1 "	34,5 "

Aus dieser Tabelle geht hervor, daß die drei von uns hier untersuchten Halogenanthracene bezüglich der Austauschfähigkeit ihres Halogenatoms wesentliche Unterschiede zeigen. Während das α -Bromanthracen sich mit Natriumacetat zu 35,4% und das m-Bromanthracen zu 49,1% umsetzte, erhielten wir beim β -Chloranthracen eine Umsetzung von nur 7,3%. In ihrem Verhalten gegenüber Cyankali waren α - und β -Chloranthracen in gleicher Weise reaktionsfähig, während m-Bromanthracen fast die doppelte Umsetzungsfähigkeit besitzt. Auffallend verlief die Reaktion von Benzamid mit den drei Halogenanthracenen. Während α - und β -Chloranthracen überhaupt keine Umsetzung lieferten, reagierte das m-Bromanthracen zu 17,6%.

Zusammenfassend aus den hier erwähnten Umsetzungen kann also gesagt werden, daß es auch in kondensierten Ringssystemen wesentlich auf die Stellung des Halogenatoms im Molekül ankommt, das zeigt sich einerseits beim 9-Bromfluoren, bei dem das Bromatom an der mittelständigen Methylengruppe steht, andererseits aber auch bei dem m-Bromanthracen, bei welchem ebenfalls das Halogenatom an dem Kohlenstoffatom steht, das die beiden Phenylkerne miteinander verknüpft. Hierbei ist allerdings zu bemerken, daß in letzterem Falle der Unterschied in der Austauschfähigkeit des Halogenatoms im m-Bromanthracen gegenüber dem α - und β -Chloranthracen nicht so bedeutend ist wie beim 9- und 2-Bromfluoren. Diese Tatsache erklärt sich daraus, daß im m-Bromanthracen wiederum das Halogenatom an einem Kohlenstoffatom steht, das einen Teil eines aromatischen Kernsystems bildet, was beim 9-Bromfluoren nicht der Fall ist; denn bei letzterem ist die Methylengruppe ein Teil des Fünfringes. Hieraus erklärt sich auch, daß sich das Bromatom im 9-Bromfluoren ebenso leicht austauschen läßt wie im Cyclopentylbromid.

Beschreibung der Versuche

I. Umsetzungen von 2-Bromfluoren

1. Mit Natriumacetat: Nach den Angaben von Rosenmund und Harms¹⁾ wurden 4,9 g 2-Bromfluoren, 5 g Natrium-

¹⁾ Ber. 53, 2282 (1920).

acetat, 0,5 g Calciumcarbonat und 0,5 g Kupferacetat mit 15 ccm Alkohol und 10 ccm Wasser 15 Stunden auf 220—230° und weitere 5 Stunden auf 270° im Bombenrohr erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Aus der ätherischen Lösung mit Schwefelsäure erhielten wir 1,38 g oder 37,9% 2-Oxyfluoren. Nach dem Umkrystallisieren aus 50 prozent. Essigsäure hatte es den von Diels¹⁾ angegebenen Schmelzpunkt von 138°.

Zur Bestimmung des durch die Umsetzung gebildeten Natriumbromids wurde die wie oben beschrieben mit Äther ausgeschüttelte schwefelsaure Lösung nach Entfernung des Äthers auf 500 ccm aufgefüllt. 50 ccm dieser Lösung verbrauchten bei der Titration nach Volhard 12,95 ccm n/10-Silbernitratlösung, was einer Gesamtumsetzung von 64,7% entsprach.

2. Mit Phenolkalium: Ein Gemisch von 3,3 g Kaliumphenolat, 4,9 g 2-Bromfluoren und 0,1 g Naturkupfer erhitzen wir etwa 7 Stunden auf 200—240°. Hierauf behandelten wir den Kolbeninhalt mehrmals mit Wasser und filtrierten von dem ungelöst gebliebenen ab. Das Filtrat füllten wir auf 500 ccm auf und titrierten hiervon 50 ccm mit 10,5 ccm einer n/10-Silberlösung, was einer Gesamtumsetzung von 52,5% gleichkam. Der Rückstand wurde einer Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei 0,99 g oder 29,7% Fluoren übergingen. Der nicht mit Wasserdampf flüchtige Teil wurde nach dem Trocknen mehrmals mit Äther extrahiert, um das nicht umgesetzte 2-Bromfluoren zu entfernen. Die in Äther unlösliche, braunefärbte Substanz wurde in Benzol gelöst; nach Behandeln mit Tierkohle konnten wir aus der Benzollösung 0,92 g oder 17,8% Fluorenyl-9-phenylester als schwach gelbgefärbtes Produkt ausfällen. Sein Schmelzpunkt lag oberhalb 260°.

0,0885 g Subst.: 0,2360 g CO₂, 0,0440 g H₂O. — 0,1562 g Subst. in 16,34 g Benzol: $d = 0,199$ °.

C ₁₀ H ₁₄ O	Ber. C 88,38	H 5,47	Mol.-Gew. 258,1
	Gef. „ 88,14	„ 5,56	„ 245.

3. Mit Phthalimidkalium: 4,9 g 2-Bromfluoren, 5,5 g Phthalimidkalium und 0,5 g Natriumacetat wurden 14 Stunden

¹⁾ Ber. 34, 1761 (1901).

in 50 ccm Nitrobenzol mit 0,1 g Naturkupfer zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten und Ansäuern mit Schwefelsäure behandelten wir die braune Reaktionsflüssigkeit mit Wasserdampf, wobei mit dem Nitrobenzol auch das gebildete Fluoren überging. Um letzteres zu gewinnen, wurde die Nitrobenzollösung mit Zinn und Salzsäure zum Anilin reduziert und 2,26 g oder 6,8% Fluoren mit Wasserdampf überdestilliert.

Die nach der Wasserdampfdestillation im Kolben verbliebene Lösung wurde alkalisch gemacht und filtriert. Den Filtrerrückstand behandelten wir mehrmals auf dem Wasserbade mit 75 prozent. Schwefelsäure, aus der wir mit überschüssiger Sodalösung 0,076 g oder 2,1% Aminofluoren gewinnen konnten. Die Gesamtumsetzung betrug bei einem Verbrauch von 2,45 ccm n/10-Silbernitratlösung 12,2%.

4. Mit Chlorkohlensäureester: Nach Loevenich und Looser¹⁾ ließen wir 4,9 g 2-Bromfluoren mit 6 g Chlorkohlensäureäthylester und 230 g einprozent. Natriumamalgam 24 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen und erhitzen das Reaktionsgemisch nach dieser Zeit noch 5 Stunden im Ölbad auf 130 bis 150°. Nach dem Erkalten extrahierten wir den Kolbeninhalt mehrmals mit heißem Äther, destillierten den Äther ab und verseiften den verbleibenden Rückstand durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbade am Rückflußkühler. Nach mehrstündigem Erhitzen wurde der überschüssige Alkohol abdestilliert, der braunefarbte Rückstand mit Wasser aufgenommen und einer Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei 0,15 g oder 4,52% Fluoren gewonnen werden konnten.

Die im Kolben nach Abdestillieren des Fluorens verbliebene alkalische Flüssigkeit wurde nach Behandeln mit Tierkohle mit Salzsäure angesäuert, wobei die 2-Fluoren-carbonsäure ausfiel. Aus Eisessig umkrystallisiert, hatte die Säure in Übereinstimmung mit Fortner²⁾ einen Zersetzungsschmelzpunkt von 260°. Ausbeute: 0,52 g oder 12,4%.

II. Umsetzungen von 9-Bromfluoren

1. Mit Wasser und Kaliumcarbonat: 4,9 g 9-Bromfluoren wurden mit einer Lösung von 6 g Kaliumcarbonat in

¹⁾ Ber. 60, 320 (1927).

²⁾ Monatsh. 25, 448 (1904).

20 ccm Wasser am Rückflußkühler 24 Stunden zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser verdünnt, mehrmals mit Äther ausgeschüttelt und der Äther abdestilliert. Der verbliebene Rückstand wurde in alkalischer Lösung mit Wasserdampf behandelt, wobei 0,2 g oder 5,9% Fluoren übergingen.

Der nicht mit Wasserdampf übergegangene Anteil wurde mit Wasser verdünnt, filtriert und mit Salzsäure schwach angesäuert. Beim Erkalten fiel das 9-Oxyfluoren in weißen Nadelchen aus, die in Übereinstimmung mit Cohen¹⁾ einen Schmelzpunkt von 158° hatten. Ausbeute: 2,52 g oder 69,2%.

Das gebildete Kaliumbromid bestimmten wir in der anfangs erwähnten, mit Äther ausgeschüttelten wäßrigen Lösung nach Volhard. 50 ccm der auf 250 ccm aufgefüllten Lösung verbrauchten 30,9 ccm n/10-AgNO₃-Lösung, was einer Gesamtumsetzung von 77,52% entsprach.

2. Mit Wasser und Bleioxyd: 4,9 g 9-Bromfluoren wurden mit 4,5 g Bleioxyd in 20 ccm Wasser 24 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes erfolgte wie beim vorherigen Versuch. Ausbeute an 9-Oxyfluoren: 2,36 g oder 64,7%. Die Wasserdampfdestillation des Rückstandes der wäßrigen Lösung lieferte 0,113 g oder 3,4% Fluoren. Zur Bestimmung der Menge des gebildeten Bleibromids wurde die wäßrige Lösung und die Lösung des Rückstandes von Bleibromid und Bleioxyd in verdünnter Salpetersäure vereinigt, auf 250 ccm aufgefüllt und titriert. Der Verbrauch von 29,3 ccm Silbernitratlösung ergab eine Gesamtumsetzung von 73,3%.

3. Mit Natriumäthylat: 9,8 g 9-Bromfluoren wurden mit einer konz. Lösung von 1,84 g Natrium in absolutem Alkohol 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach Abdestillieren des Alkohol nahmen wir den Rückstand mit Wasser auf und schüttelten die wäßrige Lösung mit Äther aus. In der wäßrigen Lösung wurde das gebildete Natriumbromid durch Ausfällen als Silberbromid bestimmt, aus dessen Menge von 6,24 g sich eine Gesamtumsetzung von 83,1% ergab.

¹⁾ Rec. trav. chim. Pays-Bas 38, 119 (1919).

Aus der ätherischen Lösung destillierten wir den Äther ab und behandelten den Rückstand mit Wasserdampf, wobei wir 0,312 g oder 4,7% Fluoren erhielten.

Der nicht mit Wasserdampf flüchtige Rückstand wurde wiederum mit Äther aufgenommen, der Äther abdestilliert und die hinterbliebene Krystallmasse aus Alkohol umkrystallisiert. Das 9-Äthoxyfluoren hatte in Übereinstimmung mit dem von Kliegl, Wünsch und Weigele¹⁾ erhaltenen Produkt einen Schmelzpunkt von 54°. Ausbeute: 16,16 g oder 73,3%.

4. Mit Phenolkalium: 4,9 g 9-Bromfluoren und 3 g Phenolkalium erhitzen wir 3 Stunden auf 200—210° und ebenfalls 3 Stunden auf 230—240°. Das braungefärbte Reaktionsprodukt wurde mit Wasser aufgenommen und die Lösung filtriert. Im Filtrat wurde nach Ansäuern mit verdünnter Salpetersäure durch Titration mit Silbernitratlösung eine Gesamtumsetzung von 91,6% festgestellt. Der Filtrückstand wurde mit Alkohol extrahiert und die alkoholische Lösung mit Tierkohle behandelt und mit heißem Wasser bis zur eben bleibenden Trübung versetzt. Beim Erkalten krystallisierten 4,5 g oder 87,17% Fluorenyl-9-phenyläther in gelblichen Krystallen vom Schmp. 152—156° aus.

0,1143 g Subst.: 0,8694 g CO₂, 0,0576 g H₂O. — 0,1984 g Subst. in 14,73 g Benzol: $d = 0,282^{\circ}$.

C ₁₉ H ₁₄ O	Ber. C 88,88	H 5,47	Mol.-Gew. 258,1
	Gef. „ 88,22	„ 5,64	„ 248,6.

5. Mit Phthalimidkalium: 7,39 g 9-Bromfluoren wurden mit 5,6 g Phthalimidkalium und 0,5 g Natriumacetat in 50 ccm Nitrobenzol 12 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Wir erhielten so 0,28 g oder 5,7% Fluoren. Durch Titration der salpetersauren Lösung nach Volhard stellten wir eine Gesamtumsetzung von 98% fest. Nach dem Umkrystallisieren des aus der schwefelsauren Lösung durch Neutralisation mit Natronlauge ausgefallenen 9-Aminofluorens aus Ligroin betrug die Ausbeute 4,74 g oder 87,2%. Der Schmelzpunkt lag in Übereinstimmung mit Kliegl, Wünsch und Weigele²⁾ bei 62°.

¹⁾ Ber. 59, 640 (1926).

²⁾ Ber. 59, 634 (1926).

III. Umsetzungen von α -Chloranthracen

1. Mit Natriumacetat: Ein Gemisch von 4,25 g α -Chloranthracen, 4,92 g Natriumacetat, 0,5 g Calciumcarbonat und 0,5 g Kupferacetat wurde mit 10 ccm Wasser und 15 ccm Alkohol 30 Stunden im Bombenrohr auf 230–275° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Rohrinhalt mit Wasser versetzt und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei ein voluminöser Niederschlag ausfiel, der mit 50prozent. Natronlauge ausgekocht wurde. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung mit Salzsäure fielen 0,62 g oder 16% α -Anthrol aus; es hatte nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig den von R. Schmidt¹⁾ angegebenen Schmelzpunkt von 150°.

Zur Bestimmung des gebildeten Natriumchlorids wurde bei einem neuen Versuch der Inhalt der Röhre mit verdünnter Salpetersäure angesäuert, abfiltriert und der Filtrückstand mehrmals mit verdünnter Salpetersäure ausgekocht. Die so erhaltenen Filtrate wurden vereinigt, zur Trockne eingedampft, mit Wasser aufgenommen und filtriert. Beim Versetzen des klaren Filtrats mit Silbernitratlösung fielen 1,02 g AgCl aus, was einer Gesamtumsetzung von 35,4% entsprach.

2. Mit Kaliumcyanid: 8,5 g α -Chloranthracen und 10,4 g Kaliumcyanid wurden mit 0,5 g Kupfercyanür und 0,1 g Naturkupfer in 70 ccm einer 10% Wasser enthaltenden Glykollösung 31 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Das rotgefärbte Reaktionsprodukt wurde abgenutscht und mit verdünnter Soda-lösung gekocht. Beim Ansäuern mit Salzsäure schieden sich aus der sodaalkalischen Lösung 1,03 g oder 12% α -Anthracencarbonsäure vom Schmp. 206° in Übereinstimmung mit Graebe und Liebermann²⁾ aus. Eine Bildung von Anthracen wurde nicht beobachtet. Die quantitative Chlorbestimmung ergab bei einer Menge von 2,05 g AgCl eine Gesamtumsetzung von 16,2%.

3. Mit Chlorkohlensäureester: Nach den von Loevenich und Loeser³⁾ angegebenen Versuchsbedingungen wurden 8,5 g α -Chloranthracen, 8,68 g Chlorkohlensäureester mit 267 g

¹⁾ Ber. 37, 70 (1904).

²⁾ Ber. 2, 678 (1869).

³⁾ Ber. 60, 320 (1927).

einprozent. Natriumamalgam 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen und dann noch 4 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt mit heißem Äther extrahiert und das vom Äther nicht Gelöste mit Eisessig ausgekocht. Die Äther- und Eisessiglösung wurde zur Trockne verdampft und der zurückgebliebene Ester zur Verseifung mit alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbade erhitzt. Nach Abdestillieren des überschüssigen Alkohols wurde der Rückstand in Wasser gelöst und aus der alkalischen Lösung durch Ansäuern mit Salzsäure 1 g oder 11,7% der oben bereits erwähnten α -Anthracencarbonsäure erhalten. Die Gesamtumsetzung betrug 12%.

4. Mit Phthalimidkalium: 8,5 g α -Chloranthracen, 11,1 g Phthalimidkalium, 0,5 g Natriumacetat und 0,1 g Naturkupfer wurden in 50 ccm Nitrobenzol 12 Stunden zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und das Nitrobenzol mit Wasserdampf abdestilliert. Nach Versetzen des Destillationsrückstandes mit Natronlauge wurde abfiltriert und der Niederschlag mit 70-prozent. Schwefelsäure auf dem Wasserbade verseift und von dem nicht umgesetzten α -Chloranthracen abfiltriert. Beim Neutralisieren der schwefelsauren Lösung mit Natronlauge fielen 1,2 g oder 15,2% α -Anthramin aus. Sein Schmelzpunkt lag in Übereinstimmung mit Pisovschi¹⁾ bei 119°. Die Gesamtumsetzung betrug 35,6%.

IV. Umsetzungen von β -Chloranthracen

1. Mit Natriumacetat: Nach dem Verfahren von Rosenmund und Harms wurde ein Gemisch von 4,25 g β -Chloranthracen, 4,92 g Natriumacetat, 0,5 g Calciumcarbonat und 0,5 g Kupferacetat mit 10 ccm Wasser und 15 ccm Alkohol 20 Stunden auf 260—280° im Bombenrohr erhitzt. Die Aufarbeitung geschah wie vorher beschrieben. 0,15 g oder 4,1% β -Oxyanthracen erhielten wir. Die Gesamtumsetzung betrug bei einem Gewicht von 0,12 g AgCl 7,25%.

2. Mit Phthalimidkalium: 4,25 g β -Chloranthracen, 5,55 g Phthalimidkalium und 0,5 g Natriumacetat wurden mit

¹⁾ Ber. 41, 1434 (1908).

0,1 g Naturkupfer in 50 ccm Nitrobenzol 12 Stunden zum Sieden erhitzt. Die Aufarbeitung geschah wie beim α -Chloranthracen. Wir erhielten 0,32 g oder 8,29 % β -Aminoanthracen. Der Schmelzpunkt von 262° stimmte mit dem von H. Römer¹⁾ angegebenen überein. Die Gesamtumsetzung, wie sie durch einen besonderen Versuch ermittelt wurde, betrug bei einer Menge von 0,6018 g AgCl 20,99 %.

3. Mit Kaliumcyanid: 8,5 g β -Chloranthracen und 10,4 g Kaliumcyanid wurden in 70 ccm einer 90 prozent., wässrigen Glykollösung bei Gegenwart von 0,5 g Kupfercyanür und einer Spur Naturkupfer 31 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Nach kurzer Zeit schieden sich im Kühler gelbe Blättchen von Anthracen ab. Die Reaktionsmasse wurde in der gleichen Weise aufgearbeitet wie vorher. Die Gesamtumsetzung betrug bei einer Menge von 0,8165 g AgCl 14,2 %. Aus der alkalischen Lösung des Rückstandes konnten 0,38 g oder 4,3 % β -Anthracencarbonsäure gewonnen werden. 0,28 g oder 3,9 % Anthracen hatten sich gebildet. Die erhaltene β -Anthracencarbonsäure hatte den von Weigert und Kummerer²⁾ angegebenen Schmelzpunkt von 272—276°.

V. Umsetzungen von m-Bromanthracen

1. Mit Natriumacetat: 6,48 g m-Bromanthracen, 4,92 g Natriumacetat, 0,5 g Kupferacetat und 0,1 g Naturkupfer wurden mit 10 ccm Wasser und 15 ccm Alkohol 30 Stunden auf 230 bis 290° im Bombenrohr erhitzt. Der gelbgefärbte Rohrinhalt wurde nach dem Erkalten mit Wasser versetzt und abfiltriert. Der Rückstand wurde in verdünnter heißer Natronlauge gelöst und mit Salzsäure angesäuert, wobei 1,07 g oder 22,1 % m-Oxyanthracen erhalten wurden. Sein Schmelzpunkt lag in Übereinstimmung mit Liebermann und Topf³⁾ bei 163—170°. 2,3058 g AgBr wurden erhalten; mithin betrug die Gesamtumsetzung 49,12 %.

2. Mit Kaliumcyanid: 10,28 g m-Bromanthracen und 5,2 g Kaliumcyanid wurden mit 0,5 g Kupfercyanür und 0,1 g

¹⁾ Ber. 15, 228 (1882).

²⁾ Ber. 47, 905 (1914).

³⁾ Chem. Zentralbl. 1903, II, 197.

Naturkupfer in 40 ccm einer 90 prozent. wäßrigen Glykollösung 31 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die Aufarbeitung geschah wie vorher. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung mit verdünnter Salzsäure schieden sich 1,69 g oder 19% m-Anthracencarbonsäure in rotbraunen Flocken aus. Nach dem Umkrystallisieren hatte die m-Anthracencarbonsäure in Übereinstimmung mit Liebermann und Zsuffa¹⁾ einen Schmelzpunkt von 214°. 0,56 g oder 7,9% Anthracen hatten sich gebildet. Die Gesamtumsetzung betrug bei einer Menge von 2,32 g AgBr 30,9%.

3. Mit Benzamid: 20,56 g m-Bromanthracen, 14,52 g Benzamid, 7 g geglühtes Natriumcarbonat und 0,1 g Naturkupfer wurden in 100 ccm Nitrobenzol 20 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde aus dem dunkelbraun gefärbten Reaktionsgemisch das Nitrobenzol mit Wasserdampf abdestilliert, der Rückstand abfiltriert und aus verdünntem Alkohol mehrmals umkrystallisiert, wobei wir 13,8 g oder 58,1% Benzoyl-m-anthramid in Form von schwach grüngelbten Blättchen vom Schmp. 240—242° erhielten. Die Gesamtumsetzung betrug bei einer Menge von 12,98 g AgBr 86,4%.

0,1149 g Subst.: 0,3579 g CO₂, 0,05 g H₂O. — 0,1485 g Subst.: 5,85 ccm N (21°, 758 mm).

C ₂₁ H ₁₅ NO	Ber. C 84,81	H 5,09	N 4,71
	Gef. „ 84,95	„ 4,87	„ 4,56.

4. Mit Phthalimidkalium: 10,28 g m-Bromanthracen, 11,1 g Phthalimidkalium, 0,5 g Natriumacetat und 0,1 g Naturkupfer wurden in 50 ccm Nitrobenzol 12 Stunden zum Sieden erhitzt. Die Aufarbeitung geschah wie vorher beschrieben. Ausbeute an m-Aminoanthracen: 1,4 g oder 18,2%. Die Gesamtumsetzung betrug bei einer Menge von 3,07 g AgBr 40,84%.

5. Mit Chlorkohlensäureester: Nach den von Loevenich und Loeser angegebenen Versuchsbedingungen wurden 10,28 g m-Bromanthracen, 8,68 g Chlorkohlensäureester mit 267 g einprozent. Natriumamalgam 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen und danach 4 Stunden auf

¹⁾ Ber. 44, 205, 208 (1911).

140—150° am Rückflußkühler erhitzt. Die Aufarbeitung geschah wie vorher beschrieben. Wir erhielten 0,35 g oder 3,9% m-Anthracencarbonsäure neben 5,6% Anthracen. Der von Äther und Eisessig nicht gelöste Rückstand bildete eine grün-gelbe Substanz, die sich nicht umkrystallisieren ließ und einen Schmelzpunkt von über 300° zeigte. Wie eine Quecksilberbestimmung ergab, handelte es sich um 9,9-Quecksilberdianthryl, dessen Menge 0,9 g oder 8,1% betrug. Die Gesamtumsetzung war also 17,6%.

0,1345 g Subst.: 0,0562 g HgS.

$C_{20}H_{18}Hg$

Ber. Hg 38,16

Gef. Hg 36,02.

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig

Über die Reduktion von Benzoin mit Natriumamalgam in Alkohol

Von Arnold Weißberger und Herbert Bach

(Eingegangen am 26. Juni 1930)

Bei der Reduktion von Benzoin mit Natriumamalgam in Alkohol bildet sich neben wenig Isohydrobenzoin nach A. Breuer und Th. Zincke¹⁾ Hydrobenzoin bei kleinen Ansätzen (bis 10 g) in Ausbeuten von etwa 35%. Außerdem entsteht viel Benzoesäure und eine Verbindung vom Schmp. 233°. Nach der Untersuchung des einen von uns über die Autoxydation von Benzoin in alkalischer Lösung²⁾ war anzunehmen, daß die Benzoesäure durch Einwirkung des Luftsauerstoffes entsteht. Deshalb führten wir die Reduktion zur Darstellung der beiden Verbindungen für eine physikalische Untersuchung unter Luftabschluß aus.

In einem entsprechend ausgerüsteten Rundkolben wurden 20 g Benzoin in 150 ccm Alkohol und 40 ccm Wasser aufgeschlämmt und unter Stickstoff bei 50° innerhalb von 2 Std. mit 200 g 4 prozent. Natriumamalgam versetzt. Während des Eintragens und zwei weitere Stunden wurde kräftig gerührt. Die anschließende Aufarbeitung ergab 14 g Hydrobenzoin (70% d. Th.) und 3,2 g Isohydrobenzoin (16% d. Th.).

Die von Breuer und Zincke beschriebene Verbindung vom Schmp. 233° wurde hierbei nicht beobachtet, wohl aber bei einem anderen Ansatz mit der doppelten Menge Benzoin, der nach kürzerer Zeit, nachdem sich gerade alles Benzoin gelöst hatte, abgebrochen wurde, und dessen Aufarbeitung neben 3,2 g unverändertem Benzoin 22,6 g Hydrobenzoin, 2,75 g Iso-

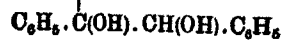
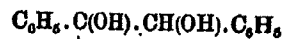
¹⁾ Ann. Chem. 193, 151 (1879).

²⁾ Ber. 61, 1942 (1929).

hydrobenzoin und 2,8 g einer Verbindung vom ungefähren Schmp. 280° lieferte.

Nach einmaligem Umkrystallisieren aus 90prozent. Alkohol, wobei man die Substanz zu dem siedenden Lösungsmittel gibt und nach dem Auflösen gleich abkühlen läßt (s. unten), schmelzen die weißen glänzenden Nadeln bei 280° in den Apparat gebracht bei 248–244° (u) 249–250° (k).

Breuer und Zincke erkannten ihrer Verbindung nach den Verbrennungswerten die Formel $C_{28}H_{30}O_4$ zu und vermuteten, daß sie identisch mit der von H. Goldenberg¹⁾ bei der Reduktion des Benzoin in saurer Lösung erhaltenen Verbindung vom Schmp. 208° ist. Goldenberg hielt seine Verbindung für das Benzoinpinakon. Diese Formulierung wurde von A. Sagumeni²⁾ bestritten und nach H. Kauffmann³⁾ unterscheidet sich das von ihm durch elektrolytische Reduktion von Benzil oder Benzoin dargestellte Benzoinpinakon in einigen Punkten von den Verbindungen der genannten Autoren. Die Verbrennungswerte unserer Substanz stimmen auf die Formel des Benzoinpinakons



4,450, 4,515 mg Subst.: 12,850, 12,990 mg CO_2 , 2,460, 2,505 mg H_2O .

$C_{28}H_{30}O_4$ Ber. C 78,9

H 6,1

Gef. „ 78,74, 78,47

„ 6,18, 6,21

Für diese Konstitution spricht auch das Verhalten der Verbindung. Beim Schmelzen zersetzt sie sich wie die Verbindung von Kauffmann, wobei der Schmelzpunkt um etwa 100° sinkt. Die Schmelze gibt nach dem Auflösen in Alkohol bei Zugabe von alkoholischem Kali in der Kälte die Benzoinreaktion (luftempfindliche Violettfärbung), die die unzersetzte Verbindung nicht zeigt. Wie das Benzpinakon beim Schmelzen in Benzophenon und Benzhydrol zerfällt, bildet die Substanz beim Schmelzen also Benzoin und — vermutlich — Hydrobenzoin. Die gleiche Spaltung tritt auch beim Erhitzen

¹⁾ Ann. Chem. 174, 332 (1874).

²⁾ Ber. 7, 1851 (1874).

³⁾ Z. El. Chem. 4, 462 (1897/98).

mit alkoholischem Kali ein, weshalb die Verbindung bei längerer Dauer der Reduktion (s. oben) verschwindet. Die Verschiedenheit der von den verschiedenen Autoren beobachteten Schmelzpunkte erklärt sich also einmal aus der Zersetzung des Pinakons beim Schmelzen und ferner damit, daß auch beim Erhitzen in Alkohol, also beim Umkrystallisieren schon eine Veränderung eintritt. Für die Formel einer Verbindung von der doppelten Molekulargröße des Benzoins entschied schließlich die Molekulargewichtsbestimmung, die wegen der Zersetzlichkeit der Substanz und ihrer Schwerlöslichkeit in kaltem Benzol kryoskopisch in Dioxan¹⁾, das sich hierbei ausgezeichnet bewährte, ausgeführt wurde.

Das von der I. G. Farbenindustrie bezogene Dioxan war mit Chlorcalcium und wiederholt mit Natrium getrocknet und an einer 50 cm langen, 3,5 cm weiten Hempelschen Kolonne mit Raschig-Ringen aus Glas (1 cm) destilliert. Sdp.₇₆₀ 100,6–100,9° (Ölbad 116°).

0,0628, 0,1122, 0,1941, 0,8147 g Subst. in 15,5 g Dioxan (Schmelzpunkt 11,0°, K_x 4950).

$$\Delta = 0,048, 0,086, 0,148, 0,288^\circ$$

Mol.-Gew.: Ber. 426,35 Gef. 418, 417, 419, 422.

Um Bedenken zu zerstreuen, dieses Molekulargewicht könne durch dimolare Assoziation der hydroxylhaltigen Substanz in dem hydroxylfreien Lösungsmittel hervorgerufen sein, haben wir die Molekulargewichte der ebenfalls hydroxylhaltigen Verbindungen Hydrobenzoin und Isohydrobenzoin in Dioxan bestimmt. Sie sind normal und zeigen, daß eine Molekül-assoziatio in unserem Falle nicht zu befürchten ist.

Hydrobenzoin.

0,1400, 0,2860 g Subst. in 15,5 g Dioxan (s. o.).

$\Delta = 0,200, 0,414^\circ$ Mol.-Gew.: Ber. 214,1 Gef. 223, 220.

Isohydrobenzoin.

0,2808, 0,5235 g Subst. in 15,5 g Dioxan (s. o.).

$\Delta = 0,417, 0,748^\circ$ Mol.-Gew.: Ber. 214,1 Gef. 215, 223.

¹⁾ L. Anschütz u. W. Broeker, Ber. 59, 2844 (1926); W. Herz u. E. Lorentz, Ph. Ch. 140, 406 (1929).

Mittteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck

Über gemischte Oxysulfone der aromatischen Reihe

II. Mitteilung:

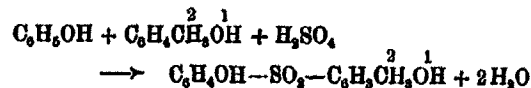
Über Oxyphenyl-Orthooxytolylsulfone

Von Josef Zehenter und Friedrich Plass

(Eingegangen am 26. Juni 1930)

In der I. Mitteilung über gemischte Oxysulfone der aromatischen Reihe wurde das Oxyphenyl-Paraoxytolylsulfon beschrieben¹⁾, welches sich beim Erhitzen von Phenol und p-Kresol mit Schwefelsäure bildet.

In den folgenden Zeilen soll nun über drei Oxyphenyl-Orthooxytolylsulfone berichtet werden, die bei der Einwirkung von Phenol, o-Kresol und Vitriolöl entstehen. Bereitet auch ihre Trennung Schwierigkeiten, so ist es doch gelungen, drei gut gekennzeichnete Verbindungen zu gewinnen, wobei der Vorgang sich kurz durch die Gleichung



ausdrücken läßt. Praktisch bilden sich bei dieser Reaktion als Nebenprodukte 4,4'-Dioxydiphenylsulfon, Orthooxytolylsulfon und Sulfosäuren der angewandten Phenole, wobei Temperatur, Dauer des Erhitzens, Konzentration des Vitriolöls, Mengenverhältnisse der Phenole von Einfluß auf die Ausbeute sind. So hat sich u. a. herausgestellt, daß ein Überschuß von Phenol gegenüber dem o-Kresol die Menge der sich bildenden gemischten Oxysulfone vermehrt. Theoretisch sind, wenn eine Umlagerung der Methyl- und Hydroxylgruppe ausgeschlossen ist und die Sulfongruppe ($\text{SO}_2\langle$) an der gleichen Stelle in den Benzolkernen eingreift, vier Isomere möglich. Der Einfachheit

¹⁾ Dies. Journ. [2] 123, 276 (1929).

wegen sollen die hier gefundenen drei Isomeren als α -Oxysulfon (Schmp. 246—247°), β -Oxysulfon (Schmp. 237°) und γ -Oxysulfon (Schmp. 204°) bezeichnet werden, wobei dem ersten auf Grund der sich daraus bildenden Sulfosäuren, der Paraphenolsulfosäure und der 1-Oxy-2-methylbenzol-sulfosäure-(4) wahrscheinlich die Konstitution eines 1-Oxybenzol-1-Oxy-2-methylbenzol-4-sulfons zukommt. Welcher Aufbau dem β - und γ -Oxysulfon entspricht, konnte wegen Materialmangels einstweilen nicht festgestellt werden. Die Löslichkeitsverhältnisse sind bei allen drei Oxysulfonen ziemlich gleich, sie sind mehr oder minder schwer löslich in Wasser, Alkohol, Methylalkohol, Aceton, Äther, Chloroform, Eisessig und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Benzol, Toluol, Xylol und Petroleumäther. Was die Ausbeute betrifft, so ist dieselbe gut für das α -Oxysulfon, gering an β -Oxysulfon und besonders an γ -Oxysulfon.

