

***Journal für praktische
Chemie***

Tome 135/136

Volume 86

***Berlin* 1932-33**

119 p. de titre et sommaire du T. 136

JOURNAL
FÜR
PRAKTISCHE
CHEMIE

GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

FORTGESETZT VON

HERMANN KOLBE UND E. VON MEYER

BAND 243



1 9 8 2

LEIPZIG / VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH

JOURNAL *CPm 127*
FÜR
PRAKTISCHE
CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, A. DARAPSKY
K. ELBS, H. MEERWEIN, P. PFEIFFER,
B. RASSOW



GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

PROF. DR. B. RASSOW
LEIPZIG

BAND 135

MIT 21 FIGUREN IM TEXT



1 9 3 2

LEIPZIG / VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS 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. 18 b

Printed in Germany

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

Inhalt zu Band 135

(Neue Folge)

Heft 1—2

(September 1932)

	Seite
Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Deutschen Universität in Prag.	
Hans Waldmann: Über Di-benzanthrachinone . . .	1
Mitteilung aus dem Institut für Organisch-Chemische Technologie der Deutschen Technischen Hochschule in Prag.	
Karl Lauer: Spezifische Oxydationsmittel bei der Herstellung der Amino-anthrachinone. Mit 12 Figuren	7
Mitteilung aus dem Institut für Botanik, Warenkunde, techn. Mikroskopie und Mykologie der Deutschen Technischen Hochschule in Brünn.	
Hans Freytag und Walter Neudert: Einwirkung ultravioletter Strahlen auf Pyridin. (I. Mitteilung.) Ein neuer Nachweis einiger primärer aromatischer Amine und des Pyridins. Mit 5 Figuren . . .	15
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.	
W. Dilthey, C. Blankenburg, W. Brandt und W. Huthwelker: Farbe und Formel der Diazoniumsalze. (Heteropolare, XVIII)	36

Heft 3—5

(Oktober 1932)

Hans Lederer: Über die Friessche Umlagerung von α -Naphtholestern	49
Mitteilung aus dem Organisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Stockholm.	
Bror Holmberg: Aufspaltungen von Mercaptal- und Mercaptolessigsäuren	57

	Seite
Mitteilung aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Hannover.	
Günther Schiemann und Wolfgang Winkelmüller: Über ein erstes Fluortyrosin und Fluorthyronin sowie kernfluorierte β -Phenyl-Äthylamine. 8. Mitteilung über fluorierte Aminosäuren und ihre Abkömmlinge . . .	101
Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Heidelberg.	
R. Stollé und H. Storch: Über die Umsetzung von Dichlor-1,4-phthalazin mit Natriumazid	128
Mitteilung aus dem Laboratorium für Organische Chemie der Universität Cluj.	
Eugen Macovski und Eugen Ramontianu: Synthesen in der Homoneurinreihe	137
Mitteilung aus der Chemisch-Technischen Reichsanstalt Berlin.	
L. Metz: Gefahrlose Darstellung von Dichloracetylen als Vorlesungsversuch	142
R. Graf: Berichtigung	144

Heft 6

(November 1932)

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.	
A. Burawoy: Zur Lichtabsorption konjugierter Systeme (Lichtabsorption und Konstitution, VI)	145
Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der II. Universität Moskau.	
S. Nametkin und Lydia Brüssoff: Über einige Derivate des 4-Methylcamphers im Zusammenhang mit seiner Struktur	155
Mitteilungen aus dem Institut für Organisch-Chemische Technologie der Deutschen Technischen Hochschule in Prag (Vorstand: Prof. Dr. K. Brasa).	
Karl Lauer: Konstitution und Reaktionsfähigkeit. I. Mitteilung: Die Sulfurierung des Anthrachinons. Mit 3 Figuren	164
Karl Lauer: Konstitution und Reaktionsfähigkeit. II. Mitteilung: Der Austausch der Sulfogruppe im Anthrachinon gegen Wasserstoff oder Chlor	182

Heft 7—10
(Dezember 1932)

	Seite
Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Helsinki.	
Gust. Komppa und Y. Talvitie: Studien in der Normal-decylreihe	198
Mitteilung aus dem Institut für Organisch-Chemische Technologie der Deutschen Technischen Hochschule in Prag (Vorstand: Prof. Dr. K. Brass).	
Karl Lauer: Konstitution und Reaktionsfähigkeit. III. Mitteilung: Der Ersatz der Sulfogruppen im Anthrachinon gegen die Aminogruppe	204
Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.	
Arnold Weißberger und Emmerich Strasser: Zur Reinigung aromatischer Amine	209
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.	
Harry Willstaedt und Fritz Reuter: Dibrom-pikrinsäure	211
Mitteilung aus der Chemischen Abteilung des Deutschen Hygienischen Institutes in Prag.	
Hanns John und Georg Behmel: Chinolinderivate, XL. Synthese der 2-Phenyl-4-chinoly- β -aminoessigsäure	215
Mitteilung aus dem Laboratorium für Angew. Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig.	
Gustav Heller: Über Isatyd und Isatol	222
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.	
K. H. Slotta und R. Behnisch: Umsetzung von primären und sekundären Amino-alkoholen und Aminophenolen mit Aryl-sulfonsäure-chloriden	225
Mitteilung aus dem Laboratorium für Organische Chemie der Universität Cluj.	
Eugen Macovski und Alexandru Silberg: Synthesen in der Homoneurinreihe, II. Homoneurine der Chinaalkaloide	237
Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.	
Ernst Bergmann, Hellmut Hoffmann und Hermann Meyer: Synthetische Versuche in der Reihe des Tetraphenylallens	245
Ernst Bergmann und Walter Rosenthal: Über die Alkylierung von Azomethinverbindungen	267

	Seite
R. Ahlberg-Örebro: Über die α -Brom-n-buttersäure. I. Mitteilung: Ihre Darstellung, Reinheit und Hydrolysegeschwindigkeit. Mit 1 Figur	282

Heft 11—12

(Dezember 1932)

Mitteilungen aus dem Laboratorium für quantitative Analyse des Odessaer Chemisch-Technologischen Instituts.

T. G. Kowalew und W. W. Illarionow: Dielektrische Eigenschaften der ätherischen Öle im Zusammenhang mit deren Konstitution und ihren Bestandteilen	305
T. G. Kowalew und W. W. Illarionow: Beiträge zur Kenntnis der dielektrischen Eigenschaften fester Öle	327
R. Ahlberg-Örebro: Über die α -Brom-n-buttersäure. II. Mitteilung: Die Zerlegung der racem-Säure	335
Mittellung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Heidelberg.	
R. Stollé: Über Abkömmlinge von N-substituierten Oxindolen und Isatinen. (Nach Versuchen von H. Hecht und W. Becker.)	345
Mittellung aus dem Institut für Organisch-Chemische Technologie der Deutschen Technischen Hochschule in Prag (Vorstand: Prof. Dr. K. Brass).	
Karl Lauer: Konstitution und Reaktionsfähigkeit. IV. Mitteilung: Die angebliche Polysulfurierung des Anthrachinons	361

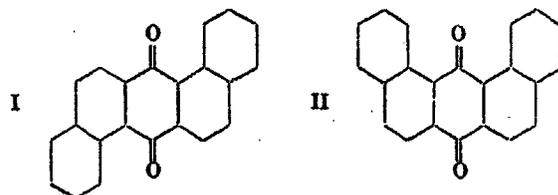
Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der deutschen Universität
in Prag

Über Di-benzanthrachinone¹⁾

Von Hans Waldmann

(Eingegangen am 18. Juni 1932)

In Fortsetzung der Arbeiten über die Kondensationen des 1,2- und 2,8-Naphthalin-dicarbonsäure-anhydrids²⁾ mit Kohlenwasserstoffen und Derivaten wurde nun das 1,2-Naphthalin-dicarbonsäure-anhydrid mit Naphthalin nach Friedel und Crafts kondensiert. Die entstandenen Ketonensäuren gaben beim Ringschluß mit wasserentziehenden Mitteln ein Chinongemisch, aus dem durch wiederholtes Umkrystallisieren die beiden Chinone I und II, das 1,2,5,6- und das 1,2,7,8-Dibenzanthrachinon isoliert werden konnten.



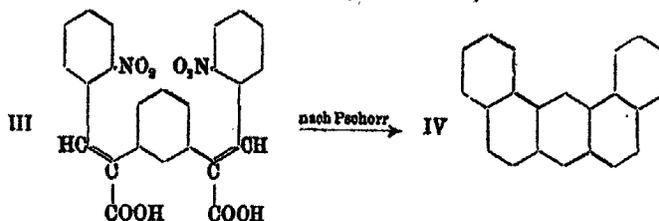
Das Chinon der Formel I wurde zuerst von Weitzenböck und Klingler³⁾ beschrieben und konnte als solches einwandfrei identifiziert werden. Das Chinon II zeigte den konstanten Schmp. 223—224°. Zu seiner näheren Identifizierung wurde *m*-Phenylen-di-essigsäure mit 2 Mol. *o*-Nitrobenzaldehyd kondensiert und auf diese Weise nach der Pschorr-

¹⁾ Auszug aus den Dissertationen Bela Spiegel und Karl Kunz, Prag.

²⁾ Dies. Journ. [2] 127, 195 (1930); 131, 71 (1931); Ber. 64, 1718 (1931).

³⁾ Monatsch. Chem. 39, 315 (1919).

schen Phenanthrensynthese an den Benzolkern der *m*-Phenylen-di-essigsäure nach 2 Seiten je 2 weitere Benzolkerne gefügt. (Vgl. Weitzenböck und Klingler a. a. O.)