Experimenteller Teil

Ein Gemisch von 50 g Phenol, 25 g o-Kresol und 34 g Vitriolöl (8—10% SO_2) wird durch 5 Stunden auf 175—180° erhitzt, worauf die dunkelrote, sirupartige Masse in ungefähr 500 ccm Wasser gegossen wird. Sie erstarrt nach und nach körnig. Zur Entfernung der gebildeten Sulfosäuren wird sie abfiltriert und ausgewaschen. Im Rückstand sind dann die Oxysulfone, deren Trennung, kurz angedeutet¹⁾, in der Weise geschieht, daß das Rohprodukt in Alkohol gelöst und der Krystallisation überlassen wird. Die zuerst abgeschiedenen Krystalle sind wesentlich o-Oxytolylsulfon (Schmp. 263°). Das alkoholische Filtrat wird eingeengt, bis Krystalle sich auszuscheiden beginnen. Dieselben werden durch Lösen in Alkohol und Fällen mit siedend heißem Wasser gereinigt und stellen das Hauptprodukt zur Gewinnung des α -Oxysulfons dar. Die Filtrate von demselben geben nach längerem Stehen kahnförmige Gebilde, welche bei weiterer Reinigung das β -Oxysulfon liefern. Aus den Mutterlauge erhält man durch Konzentration Krystalle, welche dem γ -Oxysulfon entsprechen.

¹⁾ Ausführlich ist die schwierige und zeitraubende Trennung in der Dissertation von Friedrich Plass (Innsbruck, Universität, Mai 1930) angegeben.

I. α -Oxyphenyl-Orthooxytolylsulfon (α -Oxysulfon)

Das früher erwähnte Produkt zur Gewinnung des α -Oxysulfons wird mit Essigsäureanhydrid acetyliert, worauf sich der in Alkohol schwer lösliche Ester des genannten Sulfons von dem leicht löslichen Ester des noch vorhandenen *o*-Oxytolylsulfons trennen läßt. Verseifen des ersteren mit Kalilauge, Ausfällen mit Salzsäure und Umkrystallisieren aus Alkohol liefert das reine α -Oxysulfon, aus Prismen bestehend, mit einem Schmp. 246—247°. Die Elementaranalyse der Substanz ergab:

0,1656 g Subst.: 0,1440 g BaSO₄ (Carius). — 0,2843 g Subst.: 0,5122 g CO₂, 0,0987 g H₂O, 0,2088 g BaSO₄ (Dennstedt).

C ₁₂ H ₁₀ O ₄ S	Ber. C 59,05	H 4,58	S 12,14
	Gef. „ 59,49	„ 4,70	„ 11,95, 12,06.

Acetylesther: farblose Prismen, Schmp. 129°, dargestellt wie oben angegeben.

0,1694 g Subst.: 0,1143 g BaSO₄.

C ₁₇ H ₁₆ O ₆ S	Ber. S 9,21	Gef. S 9,26.
--	-------------	--------------

Benzylester, erhalten durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf die alkalische Lösung des Sulfons, farblose, seiden glänzende Prismen, Schmp. 188°.

0,1528 g Subst.: 0,0762 g BaSO₄.

C ₁₇ H ₁₆ O ₆ S	Ber. S 6,79	Gef. S 6,87.
--	-------------	--------------

Nitroderivat. Bildet sich bei Einwirkung der zehnfachen Menge Salpetersäure (spez. Gew. 1,1) auf das Sulfon unter Erwärmen auf 100°. Die nach dem Erkalten und Verdünnen mit Wasser erhaltene Masse wird aus Eisessig umkrystallisiert. Prismenförmige Krystalle, Schmp. 210—212°.

0,1694 g Subst.: 0,1107 g BaSO₄. — 4,418, 4,413 mg Subst.: 0,3268 ccm N (23°, 717 mm), 0,3382 ccm N (23°, 706 mm).

C ₁₂ H ₁₀ (NO ₂) ₂ O ₄ S	Ber. N 7,90	S 9,06
	Gef. „ 8,08, 8,09	„ 8,97.

Bei Anwendung von konz. Salpetersäure findet Abspaltung von Schwefelsäure statt.

Bromderivat. Bei Einwirkung von Brom im Überschusse entsteht unter Entwicklung von Bromwasserstoff ein Tribrom- α -oxysulfon, welches nach Umkrystallisieren aus Eisessig farblose Prismen bildet. Schmp. 266—267°.

0,1696 g Subst.: 0,1894 g AgBr, 0,0806 g BaSO₄.

C ₁₃ H ₉ O ₄ Br ₂ S	Ber. Br 47,87	S 6,40
	Gef. „ 47,58	„ 6,52.

Wirkt auf α -Oxysulfon die 4—5 fache Menge konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur ein, so löst es sich nach einigen Tagen vollständig auf. Verdünnt man mit Wasser, bleibt die Lösung klar, es hat sich, ähnlich den anderen Oxysulfonen, eine Oxysulfondisulfosäure gebildet, wie aus der Analyse des Bariumsalzes, erhalten durch Neutralisieren mit Bariumcarbonat, hervorgeht.

0,9270 g lufttrockene Subst. bei 110°: 0,0302 g H₂O, 0,1861 g BaSO₄.

(C ₁₃ H ₉ O ₁₀ S ₂ Ba ₂ + 3H ₂ O) + 4H ₂ O	Ber. 4H ₂ O 8,77	Gef. 4H ₂ O 9,24
C ₁₃ H ₉ O ₁₀ S ₂ Ba ₂ + 3H ₂ O	Ber. Ba 36,68	Gef. Ba 36,89.

Das Salz bildet nadelförmige, in Wasser schwer lösliche Krystalle, die wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine weinrote Färbung. Beim Erhitzen auf höhere Temperaturen als 110° tritt Zersetzung ein.

Beim Erhitzen des α -Oxysulfons mit konz. Schwefelsäure auf 100° tritt rasch Lösung ein; aus der mit Bariumcarbonat abgesättigten Flüssigkeit scheiden sich zuerst Krystalle ab, welche nach ihrer Reinigung dem früher erwähnten C₁₃H₉O₁₀S₂Ba₂ + 7H₂O entsprechen, in der Mutterlauge sind die Bariumsalze der Paraphenolsulfosäure und der Orthokresolparasulfosäure enthalten.

II. β -Oxyphenyl-Orthooxytolylsulfon (β -Oxysulfon)

Aus den alkoholischen Filtraten von der Gewinnung und Reinigung des α -Oxysulfons werden durch Fällen mit heißem Wasser und Umkrystallisieren aus demselben schließlich zarte, stäbchenförmige Gebilde mit einem Schmelzpunkt von 237° erhalten, das β -Oxysulfon darstellend. Krystallwasser wurde keines gefunden.

0,1172 g Subst.: 0,1045 g BaSO₄. — 0,2516 g Subst.: 0,5485 g CO₂, 0,1112 g H₂O, 0,2215 g BaSO₄.

C ₁₂ H ₁₁ O ₄ S	Ber. C 59,05	H 4,58	S 12,14
	Gef. „ 59,48	„ 4,94	„ 12,25, 12,09.

Acetylderivat, mit Essigsäureanhydrid erhalten und aus Alkohol umkrystallisiert: nadelförmige Krystalle mit Schmelzpunkt 134—135°.

0,1790 g Subst.: 0,1206 g BaSO₄. — 0,2399 g Subst.: 0,5170 g CO₂,
0,0974 g H₂O, 0,1659 g BaSO₄.

C ₁₇ H ₁₆ O ₆ S	Ber. C 58,59	H 4,68	S 9,21
	Gef. „ 58,77	„ 4,55	„ 9,25, 9,49.

Beim Verseifen des Acetylderivats und des unten beschriebenen Benzoylderivats stellt sich die bemerkenswerte Erscheinung ein, daß eine Umlagerung stattfindet, indem sich α -Oxysulfon bildet. Eine Reinigung des β -Oxysulfons über sein Acetyl- bzw. Benzoylderivat ist daher nicht durchführbar und muß umständliches Umkrystallisieren angewendet werden. Der Grund für diese Umlagerung scheint auf die Gegenwart von Essigsäure bzw. Benzoesäure zurückzuführen zu sein, da β -Oxysulfon beim Erhitzen mit Kalilauge und Ausfällen mit Salzsäure, als auch mit verdünnter Salzsäure oder Wasser keine Änderung erleidet.

Benzoylderivat. Gewonnen durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf die alkalische Lösung des Sulfons, farblose, perlmutterartig glänzende Blättchen, Schmp. 196°.

0,1584 g Subst.: 0,0738 g BaSO₄. — 0,2300 g Subst.: 0,5805 g CO₂,
0,0918 g H₂O, 0,1090 g BaSO₄.

C ₁₇ H ₁₆ O ₆ S	Ber. C 68,61	H 4,27	S 6,79
	Gef. „ 68,83	„ 4,44	„ 6,60, 6,50.

Nitroderivat. Wie beim α -Oxysulfon bildet sich in ähnlicher Weise ein Dinitroabkömmling. Aus Eisessig umkrystallisiert hellgelbe Blättchen mit Schmp. 214—215°. Ein Teil des Sulfons wird unter Abscheidung von Schwefelsäure zersetzt.

8,378 mg Subst.: 0,251 ccm N (23°, 768 mm).

C ₁₈ H ₁₆ O ₆ N ₂ S	Ber. N 7,91	Gef. N 7,98.
---	-------------	--------------

Bromderivat. Arbeitet man unter denselben Bedingungen wie beim α -Oxysulfon, bildet sich eine dreifach bromierte Verbindung, welche, aus Eisessig umkrystallisiert, farblose Prismen bildet. Schmp. 270—271°.

0,1752 g Subst.: 0,1962 g AgBr, 0,0856 g BaSO₄.

C ₁₂ H ₆ O ₄ Br ₃ S	Ber. Br 47,87	S 6,40
	Gef. „ 47,66	„ 6,70.

Liegen auch die Schmelzpunkte des α - und β -Oxysulfons, sowie ihrer Derivate verhältnismäßig nahe beieinander, muß

aus den verschiedenen Löslichkeitsverhältnissen, sowie der Konstanz der Schmelzpunkte trotz öfteren Umkrystallisierens angenommen worden, daß zwei verschiedene Oxysulfone vorliegen.

III. γ -Oxyphenyl-Orthooxytolylsulfon (γ -Oxysulfon)

Aus den Mutterlaugen des β -Oxysulfons scheiden sich Krystalle ab, welche zur Trennung von geringen Mengen des letzteren in üblicher Weise in die Benzoylderivate übergeführt wurden. Von denselben ist das des β -Oxysulfons in Alkohol schwer, das des γ -Oxysulfons leicht löslich. Durch Verseifung des leicht löslichen Anteils mit Kalilauge, Ansäuern mit Salzsäure, Entfernung der gleichzeitig gebildeten Benzoesäure mit heißem Benzol und Umkrystallisieren des in demselben unlöslichen Teils aus Wasser, erhält man farblose Nadeln mit dem Schmp. 204°. Krystallwasserfrei.

0,1601 g Subst.: 0,1412 g BaSO₄. — 0,2596 g Subst.: 0,5635 g CO₂, 0,1081 g H₂O, 0,2818 g BaSO₄.

C ₁₅ H ₁₃ O ₂ S	Ber. C 59,05	H 4,58	S 12,14
	Gef. „ 59,20	„ 4,44	„ 12,11, 12,23.

Acetylderivat. Gewonnen wie die Ester der Isomeren, aus verdünntem Alkohol in derben Prismen zu erhalten. Schmp. 120°.

Benzoylderivat. Gleichfalls in ähnlicher Weise dargestellt wie die früheren. Krystallisiert aus Alkohol in feinen Nadeln. Schmp. 155°.

0,2608 g Subst.: 0,6548 g CO₂, 0,1016 g H₂O, 0,1292 g BaSO₄.

C ₁₇ H ₁₅ O ₂ S	Ber. C 68,61	H 4,27	S 6,79
	Gef. „ 68,60	„ 4,37	„ 6,81.

Es hat sich wie beim α - und β -Oxysulfon ein Dibenzoylderivat gebildet.

Was die bei der Darstellung der drei beschriebenen Oxysulfone nebenher entstehenden Sulfosäuren betrifft, so ist die Hauptmenge derselben p-Phenolsulfosäure; in geringerer Menge bildet sich auch o-Kresol-p-sulfosäure.

Zum Schlusse sei der Demonstratorin am hiesigen Institut, Frä. Hildegard Huber, für die Ausführung der Mikrostickstoffbestimmungen der beste Dank gesagt.

Mitteilung aus dem Laboratorium für organ. Chemie an der Universität
Upsala (Prof. Dr. I. Ramberg)

Spaltung der Äthylen-bis-sulfonessigsäure in alkalischer Lösung

Sulfinessigsäure und Oxyäthylsulfonessigsäure

Von J. A. Reuterskiöld

Mit einer Figur

(Eingegangen am 8. Juni 1930)

Nach den Untersuchungen von Otto¹⁾, Stuffer²⁾, Autenrieth³⁾, Fromm⁴⁾, Baumann⁵⁾ u. a. m. werden Disulfone, deren SO₂-Gruppen an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind, in alkalischer Lösung derart gespalten, daß unter Aufnahme von Wasser ein Oxysulfon und eine Sulfinsäure gebildet wird. Bei Anwendung dieser sogenannten Stufferschen Regel auf die Äthylen-bis-sulfonessigsäure ist ein Reaktionsverlauf nach folgendem Formelbild zu erwarten:



wobei Oxyäthylsulfonessigsäure und Sulfinessigsäure auftritt. Dabei wird insgesamt das Anderthalbfache der der Sulfonessigsäure äquivalenten Menge Lauge verbraucht. Wenn man nun die nach Tiberg⁶⁾ dargestellte Äthylen-bis-sulfonessigsäure mit einem Überschuß an Alkali 2 Stunden bei Raumtemperatur behandelt, findet man tatsächlich beim Zurücktitrieren einen Alkaliverbrauch, der fast genau dem 1,5 fachen der äquivalenten

¹⁾ Otto u. Damköhler, dies. Journ. [2] 80, 171, 821 (1884); Otto, Ann. Chem. 233, 181 (1894).

²⁾ Stuffer, Ber. 23, 1408, 3226 (1890).

³⁾ Autenrieth, Ber. 19, 2810 (1886); 24, 1512, 166 (1891).

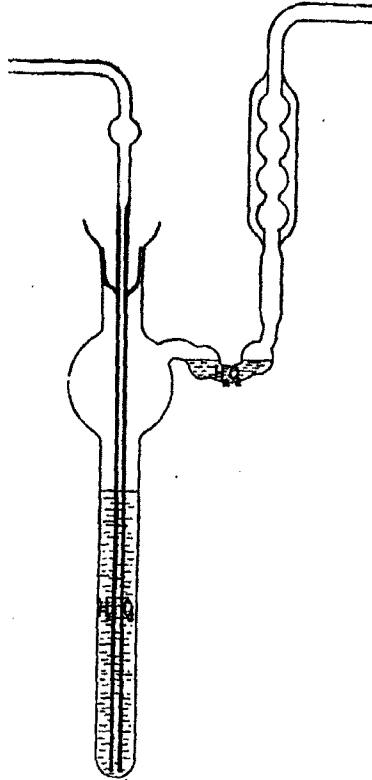
⁴⁾ Fromm, Ann. Chem. 253, 135 (1889).

⁵⁾ Baumann u. Walter, Ber. 26, 1124 (1893).

⁶⁾ Tiberg, Ber. 49, 2028 (1916).

Menge entspricht. Beim Ansäuern dieser Lösung wird Schwefeldioxyd abgespalten. Wenn die Lösung vor dem Ansäuern einige Stunden mit Wasserstoffperoxyd behandelt wird, erhält man bei Zusatz von BaCl_2 keine Schwefelsäurereaktion. Die Isolierung der Sulfinessigsäure als Strontiumsalz gelang mit einer Ausbeute von 80–90%. Beim Ansäuern einer Lösung dieses Salzes wird quantitativ Schwefeldioxyd abgespalten.

Analytisches



Apparat zur SO_2 -Bestimmung, mit Schliff und Quecksilberdichtung
Fig. 1

Das beim Ansäuern der Lösung des Strontiumsalzes der Sulfinessigsäure abgespaltene Schwefeldioxyd wurde durch Absorption in einer 6–8 prozent. Lösung von destilliertem Perhydrol (auf reinem H_2O_2 berechnet) bestimmt. Schwefeldioxyd wird dabei quantitativ zu Schwefelsäure oxydiert und diese dann als BaSO_4 bestimmt. Die Konstruktion des Absorptionsrohres ergibt sich aus Fig. 1. Die Methode gestattet auch gleichzeitige quantitative Bestimmung von Schwefeldioxyd und Kohlensäure, in welchem Falle der Absorptionsapparat zwischen dem Siedekolben und den U-Rohren in einen Kohlensäurebestimmungsapparat nach Fresenius¹⁾ eingeschaltet wird. Durch die Apparatur wird ein luftfreier Stickstoffstrom

¹⁾ Treadwell, Kurzes Lehrbuch der anal. Chemie 2, 10. Aufl., S. 326.

geleitet. Der Siedekolben (ein 100 ccm-Säureströmkolben) wird anfangs vorsichtig erwärmt, so daß sich die Blasen im seitlichen Rohr noch gut zählen lassen. Nach gelindem Sieden während 10 Minuten vergrößert man die Flamme, so daß ein starker Wasserdampfstrom in die Wasserstoffperoxydlösung eingeleitet wird, wodurch diese zur Siedehitze erwärmt wird. Dabei zersetzt sich das Wasserstoffperoxyd und die Kohlensäure wird ausgetrieben und im Kaliapparat absorbiert. Nachdem etwa 10 ccm der Lösung überdestilliert sind, unterbricht man die Erwärmung und verstärkt den Stickstoffstrom.

Analysen von titrierten Sulfitlösungen

Zwecks Prüfung der Methode wurden Sulfitlösungen bereitet und jodometrisch eingestellt. Die Lösung wurde in den Apparat pipettiert, mit HCl angesäuert und dann das SO_2 in die Wasserstoffperoxydlösung übergetrieben.

	Gefundene g BaSO_4		Nach jodometrischen Bestimmungen ber. BaSO_4
Lösung 1:	0,1788	0,1784	0,1788
Lösung 2:	0,2522	0,2524	0,2519

Bestimmung von Kohlensäure bei Gegenwart von Schwefeldioxyd

Einwage:	0,2088 g KHCO_3	berechnet	48,96% CO_2
Gefunden:	0,0917 g CO_2	entsprechend	48,92% CO_2

Sulfinessigsäure

10 g Äthylen-bis-sulfonessigsäure werden in 140 ccm Wasser suspendiert und mit etwas mehr als $\frac{3}{2}$ Äquivalenten 4 n-Natronlauge versetzt, wobei man eine klare Lösung erhält. Nach 24 Stunden wird die Lösung mit Salzsäure neutralisiert und mit einer Lösung von 10 g Strontiumchlorid in wenig Wasser versetzt. Das Volumen der Lösung beträgt nun etwa 200 ccm. Man versetzt mit 260 ccm Aceton, anfangs nur tropfenweise unter kräftigem Schütteln, bis die Lösung sich trübt. Man läßt dann stehen, bis die Lösung wieder klar wird und setzt nun erst den Rest des Acetons im Laufe einer Stunde zu. Nach Zusatz der gesamten Acetonmenge läßt man über Nacht stehen, wobei noch eine geringe Menge Strontiumsalz ausfällt. Die krystallinische Fällung wird abgesaugt; sie besteht aus fast reinem sulfinessigsäuren Strontium. Zum Umkrystallisieren

löst man 1 g Salz in 80 ccm Wasser und versetzt in der oben beschriebenen Weise mit 35 ccm Aceton. Ausbeute etwa 90%₀ Rohprodukt. Bei jedem Umkrystallisieren verliert man etwa 10%₀. Das Salz ist nach zweimaligem Umkrystallisieren rein, und enthält nach dem Trocknen über Schwefelsäure im Vakuum $\frac{1}{2}$ H₂O. Der Wassergehalt variiert etwas, wie sich aus den folgenden Analysen an zwei verschiedenen Präparaten ergibt. SO₂ wurde nach der oben beschriebenen Methode bestimmt.

0,1878 g Subst.:	0,1156 g SrSO ₄ .	—	0,2436 g Subst.:	0,2597 g BaSO ₄ .	
—	0,1905 g Subst.:	0,1582 g SrSO ₄ .	—	0,1847 g Subst.:	0,1954 g BaSO ₄ .
C ₂ H ₂ O ₄ SSr + $\frac{1}{2}$ H ₂ O		Ber. Sr	40,07	SO ₂	29,26
		Gef. „	40,08, 39,62	„	29,29, 29,05.

Das Verhältnis Sr/SO₂ ist in beiden Fällen fast dasselbe, nämlich 1,0005 bzw. 0,9970.

0,1978 g Subst.:	0,0799 g CO ₂ ,	0,0261 g H ₂ O.
C ₂ H ₂ O ₄ SSr + $\frac{1}{2}$ H ₂ O		
	Ber. C	10,98
	H	1,38
	Gef. „	11,09
	„	1,49

Bei Destillation einer Lösung des Strontiumsalzes mit Schwefelsäure zerfällt die Sulfinessigsäure, wobei Essigsäure gebildet wird. Diese wurde nach Zusatz von Wasserstoffperoxyd durch eine zweite Destillation von der schwefligen Säure getrennt. Das zweite Destillat, welches nur Essigsäure enthalten soll, verbrauchte in einem Falle 15,5 ccm 0,52 n-Lauge, ber. 17,0 ccm. Die neutralisierte Lösung wurde konzentriert und mit Silbernitrat gefällt.

0,1798 g Subst.:	0,1156 g Ag.
C ₂ H ₂ O ₄ Ag	
Ber. Ag	64,61
Gef. Ag	64,47

Wenn eine Lösung von sulfinessigsaurem Strontium mit Wasserstoffperoxyd versetzt wird, tritt nach einiger Zeit eine schwerlösliche krystallinische Fällung auf, deren Löslichkeitsverhältnisse usw. gänzlich mit denen des von Stillich¹⁾ beschriebenen Salzes der Sulfoessigsäure übereinstimmen, welches etwas mehr als 1 H₂O enthält. Das Salz wurde nach einmaligem Umkrystallisieren analysiert.

0,1759 g Subst.:	0,1809 g SrSO ₄ .	—	0,2509 g Subst.:	0,0902 g CO ₂ ,
0,0404 g H ₂ O.				

¹⁾ Stillich, dies. Journ. 75, 544 (1907).

$C_2H_2O_4SSr + H_2O$	Ber. Sr 85,95	C 9,85	H 1,64
	Gef. „ 85,50	„ 9,80	„ 1,80

Das Strontiumsalz der Sulfinessigsäure ist in reinem Wasser sehr leicht löslich und krystallisiert daraus nur schlecht. Die Lösung wird von Phenolphthalein nicht gefärbt.

Das Silbersalz der Säure erhält man durch tropfenweises Fällen einer Strontiumsalzlösung mit einer Silbernitratlösung bei 30–40° C. 8,4 g Strontiumsalz gaben 12,0 g Silbersalz, berechnet 12,9 g.

Das Silber wurde in salpetersaurer Lösung nach Austreiben des SO_2 durch Kochen als AgCl bestimmt.

0,1844, 0,4286, 0,2768 g Subst.: 0,1552, 0,3611, 0,2228 g AgCl.

$C_2H_2O_4SAg$	Ber. Ag 68,86	Gef. Ag 68,35, 68,41, 68,30
----------------	---------------	-----------------------------

Die SO_2 -Bestimmung im oben beschriebenen Apparat ergab:

0,4126 g Subst.: 0,2861 g $BaSO_4$.

$C_2H_2N_2SAg$	Ber. SO_2 18,96	Gef. SO_2 19,08
----------------	-------------------	-------------------

Die Silberbestimmungen wurden an drei verschiedenen Produkten nach wiederholtem Auswaschen mit Wasser und Alkohol ausgeführt, gaben aber immer zu niedrige, aber verhältnismäßig konstante Werte.

Aus dem Reaktionsgemisch nach dem Zerfall der Bisulfonsäure erhält man nur dann ohne Zusatz von Aceton, Alkohol u. dgl. Fällungen mit Metallsalzen, z. B. mit Bleiacetat, wenn es sehr konzentriert ist. Diese Fällungen sind jedoch nicht einheitlich. Das Bariumsalz fällt zusammen mit dem Salz der Oxyäthylsulfonessigsäure nach Zusatz von $BaCl_2$ und Alkohol.

In neutraler und alkalischer Lösung ist die Sulfinessigsäure auch bei kürzerem Erwärmen beständig. In saurer Lösung wird auch bei niedriger Temperatur sofort SO_2 abgespaltet. Die Isolierung der Säure aus wässriger Lösung ist daher ausgeschlossen. Versuche, das Silbersalz mit ätherischer Salzsäure bei $-20^\circ C$ zu zerlegen, waren ergebnislos, da auch dabei SO_2 abgespaltet wird. Beim Verdampfen der Ätherlösung wurden Krystalle von Eisessig erhalten.

Bei $-70^\circ C$ kann man jedoch in Aceton eine ziemlich beständige Lösung der Sulfinessigsäure erhalten. Zu diesem Zwecke wird in eine Suspension des Silbersalzes in Aceton,

die mit Kohlensäureschnee und Alkohol in einem Weinholdbecher gekühlt wird, unter Turbinieren die berechnete Menge gasförmiger, trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Die Umsetzung erfolgt ziemlich glatt. Das Silberchlorid wird durch ein Filtrierrohr im Vakuum abfiltriert und das Filtrat in einem zweiten, in derselben Weise gekühlten Gefäß aufgefangen. Diese Lösung wird dann zu Natronlauge gegossen, in der kein Zerfall stattfindet. Die ganze Operation beansprucht eine Zeit von $1\frac{1}{2}$ Stunde. Die Lösung gibt keine Silberreaktionen, woraus folgt, daß möglicherweise unzersetztes Silbersalz der Säure beim Filtrieren zurückgehalten wurde. Wenn man die Lösung mit Wasserstoffperoxyd versetzt, erhält man nach dem Ansäuern eine kaum merkliche Reaktion auf Schwefelsäure, woraus sich ergibt, daß die Sulfinessigsäure sich in der Acetonlösung nicht nennenswert zersetzt hat. Aus der Lösung konnten dann 75% der berechneten Menge sulfocessigsäures Strontium isoliert werden. Durch diesen Versuch wurde also festgestellt, daß die Sulfinessigsäure bei einer Temperatur von -70°C in Aceton ziemlich beständig ist.

Oxyäthylsulfonessigsäure

Aus der vom Hauptanteil der Sulfinessigsäure befreiten Lösung kann die Oxyäthylsulfonessigsäure als Bleisalz isoliert werden. Man verfährt dabei folgendermaßen. Strontium wird mit Soda gefällt, das Aceton wird abgedampft, die Sulfinessigsäure durch Salzsäure zersetzt und SO_2 durch Aufkochen entfernt. Aus der neutralisierten Lösung wird das Chlor mit Silbernitrat und Chromat als Indicator gefällt. Die Chromsäure wird mit etwas Bleinitrat gefällt und das Filtrat von der Fällung wird auf $\frac{1}{10}$ des ursprünglichen Volumens eingeeengt. Die Lösung wird mit einer konz. Lösung der berechneten Menge Bleinitrat versetzt und das doppelte Volumen der Lösung an Alkohol zugesetzt. Das Bleisalz fällt als zähe Masse aus. Die Lösung wird abgegossen und zum Rückstand wird Wasser gesetzt, worauf das Salz beim Reiben krystallisiert. Es wird zweimal aus Wasser umkrystallisiert. Ausbeute etwa 45% reines Produkt. Das Salz krystallisiert in verfilzten Nadeln, welche die ganze Lösung erfüllen.

Das Salz gibt über Schwefelsäure leicht $1\text{H}_2\text{O}$ ab. Es ist daher wahrscheinlich, daß die Formel des wasserhaltigen Salzes zu schreiben ist $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}_2\text{COO})_2\text{Pb} + \text{H}_2\text{O}$. Entsprechende Salze der Glykolsäure mit Antimon sind von Jordis und Meyer¹⁾ beschrieben worden. Die Säure als solche geht nicht in dieser Weise in Äther über. Von Otto²⁾ ist gezeigt worden, daß Oxy sulfone leicht in Äther übergehen.

Analysen von an der Luft getrocknetem Salz

0,2078 g Subst.: 0,1165 g PbSO_4 . — 0,2285 g Subst.: 0,1482 g CO_2 ,
0,0528 g H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_9\text{S}_2\text{Pb} + \text{H}_2\text{O}$	Ber. Pb 38,27	C 17,74	H 2,81
	Gef. „ 38,30	„ 17,69	„ 2,59.

Analysen von im Vakuum über Schwefelsäure getrocknetem Salz

0,1478 g Subst.: 0,0859 g PbSO_4 . — 0,1978 g Subst.: 0,1389 g CO_2 ,
0,0418 g H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_9\text{S}_2\text{Pb}$	Ber. Pb 39,58	C 18,85	H 2,81
	Gef. „ 39,70	„ 18,47	„ 2,88.

Das Bleisalz kann aus dem reinem Natriumsalz der Säure gefällt werden. Die Fällung erfolgt jedoch bei Gegenwart von auch nur mäßigen Mengen Neutralsalzen, insbesondere Acetat, nicht oder nur unvollständig. Unter diesen Bedingungen fällt es nur aus konz. Lösung bei Zusatz von Alkohol einigermaßen vollständig, und zwar meistens amorph.

Die reine Oxyäthylsulfonessigsäure erhält man aus dem Bleisalz durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff. In die wäßrige Suspension des Salzes wird Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet und die Lösung dann auf der Maschine geschüttelt. Dann wird neuerdings Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis alles Bleisalz umgesetzt ist. Die Lösung wird filtriert und das Filtrat bei 80°C im Luftstrom verdampft. Dabei scheidet sich die Säure in gut ausgebildeten Krystallen ab, die bei $87\text{--}89^\circ\text{C}$ schmelzen.

0,2249 g Subst.: 11,41 ccm 0,1171 n-Natronlauge. — 0,1575 g
Subst.: 0,2199 g BaSO_4 . — 0,2088 g Subst.: 0,2180 g CO_2 , 0,0876 g H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_8\text{S}_2$	Ber. Äqv.-Gew. 168,15	S 19,07	C 28,56	H 4,80
	Gef. „ 168,8	„ 19,18	„ 28,51	„ 4,82.

¹⁾ Jordis u. Meyer, Abegg, Handb. d. anorg. Chem. 8:8, 608.

²⁾ Otto u. Damköhler, dies. Journ. [2] 80, 358 (1884).

Die Säure gibt wie die Glykolsäure mit Wasserstoffperoxyd bei Gegenwart von Ferrisalzen und Ammoniak Aldehydgeruch, wahrscheinlich Formaldehyd. Wenn die Säure in alkalischer Lösung mit Schwefelkohlenstoff in berechneter Menge behandelt wird, geht dieser in Lösung. Die sich dabei bildende Verbindung reagiert mit Bromäthyl und Benzylchlorid, die Reaktionsprodukte zeigen jedoch ganz andere Löslichkeitsverhältnisse, als die von Holmberg¹⁾ dargestellten entsprechenden Verbindungen der Glykolsäure. Die Blei- und Kupfersalze dagegen gleichen den von Holmberg beschriebenen Salzen.

Bromierungsversuche. Darstellung von (Dibrommethyl-sulfonyl-äthyl)-äther

Äthylen-bis-sulfonessigsäure wird mit Lauge, wie oben beschrieben, zersetzt. Die Sulfinessigsäure wird durch Salzsäurezusatz zersetzt, die Lösung neutralisiert und mit überschüssigem Bicarbonat versetzt. Man leitet dann in die Lösung einen mit Bromdämpfen beladenen Luftstrom ein. Die Lösung darf während der Reaktion nur schwach gelb gefärbt sein. Die Bromierung muß langsam erfolgen und nimmt mehrere Tage in Anspruch. Bei direktem Zusatz von Brom und bei Bromierung in saurer Lösung erhält man schmierige Produkte. Die sich abscheidende Fällung wird von Zeit zu Zeit abfiltriert und zuerst aus Chloroform, dann aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 126,5—127,5° C. Die Analysen entsprechen der Formel: $O(CH_2CH_2SO_2CHBr_2)_2$.

0,1506 g Subst.: 0,2075 g AgBr, 0,1280 g BaSO₄. — 0,1753 g Subst.: 0,0856 g CO₂, 0,0296 g H₂O.

$C_6H_{10}O_6S_2Br_4$	Ber. Br 58,60	S 11,75	C 18,19	H 1,85
Gef. „	58,64	„ 11,68	„ 18,32	„ 1,89.

Ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmung in Aceton

0,1241 g, 0,8181 g Subst. in 5,66 g Aceton: $\Delta T = 0,070^\circ$, $0,184^\circ$.

$C_6H_{10}O_6S_2Br_4$ Ber. 546 Gef. 564, 550.

Es sei hier bemerkt, daß im allgemeinen bei der Bromierung von Sulfoncarbonsäuren von der Form $-SO_2CH_2COOH$ die Substitution an der CH_2 -Gruppe mit Abspaltung von Kohlensäure verbunden ist.

¹⁾ Holmberg, dies. Journ. [2] 75, 178 (1907).

218
F. E. W.

Mittellung aus dem Chemischen Staatsinstitut Hamburg, Universität

Über das Zerlegen der Säuren aus Erdnußöl unter Verwendung neuer Prinzipien bei der fraktionierten Destillation

Von Ernst Jantzen und Carl Tiedeke

Mit 3 Figuren

(Eingegangen am 4. Juni 1930)

Die Frage, ob Fettsäuren mit verzweigten Ketten oder mit Ketten von ungerader Kohlenstoffzahl in den natürlichen Fettsäuren vorkommen, ist chemisch wie biologisch wichtig. Die An- oder Abwesenheit bestimmter Verzweigungstypen der Ketten und bestimmter ungerader Kohlenstoffzahlen kann Aufschlüsse über die biologische Synthese der Fettsäuren geben.

Aus diesem Grunde haben wir geprüft, ob die Isobehen-säure (Isodocosansäure C_{22}) von Ehrenstein und Stuewer¹⁾ tatsächlich eine Isosäure ist. In Verbindung damit haben wir die strittige Frage, welche Struktur die sogenannte Lignocerinsäure aus Erdnußöl besitzt, untersucht.

Ehrenstein und Stuewer¹⁾ haben vor einigen Jahren im hiesigen Institut gefunden, daß die Schmelzpunkte der nach den damals bekannten Methoden aus Erdnußöl hergestellten Arachinsäure und ihrer Derivate nicht mit denen synthetischer Arachinsäure (n-Eicosansäure C_{20}) und ihrer Derivate übereinstimmen. Sie fanden überdies an verschiedenen teils selbst-bereiteten, teils fremden Präparaten das Molekulargewicht der Docosansäure (C_{22}). Es lag aber auch nicht n-Docosansäure vor, denn dafür schmolzen die Säuren viel zu tief. Aus diesen Gründen sahen die Autoren die Erdnuß-Arachinsäure als eine Isodocosansäure an. Cohen²⁾ konnte 3 Jahre später aus Erd-

¹⁾ Ehrenstein u. Stuewer, dies. Journ. 105, 199—207 (1922).

²⁾ Cohen, Akademie van Wetenschappen te Amsterdam, Proc. sect. science 28, 2, 680—685 (1925).

nußöl die wahre n-Eicosansäure und eine als Lignocerinsäure (C_{24}) (Schmp. 80—80,5°) angesprochene Substanz gewinnen. Er verneint die Anwesenheit einer Docosansäure. Schließlich konnten Holde, Bleyberg und Rabinowitsch¹⁾ aus einer in üblicher Weise bereiteten Erdnuß-, Arachinsäure“ n-Docosansäure gewinnen. Sie schieden auch Fraktionen ab, in denen sie Andeutungen für eine Heneicosansäure (C_{31}) und eine Pentacosansäure (C_{25}) erblickten.

Die Tetracosansäure des Erdnußöls, Lignocerinsäure genannt, wird seit den Untersuchungen von Meyer, Brod und Soyka²⁾ als Isotetracosansäure angesehen. Da aber die von den Autoren untersuchte Säure nicht einwandfrei einheitlich war, ist auch der Strukturbeweis nicht zwingend, worauf schon P. Brigl³⁾ in seiner Arbeit über die Tetracosansäure des Buchenholztees hinwies. Cohen und auch Holde (a. a. O.) bezweifeln ebenfalls die Feststellung von Meyer und seinen Mitarbeitern, haben aber ebensowenig wie ihre Vorgänger n-Tetracosansäure aus dem Erdnußöl abgeschieden. In jüngster Zeit hat F. A. Taylor⁴⁾ aus Erdnußöl eine Säure in sehr kleinen Mengen abgeschieden, die ungefähr das Äquivalentgewicht einer Tetracosansäure hat und einen Schmelzpunkt besitzt, der 1° unter dem der normalen Säure liegt. Er hält das Präparat für n-Tetracosansäure, ohne allerdings eine Analyse oder eine Konstitutionsbestimmung anzugeben.

Die Isolierung wirklich einheitlicher Stoffe aus den natürlichen Fettsäuren ist, wie bekannt, und wie die erwähnten Arbeiten aufs neue beweisen, recht schwierig. Es erschien uns möglich, die Wirkung der fraktionierten Destillation durch Schaffung einer für das Hochvakuum geeigneten Kolonne bedeutend zu steigern.

Je geringer die Drucke werden, desto schwieriger wird es, mit Kolonnen zu destillieren. Wegen der geringen Wärmekapazität der sehr dünnen Dämpfe fallen die äußeren Wärmeverluste der Kolonne unverhältnismäßig stark ins Gewicht, um

¹⁾ Holde, Bleyberg u. Rabinowitsch, Ber. 63, 177 ff. (1920); Chem. Umschau f. F. u. Ö. 36, 245 (1920).

²⁾ Meyer, Brod u. Soyka, Monatsh. 34, 1113 (1913).

³⁾ P. Brigl u. E. Fuchs, Z. f. physiol. Chem. 119, 179 ff. (1922).

⁴⁾ F. A. Taylor, Proc. Soc. Exp. Biol. and Med. 25 (1929).

so mehr, als man sehr geringe Drucke nur für hochsiedende Stoffe anzuwenden pflegt. Wegen der hohen linearen Geschwindigkeit der Dämpfe ist das Druckgefälle in der Säule, verglichen mit dem herrschenden absoluten Druck, sehr groß. Schon kleine Änderungen in der Destillationsgeschwindigkeit bewirken prozentual erhebliche Schwankungen des Druckes im Blasenraum. Weil bei niedrigen Drucken kleine Druckänderungen die Siedetemperatur stark verschieben, schwanken die Temperaturen in einer Hochvakuumkolonne erheblich. Die Temperaturschwankungen mindern den Effekt und machen ein genaues Einteilen der Fraktionen nach den Siedepunkten unmöglich.

Wir versuchten diese Schwierigkeit durch eine Spezialkolonne, die in Verbindung mit einem Analysator für das Destillat steht, zu überwinden. Die Kolonne zeichnete sich, wie unten näher dargelegt wird, durch folgende Eigenschaften aus: gute Wärmeisolation, Kompensation der unvermeidlichen Wärmeverluste durch elektrische Heizung, geringe Wärmekapazität, geringen Widerstand für den Dampfstrom, mechanische Trennung des Kondensats am oberen Kolonnenende in viel Rücklauf und wenig Destillat. Der Wirkungsgrad der Kolonne zeigte sich in einem Versuche mit den Methylestern der Palmitin- und der Stearinsäure dem der gewöhnlichen Destillation unter dem gleichen Druck von 0,03 mm mehrfach überlegen.

Der Analysator gestattete, die Schmelzpunkte im Destillationsapparat selbst ohne Störung der Destillation in rascher Folge zu bestimmen und dadurch die Fraktionen rationell einzuteilen.

Es gelang daher, aus den Methylestern der hochschmelzenden Fettsäuren des Erdnußöls durch eine Serie von Destillationen in guter Ausbeute 3 Fraktionen von sehr nahe konstant bleibendem Schmelzpunkt¹⁾ zu erhalten. Die Schmelzpunkte dieser Fraktionen ließen sich auch durch 6—8maliges Umkrystallisieren bei absichtlich großen Verlusten bis zur Kon-

¹⁾ Wir legen keinen Wert auf die Wiedergabe von Siedepunkten. Denn im Hochvakuum sind die Siedepunkte nicht so genau reproduzierbar, wie es zur Unterscheidung von Stoffen mit geringen Differenzen im Siedepunkt erforderlich wäre.

stanz des Schmelzpunktes nur noch wenig (höchstens um $0,4^\circ$, im Beckmannschen Apparat für Gefrierpunktsbestimmungen gemessen) steigern.

Die aus den Fraktionen hergestellten Säuren zeigten nach wenigen Krystallisationen einen völlig konstant bleibenden Schmelzpunkt. Sie erwiesen sich, durch das titrimetrisch ermittelte Molekulargewicht und durch Mischschmelzpunkte mit synthetischen Produkten (s. unten) identifiziert, als

n-Eicosansäure . . .	Schmp. $74,8-75,1^\circ$ ¹⁾
n-Docosansäure . . .	„ $79,9^\circ$
n-Tetracosansäure . . .	„ $84,3^\circ$

Wir haben uns besondere Mühe gegeben, die Reinheit der Säuren auch durch das dilatometrisch gemessene Schmelzintervall zu charakterisieren. Die so bestimmten Intervalle betragen nur 2—3 Zehntel Grad.

Damit wird in den Fettsäuren des Erdnußöls das Vorkommen der n-Eicosansäure und der n-Docosansäure bestätigt und die Anwesenheit von n-Tetracosansäure erstmalig sicher festgestellt.

Es ist eine historische Tatsache, daß Fettsäuren mit Isoketten oder mit Ketten von ungerader Kohlenstoffzahl regelmäßig da gefunden wurden, wo zu der betreffenden Zeit die Grenzen des Trennungsvermögens der Methoden lagen und daß nach dem Vorrücken der Grenzen die ungewöhnlichen Glieder nicht wieder erhalten wurden. Hieraus muß man folgern, daß Gemische für Individuen angesehen wurden, und daß das Vorkommen bis dahin unbekannter Fettsäuren erst dann erwiesen ist, wenn sie mit der gleichen synthetischen Säure durch Mischschmelzpunkt identifiziert worden sind.

In diesem Sinne ist das Vorkommen der Isobehensäure von Ehrenstein und Stuewer im Erdnußöl äußerst zweifelhaft. Das gleiche gilt für alle in der Literatur beschriebenen Lignocerinsäuren aus Erdnußöl. Wir fanden, obwohl wir die hochschmelzenden Erdnußölfettsäuren viel weitgehender

¹⁾ Diese Schmelzpunkte sind im Thermostaten bestimmt worden. Im üblichen Schwefelsäurebad sind die Werte bei einer Erhitzungsgeschwindigkeit von $1^\circ/\text{Min.}$ und einem Durchmesser des Kapillarröhrchens von $1,5\text{ mm}$ um $1,5^\circ$ höher.

trennten als es bisher geschehen ist, nur normale Säuren mit gerader Kohlenstoffzahl. Auch in den Zwischenfraktionen lagen keine Andeutungen für Säuren mit verzweigter oder ungeradzahligter Kohlenstoffkette vor.

Versuche

Als Rohstoff diente ein Koromandel-Erdnußöl, Kaltschlag, das uns von der Firma „Harburger Ölwerke Brinckman & Mergell“ in freundlicher Weise überlassen worden war. Wir möchten den Herren der Firma auch an dieser Stelle für die Unterstützung verbindlichst danken.

Aus dem Öl wurden durch Verseifung mit heißer wäßriger Natronlauge die Fettsäuren gewonnen. Aus 8,8 kg dieser Säuren wurden zunächst durch Destillation unter Minderdruck die niedrigsiedenden Fettsäuren abgetrennt.

Entfernung der niedrigsiedenden Säuren durch Destillation

Apparat. Auf einer mit Gas beheizten, gegen Wärmeverlust isolierten, schmiedeeisernen Destillierblase von 25 Liter Inhalt war mit Flanschen und einer Bleidichtung ein schräg-abwärts gerichtetes schmiedeeisernes Kühlrohr von 5 cm Weite und 150 cm Länge befestigt. Als Vorlage dienten zwei übereinandergesetzte Scheidetrichter von je 1,5 Liter Inhalt. Der Apparat wurde durch eine leistungsfähige Ölpumpe von Pfeiffer, Wetzlar (Modell 1315) auf einen Druck von 0,4—0,2 mm Hg ausgepumpt. Für kleinere Mengen wurde die große Blase gegen eine 5 Liter fassende Blase ausgetauscht. In jede Blase war ein 10 mm weites, unten zugeschweißtes, bis auf den Boden reichendes, dünnwandiges Stahlrohr eingeschraubt, in dem durch ein eingeführtes Thermometer die Temperatur der Blasenflüssigkeit gemessen wurde.

Destillation der Säuren. Durch eine Folge von zehn Einzeldestillationen wurden die hochsiedenden Anteile der Fettsäuren schließlich in einer letzten Destillatfraktion von 591 g und in einem Blasenrückstand von 1895 g gesammelt. Als Kriterium für die Einteilung der Fraktionen diente der Er-

starrungspunkt. Die tiiefsiedenden Anteile zeigten Erstarrungspunkte bis hinauf zu 88°, die ölsäurehaltigen Mittelfractionen waren bei Zimmertemperatur flüssig, der Blasenrückstand erstarrte bei etwa 50°.

Entfernung der niedrigschmelzenden Säuren durch Krystallisation

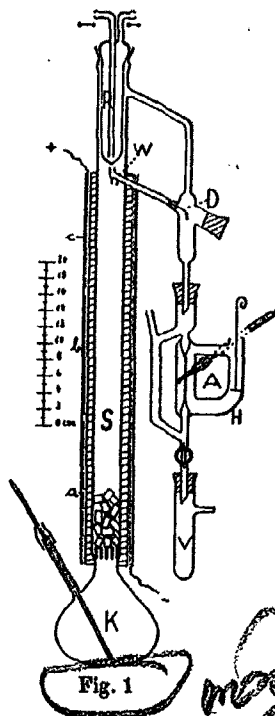
Aus der Destillatfraktion wurden die bei Zimmertemperatur abgeschiedenen Krystalle abgesaugt und dann durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Methylalkohol gereinigt. — Der Blasenrückstand, der auch noch reichlich flüssige Bestandteile enthielt, wurde in kaltem Petroläther aufgenommen. Dabei blieben geringe Mengen Schmierer, die auch etwas Eisen aus der Blasenwand enthielten, zurück. Der nach dem Abdampfen verbleibende Rückstand wurde mit heißem Methylalkohol behandelt. Die Lösung wurde von kleinen Mengen zurückgebliebener Schmiere abgegossen, mit wenig aktiver Kohle geschüttelt, filtriert und zum Krystallisieren abgekühlt. Die erhaltenen Krystalle wurden noch zweimal aus Methylalkohol umkrystallisiert. (Vielleicht würde die Reinigung des Blasenrückstandes etwas leichter gewesen sein, wenn anstatt der Eisenblase eine solche aus Aluminium zur Verfügung gestanden hätte.) Insgesamt fielen 430 g feste Fettsäuren vom mittleren Molekulargewicht 345 (Docosansäure 340,4) an. Ausbeute 5,2% vom Ausgangsmaterial.

Veresterung der hochschmelzenden Säuren

Die Fettsäuren wurden durch 4stündiges Erhitzen mit 10 Teilen Methylalkohol und 0,4 Teilen konz. Schwefelsäure unter Röhren verestert. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung mit 1 prozent. Sodaauslösung gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther vertrieben. Die erhaltenen Rohester wurden in mehreren Portionen aus einem Glaskolben von 500 ccm Inhalt, der mit einem Dampfabführungsrohr von 1,7 cm lichter Weite versehen war, bei einem Druck von 0,1 mm destilliert. Die Fraktionen wurden nach ihren Erstarrungspunkten in 3 Gruppen 38—45, 45—52, 52—55° eingeteilt. Ausbeute 428 g = 96% d. Th.

Fraktionierung der Methylester mit Hilfe der Hochvakuum-Destillierkolonne und des Analysators

Kolonne und Analysator. Der gläserne Apparat (vgl. Fig. 1) besteht im wesentlichen aus dem Destillierkolben *K*, der Säule *S*, dem Rückflußkühler *R*, der Ausflußdüse *D*, dem Analysator *A* und der Vorlage *V*. Der Boden des Kolbens *K* ist breit und so flach wie bei Minderdruck zulässig, damit die Flüssigkeit in ihm auf einer großen Oberfläche bei geringer Schichthöhe verdampfen kann. Am Kolben dient ein seitlicher Ansatz von 0,8 cm lichter Weite und 10 cm Länge zum Füllen und Entleeren. Er wird durch ein Stückchen dickwandigen Gummischlauch und ein bis auf den Boden reichendes Thermometer verschlossen. Die übliche Siedecapillare fehlt, weil die Stoffe im Hochvakuum ohne Stoßen von der Oberfläche her verdampfen. Der Kolben verjüngt sich nach der Säule hin in Form einer Einströmungsdüse. Die Säule ist innen 3,8 cm weit, bis zum oberen Rand 60 cm lang und unten ein wenig verjüngt. Auf der Verjüngung ruht wagerecht eine



uhrfederartige Spirale aus Aluminiumband, die die Säulenfüllung trägt. Die 45 cm hohe Füllung (in der Fig. 1 nur teilweise wiedergegeben) besteht aus Ringen von 1 cm Höhe und 1 cm Breite aus Aluminiumblech von 0,2 mm Stärke. Außen ist die Säule von Korkringen von 1,5 cm Wandstärke umgeben. Um die Korkringe sind drei Lagen Asbestpapier gelegt. Hieran lagern sich drei vertikal übereinandergeordnete, fast sich berührende Heizgitter in Zylinderform, in der Fig. 1 mit *a*, *b*, *c* bezeichnet. Jeder Zylinder ist gewickelt aus einer rechteckigen Heizplatte von 15 × 20 cm, Widerstand 25 Ohm, für 110 Volt. Die Gitter sind hintereinander geschaltet. Um diese Gitter sind

9.193

more
plans

4 Lagen Asbest gewickelt, um den Asbest eine Lage Aluminiumblech von 0,2 mm Stärke und um dieses einige Drähte, die alles zusammenhalten.

Die Temperatur in der Säule muß von den Dämpfen in ihrem Innern bestimmt werden. Deshalb ist 1. die Wärmekapazität durch kleines Gewicht des Füllmaterials so gering wie möglich gehalten, 2. die Korksicht zum Schutz gegen Wärmeverlust oder -gewinn um das Glas gelegt und 3. wird die Heizung während des Betriebs fortlaufend der Innentemperatur angepaßt. Die Heizung soll nur die natürlichen Wärmeverluste kompensieren.

Der Rückflußkühler *R* kondensiert die gesamten Dämpfe und läßt die Flüssigkeit in die obere Öffnung des Abflußröhrchens tropfen. Da die Abflußdüse *D* nur wenig Destillat durchläßt, fließt das meiste über den Rand des Abflußröhrchens und die darunter befindliche Abtropfspitze in die Mitte der Säule zurück. Ein Glaswulst *W* verhindert, daß die Flüssigkeit an die Wand läuft. Die Abflußdüse *D* ist mit einem kleinen Kork, durch den dem Abflußröhrchen gegenüberstehenden, weiten Stutzen in die konische Erweiterung des Abflußröhrchens eingesetzt. Die Weite der Düse ist dem Stoff angepaßt (siehe unten). (An Stelle der Düse kann man einen kleinen Hahn in das Abflußröhrchen einschmelzen lassen. Man hat mit ihm aber oft Schwierigkeiten, wenn das Schmierfett bei höherer Temperatur flüssig wird.)

Der Analysator gestattet, die Schmelzpunkte des Destillats während der Destillation zu bestimmen. Das Destillat durchfließt in ihm eine Glascapillare, die von einem Glasmantel umgeben ist. Der Mantel kommuniziert mit dem Heizrohr *H*. Füllt man den Mantel und das Heizrohr mit kaltem Wasser oder einer anderen kalten Flüssigkeit, so kann man das Destillat zum Erstarren bringen und durch Erwärmen des Heizrohrs wieder aufschmelzen. Ein Thermometer, das durch einen schrägen Seitenstutzen des Mantels gesteckt ist, zeigt die Temperatur des Wassers an. Es ist zweckmäßig, das Wasser mit einem Kupferdraht zu rühren, der unten uhrfederartig zu einer wagerechten Scheibe aufgerollt ist.

An besonderen Nebengeräten werden gebraucht: Ein Ölbad für den Kolben, eine Quecksilberdampfstrahlpumpe für die

Säule, eine für die Vorlage (Hanff & Büst D.V.) und ein Manometer nach McLeod.

Die Brauchbarkeit der Kolonne und des Analysators haben wir durch die Trennung der Methylester von Palmitinsäure und Stearinsäure erwiesen. Wir geben den Versuch in Form eines Betriebsbeispiels wieder.

Zunächst wird die Heizformel für die Kolonne festgestellt. Es wird die Hälfte der Ringe aus der Säule entfernt und dafür ein Thermometer eingeführt. Dann werden für verschiedene Stromstärken, reguliert durch einen Vorschaltwiderstand, die zugehörigen Innentemperaturen bestimmt. Die Meßresultate lassen sich graphisch oder durch eine Formel

$$\text{Temperatur} = a + k \cdot \text{Watt}$$

für einen weiten Bereich hinreichend genau wiedergeben. a ist die Ordinate der Kurve im Nullpunkt der Abszisse, k der Tangens des Winkels der Geraden mit der Abszisse. Für unseren Apparat war $a = 48$, $k = 1,47$, in einem Bereich von $110-220^\circ$.

Dann wird die Ausflußdüse gewählt. Sie soll etwa $0,15 \text{ g Destillat/min} = 5 \text{ Tropfen/min}$ durchfließen lassen. Man befestigt zur Eichung die Düse mit einem kleinen Kork unten an einem senkrechten Glasröhrchen von 8 mm lichter Weite, füllt 6 cm hoch verflüssigten Stearinsäuremethylester ein und zählt die Tropfen. Von verschiedenen Capillaren wird die richtige gewählt.

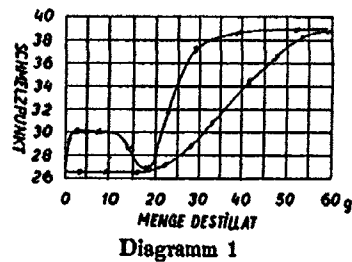
Der Destillierkolben wird mit $50-150 \text{ g}$ Estergemisch beschickt und dann im Ölbad allmählich erhitzt, während die Pumpen den Apparat evakuieren. Es ist zweckmäßig, sofort den Mantel mit der vorausichtlich richtigen Stromstärke zu beheizen. Die Heiztemperatur soll jeweils der Temperatur im Kolben gleich sein. Den Wasserabfluß der Quecksilberpumpen führt man durch den Rückflußkühler R und sorgt durch geeignete Wasserhahnstellung für eine etwa 10° über dem Schmelzpunkt der Ester liegende Kühltemperatur. Wenn Destillat am Rückflußkühler auftritt, reguliert man die Kolbenbeheizung so, daß etwa 25 Tropfen/min in die Säule zurückfallen. Es ist nötig, die Leitung für das Destillat zur Vorlage durch 3 etwa 30 cm unter den beheizten Punkten aufgestellte Bunsenflämm-

chen in einem so warmen Luftstrom zu halten, daß nichts in den Leitungen erstarrt. Das Destillat wird nach den Schmelzpunkten, die in Abständen von etwa 10 Min. genommen werden, in Fraktionen eingeteilt.

Ein Gemisch von 21 g Palmitinsäuremethylester (Schmelzpunkt 28,6°, aus der besten Kahlbaumschen Palmitinsäure) und 50 g Stearinsäuremethylester (Schmp. 38,7°, aus der besten Kahlbaumschen Stearinsäure) gibt bei der Destillation unter 0,03 mm Druck folgende Fraktionen:

Fraktion	Menge in g	Mittlerer Schmp.
1	1,1	29,3
2	2,35	30,1
3	7,25	30,0
4	5,0	28,5
5	3,25	26,9
6	5,9	31,8
7	6,9	37,2
8	13,75	38,6
9	13,0	39,0
Destillat	59,00	
Rückstand	12,0	

Das Ergebnis wird noch anschaulicher durch die obere Kurve des Diagramms 1 wiedergegeben. Die untere Kurve zeigt dagegen, wie das gleiche Gemisch unter dem gleichen Druck aus einem Kolben ohne Benutzung einer Kolonne destilliert. Die besten Fraktionen aus der Destillation mit



Kolonne zeigen die in der Literatur bekannten Schmelzpunkte der reinen Ester. Die Schmelzpunkte sind sogar noch etwas besser als die der Ausgangspräparate.

Trennung der Methylester der hochschmelzenden Fettsäuren aus Erdnußöl. 428 g der Methylester wurden

einer systematischen fraktionierten Destillation in dem beschriebenen Apparat nach der beschriebenen Weise unterworfen. Ein Beispiel soll den typischen Verlauf einer Destillation zeigen. Einwage 148 g Rohester vom beobachteten Schmp. 47,8°. Destillationsdruck 0,03 mm, gemessen in der Vorlage.

Schmelzpunkte im Analysator	Gewicht in g	Fraktion
24,5; 26,0; 28,0; 27,6	6,1	1
27,8; 28,0	3,7	2
31,2; 34,7; 40,8; 42,0	6,0	3
48,0; 43,5; 44,0; 44,2; 44,8;	20,7	4
45,2; 45,2; 45,4; 45,1; 44,4; 43,8		
44,0; 43,8; 44,0; 43,9; 44,5; 44,7	16,2	5
47,5; 48,0; 48,5; 48,5; 49,8; 49,2;	20,5	6
50,5; 52,0; 53,0		
52,8; 52,8; 52,8; 52,6; 52,7; 52,4;	45,6	7
52,0; 52,0		
51,6; 51,5	6,8	8
Destillat	126,1	
Rückstand	23	

Die Zahlenreihe steigt wellenförmig an. Noch klarer zeigt dies das Diagramm 2, in dem die kleinen Kreuze mittlere Werte aus je 2—4 aufeinanderfolgenden Schmelzpunkten dar-

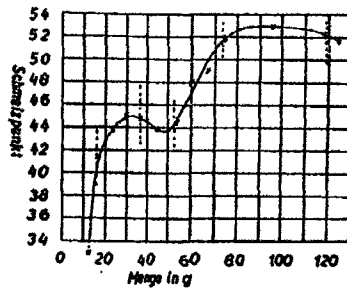


Diagramm 2

stellen. Da jeder Richtungsänderung der Kurve eine Änderung in der Zusammensetzung des Destillats entspricht, kann man nach der Höhe und der Richtung der Kurve die Fraktionen rationell einteilen. Im allgemeinen zeigen die Maxima die reinsten Fraktionen, die Minima unreine an. Die punktierten Senkrechten im Diagramm zeigen die nach diesen Gesichts-

punkten gewählten Fraktionsgrenzen. In einer Serie von Destillationen muß als drittes Kriterium für die Art einer Fraktion noch die Höhe des benachbarten Maximums oder Minimums bekannt sein.

Nach diesen drei Kriterien, nämlich Höhe, Richtung des Kurvenstückes und Höhe des benachbarten Maximums oder Minimums, wurde systematisch in 14 Einzeloperationen destilliert. Es resultierten schließlich drei Fraktionen, deren Schmelzpunkte durch wiederholte Destillation um nicht mehr als $0,2^\circ$ stiegen, und zwar

a) etwa 35 g ¹⁾ , Schmp. $44,4-44,7^\circ$	} im Beckmannschen Apparat gemessen.
b) „ 80 g, „ $52,4-52,6^\circ$	
c) „ 60 g, „ $57,8-58,0^\circ$	

Proben aus jeder Fraktion wurden so lange (6—8 mal) aus Aceton umkrystallisiert, bis sich die Schmelzpunkte in drei aufeinanderfolgenden Krystallisationen identisch zeigten. Die konstanten Schmelzpunkte waren: a) $45,1^\circ$, b) $53,0^\circ$ und c) $53,2^\circ$.

Prüfung der Säuren auf Reinheit und Konstitution

Die Prüfung der Säuren auf Reinheit und Konstitution wird eingehend an der Fraktion b) geschildert, weil sie, wie sich zeigte, die strittige Behensäure enthält.

Fraktion b). 30 g des mehrfach umkrystallisierten Esters wurden mit alkoholischem Kali verseift. Ein Teil der Säure wurde zweimal aus Ligroin und sechsmal aus Aceton umkrystallisiert. Zur exakten Bestimmung des Schmelzpunktes und des Schmelzintervalls wurden etwa 4 g in einem Dilatometer über Quecksilber eingeschmolzen und in einem Thermostaten stufenweise steigend, zuletzt in Stufenhöhen von $0,1^\circ$ (maximale Schwankung $\pm 0,02^\circ$), erwärmt. Es wurde jeweils bis zum Konstantwerden des Quecksilberniveaus gewartet. Während des Schmelzens dauerte jede Stufe etwa 10 Stunden.

¹⁾ Von dieser Fraktion war leider durch Glasbruch $\frac{1}{3}$ der Anfangsmenge verloren gegangen. Wegen Kleinheit der verbliebenen Menge konnte die Kolonne hier nicht ihr maximales Trennungsvermögen entfalten. Daher steht die Fraktion, wie schon der Schmelzintervall zeigt, den beiden anderen an Reinheit hier noch ein wenig nach. Über die weitere Reinigung siehe unten.

Temperatur, korr.	77,50	78,50	79,00	79,50	79,70	79,80	79,90	80,00
Anstieg der Hg-Kuppe in cm	0	0,2	0,25	0,3	0,6	3,5	7,5	7,8
Geschmolzener Anteil in %					8	45	100	

Ein anderer Teil der Säure, der nur je zweimal aus Ligroin und Aceton umkrystallisiert war, hatte innerhalb der relativen Fehlergrenze der Methode $\pm 0,05^\circ$ den gleichen Schmelzpunkt wie das achtmal umkrystallisierte Produkt.

Die Säure zeigte titrimetrisch gemessen das Molekulargewicht 340,1 ($C_{22}H_{44}O_2 = 340,4$).

Zur Identifizierung wurde aus Stearinsäure (bestes Kahlbaumsches Präparat, das durch Destillation des Methylesters und folgende zweimalige Krystallisation der wiedergewonnenen Säure gereinigt wurde; Schmp. $69,2^\circ$) auf bekanntem Wege¹⁾

¹⁾ Meyer, Brod, Soyka, Monatsh. 34, 1118 (1918); P. Brigl u. E. Fuchs, Z. f. physiol. Chem. 119, 179 ff. (1922).

Wir verfahren im einzelnen wie folgt:

Stearinsäure-phenyl-ester. Ein Teil Stearinsäure, 4 Teile destilliertes Thionylchlorid. Eine Stunde Wasserbad, Schutz gegen Luftfeuchtigkeit. Abdestillieren des Thionylchlorids, Ölbad zuletzt 10 Minuten 120° , bei 15 mm Druck. Zum Rückstand $\frac{1}{2}$ Teil wasserfreies Phenol. Eine Stunde Wasserbad, Schutz gegen Luftfeuchtigkeit. Phenol bei 15 mm Druck abdestillieren, Ölbad bis 150° . Umkrystallisieren aus Äthylalkohol. 95% Ausbeute.

Octa-decanol. Ein Teil Phenylester, 5 Teile feiner Natriumdraht, 200 Teile absoluter Äthylalkohol. Rundkolben von $2\frac{1}{2}$ fachem Volumen des Äthylalkohols, mit weitem Steigrohr, auf einem Korkring. Den Ester zunächst in wenig Äthylalkohol heiß lösen, Natriumdraht in Portionen rasch zusetzen, bis Abscheidung von Äthylat, mehr Alkohol, dann wieder Natrium usw. Dauer der Reduktion 5, höchstens 10 Minuten. 40 Teile Wasser hinzusetzen, 4 Stunden auf siedendem Wasserbade. Dreifaches Volumen Wasser hinzusetzen, Äthylalkohol weitgehend abdestillieren, wenigstens viermal mit viel Äther ausziehen. Ausbeute 60%.

Jod-octadecan. Nach der Briglischen Vorschrift für Jod-docosan (a. a. O. S. 180), aber 5 Stunden auf 100° erhitzen.

Octadecyl-malonester. Nach Brigl (a. a. O. S. 181). Vorteilhaft den Äthylalkohol aus der Alkoholatlösung soweit wie möglich abdestillieren; dafür ein dem Destillat gleiches Volumen Malonester mehr verwenden. Octadecyl-malonester nicht isolieren, sofort verseifen. Seifenlösung mit Äther extrahieren, dann sauer ausäthern. Der von Brigl angegebene Zusatz von schwefliger Säure ist hier sehr wichtig.

n-Eicosansäure. Octadecyl-malonsäure eine Stunde 180° in

die n-Eicosansäure und aus dieser die n-Docosansäure hergestellt.

Das synthetische Produkt zeigte im Capillarröhrchen ¹⁾ den Schmp. 79,8—80,0°, die achtmal umkrystallisierte Säure aus der Fraktion b) im Capillarröhrchen den Schmp. 79,9—80,1°, ein gleichteiliges Gemisch von beiden Säuren den Schmp. 79,8 bis 80,1°.

Die Säure aus Fraktion b) ist also n-Docosansäure (Behensäure), wahrer Schmelzpunkt im Dilatometer $79,90^\circ \pm 0,1^\circ$.

Fraktion c). In gleicher Weise wie Fraktion b) wurde Fraktion c) auf reine Säure verarbeitet. Das titrimetrisch ermittelte Molekulargewicht betrug 367,0 ($C_{24}H_{48}O_2$ 368,5). Die aus der n-Docosansäure der Fraktion b) aufgebaute n-Tetracosansäure zeigte im Capillarröhrchen den Schmp. 83,8—84,0°, die Säure aus der Fraktion c) 84,1—84,3°, ein gleichteiliges Gemisch von beiden 83,9—84,3°.

Die Säure der Fraktion c) ist also Tetracosansäure, wahrer Schmelzpunkt im Dilatometer $84,2^\circ \pm 0,1^\circ$.

Fraktion a). Die Fraktion a) war leider an Menge nicht so groß, um in der Kolonne mit dem Maximaleffekt destilliert werden zu können. Deshalb mußten wir den Methylester viel häufiger aus Aceton umkrystallisieren, um die Konstanz des Schmelzpunktes zu beweisen. Der Schmelzpunkt war schließlich, im Capillarröhrchen gemessen, 45,1°. Die aus dem

Stickstoffatmosphäre. Krystallisieren aus Ligroin und Aceton, Entfärben mit Kohle in Ligroin. Gesamtausbeute der beiden letzten Stufen 75%.