Ohne Schwierigkeit konnte aus den Kondensationsprodukten wegen ihrer Schwerlöslichkeit in heißem Eisessig die 1,2,5,8-Dibenz-anthrazen-dicarbonssäure isoliert werden, die beim Sublimieren 2CO_2 abspaltete und den Kohlenwasserstoff IV geben mußte. Dieser lieferte bei der Oxydation ein Chinon von konstantem, scharfem Schmp. = 226° . Mischschmp. mit Chinon II = $225\text{--}226^\circ$. Auch in allen übrigen Eigenschaften zeigten die beiden Chinone volle Übereinstimmung.

Auch für das schon in einer früheren Mitteilung erwähnte 1,2,6,7-Dibenzanthrachinon wurde eine eindeutige Synthese versucht, ausgehend von 5,8-Dioxy-1,2,6,7-dibenzanthrachinon¹⁾, das aus 1,2-Naphthalin-dicarbonssäure-anhydrid und 1,4-Dioxy-naphthalin in der Kochsalz-Aluminiumchlorid-Schmelze erhalten worden war. Das Dioxychinon mußte bei der Reduktion mit Phosphor und Jodwasserstoff einen Kohlenwasserstoff geben, der bei der Oxydation 1,2,6,7-Dibenzanthrachinon hätte erwarten lassen. An seiner Stelle wurde aber bei einem Überschuß an Oxydationsmittel 2,3-Phthaloyl-phenanthren-quinon²⁾ erhalten (Formel V).

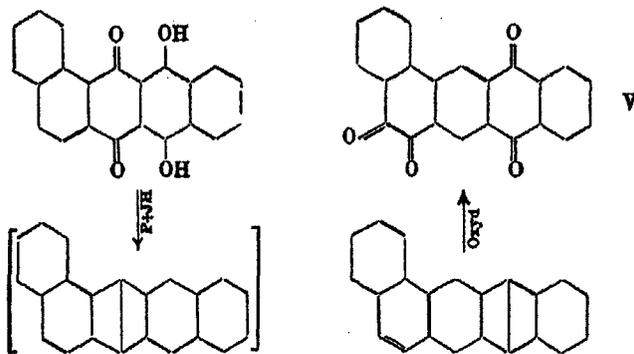
Beschreibung der Versuche

Kondensation von 1,2-Naphthalin-dicarbonssäure-anhydrid mit Naphthalin

132 g Anhydrid wurden mit 138 g Naphthalin zusammengeschmolzen. Die Schmelze wurde gepulvert und mit 232 g

¹⁾ Dies. Journ. [2] 131, 71 (1931).

²⁾ E. Clar, Ber. 62, 1574 (1929).



Aluminiumchlorid und 300 g Schwefelkohlenstoff 48 Stunden auf dem Wasserbade geführt. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser zersetzt, durch heißes Wasser der Schwefelkohlenstoff vollständig entfernt, Salzsäure zugesetzt und filtriert. Dann wurde mit verdünnter Sodalösung im Dampfstrom ausgekocht und aus dem Filtrat das Ketonsäuregemisch mit Salzsäure ausgefällt (80 g). Zur Reinigung wurde einmal aus Toluol umgelöst.

Ringschluß der Ketonsäuren zu den Chinonen

10 g Ketonsäure wurden mit 200 g Nitrobenzol auf 150° erhitzt. Dann wurden 20 g Phosphorpenoxyd eingetragen und die Temperatur 2 Stunden unter Rühren auf 150—160° gehalten. Das Nitrobenzol wurde mit Wasserdampf vertrieben und die nicht ringgeschlossene Säure durch Auskochen mit Sodalösung entfernt. Ausbeute: etwa 80%.

Trennung des Chinongemisches

Das Rohprodukt (20 g) wurde mit alkalischem Natriumhyposulfit in der Wärme digeriert, wobei die Hauptmenge mit roter Farbe in Lösung ging. Beim Anoxydieren mit Luft-sauerstoff schieden sich gelbliche Flocken aus, die filtriert und sodann im Vakuum bei 250° sublimiert wurden. Die Reindarstellung der Chinone erforderte langwieriges Umkrystallisieren und war verlustreich. Wiederholt wurde aus Xylol, Eisessig und Benzol abwechselnd umgelöst. Schließlich wurden 2 Chinone mit konstantem Schmelzpunkt isoliert. Das

1,2,5,6-dibenzanthrachinon krystallisiert aus Eisessig in rotgelben Nadeln, leichtlöslich in Xylol, weniger leicht in Eisessig. Schmp. 245° (Weitzenböck und Klinger a. a. O., Schmelzpunkt 248—249°). Ausbeute: 0,9 g.

0,0829 g Subst.: 0,1088 g CO₂, 0,0109 g H₂O.

C ₂₂ H ₁₂ O ₂	Ber. C 85,7	H 8,9
	Gef. „ 85,8	„ 8,7

Das zweite isolierte Chinon schmolz konstant bei 224—225° leichtlöslich in Xylol, weniger gut in Eisessig. Glänzende, rotgelbe Nadeln, die mit roter Farbe kúpen. Identisch mit dem Oxydationsprodukt von IV. Ausbeute: 0,7 g.

0,08689 g Subst.: 0,08448 g CO₂, 0,00949 g H₂O.

C ₂₂ H ₁₂ O ₂	Ber. C 85,7	H 8,9
	Gef. „ 85,8	„ 4,0

Kondensation von m-Phenylen-diessigsäure mit o-Nitro-benzaldehyd

Kaliumsalz der m-Phenylen-diessigsäure

220 g m-Xylylendicyanid wurden in eine Lösung von 400 g KOH in 280 ccm Wasser und 1330 ccm Alkohol eingetragen und im Autoklaven während 10 Stunden auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde vom auskrystallisierten Kaliumsalz der m-Phenylendiessigsäure, das bereits vollkommen rein ist, scharf abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Ausbeute: 330 g.

Di-o-nitro-benzal-m-phenylen-diessigsäure

91,4 g Kaliumsalz wurden mit 120 g o-Nitrobenzaldehyd in 914 g Essigsäureanhydrid 9 Stunden auf 180° erhitzt. Dann wurde mit Wasser zersetzt. Der Rückstand bildete in heißem Wasser ein zähes Harz, das beim Erkalten fest wird. Sehr gut löslich in heißem Eisessig und Alkohol; aus letzterem feine, glänzende Nadeln vom Schmp. = 240°.

0,0286 g Subst.: 1,45 ccm N (24°, 741 mm).

C ₂₄ H ₁₆ O ₆ N ₂	Ber. N 6,1	Gef. N 6,1
---	------------	------------

Di-o-amino-benzal-m-phenylen-diessigsäure

56 g Dinitroprodukt wurden in Ammoniak gelöst und mit 1020 g Ferrosulfat in 18 Liter Wasser und 15 Liter verdünntem

Ammoniak in üblicher Weise reduziert. Das Diaminprodukt bildete ein intensiv gelbes Pulver, das sich auch nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol zwischen 140° und 150° zersetzte. Ausbeute: 89 g.

0,0858 g Subst.: 2,29 ccm N (20°, 764 mm).

$C_{24}H_{20}O_4N_2$ Ber. N 7,0 Gef. N 7,2

Diazotieren und Verkochen des Aminokörpers

25 g Diamin wurden in 4,9 g NaOH und 370 ccm Wasser gelöst. Sodann wurden 9,8 g Natriumnitrit in 50 ccm Wasser zugegeben und mit 320 g Schwefelsäure (spez. Gew. = 1,19) diazotiert. Die Diazolösung wurde auf 6 Liter aufgefüllt und unter Zugabe von 100 g Kupferpulver kräftig gerührt. Nach 3 Stunden wurde langsam bis zum Aufkochen erhitzt, abfiltriert und der Rückstand mit verdünnter NaOH ausgezogen, mit Salzsäure gefällt und viermal mit wenig siedendem Eisessig ausgekocht.

1,2,7,8-Dibenzanthrazen

Die rohe Dibenzanthrazendicarbonsäure wurde im Vakuum bei 360° sublimiert. Das Sublimat rückfließend in Eisessig gelöst und zwecks feiner Verteilung mit Wasser gefällt. Der Rückstand wurde sodann mit heißem Ammoniak digeriert, abfiltriert und aus Eisessig zweimal umkrystallisiert. Schwach braunstichige Nadeln zu Krystallgruppen gehäuft, die nach einer Seite in eine Spitze verlaufen und gerade auslöschten. Länge 120—180 μ , Breite 25 μ . Vermutlich trigonales System. Schmp. 195—196°.

0,0401 g Subst.: 0,1394 g CO_2 , 0,0179 g H_2O .

$C_{22}H_{14}$ Ber. C 94,9 H 5,1 Gef. C 94,8 H 5,0

1,2,7,8-Dibenzanthrachinon

Die Lösung des Kohlenwasserstoffes in siedendem Eisessig wurde mit Kaliumbichromat in geringem Überschuß versetzt und das Oxydationsprodukt aus Eisessig umkrystallisiert. Rotgelbe Nadeln vom Schmp. 227°. Mischschmelzpunkt mit Chinon II unverändert.

0,0881 g Subst.: 0,1040 g CO_2 , 0,0111 g H_2O .

$C_{22}H_{12}O_2$ Ber. C 85,7 H 3,9 Gef. C 85,7 H 3,8

Reduktion des 5,8-Dioxy-1,2,6,7-dibenz-anthrachinons zum Dihydro-pentazen und Oxydation des Kohlenwasserstoffes zum 2,3-Phthaloyl-phenanthren-ochinon

4 g Dioxy-dibenz-anthrachinon¹⁾ vom Schmp. 246° wurden mit rotem Phosphor innig verrieben, mit 32 ccm Jodwasserstoffsäure durchgerührt und in Bombenröhren 4 Stunden auf 160° erhitzt. Die gewaschene und bei 100° getrocknete Substanz wurde mit 100 ccm Benzol ausgekocht und nach dem Abdunsten des Benzols destilliert. Der Kohlenwasserstoff wurde nicht weiter gereinigt und das Destillat direkt für die Oxydation verwendet. 2 g Kohlenwasserstoff wurden in 150 ccm Eisessig in der Hitze gelöst und auf dem Wasserbade allmählich eine Lösung von 4,5 g Chromsäure in Eisessig eingetropft. Schon in der Hitze schieden sich orangegelbe Nadeln aus. Aus Nitrobenzol feinste Nadelchen vom Schmp. 318°. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist orangerot, mit alkalischer Hyposulfitlösung gibt das 2,3-Phthaloyl-phenanthren-ochinon eine grünstichig braune Küpe.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 131, 79 (1931).