Aufstieg zur Docosansäure und weiter zur Tetracosansäure entsprechend.

Gefundene Schmelzpunkte der synthetischen Produkte im Capillarröhrchen

	Säure	Phenylester	Alkohol	Jodid
C_{18}	69,2°	52°	59°	84°
C_{20}	74,8—76,0	58,5	65 —65,2	41,5—42
C_{22}	79,8—80,0	62,8—63,2	70,8	47,8—48,0
C_{24}	83,8—84,0			

¹⁾ Wir erhitzen die Capillarröhrchen (dünnwandige, 1,5 mm Durchmesser) stets unter Röhren in einem Schwefelsäurebad mit einer Temperatursteigerung von 0,2°/min in der Nähe des Schmelzpunktes.

Methylester gewonnene Säure zeigte nach viermaligem Umkrystallisieren aus Aceton Konstanz des Schmp. 74,8—75,1°, im Beckmannschen Apparat gemessen. Das titrimetrisch ermittelte Molekulargewicht betrug 318,5 ($C_{20}H_{40}O_2$ 312,4).

Die aus Stearinsäure aufgebaute n-Eicosansäure zeigte im Capillarröhrchen den Schmp. 74,7—75,1°, die Säure aus Fraktion c) 74,9—75,1°, ein gleichteiliges Gemisch beider 74,7 bis 75,0°.

Die Säure ist also n-Eicosansäure (Arachinsäure).

Zusammenfassung

1. Es wird eine Kolonne zum fraktionierten Destillieren im Hochvakuum und eine Vorrichtung zur Messung des Schmelzpunktes des Destillats während der Destillation beschrieben.

2. Es wird an dem Beispiel der Trennung von Methylestern der Palmitinsäure und der Stearinsäure die Wirkung der neuen Apparatur gezeigt.

3. Die hochschmelzenden Säuren des Erdnußöls werden mit Hilfe der Apparatur in n-Eicosansäure, n-Docosansäure und n-Tetracosansäure zerlegt. Damit wird die Anwesenheit der n-Eicosansäure und der n-Docosansäure im Erdnußöl bestätigt und das Vorkommen der n-Tetracosansäure darin erstmalig sicher nachgewiesen.

4. Trotz weitgehender Aufspaltung des Gemisches der hochschmelzenden Erdnußölfettsäuren werden keine Andeutungen für die Anwesenheit von Säuren mit ungerader Kohlenstoffzahl oder verzweigter Kohlenstoffkette gefunden. Es ist daher sehr unwahrscheinlich, daß Isobehensäure (Isodocosansäure) oder Lignocerinsäure (Isotetracosansäure) im Erdnußöl vorkommen.

Mittteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

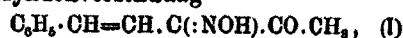
Zur Kenntnis der Oxido-Oxazole
(Die Reaktionsfähigkeit positiver Wasserstoffatome.
IV)¹⁾

Von W. Dilthey und J. Friedrichsen

(Eingegangen am 28. Juni 1930)

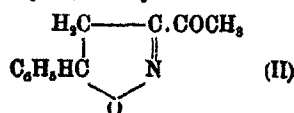
Diacetyl sowie sein Monoxim sind schon häufig Gegenstand von Kondensationsversuchen mit Aldehyden gewesen. In neuerer Zeit hat besonders Diels²⁾ die Kondensation aromatischer Aldehyde mit Diacetylmonoxim eingehend studiert und ist dabei zu folgenden Resultaten gekommen.

In alkalischer Lösung, allerdings unter bestimmten Bedingungen, kondensiert sich Diacetylmonoxim, z. B. mit Benzaldehyd unter Austritt einer Molekel Wasser und Bildung einer normalen Benzylidenverbindung



bei welcher nach dem Resultat der Beckmannschen Umlagerung der Aldehydrest nicht in die der Carbonyl-, sondern in die der Oximgruppe benachbarte CH_2 -Gruppe eingetreten ist.

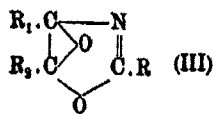
Genau nach der Vorschrift von Diels und Sharkoff arbeitend, haben wir diesen Körper dargestellt und uns davon überzeugt, daß er die nach der Theorie voranzusehende Halochromie mit konz. Schwefelsäure deutlich gibt, doch nur für einen Moment, dann verschwindet die orangerote Farbe und es tritt wieder Farblosigkeit ein. Dieser Farbwechsel ist leicht verständlich, da schon Diels und Sharkoff feststellten, daß der Körper I sich mit Säure nach kurzer Zeit wahrscheinlich zum 3-Acetyl-5-phenyl-4,5-dihydroisoxazol



isomerisiert.

¹⁾ III. Mitteilung: Ber. 62, 1609 (1929).²⁾ O. Diels u. P. Sharkoff, Ber. 46, 1862 (1913).

Ganz anders verläuft nun aber nach Diels und Riley¹⁾ die Kondensation von Diacetylmonoxim mit aromatischen Aldehyden, wenn sie durch längeres Schütteln mit konz. wäßriger Salzsäure vorgenommen wird. Bei Anwendung von Benzaldehyd und Anisaldehyd bilden sich unter diesen Bedingungen Körper, die der allgemeinen Formel



R = Aryl, R₁ und R₂ = CH₃

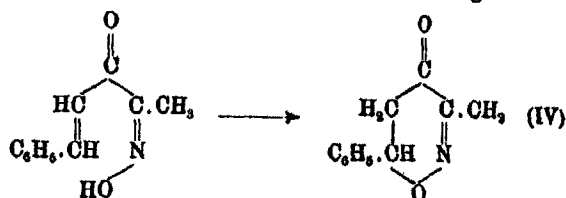
entsprechen und demgemäß Oxidoderivate eines Oxazols vorstellen. In der Tat konnten die genannten Autoren den Oxidosauerstoff durch Reduktion entfernen und zu Körpern kommen, die in ihren Eigenschaften Oxazolen vollständig entsprachen.

Wir hatten die Kondensation von Aldehyden mit Diacetylmonoxim schon aufgenommen, bevor uns die Diels'schen Arbeiten bekannt wurden. Zwar kondensierten wir in einer Lösung von Eisessig durch Einleiten von HCl-Gas, doch fanden wir, daß unsere Kondensationsprodukte mit denjenigen identisch waren, die Diels und Riley mit konz. wäßriger Salzsäure erhalten hatten. Da unsere Darstellung bequemer war, auch die Verwendung fester, wasserunlöslicher Aldehyde erlaubte, haben wir unschwer feststellen können, daß die Reaktion für aromatische Aldehyde eine allgemeine ist, denn Piperonal, Benzaldehyd, Anisaldehyd, o-, m-, p-, Nitrobenzaldehyd, Salicyl-, Resorcyll- und Zimtaldehyd liefern alle analoge Verbindungen.

Natürlich interessierte uns am meisten die Frage, ob wirklich, entsprechend der Annahme von Diels und Riley, bei dieser Kondensation die beiden Methylgruppen des Diacetylmonoxims unbeteiligt blieben. Es wäre nämlich möglich gewesen, daß die verschiedenen Resultate der Kondensation in alkalischem und saurem Medium ihre Erklärung gefunden hätten dadurch, daß in alkalischer Lösung die Reaktion an dem der Oximgruppe benachbarten Methyl in saurer Lösung jedoch an dem der CO-Gruppe benachbarten stattfände. Wenn

¹⁾ O. Diels u. D. Riley, Ber. 48, 897 (1915).

in letztgenanntem Falle gleichzeitig eine Isomerisation durch Ringschluß vor sich ginge, so müßten nach folgendem Schema



Körper mit einem Isoxazinring entstehen, die bei der Desoxydierung Isoxazine oder auch, wenn Umlagerungen unterlaufen, Oxazine ergeben könnten. In beiden Fällen wären basische Verbindungen zu erwarten gewesen, was ja auch tatsächlich der Fall ist.

Ein Körper nach IV unterscheidet sich von III durch wesentlich verschiedene Funktion eines O-Atoms. Unsere Versuche mit Hydroxylamin oder Semicarbazid eine Ketogruppe nachzuweisen, schlugen fehl. Andererseits aber zeigten unsere sämtlichen Kondensationsprodukte von Aldehyden mit Diacetylmonoxim und seinen Verwandten beim Erhitzen mit Kaliumjodid in Eisessig so starke Jodabscheidungen, daß an dem Vorhandensein eines leicht abstoßbaren Sauerstoffatoms nicht zu zweifeln war. Formel IV wurde somit unwahrscheinlich.

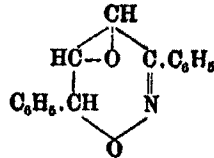
Auch noch aus einem anderen Grunde schied sie aus. In dem Bestreben, den Angriffspunkt des Aldehyds zu ermitteln, ersetzten wir die Methylgruppen des Diacetylmonoxims wechselweise durch Phenyl und fanden, daß von den beiden isomeren Oximen $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ¹⁾ und $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{NOH})\text{C}_6\text{H}_5$ ²⁾ nur das erstgenannte glatt mit Aldehyden in Reaktion zu bringen war unter Bildung von Oxidokörpern, während das andere nicht reagierte.³⁾ Damit war die Bildung eines Fünfringes im Sinne von Diels und Riley zwar wahrscheinlich geworden, aber noch nicht bewiesen; denn auch unter Annahme eines Sechsringes ließe sich ein Oxidokörper, der nach-

¹⁾ L. Claisen u. O. Manasse, Ber. 22, 529 (1889).

²⁾ A. Kolb, Ann. Chem. 291, 280 (1896).

³⁾ Ob wir tatsächlich dieses Oxim in freiem Zustand in Händen hatten, ist neuerdings zweifelhaft geworden; das spielt aber für unsere Betrachtungen keine Rolle.

her bei der Reduktion in ein Isoxazin übergeht, folgender Formel entsprechend



formulieren, wobei, wie in allen vorliegenden Fällen, die Lage des Oxidosauerstoffs unbestimmt bleibt.

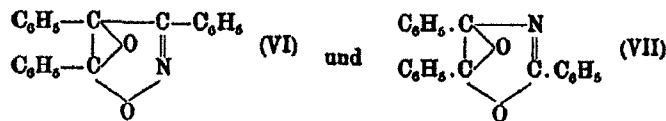
Die Wahl zwischen Fünf- und Sechsering war somit noch nicht zu treffen. Sie fiel zugunsten des Fünfrings dadurch aus, daß wir nach Ersatz beider Methyls im Diacetylmonoxim durch Phenyl, also durch Einwirkung von Aldehyden auf Benzilmonoxim zu ganz analogen Produkten mit Oxidreaktion kamen. Es ist Tatsache, daß sich Benzilmonoxim mit Benzaldehyd in Eisessig unter Einleiten von HCl-Gas glatt und in guter Ausbeute unter Wasserabspaltung zu einem Fünfringkörper mit Oxidoeigenschaften kondensiert!

Wie aber erfolgt diese Reaktion? Benzilmonoxim existiert in zwei stereoisomeren Formen, von denen nach der neueren Beweisführung¹⁾ α - und β -Form den folgenden Formeln entsprechen:



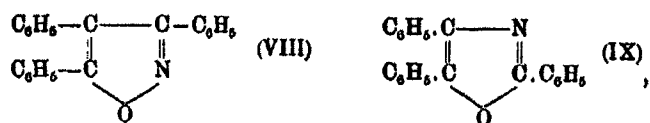
Da nun aber bekannt ist, daß die α -Form sich in Eisessig unter dem Einfluß von HCl-Gas in die β -Form umlagert, haben wir nur mit dieser zu rechnen. Beide Oxime lieferten denn auch identische Produkte.

Für die Oxidverbindung aus Benzaldehyd und Benzilmonoxim kommen nunmehr noch folgende beiden Formeln in Betracht:



¹⁾ J. Meisenheimer, Ber. 54, 8206 (1921).

Diese unterscheiden sich, abgesehen von der Lage des Oxido-O-Atoms, dadurch, daß in VI ein Isoxazol-, in VII jedoch ein Oxazolring vorliegt. Hier mußte die Entscheidung durch Entfernung des Oxidosauerstoffs zu treffen sein, da aus VI das Triphenylisoxazol VIII:



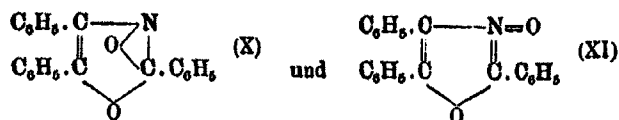
das schon von Schmidt¹⁾ erhalten und von Meisenheimer und Weibezahn²⁾ in seiner Konstitution vollständig festgelegt wurde, aus VII jedoch das ebenfalls lange bekannte Triphenylisoxazol IX entstehen mußte. Wir erwarteten, da der Oxidokörper aus β -Benzilmonoxim entstand, das Isoxazol (VIII) zu erhalten. Tatsächlich entsteht jedoch das Triphenylisoxazol (IX), das sich in allen Punkten als identisch mit einem nach dem Verfahren von Zinin³⁾ hergestellten Produkt erwies.

Somit ist die Konstitutionsaufklärung im wesentlichen geglückt. Wir tragen keine Bedenken, die Erfahrungen beim Benzilmonoxim auf Diacetylmonoxim zu übertragen und mit Diels und Riley anzunehmen, daß die Methylgruppen in saurer Lösung nicht mit Aldehyden reagieren. So bemerkenswert diese Tatsache im Rahmen einer Untersuchung reaktionsfähiger Wasserstoffatome auch ist, viel auffälliger muß uns der noch völlig dunkle Reaktionsmechanismus dieser Umsetzungen sein. Schon die Frage, aus welchem Wasserstoff und Sauerstoff das bei der Reaktion austretende Wasser entsteht, gibt Rätsel auf. Läßt man das Wasserstoffatom des Chlorwasserstoffs außer Betracht, so müssen wohl die H-Atome der Oxim- und Aldehydgruppen an der Wasserbildung beteiligt sein. Über das sich abspaltende O-Atom bestehen jedoch keine begründeten Vermutungen. Aus diesem Grunde ist auch die Lage des Oxidosauerstoffs schwer fixierbar. Wenn wir vorläufig mit Diels die Äthylenoxydformel VII annehmen, so seien die Formeln X und XI

¹⁾ Ber. 34, 3542 (1901).

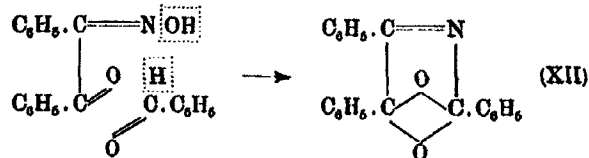
²⁾ Ber. 54, 3195 (1921).

³⁾ Ann. Chem. 34, 191 (1840).



keineswegs ausgeschlossen, da auch hier dem O-Atom oxydierende Eigenschaften zukommen dürften.

Schließlich wäre auch daran zu denken, daß die Reaktion nach folgendem, etwas durchsichtigerem Schema zu einem acetalartigen Heterocyclus XII verlaufen könnte,



wobei ein Endo-oxidokörper entstünde, dessen Eigenschaften von denen eines Oxazols wohl nicht weit abweichen würden. Eine dieser Stufe vorausgehende Superoxydbindung zwischen den beiden Sauerstoffatomen wäre schließlich auch noch diskutierbar. Da das Ergebnis der Kondensation mit Aldehyden bei Oximen häufig zur Konstitutionsermittlung herangezogen wird, wird man die Möglichkeit der hier behandelten Reaktionsweise nicht übersehen dürfen.

Versuchsergebnisse

Kondensation aromatischer Aldehyde mit Diacetylmonoxim in Eisessig-Chlorwasserstoff

2-Phenyl-4,5-dimethyl-oxido-oxazol (Formel III, R = C₆H₅, R₁ und R₂ = CH₃)

Die Kondensation von Benzaldehyd mit Diacetylmonoxim führt in Eisessig-Chlorwasserstoff in fast quantitativer Ausbeute zu demselben Produkt, welches Diels und Riley¹⁾ durch Schütteln der Komponenten mit rauchender Salzsäure erhalten haben. Man fällt aus der Kondensationslösung mit Äther zunächst ein Hydrochlorid, das gegen 188° schmilzt. Aus diesem

¹⁾ O. Diels u. D. Riley, Ber. 48, 908 (1915).

erhält man mit Ammoniak die Base, die man aus Wasser zu prächtigen Nadeln umlösen kann. Es handelt sich hier um ein Tetrahydrat, dessen Schmelzpunkt in der Gegend von 60° (unscharf) liegt.

0,2544 g Subst. verloren beim Trocknen 0,07 g.

$C_{11}H_{11}O_2N, 4H_2O$ Ber. H_2O 27,6 Gef. H_2O 27,5.

Die getrocknete Substanz zeigt den Schmp. 103/4°. Sie ist lichtempfindlich und zersetzt sich beim Aufbewahren. Scheidet aus Jodkaliumlösung Jod ab.

0,1504 g Subst.: 0,3358 g CO_2 , 0,0824 g H_2O . — 0,1522 g Subst.: 10,2 ccm N (19°, 736 mm).

$C_{11}H_{11}O_2N$ Ber. C 69,8 H 5,8 N 7,4
Gef. „ 69,96 „ 6,1 „ 7,6.

2-(4-Methoxy-phenyl)-4,5-dimethyl-oxido-oxazol
(Formel III, R = $CH_3O.C_6H_4$, R_1 und $R_2 = CH_3$)

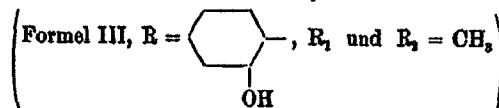
Die Kondensation erfolgte ebenso, wie beim Benzaldehyd beschrieben. Schon nach einstündigem Einleiten von HCl begann die Abscheidung des salzsauren Salzes. Die Base ist zunächst ein Dihydrat, das gegen 80° schmilzt.

0,794 g Subst. verloren beim Trocknen 0,1108 g. — 0,161 g Subst.: 9,2 ccm N (20°, 750 mm).

$C_{12}H_{12}O_3N, 2H_2O$ Ber. H_2O 14,1 Gef. H_2O 13,8
 $C_{12}H_{12}O_3N$ Ber. N 6,4 Gef. N 6,6.

Die Substanz ist sehr lichtempfindlich und zersetzt sich beim Aufbewahren. Die Base schmilzt bei 141°. Scheidet beim Erhitzen mit Jodkalium in Eisessig Jod ab.

2-(Oxyphenyl)-4,5-dimethyl-oxido-oxazol¹⁾



Schon nach halbstündigem Einleiten von HCl in die Eisessiglösung von Salicylaldehyd und Diacetylmonoxim scheidet sich das Hydrochlorid ab, das jedoch an der Luft HCl voll-

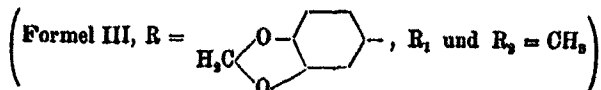
¹⁾ Die drei beschriebenen Oxidokörper aus Benz-, Anis- und Salicylaldehyd sind der Dissertation von H. Wübken, Bonn 1923, entnommen.

ständig verliert. Die aus Ligroin ungelöste Base schmilzt bei 105—106°. Zersetzt sich bei Belichtung allmählich und scheidet beim Erhitzen mit Jodkalium in Eisessig Jod ab.

0,1982 g Subst.: 12,1 ccm N (16°, 748 mm).

$C_{11}H_{11}O_3N$ Ber. N 6,8 Gef. N 7,1.

2-(3,4-Dioxymethylenphenyl)-4,5-dimethyl-oxido-oxazol



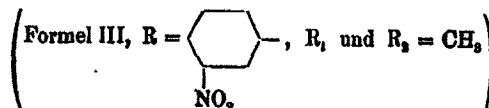
Aus 1,5 g Piperonal und 1 g Diacetylmonoxim wurden in HCl-gesättigtem Eisessig nach zwölfstündigem Stehen ein salzsaures Salz erhalten, das nach Behandeln mit verdünntem Ammoniak und Umlösen aus Benzol als farblose Nadeln vom Schmp. 175—176° gewonnen wurde. Ausbeute 1,8 g. Die Base ist beim Aufbewahren längere Zeit haltbar.

0,249 g Subst.: 0,5854 g CO_2 , 0,1062 g H_2O . — 0,1884 g Subst.: 9,9 ccm N (19°, 758 mm).

$C_{11}H_{11}O_4N$ Ber. C 61,78 H 4,75 N 6,0
Gef. „ 61,9 „ 4,8 „ 6,25.

Scheidet beim Erhitzen in Jodkalium-Eisessig Jod ab.

2-(3-Nitrophenyl)-4,5-dimethyl-oxido-oxazol



Aus 3 g m-Nitrobenzaldehyd und 2 g Diacetylmonoxim wurden 3,5 g aus Benzol mehrfach umgelöste gelbe Krystalle vom Schmp. 159—160° u. Z. erhalten. Die mit HCl gesättigte Eisessiglösung mußte mit Äther gefällt werden. Ein salzsaures Salz wurde nicht beobachtet. Das Oxidooxazol ist ziemlich haltbar. Die Jodabscheidung ist positiv.

0,1818 g Subst.: 0,2716 g CO_2 , 0,0519 g H_2O . — 0,1108 g Subst.: 11,4 ccm N (28°, 766 mm).

$C_{11}H_{10}O_4N_2$ Ber. C 56,4 H 4,8 N 11,97
Gef. „ 56,2 „ 4,4 „ 11,96.

2-(4-Nitrophenyl)-4,5-dimethyl-oxido-oxazol

1,5 g p-Nitrobenzaldehyd wurden mit 2 g Diacetylmonoxim in der voranstehend beschriebenen Weise kondensiert. Aus der bräunlichen Lösung ließen sich durch Wasser gelbe Krystalle abscheiden, die, aus Chloroform-Petroläther umgelöst, den Schmp. 199—200° zeigten. Ein salzsaures Salz wurde nicht bemerkt. Ausbeute 2,4 g, gut haltbar. Oxidprobe positiv.

0,1804 g Subst.: 0,8304 g CO₂, 0,0628 g H₂O. — 0,1482 g Subst.: 15,7 ccm N (23°, 758 mm).

C₁₁H₁₀O₄N₂ Ber. wie oben Gef. C 56,2 H 4,4 N 12,1.

Ebenso wie Benzaldehyd läßt sich auch m-Nitrobenzaldehyd mit Diacetylmonoxim in alkalischer Lösung kondensieren. Behandelt man dieses Kondensationsprodukt in Eisessiglösung mit Chlorwasserstoff, so erhält man einen Körper, welcher von dem Produkt der direkten Kondensation der Komponenten mit Säure verschieden ist. Diese Stoffe wurden nicht weiter untersucht.

2-Styryl-4,5-dimethyl-oxido-oxazol

(Formel III, R = C₆H₅.CH=CH—, R₁ und R₂ = CH₃)

Aus der Kondensationslösung von 1,3 g Zimtaldehyd und 1 g Diacetylmonoxim wurde mit Wasser ein braunes Öl abgeschieden, das schließlich aus Chloroform-Petroläther in gelblichen Krystallen erhalten wurde, die gegen 185° schmolzen. Es handelt sich um eine HCl-haltige Verbindung, die, aus verdünntem Ammoniak umgelöst, die freie Base in fast farblosen, langen Nadeln vom Schmp. 131° u. Z. ergab. Ausbeute an freier Base 1,6 g. Wird beim Liegen gelber. Setzt Jod in Freiheit.

0,1881 g Subst.: 0,3662 g CO₂, 0,075 g H₂O. — 0,1292 g Subst. 7,2 ccm N (18°, 757 mm).

C₁₃H₁₃O₂N Ber. C 72,5 H 6,1 N 6,5
Gef. „ 72,4 „ 6,1 „ 6,5.

2-(2,4-Dioxyphenyl)-4,5-dimethyl-oxido-oxazol

Aus 1,4 g Resorcyraldehyd und 1 g Diacetylmonoxim erhält man in der üblichen Weise 1,3 g aus Alkohol mehrmals gereinigte farblose Nadeln, die bei 225—226° schmelzen und Jod abscheiden.

0,1814 g Subst.: 0,2876 g CO₂, 0,059 g H₂O. — 0,1072 g Subst.:
6,0 ccm N (18°, 760 mm).

C ₁₁ H ₁₁ O ₄ N	Ber. C 79,7	H 4,97	N 6,3
	Gef. „ 59,89	„ 5,0	„ 6,5.

**Kondensation von aromatischen Aldehyden mit Benzoylacetyl-
2-monoxim in saurer Lösung**

2,5-Diphenyl-4-methyl-oxido-oxazol

(Formel III, R und R₂ = C₆H₅, R₁ = CH₃)

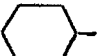
1,6 g Benzoylacetyl-2-monoxim¹⁾ und 1 g Benzaldehyd wurden in der angegebenen Weise in Eisessig und Chlorwasserstoff kondensiert. Nach 15 Stunden wurde mit Äther ein farbloses, bei 180—185° schmelzendes Hydrochlorid gefällt, aus welchem mit verdünntem Ammoniak aus Methylalkohol unlösliche, farblose Blättchen vom Schmp. 153° erhalten wurden, die sich in Chloroform und Alkohol leicht, in Benzol und Wasser schwer lösen.

Der Körper hält leicht 1 Mol. Wasser zurück, das er bei 1½ stündigem Trocknen bei 105° abgibt (ber. für 1 Mol. H₂O 6,1, gef. 5,8%). Ausbeute 1,9 g. Jodprobe positiv. Im Dunkeln haltbarer als die entsprechende Verbindung aus Diacetylmonoxim.

0,1016 g Subst.: 0,2838 g CO₂, 0,0482 g H₂O. — 0,1039 g Subst.:
4,9 ccm N (28°, 761 mm).

C ₁₆ H ₁₅ O ₂ N	Ber. C 76,46	H 5,2	N 5,6
	Gef. „ 76,2	„ 5,3	„ 5,44.

2-(4-Methoxyphenyl)-4-methyl-5-phenyl-oxido-oxazol

(Formel III, R = CH₃O·, R₁ = CH₃, R₂ = C₆H₅)

Aus einer Lösung von 1,3 g Anisaldehyd und 1,6 g Benzoylacetyl-2-monoxim in Eisessig schied sich schon nach einständigem Einleiten von Chlorwasserstoff das Hydrochlorid ab, das nach Behandeln mit verdünntem Ammoniak, aus verdünntem Alkohol umgelöst, farblose Nadeln der Base ergab, die 3 Mol. Wasser enthielten, da die Gewichtsabnahme beim Trocknen (bei 105°) 16,1% betrug, während sich 16,12% be-

¹⁾ L. Claisen u. O. Manasse, Ber. 22, 529 (1889).

rechnen. Die Ausbeute der bei 156—157° u. Z. schmelzenden trockenen Base betrug 1,5 g. Der Körper ist im Dunkeln ziemlich gut haltbar. Die Oxidprobe ist positiv.

0,1488 g Subst.: 0,3820 g CO₂, 0,0678 g H₂O. — 0,152 g Subst.: 6,9 ccm N (28°, 756 mm).

C ₁₇ H ₁₅ O ₃ N	Ber. C 72,6	H 5,8	N 5,0
	Gef. „ 72,45	„ 5,24	„ 5,2.

Mit Hydroxylamin ergab sich kein Oxim; ein Semicarbazon konnte auch nach vierwöchiger Einwirkung nicht erhalten werden.

2-(2-Oxyphenyl)-4-methyl-5-phenyl-oxido-oxazol

Aus 1,2 g Salicylaldehyd und 1,6 g Benzoylacetylmonoxim ergaben sich nach üblicher Behandlung 1,4 g aus Methylalkohol umgelöster gelblicher Krystalle vom Schmp. 180—181°, die ziemlich beständig sind und positive Oxidprobe geben.

0,1318 g Subst.: 0,3478 g CO₂, 0,0602 g H₂O. — 0,1518 g Subst.: 7,1 ccm N (20°, 756 mm).

C ₁₆ H ₁₃ O ₃ N	Ber. C 71,9	H 4,9	N 5,2
	Gef. „ 71,97	„ 5,1	„ 5,4.

2-(3,4-Dioxymethylenphenyl)-4-methyl-5-phenyl-oxido-oxazol

Aus 1,5 g Piperonal und 1,6 g Benzoylacetylmonoxim wurden 1,8 g Oxidbase erhalten, die aus Benzol farblose Krystalle vom Schmp. 168—170° ergab. Die Verbindung zeigt positive Oxidprobe und hält sich im Dunkeln einige Zeit.

0,105 g Subst.: 0,2666 g CO₂, 0,0414 g H₂O. — 0,1218 g Subst.: 5,2 ccm N (21°, 754 mm).

C ₁₇ H ₁₃ O ₄ N	Ber. C 69,1	H 4,4	N 4,7
	Gef. „ 69,25	„ 4,4	„ 4,9.

2-(3-Nitrophenyl)-4-methyl-5-phenyl-oxido-oxazol

Dieser Körper wurde, ohne daß ein salzsaures Salz beobachtet werden konnte, aus 1,4 g m-Nitrobenzaldehyd und Benzoylacetylmonoxim in einer Ausbeute von 2,2 g erhalten. Die aus Benzol-Petroläther erhaltenen, einige Zeit haltbaren gelben Krystalle schmelzen bei 176—177° u. Z. Scheidet in Eisessig aus Jodkalium Jod ab.

0,1202 g Subst.: 0,285 g CO₂, 0,042 g H₂O. — 0,1205 g Subst.:
9,9 ccm N (20°, 768 mm).

C ₁₆ H ₁₃ O ₄ N ₂	Ber. C 64,8	H 4,05	N 9,5
	Gef. „ 64,87	„ 4,0	„ 9,6.

2-(2-Nitrophenyl)-4-methyl-5-phenyl-oxido-oxazol

In der üblichen Weise aus o-Nitrobenzaldehyd und Benzoylacetylmonoxim erhalten, bildet der Körper aus Benzol gelbe Krystalle vom Schmp. 157—158°. Ausbeute etwa 60%. Oxidoprobe positiv.

0,151 g Subst.: 0,3576 g CO₂, 0,0578 g H₂O. — 0,1572 g Subst.:
13,0 ccm N (22°, 761 mm).

C ₁₆ H ₁₃ O ₄ N ₂	Ber. wie oben	Gef. C 64,6	H 4,28	N 9,58
---	---------------	-------------	--------	--------

2-(4-Nitrophenyl)-4-methyl-5-phenyl-oxido-oxazol

Die Kondensation verlief leicht bei einer Ausbeute von etwa 60%. Aus Chloroform umgelöst, zeigten die gelben, haltbaren Krystalle den Schmp. 188—189°. Oxidoprobe positiv.

0,1488 g Subst.: 0,341 g CO₂, 0,0526 g H₂O. — 0,1758 g Subst.:
14,8 ccm N (24°, 760 mm).

C ₁₆ H ₁₃ O ₄ N ₂	Ber. wie oben	Gef. C 64,77	H 4,1	N 9,67
---	---------------	--------------	-------	--------

Kondensation von Benzilmonoxim mit aromatischen Aldehyden in Eisessig-Salzsäure, Benzaldehyd und Benzilmonoxim

2,4,5-Triphenyl-oxido-oxazol

(Formel III, R, R₁, R₂ = C₆H₅)

2,25 g α-Benzilmonoxim (Schmp. 134°) und 1 g Benzaldehyd werden in 15 ccm Eisessig mit HCl gesättigt. Es empfiehlt sich, das Ausfällen mit Äther nicht vor Ablauf von 24 Stdn. vorzunehmen. Man erhält in 70 Prozent Ausbeute ein sehr labiles Hydrochlorid, das die Salzsäure schon beim Umkrystallisieren aus Benzol oder Alkohol verliert. Die Base, die Lösungsmittel, z. B. Wasser, wenn aus verdünntem Alkohol umgelöst, festhält, gibt dieses bei 105° ab, wobei der Gewichtsverlust etwa 15% beträgt, während sich für 3 Mole Wasser 14,7% berechnen. Schmp. 170—171°. Ist besser haltbar als die Anisaldehydverbindung. Oxidoreaktion positiv.

0,1288 g Subst.: 0,377 g CO₂, 0,0578 g H₂O. — 0,1224 g Subst.:
4,9 ccm N (21°, 768 mm).

$C_{21}H_{17}O_3N$	Ber. C 80,48	H 4,8	N 4,5
	Gef. „ 80,48	„ 5,0	„ 4,7

Mit β -Benzilmonoxim (Schmp. 118°), welches aus dem α -Isomeren durch Umlagerung in Eisessig-Chlorwasserstoff erhalten worden war, kondensiert sich Benzaldehyd mit nahezu quantitativer Ausbeute zu denselben farblosen Nadeln vom Schmp. 171—172°, die auch aus dem α -Benzilmonoxim erhalten worden sind (Mischprobe).

Anisaldehyd und α -Benzilmonoxim

2-(4-Methoxyphenyl)-4,5-diphenyl-oxido-oxazol

Art und Verlauf der Kondensation, wie bei der Benzaldehydverbindung. Auch hier ist die salzbildende Kraft des Oxidokörpers gering, der sich im Licht unter Gelbfärbung recht bald zersetzt. Die aus Alkohol farblos erhaltenen Nadeln schmelzen bei 194—195°. Die Ausbeute betrug etwa 60%.

0,1188 g Subst.: 0,8202 g CO_2 , 0,584 g H_2O . — 0,1882 g Subst.: 5,2 ccm N (28°, 739 mm).