ZUB-66 -

Mitteilung aus dem Institut für organisch-chemische Technologie der
Deutschen Technischen Hochschule in Prag

Spezifische Oxydationsmittel bei der Herstellung der Amino-anthrachinone

Von Karl Lauer

Mit 12 Figuren

(Eingegangen am 21. Juli 1932)

Gelegentlich einer größeren Arbeit über die Zusammenhänge zwischen Konstitution und Reaktionsgeschwindigkeit, über die später berichtet wird, wurden die reaktionskinetischen Daten der Austauschreaktion Sulfogruppe-Aminogruppe im Anthrachinon bestimmt. Da es sich bei diesen vergleichenden Messungen darum handelte, die Reaktion nur in einer Richtung verlaufen zu lassen und vollständig gleichmäßige Bedingungen zu erhalten, mußten auch die Zusätze bei der Reaktion gleich gewählt werden.

Die genannte Austauschreaktion verläuft nach der allgemeinen Gleichung:



Die bei der Umsetzung entstehende schwefelige Säure gibt Veranlassung zur Bildung von Amino-oxy-anthrachinonen und wasserlöslichen Nebenprodukten, so daß die Ausbeute nicht über ungefähr 60% der Theorie steigt.

Um diese schädliche Wirkung des Sulfit aufzuheben, sind in einer Reihe von Patenten Oxydationsmittel wie Braunstein, Arsensäure, Bichromat und Ammonchlorid, Kupferoxyd und aromatische Nitroverbindungen empfohlen, die das Sulfit zu unschädlichem Sulfat oxydieren.¹⁾

¹⁾ D.R.P. 258515, Frdl. 11, 551 (BASF); D.R.P. 891073, Frdl. 14, 847 (CIBA).

Einen zweiten Weg zeigen Patente, nach denen Salze von Basen zugesetzt werden, die sich mit Sulfit zu unlöslichen oder schwerlöslichen Sulfiten umsetzen.¹⁾ Als solche kommen hauptsächlich Chlorbarium und Chlorcalcium in Betracht.

Bei der Durchführung von Vorversuchen zeigte es sich nun, daß die Auswahl des Oxydationsmittels für den Gang der Reaktion von entscheidender Bedeutung ist, da jede Sulfosäure nur mit einem ganz bestimmten Oxydationsmittel die besten Ergebnisse zeigt. Die nachfolgenden Zusammenstellungen und Figuren belegen dies eindeutig.

Ganz allgemein läßt sich sagen:

1. Bei Verwendung von Oxydationsmitteln ist für jede Sulfosäure ein bestimmtes Oxydationsmittel besonders günstig wirksam.

2. Für vergleichende Versuche, die Einblick in die reaktionskinetischen Verhältnisse der Austauschreaktion Sulfo-Gruppe-Aminogruppe im Anthrachinonmolekül gewähren sollen, ist deshalb die Verwendung der oxydierenden Zusätze abzulehnen. In diesem Falle muß man die ausfallenden Zusätze verwenden.

3. Die Ursache der spezifischen Wirkung der Oxydationsmittel ist in der verschiedenen Wirksamkeit derselben bei den verschiedenen günstigsten Reaktionstemperaturen zu suchen, und in der darin begründeten verschiedenen Dauer der Umsetzung, in Umständen also, die letzten Endes vom Charakter und den Eigenschaften der Sulfosäuren abhängen.

Außer den Aminoanthrachinonen werden auf dieselbe Weise auch Alkylaminoanthrachinone hergestellt.²⁾ Auch bei dieser Reaktion ist die Anwesenheit von Oxydationsmitteln günstig. Hierzu ist allerdings zu bemerken, daß bei diesen Reaktionen Druck und Temperatur wesentlich niedriger sind als bei der Herstellung der unsubstituierten Amine, daß daher auch die schädliche Wirkung des Sulfits eine geringere ist. Immerhin ist bei Verwendung der Oxydationsmittel eine merkliche Besserung der Ausbeute und Qualität zu bemerken.

Als Ergebnis der in den Figuren zusammengestellten Versuche kann festgestellt werden, daß bei der Herstellung

¹⁾ D.R.P. 267212, Frdl. 11, 552 (Höchst); D.R.P. 278810, Frdl. 12, 411.

²⁾ D.R.P. 175024, Frdl. 8, 288; D.R.P. 181722, Frdl. 8, 284 (Bayer).

der einzelnen Aminoanthrachinone die folgenden Oxydationsmittel, geordnet nach fallender günstiger Wirksamkeit, in Frage kommen:

- 1-Amino-anthrachinon: m-Nitrobenzol-sulfosäure, Braunstein, Kaliumbromat.
- 2-Amino-anthrachinon: Kaliumbichromat und Ammonchlorid, Dinatriumarseniat, Braunstein, m-Nitrobenzolsulfosäure.
- 1,5-Diamino-anthrachinon: Braunstein, m-Nitrobenzol-sulfosäure; Dinatriumarseniat.
- 2,6-Diamino-anthrachinon: Dinatriumarseniat, Braunstein, Kaliumbichromat und Ammonchlorid.
- 1-Methylamido-anthrachinon: Kaliumbromat, m-Nitrobenzol-sulfosäure, Braunstein.
- 1,5-Di-(methyl-amino)-anthrachinon: m-Nitrobenzol-sulfosäure, Kaliumbromat, Braunstein.

Bei Verwendung von Bichromat, Chloraten und Nitraten ist keine günstige, sondern sogar eine schädliche Wirkung zu beobachten. Die Amine sind durch Nebenprodukte verunreinigt, die sich durch einfache technische Operationen nicht vollständig entfernen lassen und die, wenn auch nur in Spuren vorhanden, die Brauchbarkeit desamins für die Farbstoffherstellung, die immer das beste Kriterium für die Reinheit desamins ist, beeinträchtigen.

Da die Reinheit der erhaltenen Amino-anthrachinone nicht ohne weiteres aus dem Aschegehalt und dem Schmelzpunkt zu erkennen ist, wurde sie ergänzend durch Herstellung von Farbstoffen überprüft. Für die Technik kommt es neben der Erzielung einer guten Ausbeute auch auf ein möglichst reines und gleichmäßiges Produkt an. Daher schien diese Reinheitsprüfung interessant; die erhaltenen Amine wurden deshalb nicht durch Umkrystallisieren, sondern auch durch Auskochen mit verdünnter Salzsäure und Alkali, also technischen Methoden gereinigt. Die Farbstoffe selbst wurden nach einer Arbeitsvorschrift, die vorher mit einem mehrfach umkrystallisierten Amin festgelegt wurde, hergestellt.

Versuche

Die Versuche wurden in einer 100 ccm-Stahlbombe ausgeführt, die mittels eines Ölbad es geheizt wurde. Aus den Figuren sind die Ergebnisse der Versuche sowie die Arbeits-

bedingungen zu ersehen. Im folgenden werden nur noch besondere Bemerkungen zu den Versuchen gemacht. Die verwendeten sulfosauren Salze waren mehrfach umkristallisiert, außerdem wurde für alle Versuche immer das betreffende Sulfonat aus einer Durchschnittsmischung genommen.

α -Aminoanthrachinon. Die Versuche wurden nach den Angaben in Fierz-David, Farbenchemie¹⁾ durchgeführt. Das Amin wurde auf Algogelb WG (Benzoyl-amino-anthrachinon) verarbeitet. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 und den Fig. 1 und 2 zusammengefaßt.

Tabelle 1
Ausgangsmaterial: Anthrachinon-1-sulfosäure

Oxyd.-Mittel	Amin			Farbstoff	
	% Ausbeute	Schmp.	Asche	Ausbeute	Färbung
Nitrobenzolsulfos.	91,8	243	0,5-1	gut	gut
MnO ₂	82,4	243	2-3	"	"
KBrO ₃	76,3	243	0,4-0,8	"	"
Na ₂ HAsO ₄	78,6	243	1-1,3	"	"
Cu ₂ O	70,3	242	3-4	mäßig	"
K ₂ Cr ₂ O ₇	70,4	240	2-3	schlecht	schlecht
KClO ₃	56,8	239	1	"	"
KNO ₃	54,6	239	1	"	"
ohne	58,9	242	1-1,5	mäßig	"

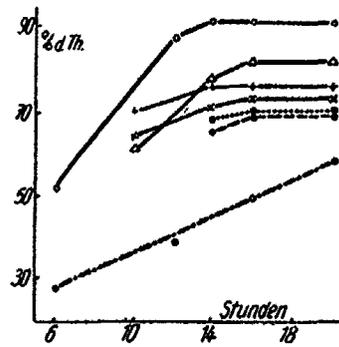


Fig. 1

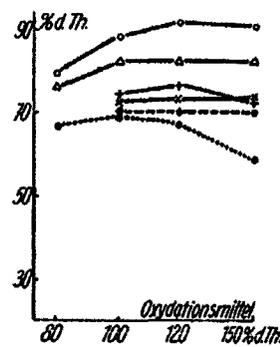


Fig. 2

Zu Fig. 1 u. 2: α -Aminoanthon
 Nitrobenzolsulfos. ○—○—○ K₂Cr₂O₇ ●—●—●
 MnO₂ △—△—△ CuO ●—●—●
 KBrO₃ +—+—+ ohne Oxydat.-Mittel ●—●—●
 Na₂HAsO₄ x—x—x

¹⁾ Grundlegende Operationen der Farbenchemie S. 181. Berlin 1922.