$C_{23}H_{17}O_3N$	Ber. C 76,9	H 5,0	N 4,1
	Gef. „ 76,74	„ 5,25	„ 4,3

Die Verbindung scheidet beim Erhitzen in Eisessig-Jodkalium Jod ab. Dieses Produkt zeigt die Lichtempfindlichkeit, die mehr oder weniger allen Oxidokörpern eigen ist, in etwas größerem Maße als die voranstehend beschriebene Benzaldehydverbindung.

m-Nitrobenzaldehyd und α -Benzilmonoxim

2-(3-Nitrophenyl)-4,5-diphenyl-oxido-oxazol

Die Kondensation verlief in der üblichen Weise und ergab in einer Ausbeute von etwa 60% gelbe Krystalle (aus Benzol) vom Schmp. 178—179°. Gibt positive Oxidoreaktion.

0,1228 g Subst.: 0,8178 g CO_2 , 0,0462 g H_2O . — 0,1186 g Subst.: 7,7 ccm N (20°, 756 mm).

$C_{21}H_{14}O_3N_2$	Ber. C 70,4	H 3,9	N 7,8
	Gef. „ 70,58	„ 4,2	„ 7,85

Mit Benzylalkohol ließ sich Benzilmonoxim nicht kondensieren.

Reduktion der Oxidokörper zu Oxazolen

Die Oxidokörper aus Benzaldehyd und Anisaldehyd mit Diacetylmonoxim wurden bereits von Diels und Riley¹⁾ in 2-Phenyl-4,5-dimethyl-oxazol und 2-(4-Methoxy)-4,5-dimethyl-oxazol reduziert.

2-(4-Methoxyphenyl)-4-methyl-5-phenyl-oxazol

2 g des 2-(4-Methoxyphenyl)-4-methyl-5-phenyl-oxido-oxazols wurden mit überschüssigem Zinkstaub in 10–15 ccm Eisessig mehrere Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Das Filtrat ließ mit Wasser ein bald erstarrendes Öl fallen, das aus Alkohol farblose Nadeln vom Schmp. 77–78° lieferte. Ausbeute 1,4 g. Oxidprobe negativ.

0,124 g Subst.: 5,75 ccm N (21°, 758 mm).

$C_{17}H_{16}O_2N$ Ber. N 5,28 Gef. 5,33

2,4,5-Triphenyl-oxazol (Formel IX)

8 g des Oxidokörpers aus Benzaldehyd und Benzilmonoxim wurden in 15 ccm Eisessig mit 15 g Zinkstaub 8 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Die Aufarbeitung ergab in über 80 Prozent Ausbeute farblose Krystalle vom Schmp. 114–115°, die ohne Oxidoreaktion sind und sich gut aufbewahren lassen. Sie sind in jeder Beziehung identisch mit dem nach Zinin hergestellten 2,4,5-Triphenyloxazol, die Mischprobe ergab keine Schmelzpunktsdepression.

0,1566 g Subst.: 0,4864 g CO_2 , 0,074 g H_2O . — 0,111 g Subst.: 4,8 ccm N (20°, 758 mm).

$C_{21}H_{16}ON$ Ber. C 84,8 H 5,0 N 4,7
Gef. „ 84,7 „ 5,28 „ 5,0

Versuche zum Nachweis eines Oxidosauerstoffs in den Kondensationsprodukten²⁾

Eine Messerspitze der zu untersuchenden Substanzen wurde jeweilig in etwa 1 ccm Eisessig aufgenommen und ein Krystall Jodkalium hinzugefügt. Diese Lösung wurde neben einer Vergleichslösung, die nur aus Eisessig und Jodkalium bestand, bis

¹⁾ A. a. O.

²⁾ Sven Bodforss, Ber. 49, 2301 (1916).

zum Sieden erhitzt. Dabei beobachtete man einen deutlichen Unterschied in der auftretenden Farbe. Während die Vergleichslösung sich durch ausgeschiedenes Jod nur schwach gelb färbte, zeigten die Versuchslösungen der Oxidokörper eine mehr oder weniger tiefe, braune Färbung.

Der Versuch fiel positiv aus bei allen vorstehenden Kondensationsprodukten, die in saurer Lösung gewonnen wurden.

Negativ verlief die Probe bei den reduzierten Kondensationsprodukten, beim Diacetylmonoxim, Benzoylacetylmonoxim und Benzilmonoxim.

Da somit weder die Ausgangsmaterialien unter denselben Bedingungen, noch auch die reduzierten Kondensationsprodukte Jodabscheidung zeigen, kann dieselbe nur durch ein O-Atom verursacht sein, das in besonders leichter Weise abgegeben wird, das ist bekanntlich bei sogenannten Oxidokörpern der Fall.

Mitteilung aus dem Organischen Institut der Deutschen Technischen Hochschule Prag (Prof. Dr. F. Wenzel)

Über ein Isoprensulfolon

Von Ernst Eigenberger

(Eingegangen am 28. Juni 1930)

Die Anlagerung der schwefligen Säure an Doppelbindungen kann in verschiedenem Sinne verlaufen. Die Doppelbindung der Carbonylgruppe lagert saure Salze der schwefligen Säure zu den unbeständigen Aldehyd- oder Keton-Bisulfiten an. Bei α, β -ungesättigten Carbonylverbindungen kann die Reaktion, auch unter Addition wäßriger schwefliger Säure, zu gesättigten β -Sulfonsäuren führen. In diesen Fällen addiert sich das Schwefeldioxyd als Hydrat und gibt saure Produkte. In ganz anderem Sinne können ungesättigte Kohlenwasserstoffe reagieren; von diesen kann SO_2 unter Bildung neutraler, häufig höher molekularer Additionsprodukte aufgenommen werden. So liefert Isopren unter geeigneten Bedingungen ein kristallisiertes SO_2 -Anlagerungsprodukt. Für die vorliegende Untersuchung der Addition von SO_2 an konjugierte Diolefine wurde deshalb Isopren gewählt, weil bei diesem einerseits der Einfluß der Methylseitengruppe, andererseits die nahen Beziehungen zum Kautschuk ein besonderes Interesse rechtfertigen.

Die Untersuchungen nahmen ihren Ausgang vom D.R.P. 286886 der BASF.¹⁾ welches die Addition von schwefliger Säure an Kohlenwasserstoffe mit zwei konjugierten Doppelbindungen der allgemeinen Formel $\text{CR}_2=\text{CR}-\text{CR}=\text{CR}_2$ behandelt. Die erhältlichen Verbindungen zeichnen sich dadurch aus, daß sie beim Erhitzen in SO_2 und den Ausgangskohlenwasserstoff zerfallen.²⁾ In einem der drei in der

¹⁾ Friedländer, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation 10, 1039.

²⁾ Vgl. Harries, Ann. Chem. 383, 166 (1911); Ostromyslenski, Chem. Zentralbl. 1916, II, 807.

Patentschrift angeführten Beispiele wird die Bildung einer kristallisierten, wasserlöslichen Additionsverbindung von SO_2 an 2,3-Dimethyl-1,3-butadien beschrieben. Als ich das Verfahren zur Isoprenreinigung anwandte, zeigte sich, daß neben dem in der Literatur erwähnten amorphen SO_2 -Additionsprodukt eine geringe Menge eines schön kristallisierten Körpers entstand, der augenscheinlich das niedere Homologe des in der Patentschrift erwähnten kristallisierten Schwefeldioxyddimethyldivinyls vorstellte. Es gelang schließlich, ein Verfahren auszuarbeiten, welches das kristallisierte Produkt allein und in guter Ausbeute und Reinheit liefert. Die Substanz enthält 1SO_2 auf 1 Isopren und ist monomolekular.

Über die Konstitution der Schwefeldioxydadditionsverbindungen an Isopren oder ähnliche ungesättigte Kohlenwasserstoffe enthält die Literatur keine Angaben. Eine amorphe SO_2 -Additionsverbindung an $\Delta^{1,3}$ -Dihydrobenzol, die in ihrem Verhalten analogen Derivaten der Butadiene entspricht, ist von F. Hofmann gefunden worden.¹⁾ Eine alte Arbeit von W. Solonina behandelt die Einwirkung von SO_2 auf ungesättigte Äther, so entsteht aus Allylmethyläther das Produkt $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}\cdot\text{SO}_2$.²⁾ Da die beschriebenen Eigenschaften der Körper überraschende Ähnlichkeit mit jenen der amorphen SO_2 -Produkte aus Divinylkohlenwasserstoffen aufzuweisen scheinen, wird die Untersuchung der letzteren die Zusammenhänge aufzugreifen haben. In der Literatur wird auch gelegentlich erwähnt, daß Olefine unter dem Einfluß von Licht und Hitze mit SO_2 unter Bildung fester, amorpher Substanzen reagieren sollen, hierbei bildet Butylen eine Substanz der Zusammensetzung $(\text{C}_4\text{H}_8\text{SO}_2)_n$.³⁾

Das eingangs erwähnte Patent der BASF. spricht nur von konjugierten Verbindungen, die alle die Fähigkeit der Addition von SO_2 besäßen. Daß nicht nur konjugierte Systeme diese Reaktion zeigen, geht aus der Literatur hervor. Aber auch die Literatur über die Addition von Brom an Isopren und andere Butadiene zeigt, daß erst Staudinger die Konstitution des Isoprendibromids im Gegensatz zu früheren Untersuchungen

¹⁾ F. Hofmann, Chem. Zentralbl. 1926, I, 2342.

²⁾ W. Solonina, Chem. Zentralbl. 1899, I, 249.

³⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. 40, 856 Fußnote (1918).

als 1,4-Dibromid entschieden hat¹⁾, wogegen z. B. das symm. Diphenylbutadien nach Untersuchungen von Strauss ein 1,2-Dibromid liefert.²⁾ Es kann somit auf Grund der bekannten Tatsachen in vorhinein kein Schluß auf die Konstitution der SO_2 -Verbindung des Isoprens gezogen werden.

Konstitution der Schwefeldioxyd-Isoprenverbindung

Auf dem Gebiete der Konstitution der schwefligen Säure besteht noch Unsicherheit. Wäßrige schweflige Säure scheint entsprechend zwei tautomeren Formen zu reagieren, auch das Verhalten der Salze deutet auf eine verschiedene Konstitution.³⁾ Die in Schwefel-Sauerstoffverbindungen vorherrschende Gruppierung ist nach Raschig der Schwefel-Sauerstoff-Dreiring. So könnten sich Sulfone vom vierwertigen Schwefel ableiten. Dieser Auffassung widersprechen refraktometrische Messungen, nach welchen diese Körper sich vom sechswertigen Schwefel abzuleiten scheinen.⁴⁾ Für Sulfinssäuren ist sowohl die Formulierung im Sinne des sechswertigen Schwefels, als auch in dem der tautomeren vierwertigen Form fallweise berechtigt⁵⁾; eine bestimmte Formulierung kann demnach nicht zugewiesen werden. Schwierigkeiten bestehen auch auf dem Gebiete der Carbonylbisulfidverbindungen, bei welchen nach G. Schroeter eine einheitliche Formulierung aussichtslos bleibt und Polymoleküle anzunehmen wären.⁶⁾

Hiernach ist ein näheres Eindringen in die Strukturverhältnisse des Schwefeldioxyds innerhalb der SO_2 -Verbindung des Isoprens nicht zu erwarten. Dagegen ließ sich nicht nur der Ort der Addition an das Isopren feststellen, vielmehr entspricht das Verhalten der Verbindung und seiner Derivate dem eines Sulfons. Die Schwefeldioxydanlagerung des Isoprens unter Bildung eines Sulfons könnte einerseits im Sinne

¹⁾ Staudinger, *Helv. Chim. Acta* 5, 756 (1922); vgl. Ipatiew, *Chem. Zentralbl.* 1902, I, 42; Bergmann, *Chem. Zentralbl.* 1923, III, 824.

²⁾ Strauss, *Ber.* 42, 2866 (1909).

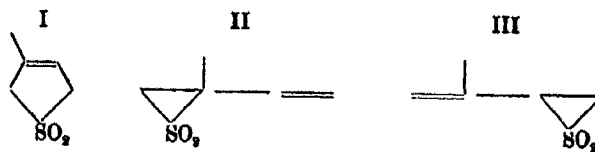
³⁾ Raschig, Schwefel- und Stickstoffstudien, *Chem. Zentralbl.* 1924, II, 1069, 1098 usw.

⁴⁾ W. Strecker u. R. Spitaler, *Ber.* 59, 1754 (1926).

⁵⁾ Vgl. Hilditch u. Smiles, *Ber.* 41, 4113 (1908).

⁶⁾ G. Schroeter, *Ber.* 61, 1616 (1928).

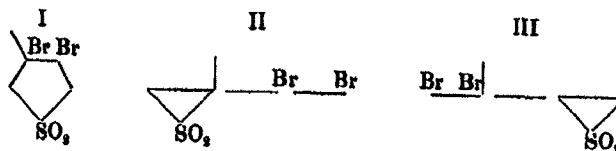
der konjugierten Reaktion stattfinden und einen schwefelhaltigen Fünfring nach Formel I liefern, andererseits — unter der Voraussetzung, daß keine Verschiebung der Doppelbindung stattfände —, gemäß den Formeln II und III verlaufen.¹⁾



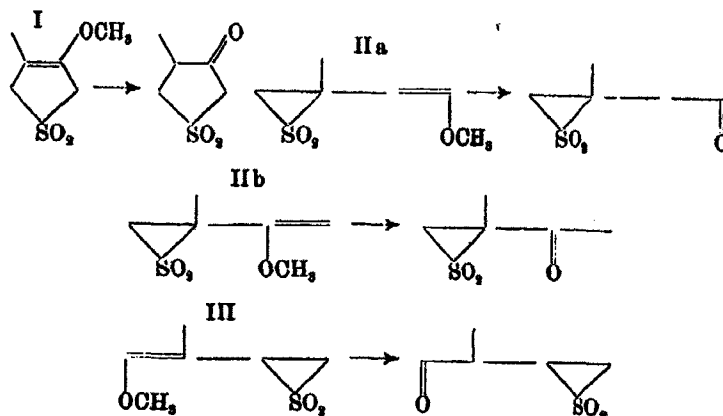
Der ungesättigte Charakter des Isoprenulfons äußert sich im rapiden Reaktionsverlauf mit Permanganatlösung, im Gegensatze zur Reaktionsträgheit gegenüber Brom. Es war nahelegend, an eine Behinderung des Additionsvermögens der Doppelbindung durch die angelagerte SO_2 -Gruppe zu denken, wie ähnliche Fälle bei negativen Substituenten in Nachbarschaft der Doppelbindung allgemein bekannt sind.²⁾ Das Vorhandensein einer additionsfähigen Doppelbindung wurde durch die schließlich realisierte Bromanlagerung unter Bildung eines Dibromids der Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2\text{Br}_2\text{S}$ bewiesen. Eine Handhabe zur Wahl der richtigen Formel für das Sulfon liefert eines der Einwirkungsprodukte von methylalkoholischem Alkali auf das genannte Sulfondibromid. Hierbei entsteht unter geeigneten Bedingungen als Hauptprodukt ein bromfreier, einfach ungesättigter Monomethyläther der Formel $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2\text{S} \cdot \text{OCH}_3$, der sich durch äußerst leichte Verseifbarkeit und Umlagerung der hierbei entstandenen OH-Verbindung in eine Carbonylform, als Enoläther zu erkennen gibt. Von den für das Isoprenulfon weiter oben in Betracht gezogenen Strukturformeln leiten sich die folgenden Dibromide ab:

¹⁾ Unter der Annahme einer Wanderung endständiger Wasserstoffatome, wie sie z. B. von Ostromysslenski bei der Bildung des β -Myrcens aus Isopren (vgl. Chem. Zentralbl. 1916, I, 978, 1136) vorausgesetzt werden muß, bestehen noch fünf weitere Möglichkeiten, darunter zwei Fälle der Bildung gesättigter Verbindungen. Diese Strukturfälle lassen sich bei allen Beweisführungen widerlegen.

²⁾ Es ergibt sich eine Ähnlichkeit mit dem 1,4-Dibrom-*d*⁸ Dihydrobenzol, welches kein weiteres Brom mehr aufzunehmen vermag [Crossley Proceedings Chem. Soc. 20, 180; Journ. Chem. Soc. 85, 1408 (1904)]. Die Analogie würde die Beeinflussung der Doppelbindung vielleicht mit auf die ringförmige Bindung zurückführen lassen.



Für den Enoläther und die aus demselben durch Verseifung entstehende Carbonylverbindung ergeben sich daraus bei gleicher Bezifferung folgende mögliche Fälle¹⁾:



Die Auswahl läßt sich durch die Tatsache treffen, daß durch die Verseifung der Sulfonylbindung des fraglichen Carbonylkörpers eine zur Carbonylgruppe α -ständige Hydroxylgruppe eingeführt wird, aus welcher Verbindung durch Behandlung mit Phenylhydrazin ein Osazon erhältlich ist. Diese Möglichkeit besteht nur im Strukturfall I, so daß alle übrigen Formulierungen ausscheiden. Unter anderen Beobachtungen, die hiermit im Einklange stehen, wäre die Liebenschke Jodoformreaktion hervorzuheben, die eine Reihe von Hydroxyderivaten geben, die sich vom Isoprenulfon in einfacher Weise ableiten. Eine Bestätigung der Konstitution des Isoprenulfons wurde unabhängig durch die Konstitutionsaufklärung eines doppelt ungesättigten Sulfons erhalten, welche weiter unten beim oxydativen Abbau dieses Sulfons mitgeteilt wird.

¹⁾ Der Einfachheit halber werden hier nur die Enoläther nach dem Schema einer direkten Methoxylierung aus dem Isoprenulfondibromid abgeleitet. Näheres im Abschnitt „Methyläther“.

Oxydation und Verseifung des 2-Methylbuten-2-sulfon <1,4>

Im Gegensatz zur thermischen Spaltbarkeit des Isopren-sulfons in die Ausgangskomponenten ist es gegen Erhitzen mit verdünntem Alkali beständig. Obwohl zwischen Zersetzungstemperatur und Temperatur der siedenden Lösung nur eine Differenz von 20° besteht, findet beim Kochen mit n/2-Kalilauge weder SO₂-Abspaltung, noch Säurebildung statt. Dies Verhalten zeigt, daß bei 100° keine merkliche Dissoziation stattfindet und daß eine Verseifung des Sulfons unter diesen Umständen nicht erfolgt. Erst beim Erhitzen mit starkem wäßrigem Alkali erfolgt eine Abspaltung von schwefliger Säure unter teilweiser Veränderung des regenerierten Isoprens. Eine Verseifung zu einer Oxysulfinsäure war auf diesem Wege nicht festzustellen. Dagegen wird das Isopren-sulfon bei oxydativer Veränderung des Isoprenrestes unter hydrolytischer Aufspaltung in eine Sulfinsäure übergeführt.¹⁾ Wäßrige Permanganatlösung wirkt auf Isopren-sulfon äußerst intensiv, auch bei vorsichtiger Oxydation läßt sich schwer ein einigermaßen gleichartiger Oxydationsfortschritt erzielen. In neutralem oder fast neutralem Medium verläuft die Titration mit Permanganaten in der Weise, daß nahezu 2 Atome O für 1 Mol Sulfon verbraucht werden, bevor eine Verlangsamung der Oxydation zu beobachten ist. Dabei erfolgt die Bildung eines Mols einer einbasischen Säure aus einem Mol Isopren-sulfon. Als Nebenreaktion findet eine oxydative Spaltung eines Teiles des Isopren-sulfons statt, wobei Schwefelsäure auftritt. Die quantitative Verfolgung der faßbaren Oxydationsvorgänge zeigte, daß die Sauerstofflieferung von fast 2 Atomen als Maximum aufzufassen ist und daß der Sauerstoffbedarf der Hauptreaktion tiefer liegen müsse. Dieser vorläufige Schluß fand seine Bestätigung durch Titrationsresultate in stark alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat.²⁾ Die Permanganatlösung reagierte spontan bis

¹⁾ Über die Verseifung von Sulfonen zu Sulfinsäuren vgl. z. B. E. Stuffer, Ber. 23, 1408, 3226 (1890); W. Autenrieth, Ber. 24, 1512; R. Otto, Ber. 24, 1882; E. Baumann, Ber. 24, 2272 (1891); E. Baumann u. G. Walter, Ber. 26, 1124 (1893).

²⁾ Verwendung von Alkalibicarbonat oder Carbonat hatte keinen Erfolg.

zum grünen Manganat, welches erst nach längerem Stehen unter Abscheidung von MnO_2 -Flocken in Reaktion trat. In stark alkalischer Lösung läßt sich bei rascher Titration in der Kälte und aufmerksamer Beobachtung der Farbnuance ein Stillstand der Oxydation konstatieren, der sich durch Farbumschlag von Smaragdgrün nach Trübgrün erkennen läßt. Bei der angewandten primitiven Ausführung und der Unbeständigkeit der Endprodukte gegen Oxydation kann nur ein beträchtlicher Permanganatüberschuß erkannt werden. Der Sauerstoffverbrauch pro Mol Isoprenulfon belief sich im Mittel auf 1,3 Atome.

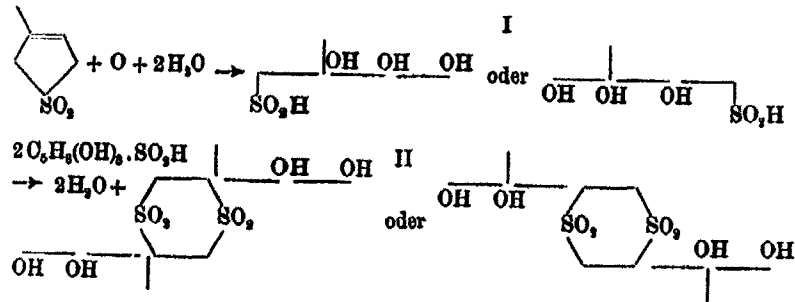
Die Möglichkeit eines Verbrauches von 2 Atomen O in der Hauptreaktion wird überdies durch die Art des isolierten Oxydationsproduktes widerlegt, wie folgende Betrachtung zeigt. Bei Oxydation mit Kaliumpermanganat werden unter Mitwirkung von $1H_2O$ durch 1 O zwei OH an jede Doppelbindung angelagert. Bei Abwesenheit von Wasser, in absolut acetonsicher Lösung, findet im vorliegenden Falle überhaupt keine Einwirkung von $KMnO_4$ statt. Da nach Eintritt der beiden OH ins Molekül die Sulfonylbindung in alkalischer Lösung unter Bildung einer Oxysulfonsäure aufgeht, kann ein zweites O nun zur Oxydation der Sulfonsäure zur Sulfonsäure, oder zur Oxydation einer Carbinolgruppe zu einer Carbonylgruppe verbraucht werden. Im ersten Falle entstünde eine Trioxysulfonsäure $C_5H_{12}O_6S$. Wird 1 Atom O zur Anlagerung zweier Hydroxyle an die Doppelbindung, das zweite zur Oxydation der primären Alkoholgruppe verbraucht, führte die Reaktion zu einer Dioxyaldehydsulfonsäure $C_5H_{10}O_6S$. Wird endlich die sekundäre Alkoholgruppe oxydiert, müßte sich eine Dioxyketosulfonsäure $C_5H_{10}O_6S$ bilden. Nun wurde aber bei dem Versuche der Isolierung der bei der Permanganatoxydation zu erwartenden einbasischen Säure überraschenderweise eine neutrale Verbindung von der Formel $C_{10}H_{20}O_8S_2$ gefunden. Die Bildungsweise dieser Verbindung scheint in dem Sinne festzustehen, daß die primär gebildete einbasische Säure (welche durch Titration erwiesen wurde) in die neutrale Substanz von doppelter Kerngröße übergeht. Unter Berücksichtigung der Verseifbarkeit der Substanz $C_{10}H_{20}O_8S_2$ kommen andere als lacton- bzw. sulfonartige Bindungen kaum in Erwägung. Auch

die bei der Darstellung des Körpers aus dem primär entstandenen Salz der Säure stattfindende Metallhydroxydabspaltung beweist das Vorhandensein derartiger Bindungen, durch deren Auftreten der früher saure Charakter eliminiert und die Molekulargröße verdoppelt wurde. Aus allen Beobachtungen muß somit auf eine sekundäre Abspaltung von 2 Mol. Wasser aus 2 Mol. der primär gebildeten Säure geschlossen werden. Die unter Voraussetzung einer Oxydation durch 2 Atome O abgeleiteten drei Formeln für die primär gebildete Säure führen bei Molekülverdopplung und Abzug von $2\text{H}_2\text{O}$ zu den Formeln $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_{10}\text{S}_2$ und $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_8\text{S}_2$, welche von der gefundenen Formel stark verschieden sind. Es ergibt sich also, daß die Aufnahme von 2 Atomen Sauerstoff in unlösbarem Gegensatze zur Bildung der beobachteten Substanz $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{S}_2$ stünde.

Die Formel der primär gebildeten Säure läßt sich somit rekonstruieren, man gelangt zu einer 2,3,4-Trioxymethylbutan-1-sulfinsäure von der unten stehenden Formel I. Aus dieser bildet sich außerordentlich leicht durch Ringschluß zweier Moleküle die Verbindung $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{S}_2$. Die Salze der Verbindung I waren ihrer Leichtlöslichkeit und Unbeständigkeit wegen nicht erhältlich, sie gehen beim Eindampfen speziell in alkoholischer Lösung unter Abspaltung von Metallhydroxyd in die Verbindung $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{S}_2$ über. Die Mutmaßung einer Hydrolyse wird durch die Silberhydroxydabspaltung in der absolut alkoholischen Lösung des Silbersalzes und Charakterisierung des gebildeten Disulfons widerlegt. Die Verbindung $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{S}_2$ ist als ein Disulfon oder ein Disulfinsäuredilacton aufzufassen. Unter Berücksichtigung der leichten Übergänge beider Formen ineinander¹⁾ kann wohl die leichte Verseifbarkeit der Substanz mit der Stufferschen Verseifungsregel für Disulfone²⁾ in Beziehung gebracht werden und auf eine Stellung der Sulfongruppen an zwei benachbarten Kohlenstoffatomen geschlossen werden. Man gelangt zu der Bildung eines Disulfonsechsrings (II) als zu dem wahrscheinlichsten Falle.

¹⁾ Über die Umwandlung des Oxyäthylsulfonäthylensulfinsäurelactons in Diäthylendisulfon vgl. E. Baumann u. G. Walter, Ber. 26, 1124 (1893).

²⁾ A. a. O.



Bromderivate des Isoprenulfons

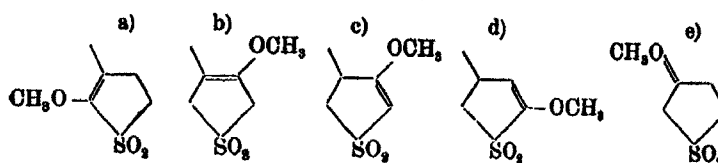
Offenbar im Zusammenhange mit der „Überladung“ des Moleküls durch den SO_2 -Rest steht die auffallende geringe Haftfestigkeit der beiden Brome und des SO_2 im Isoprenulfondibromid. Die beiden Bromatome zeigen verschiedene Reaktionsfähigkeit; eines derselben wird bereits in heißer wässriger Lösung als Bromwasserstoff abgespalten und durch eine Hydroxylgruppe ersetzt. Die Strukturformel unterscheidet beim Dibromisoprenulfon zwischen tertiär und sekundär gebundenem Brom. Die erwähnte leichte Bildung eines Bromhydrins entscheidet die Wahl zwischen den beiden Bromatomen. Es kommt somit dem Isoprenulfonbromhydrin folgende Formulierung zu:



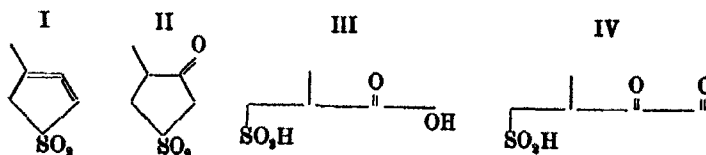
Methyläther des Isoprenulfons

Das Verhalten von organisch gebundenem Halogen gegen Alkoholate hängt bekanntlich nicht nur von der Art des Halogens, sondern von der Natur der mit demselben verbundenen Alkylgruppe ab. Es kann entweder Halogen durch Alkoxygruppen ersetzt werden, oder es entstehen, insbesondere bei Halogenverbindungen mit sekundärem oder tertiärem Alkylradikal, unter Halogenwasserstoffabspaltung ungesättigte Verbindungen. Somit ist bei der Bildung von Methyläthern mittels methylalkoholischen Alkalis, ausgehend von Isoprenulfondibromid, mit einem Reaktionsverlauf zu rechnen, der zu ungesättigten Monomethyläthern führt. Tatsächlich kann im vor-

liegenden Falle ein bromfreier Monomethyläther erhalten werden, der sich durch rapide Reaktion mit Brom und seine leichte Verseifbarkeit durch Säuren als Enoläther zu erkennen gibt.¹⁾ Für die Konfiguration eines einfach ungesättigten Methyläthers des Isoprenulfons ergeben sich, wenn man sämtliche Variationen berücksichtigt, 5 Äther der Enolform entsprechender Carbonylverbindungen (a, b, c, d, e).



Um eine Entscheidung zwischen diesen zu treffen, wird man einerseits die Zwischenstufen²⁾, andererseits die Umwandlungen berücksichtigen.



Wie später ausgeführt wird, entsteht der Enoläther aus I, wonach ihm die Formeln b oder c zuzuschreiben sind. Zu demselben Ergebnis führt die Verseifung des Methyläthers durch Säure, Spaltung der entstandenen Carbonylverbindung durch Kalilauge und Einwirkung von Phenylhydrazin, wobei das Phenylhydrazinsalz eines Osazons entsteht. Dem zugehörigen Oson kann nur Formel IV zukommen, welche Verbindung sich von der Oxy-oxo-sulfinsäure III und weiter von der Car-

¹⁾ Über die allgemeine leichte Verseifbarkeit von Enoläthern vgl. Knorr u. Hörlein, Ber. 39, 1410 (1906); K. H. Meyer u. Lenhard, Ann. Chem. 398, 66 (1913).

²⁾ Die Art des ungesättigten Äthers ist von den Zwischenstufen abhängig, über welche seine Bildung verläuft. Um alle Möglichkeiten umfassen zu können, müssen sämtliche Variationen überprüft werden. Wird berücksichtigt, daß der Enoläther aus dem Sulfon I durch CH_3OH -Anlagerung entsteht, ergeben sich die zwei Möglichkeiten b und c. Die Verbindung c kann somit aus dem Dibromid auf dem Wege über das Sulfon I abgeleitet werden, während sie bei einfachem Reaktionsverlauf mit NaOCH_3 nicht entstehen könnte.

bonylverbindung II ableitet. Letztere aber kann aus b oder c hervorgegangen sein. Eine Entscheidung ermöglicht das Bromprodukt des Methyläthers, an dem sich nachweisen läßt, daß der größte Teil des Methyläthers als 3-Methoxy-2-methylbuten-2-sulfon <1,4> gebildet wird. Durch Bromierung ist ein wohldefiniertes Dibromid des Methyläthers zugänglich, das beim längeren Kochen mit Wasser, in Analogie zum Dibromid des Isoprenulfons, Brom gegen Hydroxyl austauscht und durch eine intensive Jodoformreaktion die tertiäre Bindung eines Bromatoms im Dibromid des Methyläthers außer Frage setzt. Es ist somit die Gültigkeit der Formel b für den Enoläther des Isoprenulfons erwiesen, im Gegensatz zur isomeren Verbindung c, deren Existenz fraglich bleibt.

Das Verhalten des wohldefinierten 2-Methylbutan-3-onsulfon <1,4> (Formel II) gegen Oxydationsmittel steht im Einklange mit den Forderungen der Theorie. Gegen Oxydation in neutraler oder saurer Lösung ist die Verbindung auffallend beständig. Nach stattgefundener Verseifung des Sulfons durch verdünntes Alkali erfolgt die alkalische Oxydation des Spaltproduktes schon bei mäßiger Wärme unter Aufnahme nur eines Sauerstoffs pro Mol. Die leichte Verseifbarkeit des Sulfons steht im Einklange mit den Forderungen der Stofferschen Regel.¹⁾ Die durch die Verseifung gebildete Oxysulfinsäure zeichnet sich, wie zu erwarten, durch leichte Oxydation zur Sulfonsäure aus; eine weitere Oxydation ist dagegen in der Wärme schwer durchzuführen.

Die Bildung des Enoläthers steht im Zusammenhange mit dem Auftreten von 2-Methylbutadien-2,3-sulfon <1,4> (Formel I), das beim Erwärmen mit methanolischer Natronlauge das 3-Methoxy-2-methylbuten-2-sulfon <1,4> (Formel b) gibt. Wie die Literatur zeigt, erfolgt die Anlagerung von Alkohol an Doppelbindungen am leichtesten durch Einwirkung von Natriumalkoholat, seltener durch Alkohol direkt, und zwar vorzugsweise an Systeme von konjugiertem Bau.²⁾ Es ist kaum daran zu

¹⁾ A. a. O.

²⁾ Vgl. Purdie, Ber. 14, 2238 (1881); Chem. News 52, 169 (1885); Claisen u. Crismer, Ann. Chem. 218, 143 (1888); Friedländer u. Lazarus, Ann. Chem. 229, 234 (1885); Friedländer u. Müllig, Ann. Chem. 229, 218 (1885); Purdie u. Marshall, Journ. Chem. Soc. 59, Journal f. prakt. Chemie [2] Bd. 127.

zweifeln, daß die Reaktion zwischen Dibromisoprensulfon und Natriummethylat mindestens in zwei Stufen verläuft, wobei das 2-Methylbutadien-2,3-sulfon <1,4> als Zwischenstufe auftritt. Letzteres kann in verschiedenem Sinne weiter reagieren. Bezüglich des Überschusses an angewandtem Natriummethylat scheint aus den Versuchen hervorzugehen, daß mit steigenden Methylatmengen Bildung gesättigter Körper mit höherer Methoxylzahl stattfindet, dagegen bei geringerem Überschuß das doppelt ungesättigte Sulfon als Nebenprodukt erhalten bleibt.