β -Amino-anthrachinon. Auch diese Versuche wurden nach den Angaben Fierz-Davids¹⁾ durchgeführt. Das Amin wurde in Flavanthren übergeführt. Die Ausbeute und Qualität dieses Farbstoffes ist in weitem Maße von der Qualität des Amino-anthrachinons abhängig. Die Versuchsergebnisse enthalten Tab. 2 und die Figg. 3 und 4.

Tabelle 2
Ausgangsmaterial: Anthrachinon-2-sulfosäure

Oxydat.-Mittel	Amin			Farbstoff	
	% Ausbeute	Schmp.	Asche	Ausbeute	Färbung
K ₂ Cr ₂ O ₇ + NH ₄ Cl	88,2	302	0,5-1	45,6	gut
Na ₂ HAsO ₄ . . .	76,8	302	2-2,2	47,1	"
MnO ₂	71,0	302	3-4	45,6	"
Nitrobenzolsulfos.	70,0	302	0,5-1	46,0	"
KBrO ₃	67,4	302	0,4-1	44,8	"
Cu ₂ O	67,0	301	4-5	43,0	"
KClO ₃	60,1	298	2	32,2	schlecht
K ₂ Cr ₂ O ₇	57,8	300	2-3	23,6	"
KNO ₃	57,9	295	2	30,4	"
ohne	53,2	301	1-2	36,2	gut



Fig. 3

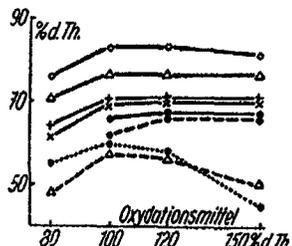


Fig. 4

Zu Fig. 3 u. 4: β -Aminosäure

K ₂ Cr ₂ O ₇ + NH ₄ Cl	○—○—○	Cu ₂ O	●—●—●
Na ₂ HAsO ₄	△—△—△	KClO ₃	●—●—●
MnO ₂	+—+—+	K ₂ Cr ₂ O ₇	△—△—△
Nitrobenzolsulfos.	x—x—x	ohne Oxydat.-Mittel	●—●—●
KBrO ₃	●—●—●		

¹⁾ A. a. O. S. 178.

1,5-Diamino-anthrachinon. Dieses Amin wurde nach den Angaben des D.R.P. 267212¹⁾ hergestellt. Die Weiterverarbeitung zu Indanthren gelb GK (1,5-Benzoyl-diamino-anthrachinon) zeigte sich als geeignet zur Überprüfung der Qualität. Über die Versuchsergebnisse vgl. Tab. 3 und die Figg. 5 und 6.

Tabelle 3

Ausgangsmaterial: Anthrachinon-1,5-disulfosäure

Oxydat.-Mittel	Amin			Farbstoff	
	% Ausbeute	Schmp.	Asche	Ausbeute	Färbung
MnO ₂	88,9	819	2-4	gut	gut
Nitrobenzolsulfos.	85,1	819	0,6-1	"	"
Na ₂ HAsO ₄	82,0	818	1-1,4	"	"
KBrO ₃	78,4	819	0,5	mäßig	"
K ₂ Cr ₂ O ₇	64,7	815	1-1,6	schlecht	schlecht
ohne	60,4	814	2-4	mäßig	gut

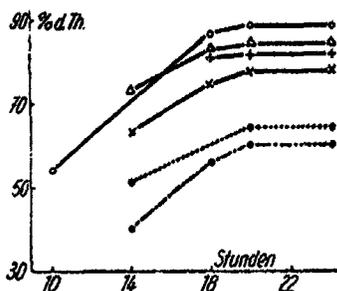


Fig. 5

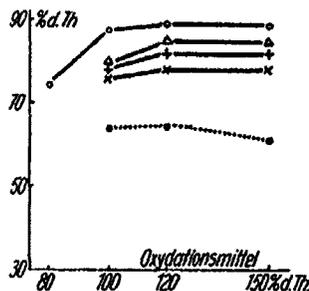


Fig. 6

Zu Fig. 5 u. 6: 1,5-Diaminoan'on

- MnO₂ ○—○—○ KBrO₃ ×—×—×
- Nitrobenzolsulfos. △—△—△ K₂Cr₂O₇ ●—●—●
- Na₂HAsO₄ +—+—+ ohne Oxydat.-Mittel ●—●—●

2,6-Diamino-anthrachinon. Die Darstellung erfolgte nach D.R.P. 256515.²⁾ Die Umsetzung geht ziemlich schwer. Das Amin wurde mit 2 Mol. 2-Chlor-anthrachinon zum Trianthrimid kondensiert und der erhaltene rote Farbstoff durch Ausfärben überprüft. Tab. 4 und die Figg. 7 und 8 geben die Versuchsergebnisse wieder.

¹⁾ A. a. O.

²⁾ A. a. O.

Tabelle 4
Ausgangsmaterial: Anthrachinon-2,6-disulfosäure

Oxydat.-Mittel	Amin			Farbstoff	
	% Ausbeute	Schmp.	Asche	Ausbeute	Färbung
Na ₂ HAsO ₄	82,3	über 300	1-1,5	gut	gut
MnO ₂	75,9	" "	4-5	"	"
K ₂ Cr ₂ O ₇ + NH ₄ Cl	78,6	" "	2	"	"
Nitrobenzolsulfos.	70,4	" "	0,8-1	"	"
KBrO ₃	68,3	" "	0,6-1	"	"
KClO ₃	60,1	" "	1-1,5	mäßig	"
ohne	56,4	" "	1,5-2	"	"

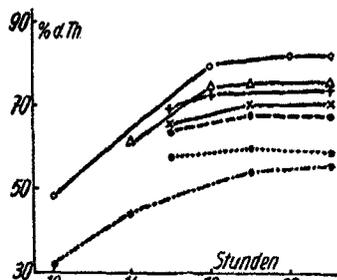


Fig. 7

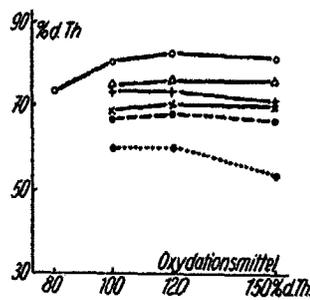


Fig. 8

Zu Fig. 7 u. 8: 2,6-Diaminoan

- Na₂HAsO₄ ○—○—○
- MnO₂ △—△—△
- K₂Cr₂O₇ + NH₄Cl +—+—+
- Nitrobenzolsulfos. x—x—x
- KBrO₃ ●—●—●
- KClO₃ ●—●—●
- ohne Oxydat.-Mittel ●—●—●

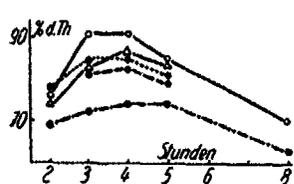


Fig. 9

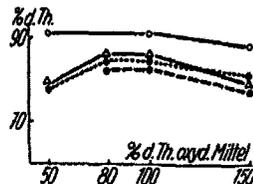


Fig. 10

Zu Fig. 9 u. 10: alpha-Methylaminoan

- KBrO₃ ○—○—○
- Nitrobenzolsulfos. △—△—△
- MnO₂ ●—●—●
- Na₂HAsO₄ ●—●—●
- ohne Oxydat.-Mittel ●—●—●

α -Methylamino-anthrachinon. Die Versuche wurden nach den Angaben des D.R.P. 175024 durchgeführt.¹⁾ Die Ergebnisse zeigen die Figg. 9 und 10. Da aus dem Amin ein einfacher Farbstoff nicht darstellbar ist, wurde für die Qualitätsprüfung nur der Schmelzpunkt, das Aussehen und die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure verwendet.

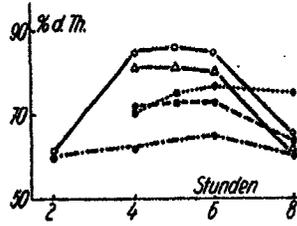


Fig. 11

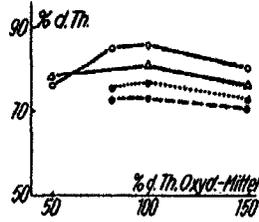


Fig. 12

Zu Fig. 11 u. 12: 1,5-Methyldiamidoan
 Nitrobenzolsulfos. ○—○—○ MnO₂ ●—●—●
 KBrO₃ △—△—△ ohne Oxydat.-Mittel ●—●—●
 Na₂HAsO₄ ●—●—●

¹⁾ A. a. O.

Mitteilung aus dem Institut für Botanik, Warenkunde, techn. Mikroskopie
und Mykologie der Deutschen Technischen Hochschule in Brünn

Einwirkung ultravioletter Strahlen auf Pyridin

(I. Mitteilung)

Ein neuer Nachweis einiger primärer aromatischer
Amine und des Pyridins

Von Hans Freytag und Walter Neudert

Mit 5 Figuren

(Eingegangen am 30. Juli 1932)

Im Jahre 1911 berichteten D. Berthelot und H. Gaudechon¹⁾ über das Verhalten des Pyridins im ultravioletten Licht (UV). Sie fanden, daß es, sowie das den Pyridinkern enthaltende Nicotin, weder eine Farbänderung, noch eine Gasentbindung oder eine sonstige sichtbare Zerstörung durch UV-Strahlung erleidet. Hingegen hatte eine Bestrahlung des Piperidins eine H₂-Entwicklung zur Folge.

Damit glaubten die genannten Forscher die Stabilität des Pyridin- und die Instabilität des Piperidinringes den UV-Strahlen gegenüber bewiesen zu haben.

Wie nun in vorliegender Arbeit gezeigt wird, wird jedoch auch das Pyridin unter dem Einfluß der UV-Strahlen tatsächlich stark verändert, was der eine von uns (Walter Neudert) feststellte; schuld am negativen Erfolge der französischen Autoren dürften vermutlich die Verwendung einer kleinen und daher auch zu schwachen Hg-Dampf-Quarz-Lampe und zu kurze Belichtungszeit (die in der zitierten Arbeit gar nicht angegeben ist) gewesen sein.

Außer dieser Arbeit konnten sonst in der ganzen Literatur keine Angaben über die Wirkung der UV-Strahlen auf Pyridin gefunden werden. Jedoch interessiert an dieser Stelle eine

¹⁾ D. Berthelot u. H. Gaudechon, Compt. rend. 152, 376 (1911).

Arbeit von Anton Kailan¹⁾ über die Wirkung durchdringender Radiumstrahlung auf diese Base. Dieser Autor ließ die von 1 mm starkem Glase durchgelassenen Strahlen eines Radiumpräparates entsprechend lange auf Pyridin, sowie auf ein Pyridin-Wasser-Gemisch einwirken. Dann konnte er feststellen, daß das bestrahlte Pyridin goldbraun, die ebensolang, wie die Bestrahlung dauerte, lichtgeschützt aufbewahrt gewesene Blindprobe gelbstichig (hellgelb) geworden war. Die Dichte des bestrahlten Pyridins war immer höher als die des unbestrahlten. Beim Eindämpfen und Trocknen hinterließ das erstere eine gelbe, harzartige, in Äther schwer lösliche Masse, die sich von dem beim Abdampfen der Blindprobe in geringer Menge erhaltenen Rückstand nach Kailans Ansicht qualitativ wenig unterscheidet.

Die nun zu schildernden Versuche erheben vorläufig noch keinen Anspruch auf Vollständigkeit, da infolge der gegenwärtigen schlechten Wirtschaftslage die Beschaffung des notwendigen Arbeitsmaterials leider in vielen Fällen unmöglich war.

Die vorliegende Arbeit zu ergänzen und zu erweitern, wird das Ziel späterer Mitteilungen sein.

Versuchsteil

1. Bestrahlung des Pyridins in Substanz, gelöst in Wasser und organischen Lösungsmitteln

Versuchsordnung: Bestrahlt wurde in Quarzkolben, in einer durchschnittlichen Entfernung von 80 cm vom Brenner der „Künstlichen Höhensonne — Original Hanau“ (Nr. 104220). Die Kolben waren während der Bestrahlung mit kaltem Wasser gefüllten Glaszapfen verschlossen. Die Temperatur wurde bei allen Versuchen gemessen: Sie betrug im Durchschnitt 35°C. Jede Bestrahlung wurde erst nach dem Einbrennen der Lampe begonnen.

Ia. Das reine Pyridin (bezogen von der Firma Schering-Kahlbaum A.-G., Berlin), das nicht entwässert worden war, erschien im unfiltrierten UV-Licht klar und farblos. Nach

¹⁾ A. Kailan, Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien, mathem.-naturwiss. Klasse, Abt. IIa, 185, 611 (1926).

50 Minuten jedoch besaß es einen Stich ins Gelbe. Die Farbe verstärkte sich zusehends, nach weiteren 87 Minuten war sie deutlich gelb. Im Tageslicht zeigte das Pyridin dann eine gelblich-branne Farbe, die durch weitere UV-Bestrahlung während 5 Stunden beträchtlich intensiver wurde. Bei sämtlichen Bestrahlungen konnte niemals eine Gasentwicklung konstatiert werden. Die im unfiltrierten UV-Licht gelb (mit schwach grünlichem Stich), im Tageslicht mehr bräunlich erscheinende Verfärbung des an sich vollkommen klaren und farblosen Pyridins ist das einzige sichtbare Zeichen seiner Veränderung. Die diese Verfärbung verursachende Substanz — die, wie unten gezeigt wird, isoliert werden konnte und ein sehr charakteristisches Verhalten aufweist — möge vorläufig, ihrer Entstehungsweise gemäß, „Photopyridin“ (abgekürzt: „PPy“) genannt werden.

Ib. 40 ccm Pyridin wurden genau 4 Stunden 48 Minuten lang bestrahlt. Von diesem im Tageslicht gelblichbraun gefärbten Präparat wurde die Dichte bestimmt. Es wurde gefunden:

$$\text{Pyridin bestrahlt} \quad . . . \quad d_{40}^{25^{\circ}} = 0,98232$$

$$\text{Pyridin unbestrahlt} \quad . . . \quad d_{40}^{25^{\circ}} = 0,97827$$

Ic. Als Blindversuch wurden je 25 ccm Pyridin 14 Tage lang im Quarz- und im Glaskolben in einem Westfenster stehen gelassen. Täglich nachmittags befanden sie sich etwa 4 Stunden hindurch in ziemlich kräftigem Sonnenlicht (Aprilsonne). Es konnte keine Spur irgendeiner Verfärbung des Pyridins festgestellt werden.

Id. Ebenso ergebnislos blieb eine 8stündige UV-Bestrahlung des Pyridins, das sich in einem Kolben aus Jeneuser Glas befand. Zur PPy-Bildung kommt es nur unter dem Einfluß von UV-Strahlen kleiner als $300 \mu\mu$.

II. In dieser Versuchsreihe wurde Pyridin, mit destilliertem Wasser in verschiedenen Verhältnissen gemischt, der UV-Bestrahlung zugeführt. Es zeigte sich, daß in Gegenwart von Wasser die PPy-Bildung nicht so leicht vonstatten geht, wie beim nur geringe Wassermengen (hygroskopisch aus der Luft aufgenommen) enthaltenden Pyridin. Im Gegensatz zu diesem

trat nämlich eine im unfiltrierten UV-Licht sichtbare schwache Gelbfärbung bei einem Pyridin-Wasser-Gemisch 1:3 und 1:5 erst nach 75–80 Minuten Bestrahlung auf.

IIIa. Pyridin-Methylalkohol-Gemisch: In verschiedenen Mischungsverhältnissen bestrahlt, zeigte die Flüssigkeit eine Gelbfärbung (mit schwach grünlichem Stich) schon nach etwa 4 Minuten. Nach weiteren 2 Stunden verstärkte sich diese zu einer stark gelben, im Tageslicht schwach bräunlich-stichigen Farbe.

IIIb. Pyridin-Äthylalkohol-Gemisch: Die Gelbfärbung trat nach 4–5 Minuten, spätestens nach 10 Minuten, wie bei IIIa auf.

IIIc. Pyridin-Amylalkohol-Gemisch: Die Gelbfärbung (in diesem Falle besonders grünstichig) trat rascher als bei IIIa und IIIb ein, nämlich nach Ablauf von 3 Minuten.

IIId. Pyridin-Aceton-Gemisch: Nach 10 Minuten wurde der Beginn der Gelbfärbung konstatiert.

Wasser, Alkohole und Aceton erleiden bekanntlich durch UV-Bestrahlung gewisse Veränderungen; ersteres kann Wasserstoffsperoxyd bilden; Alkohole werden in Gegenwart von Sauerstoff zu Säuren oxydiert. Aceton unterliegt einer Photolyse, bei der sich Essigsäure bildet. Man könnte sich daher vorstellen, daß die PPy-Bildung ein sekundärer Vorgang sei, verursacht von den im UV-Licht aus vorhin genannten Stoffen entstehenden Produkten. Um diese nun auszuschalten, wurde die folgende Versuchsreihe angesetzt.

IIIe. Pyridin-Benzol-Gemisch: Das Benzol (bezogen von der Firma Merck, für Molekulargewichtsbestimmungen) verändert sich, wie D. Berthelot und H. Gaudechon (a. a. O.) zeigten, und aus diesem Anlaß von uns überprüft und bestätigt werden konnte, bei noch so langer UV-Bestrahlung nicht.

Pyridin-Benzol-Gemische, die völlig klar und farblos waren, wurden nach 30 Minuten leicht gelb gefärbt; die Farbe vertiefte sich nach 4 Stunden bedeutend.

Die PPy-Synthese gelingt (in langsamerem Tempo) auch in einem indifferenten Medium, wird also primär von UV-Strahlen verursacht.

2. Bestrahlung des Pyridins in Gegenwart von Salzen

Bekanntlich lösen sich AgNO_3 und $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ in Pyridin; es war naturgemäß von Interesse, dessen Verhalten gegenüber UV-Strahlen in Gegenwart dieser Salze zu studieren. Es zeigte sich, daß sie einen nicht gerade geringen Einfluß auf die PPy-Bildung nehmen, eine Tatsache, die ermunterte, die Wirkungsweise anderer Salze ebenfalls zu untersuchen.

Arbeitsweise: Die Versuchsanordnung war die gleiche wie unter 1. beschrieben. Die Salze wurden in Mengen von etwa 0,1—0,01 g oder — in vielen Fällen — einer kleinen Messerspitze voll entsprechend zu 5 ccm reinem Pyridin gegeben. Vorher wurden die Salze staubfein zerrieben und im Pyridin dann durch 3 Minuten langes Schütteln suspendiert. Hatte sich während der Bestrahlung das Salz abgesetzt, wurde nochmals geschüttelt. Die Pyridin-Gelbfärbung wurde als erwiesen erachtet, wenn sie gleichmäßig in der gesamten Flüssigkeitsmenge auftrat.

Die Zugabe von $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ hatte beim nicht entwässerten Pyridin den Erfolg, daß die Gelbfärbung schon nach 5 Minuten eintrat. Nach Ablauf von insgesamt 8 Minuten war die Probe tiefgelb gefärbt, was sonst beim Pyridin ohne Zusatz des Salzes selbst nach 5 Stunden UV-Bestrahlung nicht erzielt werden konnte.