Die Bromierung des Enolmethyläthers des Isopentanonsulfons verläuft spontan, im Gegensatze zur Reaktionsträgheit der verwandten ungesättigten Isoprensulfone, eine Erscheinung, die durch von K. H. Meyer systematisch nachgewiesene Steigerung der Reaktionsfähigkeit einer Doppelbindung durch anliegende Hydroxyl- oder Äthergruppen¹⁾ Erklärung findet. Die sekundär einsetzende Bromwasserstoffentwicklung kann, wie der Bromgehalt zeigt, auf der Zersetzung eines Teiles des gebildeten Dibromids beruhen, wobei in Analogie zu den Angaben K. H. Meyers betreffend die Äthoxycrotonsäureester, ein ungesättigtes Monobromid entstehen könnte. Die Bromwasserstoffabspaltung bei der Darstellung des Dibromisoprensulfonmethyläthers verlief im Reaktionsgemisch viel rascher als im bereits getrennten rohen Dibromäther. Auch die Mengen des erhältlichen 2,3-Dibrom-3-methoxy-2-methylbutansulfon <1,4> waren sehr wechselnd. Es ist nicht ausgeschlossen, daß Isomerieverhältnisse hierbei eine Rolle spielen; so könnte ein vielleicht vorhandenes Isomeres, das 3-Methoxy-2-methylbuten-3-sulfon <1,4> sogleich nach der Bromierung wieder HBr abspalten. Die Reaktionen der bromierten Enolverbindungen sind gewiß komplizierter Art, da durch den auftretenden Bromwasserstoff eine teilweise Verseifung des Äthers zum Enol, bzw. zum tautomeren Keton stattfinden dürfte. Da aber die Bromwasserstoffentwicklung während der Bromierung einsetzt, wäre auch an eine Bromierung der auftretenden Enolformen zu denken, um so mehr als der gebildete Bromwasserstoff in den meisten

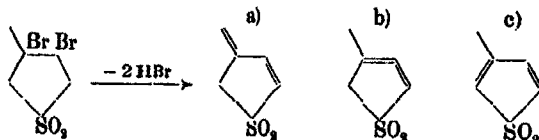
468 (1891); Flürschheim, dies. Journ. [2] 66, 16 (1902); Stoermer u. Stockmann, Ber. 47, 1786 (1914).

¹⁾ K. H. Meyer u. Lenhardt, a. a. O.

Lösungsmitteln das Gleichgewicht zugunsten der Enolisierung zu beeinflussen scheint.¹⁾ Nun sind aber die Dibromide der Enole laut Literatur deshalb nicht erhältlich, weil sie sogleich unter Bromwasserstoffabspaltung in die entsprechenden Halogenketone überzugehen scheinen. Somit ließe sich die Bromwasserstoffabspaltung auf eine Reihe von Reaktionen zurückführen, die miteinander und untereinander verlaufen müßten, so daß jede Bemühung um einen Überblick aussichtslos erscheint.

2-Methylbutadien-2,3-sulfon <1,4>

Die Existenz eines doppelt ungesättigten Sulfons bestätigt die entwickelte Konstitution des Isoprenulfons. Nur die untenstehende Formel des Isoprenulfondibromids vereinigt die Möglichkeiten einer doppelten Bromwasserstoffabspaltung und einer tertiären Brombindung, welche letztere nach Überführung des Dibromids in das Isoprenulfonbromhydrin durch die Lieben-sche Jodoformreaktion nachweisbar ist.



Das dem Gange der Mitteilung vorgreifend als 2-Methylbutadien-2,3-sulfon <1,4> bezeichnete Sulfon ist durch seine Neigung zur Bildung amorpher Polymerisate der Formel $(C_5H_6O_2S)_x$ charakterisiert. Sein ungesättigter Charakter offenbart sich nicht im Verhalten gegen Brom. Die Doppelbindungen müssen demnach einer starken Behinderung ihres Additionsvermögens unterliegen. Der stark ungesättigte Charakter äußert sich außer im hohen Polymerisationsvermögen in der Empfindlichkeit gegen Oxydation. Auch das Polymerisat, dessen Molekulargröße nicht bestimmbar ist, ist leicht oxydabel und scheint durch starke Salpetersäure in der Wärme zu einem Dioxypyroprodukt umgewandelt zu werden. Durch das Studium der Oxydation der fraglichen Verbindung kann unter den oben aufgezählten Möglichkeiten die Auswahl getroffen werden. Die Permanattitration in neutraler und schwach alkalischer Lösung

¹⁾ Hans Meyer, Analyse u. Konstitutionsermittlung, IV. Aufl., S. 648.

zeigte die erste Verlangsamung der rapiden Reaktion bei etwa 2 Atomen O und eine etwa eine Minute währende Beständigkeit nach Lieferung von 4 Atomen O pro Mol $C_6H_6O_2S$. Angenähert das letztere Resultat gab auch die Titration mit Kaliumpermanganat in stark alkalischem Medium bis zur Manganatstufe. Bei einer Oxydation mit 3,5 Atomen O pro Mol wurden 2,2 Mol Alkali verbraucht, was mit der Bildung einer zweibasischen Säure übereinstimmt. Durch Oxydation mit alkalischem Wasserstoffsperoxyd läßt sich ein weitgehender oxydativer Abbau azidimetrisch feststellen. Bezüglich des Oxydationsfortschrittes muß auf das früher Gesagte verwiesen werden; es ist zu erwarten, daß verschiedene Reaktionen zumindest in geringem Betrage nebeneinander verlaufen.¹⁾ Von diesem Gesichtspunkte aus sind bei der präparativen Isolierung eines Oxydationsproduktes im voraus Schwierigkeiten zu erwarten, die um so größer werden, je weiter die Oxydation vorgeschritten ist. Zur Isolierung der Substanzen an sich fehlt, da alle Oxysulfon- oder Sulfonsäuren fast gleiche Löslichkeitsverhältnisse zeigen, ein Angriffspunkt. In der Tat bewies eine große Anzahl wiederholt ausgeführter Analysen, daß bei der Oxydation zunächst immer wieder nur Substanzgemische erhältlich waren. So wurde bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat bei Lieferung von 4,2 Atomen O pro Mol unter sorgfältiger Eiskühlung ein Gemisch zweier Oxysulfonsäuren erhalten, dessen aus wiederholten Analysen entwickelte Summenformel $C_{3,6}H_7O_{3,5}S$ lautete, und welches Acetonsulfonsäure neben geringen Mengen der unten beschriebenen Sulfonsäure $C_6H_6O_4S$ enthalten haben dürfte.²⁾

Bei Oxydation mit der für 2,5 Atome O berechneten Menge an Kaliumpermanganat wurde das Kalisalz einer Säure isoliert,

¹⁾ Die beschriebenen Titrationsergebnisse, die bei gewöhnlicher Temperatur erhalten wurden, decken sich nicht völlig mit dem aus den präparativen Ergebnissen abgeleiteten Reaktionsschema, das in den ersten Phasen Eiskühlung voraussetzt.

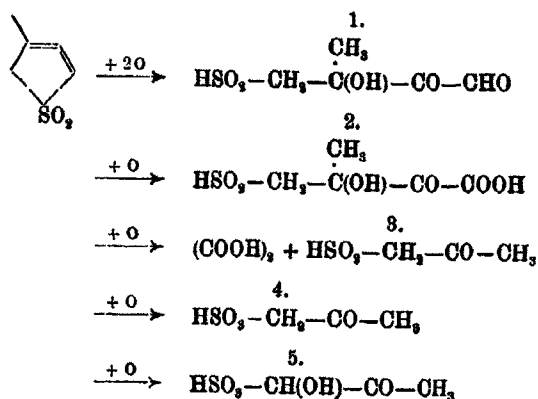
²⁾ Bei den hier vorliegenden, wie bei den meisten Sulfonsäuren findet nur in alkalischer Lösung in der Wärme eine glatte Oxydation zur Sulfonsäure statt. Es besteht somit die Möglichkeit der Bildung von Sulfonsäuren bei Permanganatoxydation in fast neutralem Medium, Eiskühlung und Gegenwart anderer, stark reduzierender Substanzen.

das wegen Verunreinigung mit einem niedermolekularen Abbauprodukt unmittelbar keine verwertbaren Analysenzahlen lieferte, woraus aber Derivate gewonnen wurden, durch deren Analysen die Natur der Säure, wie es scheint, eindeutig feststellbar war. Mit Phenylhydrazin wurden in glatter Reaktion 9 Moleküle aufgenommen und zwar eines als Phenylhydrazinsalz, die beiden anderen offenbar als Osazon, was aus der Austauschbarkeit eines Phenylhydrazins gegen Kali zu schließen ist. Das gut zu reinigende Semicarbazon entsprach der Formel $C_6H_{10}O_5N_3SK$, woraus sich die Zusammensetzung der Grunds substanz $C_5H_7O_5SK$ ergibt, d. h. es hatte nur eine Carbonylgruppe reagiert.¹⁾ Läge eine Carboxylgruppe vor, so müßte diese durch die Behandlung mit KOH in der Wärme sowohl bei der Ausgangssubstanz, als auch beim Osazon und Semicarbazon in ein Salz übergeführt worden sein. Durch Untersuchung der Hydrazone wurde nachgewiesen, daß zwei Carbonylgruppen oder eine Carbonylgruppe mit α -ständiger OH-Gruppe vorliegen müssen. Das Vorhandensein einer α -ständigen Hydroxylgruppe an Stelle einer zweiten Carbonylgruppe ist mit den übrigen Forderungen nicht in Einklang zu bringen. Die azidimetrische Titration bei Oxydation mit 3,5 Atomen O pro Mol wies auf die Bildung einer zweibasischen Säure, die unter Bildung weiterer Carboxylgruppen oxydativ spaltbar ist. Es müßte also primär ein Aldehyd vorgelegen haben, der bei der obigen präparativen Oxydation mit bloß 2,5 Atomen O erhalten werden konnte.

Die Möglichkeit der Formulierung des Sulfons $C_5H_6O_2S$ nach der Formel c scheidet aus, da hiernach unter Aufnahme von 2 Atomen O ein Oxydationsprodukt $C_5H_6O_4SK$ entstehen müßte, im Gegensatz zur gefundenen Formel $C_5H_7O_5SK$. Nun läßt sich aber in allen bisher beschriebenen Oxydationsprodukten durch kräftige Jodoformreaktion die Gruppierung $-CH_3-C(OH)=$ nachweisen, es kommen also nur Verbindungen mit freier Methylseitengruppe zur engeren Auswahl. Den vereinigten Bedingungen einer freien Methylgruppe und einer durch Oxydation mittels zwei O unmittelbar erhältlichen Aldehydgruppe entspricht nur die Verbindung b.

¹⁾ Wie aus den angewandten Mengenverhältnissen und der stattgefundenen Nebenreaktion hervorgeht, wegen unzureichender Mengen von Semicarbazid.

Der Oxydationsverlauf könnte somit unter Zugrundelegung der mitgeteilten Resultate und Erfahrungen folgendermaßen gedeutet werden:



Die Verbindung 1 entspricht den Analysen der Substanz $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6\text{SK}$. Für die Existenz der zweibasischen Säure spricht die Titration, und die Verbindung 3 scheint als Hauptbestandteil in der oben erwähnten Substanz $\text{C}_{8,5}\text{H}_3\text{O}_{9,5}\text{S}$ vorgelegen zu haben. Bei einer Oxydation mit etwa 6 Atomen O bis zu einem bei 40° mehr als 5 Minuten beständigen Permanganatüberschuß wurde aus dem Reaktionsprodukt eine Substanz erhalten, welche mit Phenylhydrazin ein Phenylhydrazinsalz eines Osazons liefert; das zeigten die Analysen, die auf die Substanz 5 als Grundsubstanz stimmen. Daß die Methylgruppe bei der Oxydation nicht angegriffen wurde, beweist die Jodoformreaktion.

Experimenteller Teil

Zur Gewinnung des Isoprens wurde das Glühdrahtverfahren der pyrogenen Zersetzung von Terpentindämpfen, nach Harries, in etwas modifizierterer Weise angewendet.¹⁾

¹⁾ Harries u. Gottlob, Ann. Chem. 383, 228 (1911); vgl. ferner: Staudinger u. Klever, Ber. 44, 2212 (1911); Schorger u. Sayre, Chem. Zentralbl. 1916, I, 449; Ostromysslenski, Chem. Zentralbl. 1916, I, 1188; Patente: Chem. Zentralbl. 1914, I, 508, 928.

2-Methylbuten-2-sulfon <1,4> (Isoprenulfon)

Nach dem Wortlaut der Patentschrift der BASF.¹⁾ entsteht eine Schwefeldioxydverbindung des 2,3-Dimethylbutadiens dann in wasserlöslicher, kristalliner Form, wenn wenig Schwefeldioxyd in wässriger Lösung nur kurze Zeit auf den Kohlenwasserstoff einwirkt. Nach den ersten Versuchen wurde von der Verwendung wässriger Emulsionen abgesehen; es wurden organische Lösungsmittel gewählt, in denen Schwefeldioxyd und Isopren leicht löslich sind. Im Widerspruche zu der in der Patentschrift geäußerten Ansicht stehen Versuche über den Einfluß der Konzentration an Isopren und Schwefeldioxyd im Reaktionsgemisch. Es ergab sich, daß bei hoher SO_2 -Konzentration und geringer Isoprenkonzentration die Bildung amorpher Substanz bedeutend verzögert wurde, während im umgekehrten Falle, bei hoher Isoprenkonzentration, die amorphe Fällung bald einsetzte. Im ersten Falle war reichliche Bildung kristalliner Substanz konstatierbar, im zweiten Falle dagegen nicht. Versuche über den Einfluß der Temperatur zeigten, daß eine Temperatursteigerung der Bildung der kristallinen Substanz günstig ist. Als optimale Temperatur wurde 100° gefunden, bei der die Bildung amorpher Substanz geringfügig ist. Schon bei dieser Temperatur setzt aber die Bildung von Begleitstoffen terpenartigen Charakters ein, die bei 130° die Ausbeuten merklich vermindern. Unter Berücksichtigung der Forderung nach hoher SO_2 -Konzentration im Reaktionsgemisch wurde reiner Äther als Lösungsmittel gewählt. Zu beachten ist, daß das Reaktionsgemisch möglichst rasch auf 100° gebracht werde, da bei tieferer Temperatur nach kurzer Zeit eine kolloide Abscheidung eintritt.

10 g Isopren wurden mit 100 ccm mit SO_2 gesättigtem Äther in einer Glasbombe eingeschmolzen und in das siedende Wasserbad gelegt. Nach 5 Stunden wurde der fast klar gebliebene Bombeninhalte im Vakuum abgedunstet und hinterließ farblose Krystalle in einer Ausbeute von etwa 12 g, d. i. etwa 60 % der Theorie. Aus Sicherheitsgründen wurde meist in einem Kupferautoklaven gearbeitet. Die Schwefeldioxydsättigung kann auch direkt in der ätherischen Isoprenlösung unter Druck

¹⁾ A. a. O.

im Autoklaven erfolgen. Die Umkrystallisation geschieht am besten aus heißem Wasser mit Tierkohle, wobei eine, nach Decken mit etwas Wasser, rein weiße Krystallisation erhältlich ist. Die Substanz bildet farb- und geruchlose, je nach Bedingungen schuppige oder flach spießförmige Krystalle vom Schmp. 63—63,5°, die in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Eisessig, Benzol usw. leicht löslich, in tiefsiedendem Petroläther wenig löslich sind. Die wäßrigen Lösungen bräunen sich bei längerem Erwärmen an der Luft. Oberhalb des Schmelzpunktes erfolgt bei 120° ein Aufschäumen unter teilweiser Zersetzung, wobei SO₂ und Isopren (Sdp. 35°) entweichen. Bis etwa 135° tritt eine fast vollständige Verflüchtigung des Rückstandes ein, ein Rest verharzt.

4,580, 4,022 mg Subst.: 6,79, 6,08 ccm n/100-NaOH.¹⁾ — 0,670 g in 19,04 g Phenol: $d = 1,82^\circ$.

C ₈ H ₈ O ₂ S (132)	Ber. S 24,28	Mol.-Gew. 132
	Gef. „ 24,08, 24,20	„ 139.

Oxydation und Verseifung des 2-Methylbuten-2-sulfon<1,4>

Bei 15 Minuten währendem Sieden findet in n/2-Kalilauge kein Kaliverbrauch statt.

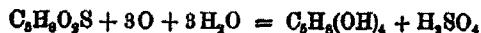
Titration mit Kaliumpermanganat:

0,100 g Subst.: 0,025 g O.

1 Mol C₈H₈O₂S: 2,1 Atome O.

Oxydation und Alkalität

Die Oxydation in neutraler Lösung mit Kaliumpermanganat ermöglicht die Titration der gebildeten sauren Produkte in der gleichen Probe. Die durch Fällung mit Bariumchlorid ermittelte Schwefelsäure ermöglicht eine Korrektur der durch eine Nebenreaktion beeinflussten Resultate. Die Nebenreaktion, die zur Bildung von H₂SO₄ führt, würde im Falle geringster Oxydation nach der Gleichung



verlaufen und KMnO₄ und KOH verbrauchen.

¹⁾ Die Analysen wurden nahezu ausschließlich nach den Pregl'schen Mikromethoden ausgeführt.

Nebenreaktion: 0,100 g gaben 0,0100 g BaSO_4 , entsprechend 4,2 ccm n/10- KMnO_4 ¹⁾, 4,2 ccm n/50-KOH, 0,005 g $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2\text{S}$.

Gesamtreaktion: 0,100 g brauchten 49,0 ccm n/10- KMnO_4 oxydimetrisch, 39,5 ccm n/50-KOH azidimetrisch.

Nach Eliminierung der Nebenreaktion: 0,095 g Subst.: 44,8 ccm n/10- KMnO_4 , 35,3 ccm n/50-KOH.

1 Mol $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2\text{S}$: 1,8 Atome O; 0,98 Mol KOH.

Titration mit Silberpermanganat (neutrales Medium).

0,1065 g Subst.: 0,025 g O.

1 Mol $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2\text{S}$: 1,9 Atome O.

Titration in stark alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat.

Die Proben wurden in 10 ccm n/2-Kalilauge gelöst und rasch auf Graugrün titriert.²⁾

0,0415, 0,0220 g Subst.: 0,00709, 0,00319 g O.

1 Mol $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2\text{S}$: 1,4, 1,2 Atome O.

Präparative Oxydation (das Disulfon $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{S}_2$)

1. 2 Atome O pro Mol $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2\text{S}$. 5 g Isoprensulfoxon wurden in wäßriger Lösung unter intensivem Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 7,8 g KMnO_4 in 2 Liter Wasser versetzt. Die braune kolloide Lösung wurde durch Erhitzen zerstört und das Filtrat unter Anwendung eines Ventilators eingedampft. Der gebildete braune Sirup zeigte keine Neigung zum Krystallisieren. Durch Extraktion mit warmem Alkohol wurde ein Auszug gewonnen, der nach wochenlangem Stehen im Exsiccator zu krystallisieren begann. Die farblosen prismatischen Kryställchen wurden aus heißem Alkohol mit Tierkohle wiederholt umkrystallisiert; es war das analysenreine Disulfon $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{S}_2$ erhältlich.

2. 1,5 Atome O pro Mol. 5 g des Sulfons wurden mit 5,8 g KMnO_4 wie oben, aber unter guter Eiskühlung, oxydiert und eine gelbliche, leicht wasserlösliche, harzige Substanz erhalten, die durch Extraktion mit kaltem Alkohol in zwei Anteile zerlegt wurde. Der alkoholische Anteil erstarrte nach wochenlangem Stehen im Vakuumexsiccator zu einer gelblichen, strahlig krystallinen Substanz. Alle Versuche zur Reinigung

¹⁾ Die Angabe n/10- KMnO_4 bezieht sich auf saure Stellung.

²⁾ Größere Einwagen verbieten sich, da bei tieferer Färbung eine Änderung der Farbnuance des Manganats kaum erkennbar ist.

des zerfließlichen, rohen Kalisalzes mißlingen bisher, teils wegen der mißlichen Löslichkeitsverhältnisse, teils wegen Anhydrierung.

3. 1 Atom O pro Mol. Bei Eiskühlung und Turbinieren waren die Resultate die gleichen, doch fand sich ein mit Äther extrahierbarer Anteil von etwa 5% unveränderter Substanz.

4. In ammoniakalischer Lösung. Unter den Bedingungen des Beispiels 2, doch unter Zusatz von Ammoniak, wurden in der eingeengten braunen Lösung kurze prismatische Krystalle beobachtet. Nach mehrmonatlichem Stehen war die Masse nahezu erstarrt. Die erhältlichen bräunlichen Krystalle schienen ein organisches Ammoniumsalz zu sein. Zur Reinigung wurde in verdünntem Ammoniak gelöst und nach wochenlangem Stehen wieder Krystallisation erzielt. Die isolierbaren Kryställchen erwiesen sich aber als das ammoniakfreie Disulfon.

5. Mit Bariumpermanganat (1,5 Atome O pro Mol). 2,3 g AgMnO_4 wurden mit 1,2 g BaCl_2 in der Hitze, in etwa 1200 ccm gelöst, umgesetzt. Die Lösung von Bariumpermanganat wurde mit 1,3 g $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_8$ wie oben aufgearbeitet. In der zähen Masse setzte nach Trocknen im Vakuumexsiccator und Impfen mit etwas rohem Kalisalz die Krystallisation ein. Die krystallin erstarrte Substanz war hygroskopisch und in absolutem Pyridin und Aceton unlöslich. Beim Lösen in warmem wasserhaltigen Pyridin trat Bildung von Bariumhydroxyd bzw. Carbonat ein. Die entstehende Krystallisation enthielt nur 2,5% Ba und besaß den Schmelzpunkt des Disulfons.

6. Mit Silberpermanganat (2 oder 1 Atom O pro Mol gaben beide das gleiche Endprodukt). Die Lösung des Reaktionsproduktes setzte beim Einengen auf dem Wasserbade ein Gemisch von Silberoxyd und Silber ab, letzteres durch Reduktion des abgeschiedenen Silberoxyds. Der Abdampfrückstand war schmierig-krystallinisch. Nach Extraktion mit kaltem Alkohol wurde der Rückstand viermal aus heißem Alkohol umkrystallisiert, wobei stets abnehmende Silberabscheidungen am Filter blieben. Die resultierende Substanz enthielt noch 1% Ag_2O und war den Analysen und dem Schmelzpunktnach das Disulfon.

7. Als Oxydationsmittel läßt sich auch eine schwach ammoniakalische Lösung von gefälltem Silberoxyd verwenden, wobei

auf dem Wasserbade unter langwieriger Abscheidung von Silber das obenerwähnte Endprodukt entsteht.

Das Disulfon $C_{10}H_{20}O_8S_2$ bildet kurze, dicke Prismen aus Alkohol, in Wasser sehr leicht, schwerer löslich in Alkohol, unlöslich in mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmitteln. Schmp. 130° . Zersetzungspunkt hoch über dem Schmelzpunkt.

6,590, 4,995 mg Subst.: 8,763, 6,700 mg CO_2 , 3,500, 2,880 mg H_2O .
— 5,690, 6,643 mg Subst.: 0,666, 0,785 ccm n/100-NaOH. — 0,493 mg in 3,125 mg Campher: $\lambda = 20,0^\circ$.

$C_{10}H_{20}O_8S_2$ (382)	Ber. C 36,2	H 6,0	S 19,2
	Gef. „ 36,2, 36,6	„ 5,9, 6,0	„ 18,8, 18,9
	Ber. Mol.-Gew. 382		
	Gef. „ 319.		

2,3-Dibrom-2-methylbutan-sulfon (1,4) (Isopren-sulfondibromid)

Das Isoprenulfon reagiert mit Brom nur in konzentrierter Form. Zur Lösung des Sulfons kann etwas Tetrachlorkohlenstoff verwendet werden, Chloroform hemmt die Bromierung. Es ist zu beachten, daß neben der Addition gerne eine geringe Substitution einsetzt, wie bisweilen auftretende Bromwasserstoffnebel beweisen. 10 g $C_8H_8O_3S$ werden in etwa 20 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst und langsam mit 13 g Brom versetzt. Die nach wenigen Minuten einsetzende Reaktion wird durch schwache Kühlung gemäßigt. Die nach raschem Abdampfen des Bromüberschusses erhaltene Krystallmasse wird in heißem Alkohol gelöst und mit Tierkohle behandelt. Es scheint ratsam, das hellorange gefärbte, eingeengte Filtrat noch vor der Krystallisation durch Zugabe von etwas Wasser zu entfärben; hierdurch wird die Löslichkeit des Dibromids herabgesetzt und schwaches Nachröten der Krystalle vermieden. Ausbeute etwa 19 g.

Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol schmilzt das Dibromid bei 127° . Kleine dicke Prismen, schwer in Wasser, leichter in Alkohol, am besten in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff löslich.

7,620 mg Subst.: 9,823 mg AgBr.

$C_8H_8O_3Br_2S$ (291,8)	Ber. Br 54,8	Gef. Br 54,9.
--------------------------	--------------	---------------

3-Brom-2-methylbutan-2-ol-sulfon <1,4> (Isopren-
sulfonbromhydrin)

2 g des Dibromids wurden in etwa 200 ccm Wasser bei Siedehitze gelöst. Nach kurzem Eindampfen auf dem Wasserbade zeigten sich auf der Oberfläche Ölaugen, während die Lösung freie Bromwasserstoffsäure enthielt (keine schweflige Säure oder Schwefelsäure). Nach Eindampfen und Abkühlen schied sich ein schweres, farb- und geruchloses Öl ab, das abgetrennt wurde und nach längerer Aufbewahrung im Exsiccator in warzenartigen Drusen zu krystallisieren begann. Spontan setzt die Krystallisation bei Behandlung mit wenig absolutem Alkohol ein. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol unter Trennung von den schwerst und leichtest löslichen Anteilen wurde die Substanz gereinigt, wobei zum Trocknen etwas Äther verwendet wurde. Es sind Anzeichen vorhanden, daß das ölige Produkt mit geringen Mengen eines schlecht krystallisierenden, vielleicht bromfreien Körpers vermischt ist.¹⁾ Die gereinigte Substanz ist leicht in wäßrigem Alkohol und Äther-Alkohol, schwerer in reinem Alkohol oder Äther löslich. Nadelchen, die gerne zu Krystalldrusen zusammentreten. Schmp. 67—68°.

4,056 mg Subst.: 3,555 mg AgBr.

$C_6H_9O_3BrS$ (228,9) Ber. Br 37,5 Gef. Br 37,3.

Wurde Isoprenulfondibromid mit äquivalentem Zusatz von $BaCO_3$ in wäßriger Lösung gekocht, fand neben Abspaltung von HBr starke SO_2 -Abspaltung statt; daneben wurde ein fadenziehendes, bromhaltiges Harz erhalten.

Einwirkung alkoholischer Alkalien auf Isopren-
sulfondibromid

In 2/n-methylalkoholischer Lösung wirkt Natriummethylat in äquivalenter Menge augenscheinlich unter Bildung größerer Mengen des Diolefinulfons, das sich durch sein Polymerisationsvermögen kennzeichnet. Wird die Methylatkonzentration erhöht, scheint Bildung eines Dimethyläthers einzusetzen. Die

¹⁾ Die Analyse eines schlecht gereinigten, etwas schmierigen Produktes gab um etwa 2,7% zu tiefe Bromwerte.

Methoxylzahl eines derartigen Produktes wurde zu 22,6% OCH gefunden (ber. für Enoläther 19,1%, für Dimethyläther 32,1%). Eine gesättigte Lösung von Natriummethylat wirkt auf Isoprenulfondibromid unter Selbsterwärmung und Abscheidung von Natriumsulfit neben Natriumbromid.

3-Methoxy-2-methylbuten-2-sulfon <1,4> (Isopren-sulfonenolmethyläther)

5 g Dibromisoprenulfon wurden in 30 ccm Methanol gelöst und mit 14 ccm einer 5,5/n-Lösung von Natriummethylat (doppelter Überschuß) versetzt. Vom abgeschiedenen Natriumbromid wurde nach Ätherzusatz abfiltriert, das Filtrat mit CO₂ gesättigt und der Trockenrückstand im Soxhletapparat mit Äther extrahiert.¹⁾ Die Darstellung wird am zweckmäßigsten durch kurzes Kochen mit methanolischem Natriumhydroxyd durchgeführt. 10 g Dibromisoprenulfon werden in etwa 100 ccm Methanol gelöst und mit 200 ccm einer 10 prozent. Lösung von Ätznatron in reinem Methylalkohol versetzt. Hierauf wird auf dem Wasserbade am absteigenden Kühler etwa innerhalb einer halben Stunde $\frac{2}{3}$ des Methylalkohols abdestilliert. Nach Zusatz von etwas Methylorange wird mit verdünnter Säure unter Kühlung neutralisiert und das Gemisch mit Chloroform, oder erst mit Äther und dann Chloroform wiederholt ausgeschüttelt. Nach Trocknen über Natriumsulfat etwa 90% eines dickflüssigen Öles.

Zum Ziele einer Reinigung wurde dieses einer dreimaligen Mikrodestillation im Vakuum bei 13 mm und 180° unterworfen.

7,202 mg Subst.: 10,108 mg AgJ. — 5,350 mg Subst.: 7,543 mg BaSO₄.

C ₉ H ₁₀ O ₃ S (162)	Ber. OCH ₃ 19,1	S 19,7
	Gef. „ 18,6	„ 19,4.

Nach wochenlangem Stehen des undestillierten Öles begann eine äußerst träge Krystallisation einzusetzen. Die erhaltenen prismenähnlichen Krystalle zeigten nach Abpressen auf einem Tonscherben einen Schmelzpunkt von 44—45°, waren aber den Analysenzahlen nach gleichfalls nicht rein.

¹⁾ Der Umweg über das methylkohlensaure Natron, um die Anwendung starker Säuren zu umgehen, ist bei sorgfältiger Neutralisation unnötig.

2,3-Dibrom-3-methoxy-2-methylbutan-sulfon <1,4>
(Dibromid des Isoprenulfonolmethyläthers)

Zur Lösung des Enoläthers in wenig Chloroform wurde Brom tropfenweise zugesetzt. Der Bromverbrauch war ein momentaner. Nach wenigen Augenblicken setzte lebhafte HBr-Entwicklung ein, trotzdem wurde weiter Brom verbraucht. Der schließlich zugesetzte Bromüberschuß wurde auf dem Wasserbade mit dem Chloroform abgedampft. Das zurückbleibende Öl erstarrte krystallinisch. Nach Umkrystallisieren aus Alkohol wurden weiße, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 151—152° erhalten. Die Löslichkeit nimmt der Reihe nach ab: in Chloroform, Alkohol, Äther, in Wasser unlöslich.

5,752 mg Subst.: 6,663 mg AgBr. — 4,187 mg Subst.: 2,995 mg AgJ.

$C_6H_{10}O_3Br_2S$ (321,8)	Ber. OCH_3 9,6	Br 49,6
	Gef. „ 9,5	„ 49,3.

Nach Abdunsten der Mutterlauge der Krystallisation wurde ein krystallreicher Rückstand erhalten, der beim Versuch der Umkrystallisation aus Alkohol unter Bromwasserstoffabspaltung in ein Öl überging, das nicht mehr zur Krystallisation zu bringen war. Diese Erscheinung wurde in verschiedenem Ausmaße beobachtet. Während die gereinigte Substanz beim Umkrystallisieren auch aus wasserhaltigem Alkohol kaum empfindlich ist, kann beim unreinen Produkt die beschriebene Bromwasserstoffabspaltung leicht zum Verluste der ganzen Krystallisation führen. Ein nicht mehr krystallisierendes Öl, durch Bromierung aus einem Rohprodukt von 22,6% OCH_3 gewonnen, enthielt nach wiederholtem Abdampfen mit Alkohol und Trocknen im N-Strom 15,2% OCH_3 und 29,2% Br (ber. für $C_6H_8 \cdot OCH_3 \cdot Br \cdot SO_2$: 12,8% OCH_3 und 28,9% Br). Mit Phenylhydrazin Harzbildung.

2-Methylbutan-3-on-sulfon <1,4> (Isopentanonsulfon)

Zur Verseifung wird der Enoläther in wenig 2 n-Schwefelsäure $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird mit Wasser verdünnt, kalt gestellt und die Krystallisation durch Auskneten mit etwas Wasser beschleunigt. Nach Abnutschen und Waschen mit wenig Alkohol-Äther, aus Alkohol umkrystallisiert. Rein weißes Krystallpulver vom

Schmp. 180°. Die Substanz ist methoxylfrei, reagiert neutral und bildet schief abgeschnittene Prismen, die in Alkohol und Wasser leichter, in Äther schwerer löslich sind.

4,780 mg Subst.: 7,528 mg BaSO₄.

C₆H₆O₆S (148) Ber. S 21,7 Gef. S 21,8

Das Phenylhydrazon entsteht in essigsaurer Lösung (1:1) mit einer ebensolchen Lösung von Phenylhydrazin.¹⁾ Farblose Kryställchen vom Schmp. 167°; unter dem Mikroskop charakteristisches Bild flacher, sechseckiger Tafeln. Das Phenylhydrazon ist auch vor Isolierung des Ketons direkt nach der Verseifung erhältlich.