AgNO_3 hatte eine bedeutend schwächere Wirkung. Eine geringe Gelbfärbung wurde erst nach etwa 30 Minuten festgestellt.

Nach H. Thiele¹⁾ werden Nitrate durch UV-Licht reduziert. Es konnte bei der $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Wirkung vermutet werden — AgNO_3 wird nicht reduziert²⁾ —, daß der bei dieser Reduktion freiwerdende Sauerstoff die PPy-Bildung verstärkte. Dies kann nun nicht der Fall sein, da auch andere Pb-Salze — Salze überhaupt mit gewissen Ausnahmen — sich wirksam erwiesen. Ihrer Wirksamkeit entsprechend lassen sich die untersuchten Pb-Salze ungefähr wie folgt anordnen: Pb-Acetat, Pb-Oxalat und Pb-Chlorid, Pb-Sulfat, Pb-Nitrat, Pb-Oxyd,

¹⁾ H. Thiele, Einige Reaktionen im ultravioletten Lichte, Ber. 40, 4914 (1907).

²⁾ J. Plotnikow, Grundriß der Photochemie 1923, S. 49.

Pb-Superoxyd. Na-Acetat war unwirksam. Freie Essigsäure hingegen (vgl. weiter unten) beschleunigte beträchtlich die PPy-Bildung.

In der Tab. Ia wird die Übersicht über die Wirksamkeit verschiedener Salze bei der PPy-Bildung gegeben. Es bedeuten: *S* die Salze (bzw. Säuren), *Z* die minimalste Zeit, in der eine Gelbfärbung des Pyridins erkannt wurde, *B* sonstige Beobachtungen.

Tabelle Ia

<i>S</i>	<i>Z</i>	<i>B</i>	
AgNO ₃	30 Minuten	Es wurde kein Ag abgeschieden	
Pb(OOC. CH ₃) ₂	50—60 Sekunden		
Pb(OOC) ₂	2 Minuten	Ganz schwache Gelbfärbung wegen brauner Farbe der Suspension schlecht beobachtbar	
PbCl ₂	2 „		
PbSO ₄	3 „		
Pb(NO ₃) ₂	5 „		
PbO	10 „		
PbO ₂	80 „		
HgCl ₂	Keine Verfärbung		Auch nach 1 stünd. Bestrahlung nicht
CoCO ₃	„ „	Auch beim Absitzen der braunen Suspension nichts beobachtbar	
NiCl ₂	„ „	Blau, nach 1,5 stündiger Bestrahlung schwache Grünfärbung, da Farbe der Lösung blau, Farbe des PPy gelb	
Mn(NO ₃) ₂	2 Minuten	Lösung nach 10 Minuten braun-gelbstichig gefärbt	
MnCl ₂	3 „	Auch nach 1 stünd. Bestrahlung nicht	
MnSO ₄	Keine Verfärbung		
Al ₂ (SO ₄) ₃	1 Minute		
Ba(NO ₃) ₂	2 Minuten		
BaCl ₂	1 Minute		
Ca(NO ₃) ₂	1,5 „		
CaCl ₂	1 „		
Sr(NO ₃) ₂	2 Minuten		
SrCO ₃	16 „		Nur spurenhaft gefärbt
Na. OOC. CH ₃	Keine Verfärbung		Selbst nach 2 stünd. Bestrahlung nicht
NaNO ₃	„ „	desgl.	
KNO ₃	„ „	desgl.	
LiNO ₃	„ „	desgl.	
MgSO ₄ (entwässert)	10 Minuten	Spurenhafte Gelbfärbung	
MgCl ₂	1,5 Minute	Starke Gelbfärbung, intensiver als bei Ca(NO ₃) ₂ , CaCl ₂ , Ba(NO ₃) ₂ u. BaCl ₂ in der gleichen Bestrahlungszeit	

3. Bestrahlung des Pyridins in Gegenwart von Säuren

I. In Gegenwart anorganischer Säuren:

Arbeitsweise: 0,05 ccm der konz. Säuren wurden zu 5 und 10 ccm des nicht entwässerten Pyridins gefügt; wegen der dabei auftretenden Erwärmung wurde mit der Bestrahlung erst nach der Abkühlung begonnen. Als besonders wirksam erwiesen sich HCl und HNO₃.

Tabelle Ib

S	Z	B
HCl	30 Sekunden	Nach 1,5 Minuten stark gelb gefärbt
HNO ₃ . . .	30 "	" 1,5 " " " "
H ₂ SO ₄ . . .	1,5 Minuten	" 5,5 " " " "
H ₃ PO ₄ . . .	1 Minute	" 5,0 " " sehr stark gelb gefärbt

II. In Gegenwart organischer Säuren:

Arbeitsweise: Von den flüssigen kamen auf 5 und 10 ccm Pyridin je 0,05 ccm. Von den festen 0,1—0,01 g oder die einer kleinen Messerspitze voll entsprechende Menge. Zur Suspendierung der festen Säuren wurde die zu bestrahlende Pyridinmenge geschüttelt.

Wie D. Berthelot und H. Gaudechon zeigten¹⁾, wird die Oxalsäure z. B. durch UV-Strahlen in CO₂ und H.COOH zerlegt. Der saure Charakter bleibt also erhalten und die Wirkungsweise der Oxalsäure dürfte zum Teil auch auf jene der ebenfalls wirksamen Ameisensäure (vgl. Tab. Ic) zurück-

Tabelle Ic

S	Z	B
Apfelsäure	30 Sek.	Nach 8 Minuten stark gelb gefärbt
Zitronensäure	30 "	" 4 " " " " "
Essigsäure (96%) . . .	1 Minute	Bereits kräftig-gelbe Farbe
Oxalsäure	1 "	Nach 4,5 Minuten stark gelb gefärbt
Ameisensäure(96%) . .	1,5 Min.	Bereits kräftig-gelbe Farbe
Asparaginsäure . . .	3 "	Nach 5 Minuten sehr stark gelb gefärbt
Bernsteinsäure	5 "	Nach 17 Minuten besonders deutliche Gelbfärbung

zuführen sein. Daß organische Säuren derart die PPy-Bildung begünstigen, erklärt vielleicht den beschleunigenden Einfluß

¹⁾ D. Berthelot u. H. Gaudechon, Compt. rend. 152, 262 (1911).

der Alkohole und des Acetons. Äthylalkohol z. B. wird in Gegenwart von Sauerstoff durch UV-Strahlen zu Essigsäure oxydiert und Aceton wird photolysiert, wobei sich auch diese Säure bildet.

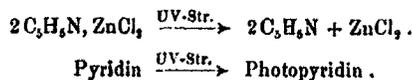
4. Bestrahlung des Pyridins in Gegenwart anorganischer Basen

Untersucht wurden: NaOH, KOH, NH_4OH , BaO und CaO. Selbst bei 2stündiger Bestrahlung wurde niemals der geringste Verfärbungseffekt festgestellt. Nur wenn die Basen neutralisiert wurden bzw. die Lösungen angesäuert wurden, kam es zur beschleunigten PPy-Bildung.

5. Bestrahlung des Zinkchlorid-Pyridins

Diese Pyridinverbindung höherer Ordnung wurde nach dem Vorgang von Lang¹⁾ durch Versetzen des reinen Pyridins mit ZnCl_2 unter ständiger Kühlung, häufiger Zugabe kleinerer Alkoholmengen und tüchtigem Schütteln hergestellt. Schließlich wurde der weiße Krystallbrei, der nicht mehr nach Pyridin roch, mit viel kaltem Alkohol versetzt, darin nach Möglichkeit suspendiert und der UV-Bestrahlung im Quarzkolben zugeführt. Durch das Schütteln waren Krystalle des $2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, ZnCl_2 an der Kolbenwand haften geblieben und da sie dem UV-Strahlenangriff eine große Oberfläche boten, unterlagen sie sehr rasch, binnen 8–10 Minuten, der Zersetzung, die sich darin äußerte, daß um jedes Kryställchen eine Zone einer gelben Substanz gebildet wurde, die sich glatt im Alkohol mit gelber, grünstichiger Farbe löste, also das äußerliche Merkmal des PPy aufwies. Pyridingeruch trat niemals auf; nach etwa 6 Stunden Bestrahlung hatte sich auf der unzersetzt gebliebenen Zinkchlorid-Pyridinmasse freigewordenes ZnCl_2 in großen Krystallen ausgeschieden.

Offenbar erfolgt die Zersetzung des Zinkchlorid-Pyridins nach folgendem Schema:



¹⁾ Lang, Ber. 21, 1578 (1888).

6. Bestrahlung von mit reinem Pyridin, Pyridin-Wasser- und Pyridin-Alkohol-Gemischen imprägnierten Filterpapieren

Versuchsordnung: Filterpapierstreifen wurden mit den betreffenden Lösungen getränkt und sowohl feucht, wie auch langsam bei Zimmertemperatur (oberflächlich) getrocknet, in einer Entfernung von etwa 45 cm vom Höhengonnen-Brenner bestrahlt. Die Temperatur betrug nie mehr als 35° C. Häufig wurden die vorbehandelten Papiere mit Schablonen bedeckt, um durch Lokalisierung der UV-Strahlenwirkung diese besonders prägnant zu demonstrieren.

I. Mit reinem Pyridin getränkte Papiere wurden, getrocknet und nicht getrocknet, bestrahlt. Die ersteren zeigten fast sofort¹⁾ eine im unfiltrierten UV-Licht gelbbraun erscheinende Verfärbung, während bei den letzteren diese erst nach 15 bis 25 Minuten sich zeigte. Im Fluoreszenzlicht betrachtet, wiesen beide eine schmutzig-zitronengelbe Farbe auf. Wurden die pyridinetränkten Papiere unter Quarz- oder Uviolglas bestrahlt, konnte die Gelbbraunfärbung zu einem späteren Zeitpunkt konstatiert werden, da die Intensität der UV-Strahlen bei ihrem Durchgang durch die Gläser geschwächt wird. Gewöhnliches, 0,2—1,5 mm starkes Glas verhinderte, selbst bei stundenlanger Bestrahlung vollkommen jede PPy-Bildung. Wirkungslos blieben diffuses Tages- und kräftiges Sonnenlicht.

II. Mit Pyridin-Wasser-Gemischen vorbehandelte Papiere wurden erst nach 10—15 Minuten gelbbraun. Offenbar behinderten auch hier die von der Faser zurückgehaltenen Wassermengen die PPy-Bildung.

III. Pyridin-Alkohol-Gemische haben den Vorteil, daß mit ihnen behandeltes Filterpapier rasch trocknet und daß die von der Faser zurückgehaltenen Alkoholspuren — in bekannter Weise — beschleunigend auf die PPy-Bildung wirken.

Pyridin-Alkohol-Gemische 1:1, 1:3, 1:5, 1:10, 1:30, 1:50, 1:100 und 1:1000 wurden zur Imprägnierung von Filterpapierstreifen verwendet. Nach Trocknung wurden sie

¹⁾ Dies gilt nur für die damalige Intensität der Quarzlampe. Etwa 8 Monate später hatte ihre Intensität soweit abgenommen, daß eine Gelbbraunfärbung erst nach etwa 15 Minuten Bestrahlung sichtbar wurde.

der Bestrahlung so unterworfen, daß immer nach einer bestimmten Zeit (nach 0, 0,5, 1, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 und 45 Minuten) ein neuer Abschnitt des Papiers dem UV-Strahlenangriff freigegeben wurde.

Es wurden folgende Feststellungen gemacht: Papiere, die mit Gemischen 1:1 bis 1:50 vorbehandelt worden waren, wiesen eine gleichmäßige Zunahme der PPy-Gelbbraunfärbung mit steigender Expositionszeit auf bis zu den Flächen jener von 30 Minuten. Von da an hatten die restlichen gleiche Farbtiefe. Die



Fig. 1

Farbtiefen der einzelnen Belichtungsfelder der mit oben genannten Mischungen vorbehandelten Papiere waren bis auf die letzten zwei untereinander völlig gleich, wie aus Fig. 1 (links von der Angabe der Belichtungszeiten) zu ersehen ist.

Die Papiere 1:100 und 1:1000 verhielten sich ganz anders. Die 40 und 45 Minuten lang bestrahlten Flächen waren (bei Tageslicht betrachtet) sehr schwach gelbbraun gefärbt im ersten Falle; im zweiten konnte nur nach 45 Minuten Bestrahlung eine eben noch sehr schwach sichtbare Färbung festgestellt werden.

7. Reaktionen des Photopyridins und ihre Anwendungen

Der eine von uns (Hans Freytag) hatte Gelegenheit zu beobachten, als einige Tropfen einer heißen β -

Naphthylaminhydrochloridlösung auf ein „PPy-Papier“ fielen, daß dieses sich an den PPy-haltigen Stellen sofort prachtvoll carminrot färbt.

Um diese gewiß recht auffallende Erscheinung unter bekannten Bedingungen zu reproduzieren, wurden Baumwollgewebe und Papiere mit einem Pyridin-Alkohol-Gemisch 1:50 vorbehandelt und der UV-Bestrahlung ausgesetzt. Die gelbbraunen PPy-Areale färbten sich in der heißen β -Naphthyl-

aminhydrochloridlösung nach Ablauf weniger Sekunden in der schon genannten herrlichen Farbe, die weder durch kaltes, noch durch heißes Wasser, selbst bei stundenlanger Einwirkung, ausgewaschen werden konnte.

Die eben skizzierten Vorgänge legten das Studium des Verhaltens auch anderer Amine nahe. Leider konnten — aus den schon eingangs erwähnten äußeren Gründen — nicht allzu viele primäre aromatische Amine in bezug auf ihre Reaktion mit dem PPy untersucht werden.

Es zeigte sich nun, daß jedes der untersuchten Amine mit PPy unter Bildung eines für das erstere charakteristisch gefärbten Produkts reagiert, das mit einer gewissen Echtheit auf der pflanzlichen Faser haftet. Diese Farbstoffe — die in Hinkunft gemäß ihrer Entstehungsweise „Photopyridin-Farbstoffe“ (abgekürzt: „PPy-F“¹⁾) genannt seien — entstehen nur unter gewissen Bedingungen. Es konnte nämlich festgestellt werden, daß die Reaktion mit β -Naphthylaminhydrochlorid (abgekürzt: „ β -Reaktion“) in der Kälte sehr langsam, etwas rascher in lauwarmer Lösung und nur bei Siedehitze in wenigen Sekunden abläuft. Der dabei entstehende Farbstoff möge „PPy-FA“ benannt sein.

p-Nitranilin z. B., in kaltem Wasser gelöst, reagiert mit PPy überhaupt nicht, ebenso nicht bei Siedehitze. Gibt man jedoch zur Lösung etwas HCl oder H₂SO₄, so tritt — in der Kälte ein wenig verzögert, bei Siedehitze momentan — die Reaktion ein, die an dem Auftreten eines blaustichigen Rot erkenntlich ist.

Überhaupt wurde bei sämtlichen untersuchten Aminen gefunden, daß sie rasch und sicher mit PPy nur dann reagieren, wenn ihre Lösungen sauer sind und Siedetemperatur besitzen. Bei der Darstellung der PPy-F auf Papier ist also folgende Arbeitsweise einzuhalten:

¹⁾ In einer besonderen Mitteilung wird der eine von uns (H. F.) im Rahmen seiner „Uviol-Bemusterungen“ (vgl. hierzu: Hans Freytag, Eine neue technische Anwendung der Anilinschwärzgruppe, Mell. Textilber. 1932, H. 3, S. 144; ders., „Uviol-Bemusterung“ mit Phenylendiaminen, Mell. Textilber. 1932, H. 6, S. 322; ders., Verwendung des Katechu und Gambir zur Uviol-Bemusterung, Mell. Textilber. 1932, H. 7, S. 371) über die textiltechnische Verwendung der PPy-F berichten.

Filterpapier (am besten quantitatives Blauband-) wird mit einem Pyridin-Alkohol-Gemisch 1:50 2 Minuten lang getränkt, langsam getrocknet und dann, teilweise abgedeckt, der UV-Be- strahlung ausgesetzt in einer Entfernung von 45 cm vom Quarz- brenner. Die Lokalisierung der PPy-Bildung hat den Zweck, den späteren PPy-F auf weißem Grunde besonders deutlich hervortreten zu lassen. Nach 15 Minuten dauernder Expo- sition (die dadurch erreichte Farbnuance ist aus Fig. 1, links von den Zeitangaben, ersichtlich) wird das PPy-Papier in eine flache (Petri-) Schale gelegt und mit der sauren und siedend- heißen 1prozent. Aminlösung übergossen. Nach etwa 2 bis 4 Minuten wird das dem Amin entsprechend gefärbte Papier herausgenommen und am besten mit heißem Wasser gewaschen, um den Aminüberschuß zu entfernen.

Die PPy-F-Bildung kann dem qualitativen Nachweis der Amine dienen, wie aus Tab. IIa ersichtlich ist. Es ist vorteil- haft, sich zu diesem Zwecke eine Sammlung diverser PPy-F- Papiere als Vergleichsmaterial anzulegen. Diese Muster werden am besten auf mattem schwarzen Karton unter eine saubere Glasplatte gelegt, deren Ränder mit z.B. Isolierband abge- schlossen werden. Diese Abschließung hat den Zweck, von den Mustern die häufig NH_3 -haltige Laboratoriumsluft abzu- halten, da diese farbändernd wirkt.

Betupft man ein PPy-FA-Papier z.B. mit Lauge (NaOH , NH_4OH), so wird die Tupfstelle sofort goldgelb. Wäscht man sie reichlich mit (fließendem) Leitungswasser, so kehrt die ur- sprüngliche Farbe wieder zurück. Da mit anderen verdünnten Säuren der gleiche Effekt erzielt wird, darf man vermuten, daß im Falle des Leitungswassers die darin gelöste Kohlen- säure derart wirkt. In manchen Fällen verursachen auch Säuren eine geringe Änderung der PPy-F. Andere wieder sind indifferent gegenüber Säuren oder Laugen oder beiden.

In Tab. IIa sind die erhaltenen PPy-F und ihre Ände- rungen durch Laugen (Säuren) zusammengestellt. Einige der untersuchten PPy-F zeigen Farbtöne, die nicht leicht von- einander zu unterscheiden sind. Diesem Übelstand kann durch Betrachtung der PPy-F-Papiere, die an verschiedenen Stellen mit 1prozent. Lauge und 1prozent. Säure betupft sind, im filtrierten UV-Licht abgeholfen werden. Die PPy-F-Areale

und deren Laugen- und Säuren-Tupfstellen zeigen dann charakteristische Fluoreszenzfarben, mit deren Hilfe eine genauere Bestimmung der Amine möglich ist. Die erhaltenen Resultate sind in Tab. IIb verzeichnet.