2,330 mg Subst.: 0,245 ccm N (23°, 754 mm).

C₁₁H₁₄O₃N₂S (238) Ber. N 11,8 Gef. N 12,0

Verseifung und Oxydation des Isopentanonsulfons (4-Oxy-2-methylbutan-3-on-1-sulfinsäure)

Das Keton ist mit n/1-Lauge leicht verseifbar. Die neutrale Lösung des oxyketosulfinsäuren Natrons war gegen n/1-Kaliumpermanganat auch in der Wärme beständig. In alkalischer Lösung verlief die Oxydation glatt zu einem Endpunkt. Die weitere Oxydation erfolgte auch in Siedehitze sehr langsam.

0,1440 g Subst.: 0,0404 g NaOH, 0,0156 g O.

1 Mol C₆H₈O₆S: 1 Mol NaOH : 1 Atom O

Rohes Ketonsulfolon wurde mit Kalilauge verseift, neutralisiert und am Wasserbad eingedampft. Nach Abtrennung anorganischer Krystallisate wurde ein in Wasser und Alkohol leicht löslicher Sirup erhalten. Nach Erwärmen mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung (1:1) schied sich mit verdünnter Salzsäure ein Krystallbrei ab. Mit salzsäurehaltigem Wasser gewaschen, aus Alkohol umkrystallisiert, farblose Blättchen, die sich leicht an der Luft bräunten. Die Substanz zersetzte sich vor dem Schmelzen und war aschefrei. Der Stickstoffgehalt stimmt auf das Phenylhydrazinsalz des Osazons der Sulfinsäure.

2,055 mg Subst.: 0,326 ccm N (19°, 755 mm).

C₂₃H₂₈O₃N₂S (452) Ber. N 13,6 Gef. N 13,4

¹⁾ Erwärmen der Mischung bewirkt Gelbfärbung.

2-Methylbutadien-2,3-sulfon <1,4>

Zur Darstellung des Methylbutadiensulfons wurden 5 g Dibromisoprensulfon in 80 ccm Methanol gelöst und mit 50 ccm 10 prozent. methanolischer Natronlauge unter Kühlung versetzt. Hierauf wurde in früher beschriebener Weise neutralisiert und mit Chloroform ausgeschüttelt. Die mit Natriumsulfat getrockneten Auszüge gaben ein dickflüssiges Öl, das nach 12stündigem Stehen im Vakuumexsiccator Fäden zog. Eine eingeschmolzene, länger aufbewahrte Probe gelatinierte vollständig. Durch wiederholtes Auskneten des fadenziehenden Öles mit Wasser, zur Lösung der unveränderten Ölanteile, wurden weiße, bröselige Polymerisate erhalten, die sich in stets neuer Menge aus dem durch Abdunsten des Wassers erhaltenen Öle bildeten. Während das Polymerisat methoxylfrei ist, hatte das nicht polymerisierte Öl einen geringen Methoxylgehalt, der einem Gehalt an Monomethyläther zuzuschreiben ist und von den Darstellungsbedingungen abhängt. Das Polymerisat ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich, unter Quellung in heißem Anilin löslich.¹⁾ Es bräunt sich beim Liegen an der Luft.

2,698 mg Subst.: 4,08 ccm n/100-NaOH.

$(C_6H_8O_2S)_x$ Ber. S 24,6 Gef. S 24,2

Durch Lösen des Polymerisates in heißer starker Salpetersäure, Fällen mit Wasser und Waschen wurde ein gelbliches, stickstoffreies Reaktionsprodukt erhalten.

5,441 mg Subst.: 6,82 ccm n/100-NaOH.

$(C_6H_8(OH)_2O_2S)_x$ Ber. S 19,5 Gef. S 20,0

Wurde das Dimethylbutadiensulfon in methanolischer Lösung mit etwa 4 fachem Überschuß an methanolischer Natronlauge gekocht, lieferte es nach üblicher Aufarbeitung den Methyläther des Isoprensulfons, der als Dibrommethyläther charakterisiert wurde.

Das Sulfon reagiert mit Brom nicht merklich. Nach Behandlung mit Bromüberschuß, wobei kein Bromwasserstoff auftrat, wurde die Substanz in Chloroform gelöst mit verdünnter

¹⁾ Wie es auch die amorphe Substanz $(C_6H_8SO_2)_y$ ist, die bei der Einwirkung von SO_2 auf Isopren entsteht.

Sodalösung gewaschen. Es wurde ein fast farbloses Öl erhalten, das in Wasser schwer bis unlöslich war. Auch in der Wärme war keine Polymerisation zu beobachten, das Öl blieb in Alkohol restlos löslich. Durch Mikrodestillation bei 11 mm und etwa 130° wurde mehr als die Hälfte als Destillat von 35,3% Br erhalten.

Oxydation des Methylbutadiensulfons

Bei Isolierung des Diolefinsulfons zur präparativen Darstellung und der Gehaltsbestimmung seiner wäßrigen Lösungen wurde die Einwirkung von Luftsauerstoff und Wasser beobachtet. Hierdurch wurden die präparativen und Titrationsresultate beeinflusst. Durch abgekürztes Arbeiten in Stickstoffatmosphäre oder besser durch Durchführung der ersten Phase der Permanganatoxydation schon in der Reaktionsmischung, unmittelbar nach Darstellung des Sulfons, ließ sich bessere Übereinstimmung der Ergebnisse mit den angewandten Sauerstoffmengen erreichen. Verdünnt wäßrige Lösungen des Diolefinsulfons wurden durch Abdampfen im Stickstoffstrom auf ihren Gehalt geprüft.¹⁾ Die Lösungen wurden zu Titrationen und präparativen Oxydationen verwendet.

Titration mit Silberpermanganat (neutrales Medium).

0,174 g Subst.: I. 0,0847 g O (merkbar Reaktionsverlangsamung).

— II. 0,0827 g O (1 Tropfen Überschuß 1 Min. beständig).

1 Mol $C_6H_8O_2S$: I. 1,6 II. 3,8 Atome O.

Oxydation und Alkalität

Mit $KMnO_4$ in neutraler Lösung bei Oxydation mit 3,5 Atomen O pro 1 Mol $C_6H_8O_2S$.

0,087 g Subst.: 1,50 ccm n/1-KOH acidimetrisch.

1 Mol $C_6H_8O_2S$: 2,2 Mol KOH

Titration mit Kaliumpermanganat in sodaalkalischer Lösung.²⁾

0,087 g Subst.: I. 0,0208 g O (merkbar Reaktionsverlangsamung).

— II. 0,0516 g O (1 Tropfen Überschuß 1 Min. beständig).

1 Mol $C_6H_8O_2S$: I. 1,9 II. 3,9 Atome O.

¹⁾ Die Substanz dissoziiert in der Wärme etwas in SO_2 + Kohlenwasserstoff, worauf schon der Geruch deutet. Bei einer Gehaltsbestimmung wurde das entweichende SO_2 in einer Vorlage in $BaCl_2$ + H_2O_2 -Lösung aufgefangen und zu 1,6% des Sulfongehaltes bestimmt.

²⁾ In Bicarbonatlösung die gleichen Resultate.

Titration in stark alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat.
 0,0174 g Subst.: 0,0096 g O (Reaktion nur bis zu K_2MnO_4).

1 Mol $C_6H_6O_8S$: 4,4 Atome O.

Oxydation mit alkalischem Wasserstoffsuperoxyd

Der Oxydationseffekt ist von der Menge des angewandten H_2O_2 und NaOH abhängig. In wäßriger Lösung mit 6 prozent. H_2O_2 und n/10-NaOH auf dem Wasserbad erhitzt und die durch die gebildeten Oxydationsprodukte nicht verbrauchte NaOH durch Titration bestimmt.

I. 0,087 g Subst. mit 0,9 g H_2O_2 und 0,074 g NaOH brauchten: 0,070 g NaOH. — II. 0,087 g Subst. mit 2,0 g H_2O_2 und 0,180 g NaOH brauchten: 0,119 g NaOH.

1 Mol $C_6H_6O_8S$: I. 2,6 II. 4,4 Mol NaOH.

Präparative Oxydation mit Kaliumpermanganat

1. 4,2 Atome O pro Mol $C_6H_6O_8S$. Zu einer gekühlten, wäßrigen, mit Eis versetzten Lösung des Isopentadiensulfons wurde unter Turbinieren n/1- $KMnO_4$ -Lösung tropfenweise zugesetzt. Das nach Filtration eingedampfte, alkalische Reaktionsprodukt wurde mit 2 n-Salzsäure destilliert, wobei weder Ameisensäure noch Essigsäure nachweisbar waren. Nach Neutralisieren gegen Kongorot wurde mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert, ohne daß eine Trennung erreicht werden konnte, es war ein Gemisch von Kaliumchlorid, freier Säure und Kalisalz vorhanden. Durch Bestimmung der Anteile und des Wassergehaltes ließ sich aus den Analysen eine Formel $C_{3,5}H_7O_{3,5}S$ der freien Säure errechnen.

2. 2,5 Atome O pro Mol. Wie oben oxydiert. Im eingedampften Reaktionsprodukt wurde K_2CO_3 durch etwas Alkoholzusatz abgeschieden. Über Eis gestellt, setzt Krystallisation ein. Die mit Alkohol gewaschenen Krystalle sind ein carbonat- und oxalatfreies Kalisalz. Analysen umkrystallisierter Proben wiesen wieder auf ein Gemisch. Die Substanz gab mit einem Überschuß von Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung eine voluminöse, feinkörnige Fällung eines Osazons. Nach Umkrystallisieren aus Alkohol war ein gelbliches, kalifreies Produkt erhältlich, indem das Kali durch Phenylhydrazin ersetzt worden war.

4,080 mg Subst.: 0,657 ccm N (22°, 749 mm). — 4,992 mg Subst.:
2,600 mg BaSO₄.

C ₁₂ H ₁₂ O ₂ N ₂ S (468)	Ber. N 13,0	S 6,9
	Gef. „ 13,8	„ 7,1

Hieraus war durch Behandlung mit warmer verdünnter Lauge das Kalisalz des Osazons erhältlich.

3,670 mg Subst.: 0,818 mg K₂SO₄.

C ₁₇ H ₁₆ O ₂ N ₂ SK (398)	Ber. K 9,5	Gef. K 10,0
--	------------	-------------

Woraus durch Salzsäure (spez. Gew. 1,17) in der Hitze und nachfolgende Kalibehandlung das Kalisalz eines Monohydrates erhalten wurde.

3,410 mg Subst.: 0,971 mg K₂SO₄.

C ₁₁ H ₁₂ O ₂ N ₂ SK (308)	Ber. K 12,7	Gef. K 12,8
--	-------------	-------------

Das Semicarbazon wurde durch Einwirkung von 2 Mol salzsaurem Semicarbazid und Kaliumacetat nach tagelangem Stehen in konz. Lösung als pyramidenförmige Kryställchen erhalten. Daneben bildete sich eine wasserschwerlösliche, sehr stickstoffreiche Verbindung als Verunreinigung. Die durch Umkrystallisieren aus wäßrigem Alkohol und Auskochen mit absolutem Alkohol gereinigte Substanz war noch immer nicht einheitlich.

2,634 mg Subst.: 0,412 ccm N (27°, 750 mm). — 1,642 mg Subst.:
0,264 ccm N (30°, 748 mm). — 4,187, 2,885 mg Subst.: 1,225, 0,694 mg
K₂SO₄.

C ₈ H ₁₀ O ₂ N ₂ SK (275)	Ber. N 15,3	K 14,2
	Gef. „ 17,6, 17,6	„ 13,3, 13,3

Ebenso mußte aus den Kohlenstoff-Wasserstoffwerten auf eine Verunreinigung mit einer stickstoffreichen Substanz geschlossen werden. Da bei der Darstellung die Bildung eines Semicarbazinsalzes möglich ist, wurde die Analysesubstanz einer Behandlung mit warmem, verdünntem Alkali und nachfolgend wiederholter Umkrystallisation unterworfen.

4,700 mg Subst.: 0,160 mg H₂O.

1 Mol C₈H₁₀O₂N₂SK: 0,5 Mol H₂O.

3,184 mg Subst.: 3,005 mg CO₂, 1,081 mg H₂O.¹⁾ — 2,775 mg Subst.:

¹⁾ Die Wasserstoffwerte fielen aus unaufgeklärten Gründen stets zu hoch aus; die sonstigen Abweichungen könnten durch einen Gehalt an Disemicarbazon erklärt werden.

0,891 ccm N (26°, 745 mm). — 6,005 mg Subst.: 5,110 mg BaSO₄. —
3,184, 4,540 mg Subst.: 0,996, 1,400 mg K₂SO₄.

Ber. C	26,1	H	3,6	N	15,3	S	11,6	K	14,2
Gef. „	25,7	„	3,8	„	15,7	„	11,7	„	14,0, 13,9

3. 5,7 Atome O pro Mol. Die aus 5 g C₆H₅Br₂O₃S erhaltene filtrierte Lösung des Isopentadiensulfons wurde mit 100 ccm n/1-KMnO₄-Lösung aus einer Bürette unter Kühlung versetzt. Die nach Filtration auf 15 ccm eingedampfte Lösung wurde weiter so lange mit Permanganat versetzt, bis ein geringer Überschuß bei 40° durch 5 Min. bestehen blieb. Hierzu wurden insgesamt 320 ccm verbraucht. Nach Filtration wurde das Reaktionsprodukt vom vorhandenen K₂CO₃ getrennt und lieferte in essigsaurer Lösung mit überschüssigem Phenylhydrazin eine warzige Krystallisation. Hieraus waren durch Umkrystallisieren schwach gelbliche, kalifreie Krystalle erhältlich. (Nach dem N-Gehalt das Phenylhydrazinsalz eines Osazons.)

1,924 mg Subst.: 0,324 ccm N (27°, 751 mm). — 3,745 mg Subst.:
2,060 mg BaSO₄.

C ₁₁ H ₁₄ O ₃ N ₂ S (420)	Ber. N	19,1	S	7,3
	Gef. „	19,0	„	7,5

Die Analysen stimmen somit unter Berücksichtigung des möglichen Oxydationsverlaufes auf das Derivat einer α-Oxy-β-oxopropansulfonsäure, deren Methylgruppe durch die Lieben-sche Jodoformreaktion nachweisbar ist.

Das Isoprensulfon ist Gegenstand weiterer Untersuchungen. Für die Unterstützung meiner Arbeiten möchte ich auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Franz Wenzel, herzlichst danken.

Mitteilung aus dem Institut für organ. Chemie der Techn. Hochschule
Dresden

Über Verbindungen von Jodoform, Bromoform und Chloroform mit quartären und ternären Salzen

Von **Wilhelm Steinkopf** und **Herbert Teichmann**

(4. Mitteilung¹⁾)

(Eingegangen am 17. Juli 1930)

In den früheren Mitteilungen hat Steinkopf mit seinen Mitarbeitern versucht, auf Grund des Pfeifferschen Austauschprinzips über Konstitution der aus organischen Ammonium-, Arsonium-, Stibonium-, Phosphonium-, Sulfonium- und Jodoniumsalzen mit Jodoform, Bromoform und Chloroform entstehenden Molekülverbindungen Aufschluß zu erhalten. Es war damals festgestellt worden, daß diese Verbindungen meist im Verhältnis 1 quartäres bzw. ternäres Salz : 1 Jodoform, seltener 2 quartäres Salz : 3 Jodoform entstehen bzw. zu isolieren sind. In einem Falle, beim Triäthylphosphinsulfidjodmethylat²⁾, war eine Verbindung im Verhältnis 1 Salz : 2 Jodoform erhalten worden.

Wie schon früher betont wurde, wird, sofern auf die Gewinnung isolierbarer, also bis zu einem gewissen Grade stabiler Verbindungen hingearbeitet wird, das Resultat durch Zufälligkeiten des Experiments bedingt, da eben gerade eventuell entstehende, aber instabile Verbindungen nicht gefaßt werden. Und es ist sehr wohl denkbar, daß alle diese Verbindungen in mehreren Mol.-Verhältnissen existieren, die man aber nicht alle isolieren kann. Um dies zu prüfen, hätten wir gern das Rheinboldtsche Auftau-Schmelz-Verfahren herangezogen. Leider war das nicht möglich, da Jodoform nicht unzersetzt schmilzt. Immerhin

¹⁾ 3. Mitteilung: Steinkopf, Roch u. Schultz, dies. Journ. (2) 113, 159 (1926).

²⁾ Steinkopf u. Bessaritsch, dies. Journ. (2) 109, 259 (1925).

haben wir jetzt in einem Falle zeigen können, daß solche Jodoformverbindungen in mehreren Mol.-Verhältnissen existieren können. Triäthylsulfoniumjodid gibt mit Jodoform je nach den Bedingungen eine Molekülverbindung im Verhältnis 1:1 oder 2:3. Die erste ist die labile, denn sie geht schon durch Umkrystallisieren aus Alkohol in die zweite über.

Wir haben dann gerade in der Reihe der Sulfoniumsalze nach weiteren solchen Beispielen gesucht, aber keine gefunden. Schon die Bromoformverbindung des Triäthylsulfoniumjodids konnten wir nur in einer Form erhalten, und zwar im Verhältnis 1:1, die hier also im Gegensatz zur Jodoformverbindung die stabilere ist. Auch Trimethyl- und Dimethyläthylsulfoniumjodid geben mit Jodoform und Bromoform jeweils nur eine Anlagerungsverbindung. Doch spricht wohl schon der eine Fall dafür, daß auch in anderen Fällen mehrere Mol.-Verhältnisse wahrscheinlich sind.

Die Sulfoniumverbindungen interessieren noch aus einem anderen Grunde. Nur bei ihnen sind bisher Verbindungen im Verhältnis 1 Salz : 2 Jodoform (nicht aber Bromoform) erhalten worden. Dazu gehört schon das obenerwähnte Triäthylphosphinsulfidjodmethylat; Trimethyl- und Dimethyläthylsulfoniumjodid verhalten sich ebenso. Es hängt dies offenbar mit der Fähigkeit des Schwefels zusammen, auch in höheren Wertigkeitsstufen zu reagieren, und es zeigt deutlich den Einfluß des Zentralatoms auf die Konstitution dieser Verbindungen.

Außer dem Zentralatom sind aber auch die damit verknüpften Kohlenwasserstoffreste für das Zustandekommen und die Art der Molekülverbindungen von besonderer Bedeutung. Das zeigt schon folgende Überlegung: Jodammonium lagert nach unseren Versuchen kein Jodoform an. Von halogenwasserstoffsäuren Salzen primärer und sekundärer Amine sind unseres Wissens Molekülverbindungen mit Jodoform ebenfalls nicht bekannt. Versuche, Jodoform, Bromoform oder Chloroform an Dibenzylaminjodhydrat anzulagern, verliefen jedenfalls ergebnislos. Dagegen geben halogenwasserstoffsäure Salze tertiärer Amine solche Verbindungen. Z. B. sind bekannt das von Einhorn und Prettnner¹⁾ gewonnene Trimethylaminjodhydrat—

¹⁾ A. 334, 210 (1904).

Jodoform, $[\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{H}]\text{J}\cdot\text{J}_3\text{CH}$, ferner das Tribenzylaminjodhydrat – Jodoform¹⁾, $2[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{H}]\text{J}\cdot 3\text{J}_3\text{CH}$, dessen Bromoformverbindung im gleichen Mol.-Verhältnis von uns dargestellt worden ist. Da nach der Wernerschen Theorie Salze des Ammoniaks, primärer, sekundärer und tertiärer Amine sowie quartärer Basen wesensgleich zu formulieren sind, kann man sagen, daß erst beim Ersatz von mindestens 3 Wasserstoffatomen in Ammoniumsalzen durch Kohlenwasserstoffreste derartige Molekülverbindungen möglich sind. Die Haftfestigkeit zwischen Stickstoff oder Arsen und Wasserstoff ist größer als die zwischen diesen Elementen und Kohlenwasserstoffresten. Das besagt — und das ist fast selbstverständlich — daß die Haftfestigkeit zwischen dem Zentralatom und den mit ihm verbundenen Atomen oder Atomgruppen bis zu einem gewissen Grade gelockert sein muß, wenn der Gesamtkomplex die freie Affinität verfügbar haben soll, die zur Bildung einer Molekülverbindung nötig ist.

Danach muß man erwarten, daß solche quartären oder ternären Salze, die am Zentralatom Radikale mit möglichst geringer Haftfestigkeit tragen, zur Bildung von Molekülverbindungen mit höherem CHX_3 -Gehalt, also von der Form 2 Salz: 3CHX_3 oder 1 Salz: 2CHX_3 , besonders befähigt sind.

Wir kennen aus den Arbeiten v. Brauns die Haftfestigkeitsverhältnisse beim Stickstoff, und wir wissen aus den Untersuchungen Steinkopfs und seiner Mitarbeiter, daß die Verhältnisse beim Arsen ungefähr dieselben sind. Danach sind Benzyl und Methyl die am leichtesten abspaltbaren Radikale, also die mit der geringsten Haftfestigkeit.

Tatsächlich ersieht man aus der beigegeführten Tabelle der bisher bekannten Molekülverbindungen dieser Art, daß Verbindungen im Verhältnis 2:3 bei Ammonium- und Arsoniumsalzen nur dann zu isolieren waren, wenn mindestens 2 Methylgruppen oder doch eine solche in Verbindung mit mehreren Benzylgruppen vorhanden sind. In dieser Reihe bilden die Sulfoniumsalze eine Ausnahme: Triäthylsulfoniumjodid-Jodoform ist im Verhältnis 2:3 beständiger als im Verhältnis

¹⁾ Steinkopf u. Bessaritsch, a. a. O. S. 245. Dort ist infolge eines Druckfehlers die Formel fälschlich als Triphenylaminjodhydrat geschrieben worden.

1:1. Dagegen enthalten wieder alle Jodoformverbindungen der Sulfoniumsalze im Verhältnis 1:2 eine oder mehrere Methylgruppen.

Das heißt: bei Anwesenheit leicht abspaltbarer Gruppen kann eine Verbindung mit höherem CHX_3 -Gehalt gebildet werden, muß es aber nicht, so daß hier offenbar noch andere Faktoren mitspielen. Auffallenderweise existieren gerade die Jodoformverbindungen des Tetramethylammoniumjodids und Tetramethyl- und Tetrabenzylarsoniumjodids sowie des Dimethyldibenzylammoniumjodids (hier auch die Bromoformverbindung), also solche mit einer Häufung leicht abspaltbarer Gruppen, nur in der Form 1:1. Wahrscheinlich sind auch Symmetrie- und Asymmetrieverhältnisse von einer gewissen Bedeutung insofern, als Unsymmetrie das Auftreten der höheren CHX_3 -Form begünstigt. Denn die meisten Ammonium- und Arsoniumverbindungen der Form 2:3 sind unsymmetrisch. Ausnahmen gibt es hier wie dort. Bei den 2:3-Verbindungen sind es die des Dimethyldiphenylammonium- und des Triäthylsulfoniumjodids, bei den 1:1-Verbindungen die unsymmetrischen und mit leicht abspaltbaren Radikalen versehenen des Trimethylbenzyl- und Methylbenzylidiphenylarsoniumjodids.

Daß auch die CHX_3 -Komponente von Einfluß ist, zeigt das Dimethyläthylsulfoniumjodid, das mit Jodoform sich im Verhältnis 1:2, mit Bromoform aber im Verhältnis 1:1 verbindet, sowie das Triäthylsulfoniumjodid, dessen Bromoformverbindung 1:1 stabil ist im Gegensatz zu der labilen Jodoformverbindung gleichen Verhältnisses.

Daß Jodoformverbindungen sich leichter bilden und beständiger sind als Bromoformverbindungen und diese wieder als Verbindungen des Chloroforms, hat sich weiter bestätigt. Die beiden letzteren ließen sich z. B. in keinem Falle umkrystallisieren. Sie werden durch Lösungsmittel, zuweilen schon durch Wasser von Zimmertemperatur in ihre Komponenten gespalten oder zersetzen sich von selbst an der Luft.

Bei der Aufstellung einer Konstitutionsformel für diese Molekülverbindungen müssen alle diese Verhältnisse möglichst deutlichen Ausdruck finden. Die früher gegebene Formel¹⁾

¹⁾ Steinkopf u. Bessaritsch, a. a. O. S. 239.



entsprang der Auffassung, daß die Nebenvalenzbindung der CHX_3 -Komponente durch Vermittlung der Restaffinitäten der 3 Halogene zustande kommt. Bezüglich der Salzkomponente wurde dem Zentralatom und den mit ihm verbundenen Resten als bindendes Agens mehr Gewicht beigelegt als dem ionogen gebundenen Halogen. Deshalb wurde dies möglichst entfernt von der CHX_3 -Komponente geschrieben. Dies gründete sich auf die vermeintliche Tatsache, daß ionogenes Halogen zum Zustandekommen der Molekülverbindung nicht unbedingt nötig sei, da nach einer Angabe von Bayer & Co.¹⁾ auch Sulfoniumbasen, z. B. Triäthylsulfoniumhydroxyd, mit Jodoform Anlagerungsverbindungen bilden sollten.

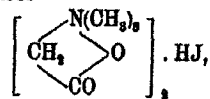
Nun haben schon Steinkopf und Schwen²⁾ bei dem Versuch, Trimethylphenylarsoniumhydroxyd mit Jodoform zur Reaktion zu bringen, statt der Hydroxyd-Jodoformverbindung das Trimethylphenylarsoniumjodid-Jodoform erhalten. Allerdings wurde damals die Reaktion unter Kochen durchgeführt, so daß die Möglichkeit bestand, daß infolge der in der Hitze eingetretenen Jodoformzersetzung sich das Jodid aus dem Hydroxyd gewaltsam gebildet hatte. Daher haben wir zur einwandfreien Entscheidung der Frage versucht, das Bayersche Triäthylsulfoniumhydroxyd-Jodoform, für das, wie auch für die übrigen in dem Patent beschriebenen Verbindungen, eine Analyse nicht angegeben war, nachzumachen. Hierbei fielen bald nach dem Zusammengeben der Lösung der Base mit der Jodoformlösung ohne zu kochen gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 128° aus (Bayer gibt 126° an), die sich aber als Triäthylsulfoniumjodid-Jodoform 2:3 erwiesen, das auch aus Triäthylsulfoniumjodid mit Jodoform direkt erhalten werden kann.

Wir haben daraufhin ein weiteres Arsoniumhydroxyd, das Diäthylbenzylphenylarsoniumhydroxyd ebenfalls ohne zu kochen mit Jodoform umgesetzt, und wir erhielten dabei ebenfalls die uns bekannte Jodoformverbindung des Jodids. Nun war es uns schon fast selbstverständlich, daß ein Vertreter der Ammoniumbasen, das Cholin, mit Jodoform ebenfalls keine

¹⁾ D.R.P. 97207; C. 1898, II. 524.

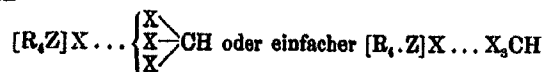
²⁾ Ber. 54, 1972 (1921).

direkte Anlagerungsverbindung, sondern das Cholinjodid-Jodoform, und zwar 2:3, gab. Betain, das als Anhydrid einer Ammoniumbase angesehen werden kann, reagierte unter normalen Verhältnissen mit Jodoform überhaupt nicht. Beim Erhitzen im Rohr entstand ein Trimethylaminoessigsäure-Jodhydrat der Formel



das Analoge zu dem schon bekannten Trimethylaminopropionsäure-Jodhydrat¹⁾. Es ließ sich einfacher durch Neutralisieren von Betain mit Jodwasserstoffsäure darstellen.

Danach existieren Jodoformverbindungen quartärer oder ternärer Basen nicht. An ihrer Stelle bilden sich die Verbindungen der entsprechenden Jodide. Das zeigt, daß die Existenz der CHX₃-Verbindungen doch auch wesentlich an das Vorhandensein ionogen gebundenen Halogens in der Salzkomponente geknüpft ist, so daß die frühere Formel zweckmäßig in



umgeformt wird²⁾. Sie soll zum Ausdruck bringen, daß die Nebenvalenz-Absättigung einerseits durch die Halogene der CHX₃-Komponente³⁾ zustande kommt, andererseits durch den gesamten ungesättigten Zustand der Salzkomponente, der durch Zentralatom, damit verbundene Kohlenwasserstoffreste und ionogen gebundenes Halogen bedingt ist.

Somit treten diese Verbindungen in Analogie mit den Molekülverbindungen von Nitrokörpern mit Kohlenwasserstoffen und mit den Chinhydrone, bei denen ja nach der Pfeifferschen Auffassung die Bindung ebenfalls bei der Nitro- bzw. Chinonkomponente durch ganz bestimmte Gruppen, die Nitro- bzw. Carboxylgruppe, bei der benzoiden Komponente aber durch das Affinitätsfeld vermittelt wird, das aus der Gesamtheit der ungesättigten

¹⁾ Ber. 9, 40 (1876).

²⁾ Pfeiffer hat in seinem Buche „Organ. Molekülverbindungen“, 3. Aufl. S. 875 darauf hingewiesen, daß es nicht ausgeschlossen ist, daß diese Verbindungen doppelsalzartige Gebilde sind, bei denen die Halogenide CHX₃ etwa die Rolle wie SnCl₄, AlCl₃ usw. spielen.

³⁾ Siehe dazu auch Steinkopf u. Bessaritsch, a. a. O. S. 239.

Kohlenstoffe resultiert, wobei der Grad der Ungesättigtheit ebenfalls durch die am Benzolkern sitzenden Gruppen bestimmt wird.

Allerdings tritt die bei den Mol.-Verbindungen der Nitro-körper und bei den Chinhydronen beobachtete Halochromie bei unseren Verbindungen nicht so deutlich in die Erscheinung. Wahrzunehmen ist sie aber auch. Das Gelb der meisten Jodoformverbindungen ist leuchtender und intensiver als das des Jodoforms selbst, manche Bromoformverbindungen sind trotz der Farblosigkeit des Bromoforms deutlich gelblich. Chloroformverbindungen sind stets farblos. Bei der steigenden Haftfestigkeit der Halogene entsprechend der Reihe $J \rightarrow Br \rightarrow Cl$ ist es verständlich, daß beim Cloroform nur geringe Restaffinität vorhanden ist und sich demnach Halochromie nicht auswirken kann. Man könnte die Verhältnisse folgendermaßen ausdrücken, wobei SK die Salzkomponente bedeutet:



Übrigens sind Chinhydrone auch nur bei Gegenwart auxochromer Gruppen tiefarbig; das Chinhydrone aus Benzol und Chinon ist z. B. nur grünstichig gelb.

Während nach Marquardt¹⁾ Tribenzylamin sich bei 120° mit Isopropyljodid zum Isopropyltribenzylammoniumjodid vereinigt, ist es uns nicht gelungen, die gleiche Reaktion mit n-Propyljodid durchzuführen. Je nach den Versuchsbedingungen entstand dabei neben Propylen und Benzyljodid Dibenzylamin- oder Tribenzylamin-Jodhydrat, Reaktionen, die auch in anderen Fällen bei der Einwirkung von Halogenalkylen auf tertiäre Amine beobachtet worden sind. Das früher beschriebene²⁾, von K. Schultz angeblich dargestellte Propyltribenzylammoniumjodid ist also als nicht reproduzierbar, ebenso wie die daraus erhaltene Jodoformverbindung, zu streichen. Beide mögen wohl ihre Entstehung einem ebenso seltsamen Irrtum verdanken, wie der war, durch den K. Schultz beim Diäthylbenzylphenylammoniumjodid-Jodoform analytisch das Verhältnis 2:3 feststellte, während die Verbindung nach unseren sehr exakten Untersuchungen das Verhältnis 1:1 besitzt.

Herrn Privatdozenten Dr. M. Boëtius danken wir herzlich für verschiedene Mikroanalysen.

¹⁾ Ber. 19, 1029 (1886).

²⁾ Dies. Journ. [2] 113, 162 (1926).

Zusammenstellung der Anlagerungsverbindungen:

Mol.-Verhältnis 1:1

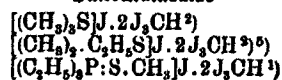
Ammoniumsalze	Arsoniumsalze
$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{J} \cdot \text{J}_2\text{CH}^4$	$[(\text{CH}_3)_4\text{As}]\text{J} \cdot \text{J}_2\text{CH}^4$
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]\text{J} \cdot \text{J}_2\text{CH}^1$	$[(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{As}]\text{J} \cdot \text{J}_2\text{CH}^4$
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}]\text{J} \cdot \text{J}_2\text{CH}^1$	$[\text{CH}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{As}]\text{Br} \cdot \text{J}_2\text{CH}^4$
$[(\text{C}_2\text{H}_7)_4\text{N}]\text{J} \cdot \text{J}_2\text{CH}^1$	$[(\text{CH}_3)_3 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{As}]\text{J} \cdot \text{J}_2\text{CH}^1$
$[(\text{C}_2\text{H}_7)_3\text{N}]\text{J} \cdot \text{Br}_2\text{CH}^1$	$[(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 \cdot \text{As}]\text{J} \cdot \text{J}_2\text{CH}^2$
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_7)_2\text{N}]\text{J} \cdot \text{J}_2\text{CH}^1$	$[(\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_2)_4 \cdot \text{As}]\text{J} \cdot \text{J}_2\text{CH}^2$
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}]\text{J} \cdot \text{J}_2\text{CH}^1$	$[\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{As}]\text{J} \cdot \text{J}_2\text{CH}^1$
$(\text{CH}_3)_3 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{N}]\text{J} \cdot \text{J}_2\text{CH}^2$	$[\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{As}]\text{J} \cdot \text{J}_2\text{CH}^1$
$[(\text{CH}_3)_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{N}]\text{J} \cdot \text{Br}_2\text{CH}^2$	$[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{As}]\text{J} \cdot \text{J}_2\text{CH}^1$
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{N}]\text{J} \cdot \text{J}_2\text{CH}^2$	$[\text{C}_2\text{H}_5 \cdot (\text{C}_2\text{H}_7)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{As}]\text{J} \cdot \text{J}_2\text{CH}^1$
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{N}]\text{J} \cdot \text{Br}_2\text{CH}^2$	$[\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{As}]\text{J} \cdot \text{J}_2\text{CH}^1$
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{N}]\text{J} \cdot \text{Cl}_2\text{CH}^2$	$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{As}]\text{J} \cdot \text{J}_2\text{CH}^2$
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{N}]\text{J} \cdot \text{J}_2\text{CH}^1$	$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{As}]\text{J} \cdot \text{Br}_2\text{CH}^2$
$[\text{C}_6\text{H}_5]_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{J} \cdot \text{J}_2\text{CH}^1$	$[\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2\text{As}]\text{J} \cdot \text{J}_2\text{CH}^2$
$[\text{C}_6\text{H}_5]_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{J} \cdot \text{Br}_2\text{CH}^1$	$[\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{As}]\text{J} \cdot \text{Br}_2\text{CH}^2$
$[(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{NH}]\text{J} \cdot \text{J}_2\text{CH}^2$	
Sulfoniumsalze	Phosphoniumsalze
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{S}]\text{J} \cdot \text{J}_2\text{CH}^2$	$[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{P}]\text{J} \cdot \text{J}_2\text{CH}^4$
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{S}]\text{Br} \cdot \text{J}_2\text{CH}^2$	$[(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{P}]\text{J} \cdot \text{J}_2\text{CH}^1$
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{S}]\text{Cl} \cdot \text{J}_2\text{CH}^2$	Stiboniumsalze
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{S}]\text{J} \cdot \text{Br}_2\text{CH}^2$	$[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Sb}]\text{J} \cdot \text{J}_2\text{CH}^4$
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}]\text{J} \cdot \text{J}_2\text{CH}^1$	Jodoniumsalze
$[(\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{S}]\text{J} \cdot \text{J}_2\text{CH}^2$	$[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{J}]\text{J} \cdot \text{J}_2\text{CH}^2$
$(\text{CH}_3)_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{S})\text{J} \cdot \text{Br}_2\text{CH}^2$	
$[\text{C}_2\text{H}_5 \cdot (\text{C}_2\text{H}_7)_2\text{S}]\text{J} \cdot \text{J}_2\text{CH}^1$	
$[\text{C}_2\text{H}_5 \cdot (\text{C}_2\text{H}_7)_2\text{S}]\text{J} \cdot \text{J}_2\text{CH}^1$	

Mol.-Verhältnis 2:3

Ammoniumsalze	Arsoniumsalze
$2[(\text{CH}_3)_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}]\text{J} \cdot 3\text{J}_2\text{CH}^1$	$2[\text{CH}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{As}]\text{J} \cdot 3\text{J}_2\text{CH}^2$
$2[\text{CH}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{N}]\text{J} \cdot 3\text{J}_2\text{CH}^1$	$2[(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{As}]\text{J} \cdot 3\text{J}_2\text{CH}^1$
$2[(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{N}]\text{J} \cdot 3\text{J}_2\text{CH}^1$	Sulfoniumsalze
$2[(\text{CH}_3)_2 \cdot (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{N}]\text{J} \cdot 3\text{J}_2\text{CH}^2$	$2[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{S}]\text{J} \cdot 3\text{J}_2\text{CH}^2$
$2[(\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{NH}]\text{J} \cdot 3\text{J}_2\text{CH}^1$	
$2[(\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{NH}]\text{J} \cdot 3\text{Br}_2\text{CH}^2$	

Mol.-Verhältnis 1:2

Sulfoniumsalze

¹⁾ Dies. Journ. [2] 109, 240 (1925).²⁾ Vorliegende Arbeit.³⁾ Dies. Journ. [2] 113, 161 (1926).⁴⁾ Ber. 54, 2974 (1921) und J. 1863, 404.⁵⁾ D.R.P. 97207; Chem. Zentralbl. 1898, II, 524. Die mit einem ? versehenen Verbindungen sind nicht analysiert worden.⁶⁾ Ann. Chem. 334, 210 (1904).

Die Versuche

Vorbemerkungen: Die Darstellung der Molekülverbindungen erfolgte fast immer aus heißgesättigten alkoholischen Lösungen. Meist muß man nach dem Zusammengeben der Komponenten kurz aufkochen; die Anlagerungsverbindung fällt dann sofort oder erst nach Stunden oder Tagen aus. Seltener wurden tertiäres Amin oder Arsin bzw. Sulfid mit Halogenalkyl und Jodoform zusammengebracht, also das quartäre Salz quasi in statu nascendi verwendet.

Kochendes Wasser spaltet alle Verbindungen in die Komponenten.

Alle Jodoformanlagerungsverbindungen lösen sich gut in Alkohol, Eisessig und Nitrobenzol, schwer bzw. unter Zersetzung in Aceton und nicht in Wasser, Äther, Benzol, Benzin und Schwefelkohlenstoff.

Bromoform- und Chloroformverbindungen ließen sich nicht umkrystallisieren, da sie durch alle Lösungsmittel in ihre Komponenten gespalten werden. Sie wurden, wenn ihre Zersetzlichkeit dies nicht verbot, nach Absaugen und Waschen 15 Minuten bei 30—50° getrocknet.

Alle Schmelzpunkte wurden im vorgeheizten Bade bestimmt.

Diäthylbenzylphenylammoniumjodid¹⁾

wird mit besserer Ausbeute und höherem Schmelzpunkt, als früher angegeben, folgendermaßen erhalten: Zu 2,2 g Benzyljodid in 2 ccm Alkohol werden 2,3 g Diäthylanilin gegeben. Die nach 24 Stunden krystallin erstarrte Masse wird abgesaugt, mit Alkohol gewaschen, aus dem Filtrat wird der Rest mit Äther ausgefällt. Ausbeute 3,7 g = 100% der Theorie. Schmelzpunkt nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol 120° (früher angegeben 111°).

0,2318 g Subst.: 0,1501 g AgJ.

C₁₇H₂₁NJ Ber. J 84,60 Gef. J 85,00

Diäthylbenzylphenylammoniumjodid—Jodoform,

[(C₂H₅)₂.C₆H₄CH₂.C₆H₅.N]J ... J₃CH

0,35 g Jodid in 4 ccm Alkohol und 0,6 g Jodoform in 50 ccm Alkohol wurden kalt zusammengegeben. Reiben mit

¹⁾ Dies. Journ. [2] 113, 161 (1926).

dem Glasstab befördert die Krystallisation. Nach 15 Stunden abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen. Gelbe Nadeln vom Schmp. 120°. Der nach der früheren Angabe¹⁾ aus Aceton erhaltene Körper schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 121°. Mischschmelzpunkt beider 120°. Sie sind also identisch, und das dort angegebene Molekülverhältnis 2:3 ist unrichtig.

0,2207 g Subst.: 0,2287 g CO₂, 0,0590 g H₂O. — 0,1629, 0,1584 g Subst.: 0,2027, 0,1912 g AgJ.

C ₁₆ H ₂₃ NJ ₄	Ber. C 28,40	H 3,05	J 66,72
	Gef. „ 28,27	„ 2,99	„ 67,26, 67,37

Diäthylbenzylphenylammoniumjodid-Bromoform,
[(C₂H₅)₂.C₆H₅CH₂.C₆H₅.N]J ... Br₃CH

0,5 g Jodid wurden in 16 g Bromoform heiß gelöst. Unmittelbar darauf begann Krystallisation. Rasches Waschen mit Alkohol und Äther ergab weiße Krystalle vom Schmp. 114 bis 116°.

0,1502, 0,1684 g Subst.: 0,1992, 0,2280 g AgBr + AgJ.
C₁₆H₂₃NBr₃J Ber. AgBr + AgJ 128,8 Gef. AgBr + AgJ 132,8, 132,5

Diäthylbenzylphenylammoniumjodid-Chloroform,
[(C₂H₅)₂.C₆H₅CH₂.C₆H₅.N]J ... Cl₃CH

1 g Jodid in 10 g Chloroform heiß gelöst. Nach dem Erkalten bildeten sich beim Reiben mit dem Glasstab weiße Krystalle. Nach 1½ Stunden abgesaugt, eine Stunde über Chlorcalcium getrocknet. Schmp. 105°.

0,2094 g Subst.: 0,2881 g AgCl + AgJ.
C₁₆H₂₃NCl₃J Ber. AgCl + AgJ 136,7 Gef. AgCl + AgJ 137,9

Dimethyldibenzylammoniumjodid

Dibenzylamin gibt mit Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung ein Gemisch von Dibenzylaminjodhydrat, Dimethyldibenzylammoniumjodid und Methyldibenzylaminperjodid.²⁾ Man vermeidet das Auftreten des Gemisches und kommt sofort zum quartären Salz beim Arbeiten in äthylalkoholischer Lösung.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 113, 161 (1926).

²⁾ H. Emde, Arch. d. Pharm. 247, 351 (1909); Chem. Zentralbl. 1909, II, 1440.

Eine auf 0° gekühlte Lösung von 10 g Dibenzylamin in 15 ccm Äthylalkohol wurde mit 15 g Jodmethyl versetzt und, als Erwärmung auftrat, wieder gekühlt. Nach beendeter Reaktion wurde $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade im gelinden Sieden erhalten und über Nacht auskrystallisieren gelassen. Waschen mit Alkohol-Äther 1:1. Ausbeute 1 g = 36% der Theorie. Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol 193°, vorher Sintern (angegeben 191°).

0,1544 g Subst.: 0,1087 g AgJ.

$C_{16}H_{20}NJ$ Ber. J 36,00 Gef. J 36,30

Dimethyldibenzylammoniumjodid-Bromoform,



In 2 g Bromoform wurden bei Zimmertemperatur 0,76 g Jodid gelöst. Dann wurde kurz zum Sieden erhitzt. Nach 2 Stunden begann Krystallisation, die durch Reiben befördert wurde. Nach $\frac{1}{2}$ Stunde wurde abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und zwischen Fließpapier rasch getrocknet. 0,3 g hellgelber Krystalle vom Schmp. 108°.

Sehr zersetzlich. Die Krystalle verlieren unter dem Mikroskop in kurzer Zeit ihre anfangs gut ausgebildete Krystallform, bekommen ein rissiges und verwittertes Aussehen und zerfließen allmählich.

0,2110 g Subst. verloren bei 130—135° (20 mm) 0,0855 g $CHBr_3$.¹⁾
— 0,1111 g Subst.: 0,1481 g AgBr + AgJ.

$C_{17}H_{21}NBr_3J$ Ber. $CHBr_3$ 41,75 AgBr + AgJ 131,70
Gef. „ 40,52 „ 133,70

Tribenzylamin und Propyljodid

Bei der Nachprüfung des seiner Zeit von K. Schultz²⁾ durchgeführten Versuches zur Darstellung von Propyltribenzylammoniumjodid durch Erhitzen äquimolekularer Mengen von Tribenzylamin und Propyljodid auf 165° wurden auch bei Variierung der Erhitzungsdauer stets schwer zu trennende Gemische von Dibenzylamin- und Tribenzylamin-Jodhydrat er-

¹⁾ Der Erhitzungsrückstand zeigte den Schmp. 190° fast reinem quartären Jodida.

²⁾ Dies. Journ. (2) 113, 162 (1926).

halten. Unter besonderen Bedingungen der Temperatur und Zeit läßt sich jeder dieser beiden Körper allein gewinnen.

Dibenzylaminjodhydrat: 5 g Tribenzylamin und 3 g Propyljodid 24 Stunden im Rohr auf 165° erhitzt. Neben einem brennbaren Gase (Propylen) braunkrystallines Produkt mit Tränenreiz (Benzyljodid). Alkohol-Äther 1 : 5 ließ 1,1 g weißer Krystalle zurück, die nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 221° schmolzen. Angegeben 224°.

0,1103 g Subst.: 0,2069 g CO₂, 0,0518 g H₂O. — 0,1262 g Subst.: 0,0923 g AgJ.

C ₁₄ H ₁₆ NJ	Ber. C 51,71	H 4,96	J 39,06
	Gef. „ 51,18	„ 5,25	„ 39,53

Der gleiche Körper entstand aus Dibenzylamin und Propyljodid bei dem Versuch der Darstellung von Dipropyldibenzylammoniumjodid, gleichgültig, ob 1, 2 oder 3 Mole Jodid zur Reaktion gebracht wurden.

Tribenzylaminjodhydrat: 5,6 g Tribenzylamin und 3,4 g Propyljodid 16 Stunden im Rohr auf 150° oder 64 Stunden auf 135°. Brennbares Gas und Krystalle in einer hellgelben, viscosen Lösung. Tränenreiz. Mit etwa 30 ccm Alkohol-Äther 1 : 5 versetzt. Die sich vermehrenden Krystalle abgesaugt und erst mit dem Gemisch, dann mit reinem Äther gewaschen. 3,1 g bzw. 3,4 g weißer Krystalle. Schmelzpunkt, nach Umkrystallisieren aus Eisessig, 185—188°, der bei weiterem Umkrystallisieren auf 189° steigt.¹⁾

0,1010 g Subst.: 0,2250 g CO₂, 0,0521 g H₂O. — 0,1415 g Subst.: 0,0808 g AgJ.

C ₁₁ H ₂₃ NJ	Ber. C 60,75	H 5,35	J 30,60
	Gef. „ 60,78	„ 5,77	„ 30,85

Aus Tribenzylamin und Jodäthyl in äquimolekularen Mengen konnte ebenfalls kein Äthyltribenzylammoniumjodid erhalten werden. Bei 36 stündigem Erhitzen auf 150° resultierte Tribenzylaminjodhydrat, bei 70 stündigem Erhitzen auf gleiche Temperatur Dibenzylaminjodhydrat. Bei Anwendung von 3 Mol Jodäthyl 36 Stunden auf 150° konnte nur Tetraäthylammoniumtrijodid isoliert werden (Schmp. 140°, angegeben 143°. J gef. 74,20, ber. 74,51%).

¹⁾ Angegeben für Tribenzylaminjodhydrat 178° [Ann. Chem. 151, 367 (1869)].

Tribenzylaminjodhydrat-Bromoform,



In 1 g Bromoform wurden unter gelindem Erwärmen 0,4 g Tribenzylaminjodhydrat gelöst. Nach 2 Stunden wurde der Krystallkuchen abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Äther zersetzt den Körper. Schmelzpunkt im zugeschmolzenen Röhrchen 82°.

0,1711 g Subst.: 0,2880 g AgBr + AgJ.

$C_{18}H_{17}N_2Br_2J_2$ Ber. AgBr + AgJ 188,2 Gef. AgBr + AgJ 189,1

Diäthylbenzylphenylarsoniumjodid

6,8 g Diäthylphenylarsin wurden zu einer Lösung von 6,6 g Benzyljodid in 15 ccm Alkohol gegeben. Nach $\frac{1}{3}$ Stunde Bildung eines Krystallbreis, der nach 12 Stunden abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen wurde. Ausbeute 12,5 g = 100% der Theorie. Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol 149°.

0,1860 g Subst.: 0,0758 g AgJ. — 0,3436 g Subst. verbrauchten 16,2 ccm n/10- $Na_2S_2O_3$.

$C_{17}H_{19}JAs$	Ber. J 29,64	As 17,47
	Gef. „ 29,98	„ 17,67

Diäthylbenzylphenylarsoniumjodid-Jodoform,



1 g Jodid in 10 ccm Alkohol und 2 g Jodoform in 18 ccm Alkohol heiß zusammengegeben. Nach dem Erkalten evt. Reiben mit einem Glasstab; 1,5 g gelbe Nadeln. Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol 122°.

0,1818 g Subst.: 0,1502 g AgJ. — 0,0966 g Subst. verbrauchten 2,1 ccm n/10- $Na_2S_2O_3$.

$C_{16}H_{18}J_2As$	Ber. J 61,77	As 8,50
	Gef. „ 61,88	„ 8,15

Diäthylbenzylphenylarsoniumjodid-Bromoform,



1,25 g Jodid wurden mit einer Lösung von 2,35 g Bromoform in 5 ccm Alkohol übergossen, wobei die Masse erstarrte. Durch vorsichtiges Erwärmen wurde wieder gelöst, worauf sich

beim Erkalten derbe, schwach gelbliche Nadelkonglomerate abschieden. Sie wurden mit Alkohol-Bromoform 1:1, dann mit Äther gewaschen. Ausbeute 72% der Theorie. Schmelzpunkt 113°.

0,2054 g Subst.: 0,2419 g AgBr + AgJ. — 0,3157 g Subst. verbrauchten 9,2 ccm n/10-Na₂S₂O₃.

C ₁₁ H ₂₃ Br ₂ As	Ber. AgBr + AgJ 117,2	As 11,01
	Gef. „ 117,8	„ 10,93

Äthylbenzyldiphenylarsoniumjodid

Zu einer Lösung von 1,1 g Benzyljodid in 5 ccm Alkohol 1,3 g Äthylidiphenylarsin gegeben. Nach 2 Tagen entstandene Krystalle abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen. Ausbeute 2 g = 90% der Theorie. Schmp. 171—178°, steigt nach dem Umkrystallisieren aus Wasser auf 178°.

0,1456 g Subst.: 0,0740 g AgJ.

C ₂₁ H ₃₁ JAs	Ber. J 26,66	Gef. J 27,47
-------------------------------------	--------------	--------------

Äthylbenzyldiphenylarsoniumjodid-Jodoform, [C₂H₅.C₆H₅CH₂.(C₆H₅)₂.As]J...J₂OH

Die Darstellung dieses Körpers bereitete anfangs insofern Schwierigkeiten, als stets ein öliges Produkt erhalten wurde. Erst das Arbeiten in größerer Verdünnung lieferte den kristallinen Körper.

Eine Lösung von 0,75 g Arsoniumjodid in 19 ccm absol. Alkohol wurde zu einer 50° warmen Lösung von 1,2 g Jodoform gegeben, sofort gut durchgeschüttelt, auf 0° abgekühlt und über Nacht im Eisschrank belassen. Dabei schieden sich leuchtend gelbe, prismatische Nadeln ab, die mit Alkohol und Äther gewaschen wurden. Ausbeute 1,2 g = 88% der Theorie. Schmp. 101—108°. Beim Versuch, den Körper aus Alkohol umzukrystallisieren, sank der Schmelzpunkt auf 97—104°. Daher wurde das Rohprodukt analysiert.

0,1283 g Subst.: 0,1896 g AgJ.

C ₂₁ H ₃₁ J ₂ As	Ber. J 58,85	Gef. J 58,10
---	--------------	--------------

Äthylbenzyldiphenylarsoniumjodid-Bromoform, [C₂H₅.C₆H₅CH₂.(C₆H₅)₂.As]J...Br₂CH

In 1 g Bromoform wurde 0,5 g Arsoniumjodid bei 45° gelöst. 3 Tage im verschlossenen Röhrchen stehengelassen,

abgeschiedene Krystalle scharf abgesaugt, rasch mit Alkohol-Äther 1:1 gewaschen, auf Ton gestrichen und mit Äther abgespült.

Schwach gelbe, rhombenförmige Krystalle. Schmelzpunkt im offenen Röhrchen 125—155°, im geschlossenen 140—160°, infolge beginnender Bromoformabgabe.

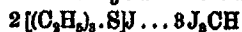
0,0590 g Subst.: 0,0658 g AgBr+AgJ.

$C_{22}H_{22}Br_2JAs$ Ber. AgBr+AgJ 109,6 Gef. AgBr+AgJ 109,0

Diäthylbenzylphenylarsoniumhydroxyd und Jodoform

0,4 g Diäthylbenzylphenylarsoniumjodid wurden mit einer Aufschwemmung von 0,45 g Silberoxyd in 5 ccm Wasser mehrere Male zum Sieden erhitzt. Nach dem Filtrieren und Einengen im Exsiccator über P_2O_5 wurde mehrfach vom kolloid gelösten und allmählich ausfallenden Silberoxyd abfiltriert. Die stark konz. Lösung der Arsoniumbase, die kein Jodid mehr enthielt (Prüfung mit Silbernitrat und durch Flammenfärbung) wurde mit warm gesättigter alkoholischer Jodoformlösung versetzt. Während des Abkühlens schied sich Jodoform ab. Aus der davon abgegossenen Mutterlauge krystallisierten gelbe Nadeln, die mit Alkohol und Äther gewaschen wurden. Schmp. 116 bis 118°; Mischschmelzpunkt mit dem bei 122° schmelzenden Diäthylbenzylphenylarsoniumjodid—Jodoform 118—121°. Beide sind also identisch.

Triäthylsulfoniumjodid—Jodoform 2:3,



1. Aus Triäthylsulfoniumhydroxyd: 2,5 g Triäthylsulfoniumjodid in 7 ccm Alkohol wurden mit der 4fachen Menge Silberoxyd und 12 ccm Wasser 6 Stunden unter Rückfluß gekocht, das Filtrat über P_2O_5 eingeeengt und vom ausfallenden Silberoxyd mehrfach abfiltriert. Die halogenfreie, auf 15 ccm konz. Lösung der Base wurde mit einer gesättigten alkoholischen Jodoformlösung versetzt. Bald darauf fielen gelbe Nadeln, die nach dem Waschen mit Alkohol und Äther und Trocknen auf Ton bei 100° sinterten und bei 128° schmolzen. Bayer & Co. geben für ihr vermeintliches Produkt aus Triäthylsulfoniumhydroxyd und Jodoform den Schmp. 126° an.¹⁾

¹⁾ D.R.P. 97207; Chem. Zentralbl. 1898, II, 524.

0,1070 g Subst.: 0,1637 g AgJ.

 $C_{15}H_{33}J_{11}S_2$ Ber. J 83,44 Gef. J 82,70

Die Arsoniumhydroxyd-Jodoformverbindung verlangt im Mol.-Verhältnis 1:1 71,75, im Verhältnis 2:3 78,60% Jod.

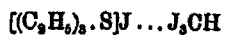
Nach dem Wegkochen des Jodoforms mit Wasser blieb eine Lösung, die nach dem Einengen zur Trockne Krystalle vom Schmp. 145—146° des Triäthylsulfoniumjodids, hinterließ. Sie enthielten ionogen gebundenes Jod, waren nicht hygroskopisch und reagierten neutral, nicht alkalisch, wie es die Base hätte tun müssen.

2. Aus Triäthylsulfoniumjodid: Eine Lösung von 1 g Jodid in 2,5 ccm Alkohol wurde mit einer solchen von 2,4 g Jodoform in 60 ccm Alkohol versetzt. Während beim Hydroxyd erst nach einiger Zeit Ausfällung eintrat, bildeten sich hier augenblicklich hellgelbe Krystalle. Ausbeute 2,4 g. Sintern bei 100°, schmelzen bei 127°; Mischschmelzpunkt mit dem nach 1. erhaltenen Körper ebenso.

0,1209 g Subst.: 0,1858 g AgJ.

 $C_{15}H_{33}J_{11}S_2$ Ber. J 83,44 Gef. J 82,85

Triäthylsulfoniumjodid-Jodoform 1:1



wurde entsprechend der angegebenen Patentvorschrift erhalten, als Jodid und Jodoform im Mol.-Verhältnis 1:1 (0,6 g Jodid in 2 ccm Alkohol; 1 g Jodoform in 24 ccm Alkohol) heiß zusammengegeben wurden. Sofortige Abscheidung gelber Krystalle. Ausbeute nach dem Waschen mit Alkohol und Äther 1,3 g. Schmp. 139°. Bayer & Co. geben 142° an.

0,1773 g Subst.: 0,2618 g AgJ.

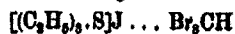
 $C_7H_{16}J_4S$ Ber. J 79,83 Gef. J 79,80

Beim Versuch, den Körper aus Alkohol umzukristallisieren, resultierte das Triäthylsulfoniumjodid-Jodoform 2:3 vom Schmp. 128°.

0,0778 g Subst.: 0,1183 g AgJ.

 $C_{15}H_{33}J_{11}S_2$ Ber. J 83,44 Gef. J 83,25

Triäthylsulfoniumjodid-Bromoform,



Um zu prüfen, ob auch die Bromoformverbindung in zwei Formen existiert, wurden die Komponenten im Mol-Verhältnis 1:1 und 2:3 zusammengegeben.

1. 0,5 g Jodid in 4 ccm Alkohol mit 0,5 g Bromoform bis zur Lösung erwärmt, dann erkalten gelassen. Nach 24 Stunden von entstandenen Krystallen abgesaugt und diese mit Alkohol-Äther 1:1 gewaschen. 0,3 g weißer Krystalle.

2. 1 g Jodid in 6 ccm Alkohol mit 1,5 g Bromoform versetzt. Kurz darauf Beginn der Krystallisation. Wie bei 1. weiter verarbeitet. 0,8 g weißer Krystalle.

Schmelzpunkt wurde von beiden Substanzen gleichzeitig bestimmt. Beide sintern bei 80—90° und schmelzen bei 98 bis 100°.

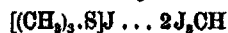
Analyse von 1. 0,1306 g Subst.: 0,2118 g AgBr + AgJ.

„ „ 2. 0,1120 g Subst.: 0,1814 g AgBr + AgJ.

$C_7H_{16}Br_2JS$	Ber. AgBr + AgJ	160,2
	Gef. „	162,2, 162,0

Die Bromoformverbindung existiert also nur im Verhältnis 1:1.

Trimethylsulfoniumjodid-Jodoform,



0,5 g Trimethylsulfoniumjodid¹⁾ in 30 ccm Alkohol und 1 g Jodoform in 15 ccm Alkohol (1 Mol:1 Mol) wurden heiß zusammengegeben. Nach 24 Stunden von den gelben Krystallen abgesaugt, rasch mit Alkohol gewaschen und auf Ton getrocknet. Sintern bei 150°, schmelzen bei 157° unter Aufschäumen. Zusammengabe im Verhältnis 2:3 gab Krystalle vom Sinterungspunkt 145° und Schmp. 152° unter Aufschäumen. Mischschmp. beider 153°. Waschen mit Wasser und Äther zersetzt beide Körper und läßt den Schmelzpunkt auf 148° sinken.

0,1814 g Subst.: 0,0304 g CO₂, 0,0145 g H₂O. — 0,1098 g Subst.: 0,1818 g AgJ.

¹⁾ Dessen Schmelzpunkt ist im „Richter“ als „oberhalb 200°“ angegeben. Wir fanden ihn zu 208—218° unter Vergasung.

$C_6H_{11}J_7S$	Ber. C 6,05	H 1,12	J 89,81
	Gef. „ 6,31	„ 1,28	„ 89,66

Trimethylsulfoniumjodid-Bromoforn erwies sich als so zersetzlich, daß stimmende Analysen davon nicht zu erhalten waren.

Dimethyläthylsulfoniumjodid-Jodoform,
 $[(CH_3)_2 \cdot C_2H_5 \cdot S]J \dots 2J_2CH$

Der schon von Bayer & Co.¹⁾ dargestellte, aber nicht analysierte Körper wurde aus Dimethylsulfid, Jodäthyl und Jodoform erhalten, ganz gleich, ob Jodäthyl und Jodoform im Mol.-Verhältnis 1:1, 2:3 oder 1:2 zusammengegeben wurden. Angewandt wurden 1. 1,9 g Jodoform, 2 g Sulfid und 0,4 g Jodäthyl. 2. 5,9 g Jodoform, 3,4 g Sulfid und 0,8 g Jodäthyl. 3. 7,9 g Jodoform, 6,0 g Sulfid und 0,8 g Jodäthyl. Stets wurde das Jodoform im Sulfid gelöst, dann Jodäthyl zugegeben. Nach 3 Tagen wurden die gelben Krystalle abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen. Rohschmelzpunkt aller Körper 128 bis 134°. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol 136°.

5,738 mg Subst.: 1,485 mg CO_2 , 0,720 mg H_2O . — 5,869 mg Subst.: 9,560 mg AgJ.

$C_6H_{13}J_7S$	Ber. C 7,16	H 1,80	J 88,87
	Gef. „ 7,06	„ 1,40	„ 88,05

Dimethyläthylsulfoniumjodid-Bromoforn,
 $[(CH_3)_2 \cdot C_2H_5 \cdot S]J \dots Br_2CH$

Dimethylsulfid, Jodäthyl und Bromoforn wurden nach Gutdünken bei Zimmertemperatur zusammengegeben. Nach 12 Stunden abgeschiedenes hellgelbes Öl erstarrte bei Eiskühlung krystallin. Nach dem Streichen auf Ton Schmelzpunkt bei 35—40°. Der Körper wird schon durch kaltes Wasser zerlegt.

0,1394 g Subst.: 0,2378 g AgBr + AgJ.

$C_6H_{13}Br_2J_2S$	Ber. AgBr + AgJ 169,7	Gef. AgBr + AgJ 170,6
---------------------	-----------------------	-----------------------

Aus Dimethylsulfid, Jodäthyl und Chloroform schied sich innerhalb 3 Tagen ein hellgelbes Öl, wohl die entsprechende Chloroformverbindung, aus, das in einer Kältemischung erstarrte. Analysiert wurde es nicht.

¹⁾ A. a. O.

Diäthylsulfid, Jodmethyl und Jodoform

Beim Versuch, aus Diäthylsulfid, Jodmethyl und Jodoform das Diäthylmethylsulfoniumjodid-Jodoform darzustellen, wobei die Komponenten auch in den Mol.-Verhältnissen 1:1, 2:8 und 1:2 zusammengegeben wurden, wurden Krystalle vom Schmp. 94—100° erhalten. Unter dem Mikroskop erwiesen sie sich als uneinheitlich: wenig weiße Krystalle auf gelben aufsitzend. Eine Trennung war nicht zu erreichen. Die Analysen stimmten infolgedessen nur annähernd und zwar auf das Verhältnis 1 Diäthylmethylsulfoniumjodid:1 Jodoform.

0,1037 g Subst.: 0,0421 g CO₂, 0,0250 g H₂O. — 4,661 mg Subst.: 7,155 mg AgJ.

C ₆ H ₁₄ J ₂ S.	Ber. C 11,51	H 2,26	J 81,14
	Gef. „ 11,08	„ 2,67	„ 82,98

Jedenfalls ließen sich auch hier Körper in verschiedenen Mol-Verhältnissen nicht fassen.

Cholinjodid—Jodoform,



2 g Jodoform in 23 g heißem Alkohol wurden mit 3,6 g 25 prozent. alkoholischer Cholinlösung versetzt. Während des Abkühlens bis auf Zimmertemperatur schied sich Jodoform ab. Aus der Mutterlauge kamen allmählich gelbe Nadelchen heraus. Schmelzpunkt nach dem Waschen mit Alkohol 195°, vorher Sintern. Waschen mit Äther oder Umkrystallisieren aus Alkohol drücken den Schmelzpunkt auf 190° herunter.

0,0720 g Subst.: 0,1182 g AgJ.

C ₁₂ H ₂₁ O ₂ N ₂ J ₁₁	Ber. J 84,97	Gef. J 84,98
---	--------------	--------------

Der Jodgehalt von Cholin-Jodoform schwankt bei den Verhältnissen 1:1, 2:8 und 1:2 zwischen 73,93 und 83,78 %

Spaltung des Körpers durch kochendes Wasser gibt nach dem Einengen der Lösung auf dem Wasserbade und dann über P₂O₅ farblose Krystalle vom Schmp. 260°, die identisch sind mit dem Cholinjodid, das man aus Cholin mit Jodwasserstoffsäure erhält. Schmelzpunkt des letzteren 264°, Mischschmelzpunkt ebenso.

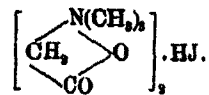
0,0358 g Subst.: 0,0364 g AgJ.

C ₆ H ₁₄ ONJ	Ber. J 54,94	Gef. J 54,95.
------------------------------------	--------------	---------------

Aus dem Cholinjodid erhält man mit Jodoform eine Verbindung, die sich durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt

von 190—195° als identisch mit der obigen erwies, ein Beweis dafür, daß bei der Wasserersetzung jener sich nicht etwa das Cholinjodid erst aus dem Jodoform gebildet hat.

Trimethylaminoessigsäure-Jodhydrat,



0,5 g Betain in 5 ccm Alkohol und 0,8 g Jodoform in 15 ccm Alkohol 15 Stunden im Rohr auf 150° erhitzt. Weiße Krystalle, die mit Alkohol gewaschen wurden. Unlöslich in Äther, sehr leicht löslich in Wasser. Schmp. 240—241° unter Vergasung. Derselbe Körper wird einfacher erhalten, wenn Betain in alkoholischer Lösung mit Jodwasserstoffsäure neutralisiert und die Lösung zuerst auf dem Wasserbade, dann über P₂O₅ eingeeengt wird.

0,1860 Subst.: 0,1625 g CO₂, 0,0760 g H₂O. — 0,0880 g Subst.: 6,8 ccm N (17°, 756 mm). — 0,1061 g Subst.: 0,0690 g AgJ.

C ₁₀ H ₂₂ O ₄ N ₂ J	Ber. C 83,26	H 6,40	N 7,70	J 35,06
	Gef. „ 82,62	„ 6,25	„ 8,00	„ 35,15