Tabelle IIa

Amine	Farbe d. PPy-F	Umschlag		Bemerkungen
		mit Säure	mit Lauge	
Salzs. Anilin	heller	∅	gelb	Bei kurzem Eintauchen in die saure Lsg. orange gefärbt
Salzs. p-Nitranilin	dunkel-rosenholz	∅-hellgelb	braun bis schwach rosa	
Salzs. o-Nitranilin	hellgelbbraun, manchmal rosa, hell	∅	hellrosa	
Sulfanilsäure (in HCl-Gegenwart)	hell-rötlichgelb bis hellgelb	hellgelb	∅	In HCl-Abwesenheit hellgelb-orange gef.
Salzs. p-Amidophenol	hell-rosenholz	∅	schmutziggelb	
Salzs. m-Amidophenol	gelb bis hellfleischfarben	∅	rosa	
m-Amidobenzoes. (in HCl-Gegenw.)	rotlila bis hellbläulichrot	∅	gelb bis schwach rosa	In HCl-Abwesenheit rötlich-orange gef.
Salzs. Benzidin	violett	rotlila	orange	
Salzs. p-Phenylen-diamin	blaugrau	∅	hell-rötlich-braun	
Salzs. m-Phenylen-diamin	fleischfarben bis rötlichbraun	bräunlich	gelb	
Salzs. o-Phenylen-diamin	rötlichbraun bis braun	bräunlich-gelb rötlich	schwach	In HCl-Abwesenheit gelb gef.
Salzs. α-Naphthylamin	hell-bräunlich-rötlich	gelb	rosarot	
Salzs. β-Naphthylamin	carminrot	∅	goldgelb	
Salzs. p-Amidodimethylanilin	grau	∅	∅	
Salzs. p-Amidoazobenzol	rosa, nach Waschen gelb	rosa	∅	

Tabelle IIb

Amine	Fluorescenz		
	des PPy-F	des Umschlags mit Lauge	des Umschlags mit Säure
Salzs. Anilin	hellgoldocker	grünblau-hellgrün	hellgoldocker bis dunkelbraun
Salzs. p-Nitranilin	orange	dunkelgraublau	dunkelcarmin
Salzs. o-Nitranilin	goldgelb	hellrot	dunkelrotviolett
Sulfanilsäure (in HCl-Gegenwart)	hellgelb-hellgoldocker	bläulichgrün	dunkelbraun
Salzs. p-Amidophenol	rosa	dunkelblaugrün	rot
„ m-Amidophenol	goldgelb-goldocker	hellrot	dunkelbraun bis hellgoldocker
m-Amidobenzoesäure (in HCl-Gegenwart)	fahl	rotviolett	bläulich
Salzs. Benzidin	dunkel	dunkelolivbraun	hellrot
Salzs. p-Phenylendiamin	bläulila	dunkel	dunkel
„ m-Phenylendiamin	dunkelrot	grünlich	goldocker
„ o-Phenylendiamin	rosa-gelb	grün bis bläulich	dunkelviolett bis dunkel
„ α -Naphthylamin	dunkel	gelb	rot
„ β -Naphthylamin	glührot	dunkelblaugrün	ϕ
„ p-Amidodimethylanilin	ϕ	ϕ	ϕ
„ p-Amidoazobenzol	goldgelb	grau	schwach-lila

Auf diese Weise kann z. B. Anilin als Hydrochlorid bis zu einer Verdünnung von 1 : 10000 mit Sicherheit nachgewiesen werden.

Es wurde festgestellt, daß die PPy-F im unfiltrierten UV-Licht ausbleichen, weshalb die Vergleichsprobestreifen vorsichtshalber nicht unnötig starkem Sonnenlicht auszusetzen sind.

Die Reaktionen des PPy mit Aminen können auch dem Nachweis des Pyridins dienen. Vorteilhaft erwies sich dafür die β -Reaktion. Der Streifen, der in Fig. 1, rechts von den Zeitangaben, wiedergegeben ist, wurde durch Tränken des Papiers mit Pyridin-Alkohol-Gemisch 1:50, abgestuftes Bestrahlen und Einlegen in eine heiße saure β -Naphthylaminhydrochloridlösung hergestellt. Vergleicht man ihn mit dem korrespondierenden Streifen 1:50, der die reine PPy-Färbung zeigt,

so erkennt man, daß er dort eine kräftige PPy-FA-Färbung aufweist, wo die entsprechenden Abschnitte des letzteren rein weiß erscheinen (30 Sekunden und 1 Minute lang bestrahlte Abschnitte). Dort hatte sich also so wenig PPy gebildet, daß es erst nach dem Eintreten der β -Reaktion infolge der Rotfärbung sichtbar wurde. Es lag nahe, zu vermuten, daß auf diese Weise auch geringe Pyridinmengen, durch längere UV-Bestrahlung möglichst vollständig in PPy übergeführt, sich mittels der β -Reaktion verraten würden. In die betreffende pyridinhaltige Flüssigkeit (am besten eine methyl-, äthyl- oder amyl-alkoholische; eine wäßrige wird zweckmäßig mit Alkohol versetzt) wird ein Filterpapierstreifen 2 Minuten lang eingelegt und dann, wie schon unter 6. angegeben ist, weiter verfahren. Die nach dem Begießen mit β -Naphthylaminhydrochlorid sofort auftretende Rotfärbung kann noch lumineszenzanalytisch untersucht werden. Das Pyridin kann nach dieser Methode noch in einer Verdünnung von 1:26·840 mit Sicherheit nachgewiesen werden.

Mit Hilfe der β -Reaktion wurde der Beweis erbracht, daß die die Gelbfärbung der Pyridinlösungen (vgl. die unter 1—5 angeführten Versuche) verursachende Substanz identisch ist mit jener, welche die Filterpapiere gelbbraun färbt. In manchen Fällen war es nicht möglich, durch bloßes Tränken eines Filtrierpapiers, Trocknen und Behandeln mit β -Naphthylaminhydrochlorid das PPy nachzuweisen. Es mußte vorerst das PPy vom unveränderten Pyridin getrennt werden.

8. Trennung des PPy vom Pyridin

Das Verfahren von Lang (a. a. O.), das Pyridin aus seiner alkoholischen Lösung mittels $ZnCl_2$ auszufällen, konnte hier mit Erfolg angewendet werden.

Ein etwa 8 Stunden lang UV-bestrahltes Pyridin-Äthylalkohol-Gemisch 1:1, das, bei Tageslicht betrachtet, stark gelb gefärbt war, wurde nach und nach unter beständigem Umschütteln und Kühlen mit fließendem Wasser, mit $ZnCl_2$ so lange versetzt, bis kein Pyridingeruch mehr wahrzunehmen war. Nachdem noch einige Kubikzentimeter Alkohol zugefügt worden waren, wurde abgenutscht. Das erhaltene klare, gelbe

schwach grünstichige Filtrat gab die β -Reaktion. Allerdings wurde sie nicht allzu leicht erhalten; erst als der Überschuß an $ZnCl_2$ durch 3 Tage langes Stehen infolge Auskrystallisation vollkommen entfernt war (bei Konzentration fiel nichts mehr aus), gelang sie rascher. Der Alkohol wurde vorsichtig abgetrieben. Das PPy wurde als eine in der Kälte sirupartige, in der Durchsicht rubinrot erscheinende Substanz erhalten, die auf Filtrierpapier gebracht, sofort und äußerst kräftig die β -Reaktion gab.

Wurde das PPy auf offener Flamme weiter erhitzt, trat Pyridingeruch auf; es findet offenbar eine Zersetzung statt (vgl. unter 9.).

Nach der geschilderten Methode kann das PPy auch aus methyl- und amyalkoholischer Lösung erhalten werden.

Wie schon unter 7. erwähnt wurde, konnte die PPy-Bildung in einigen Fällen, bei denen sie durch verschiedene Salze beschleunigt worden war, durch Tränken eines Filtrierpapiers und Einlegen in die β -Naphthylaminhydrochloridlösung vorerst nicht nachgewiesen werden. Es wurde deshalb dann folgendermaßen verfahren:

Das Salz enthaltende, durch UV-Bestrahlung gelb gewordene Pyridin wurde mit dem gleichen Volumen Äthylalkohol gemischt und filtriert. Das klare, gelbe Filtrat wurde wie oben vom Pyridin befreit, die alkoholische PPy-Lösung konzentriert und diese erst zur Papierimprägnierung verwendet. Anstandslos wurde dann die β -Reaktion erhalten. Schieden sich während der Konzentration $ZnCl_2$ -Krystalle aus, so wurde von ihnen abfiltriert.

9. Einiges über das Verhalten des PPy und die Isolierung zweier PPy-Farbstoffe

Näher auf das PPy und seine Reaktionsprodukte einzugehen, überschreitet den Rahmen der vorliegenden Arbeit. Nur um jenes etwas ausführlicher zu charakterisieren und ein halbwegs vollständiges Bild (das später weiter ausgearbeitet wird) von seinem bemerkenswerten Verhalten zu geben, sei folgendes dargelegt:

I. Wird das nach dem unter 8. geschilderten Verfahren erhaltene PPy stärker erhitzt, so verschwindet plötzlich die

rubinrote Farbe, es tritt intensiver Pyridingeruch auf und man erhält beim Erkalten eine hellbraune, durchsichtige, äußerst zähflüssige Masse (Substanz Ib).

Versetzt man Ib in der Kälte mit Wasser, so verwandelt sie sich in eine weiße, die flockig ausfällt (Substanz Ib1). Wird diese nach dem Filtrieren, Waschen mit Wasser und leichtem Trocknen mit Alkohol aufgenommen, darin geschüttelt und in Form dieser Suspension auf einen Objektträger gebracht, so zeigt Ib1, wie die mikroskopische Betrachtung lehrte, Krystalle (besonders schöne, wenn der Alkohol langsam abdunstete), wie aus Fig. 2 ersichtlich ist.



Fig. 2. Ib1

Von dem fast gänzlich vom Alkohol befreiten PPy wurde eine geringe Menge auf einen sauberen Objektträger gebracht und 4 Tage sich selbst überlassen. Die mikroskopische Betrachtung des Präparates lieferte bei starker Vergrößerung ein überraschendes Resultat: Es zeigten sich zahlreiche braun gefärbte linsenförmige Gebilde verschiedener Größe, zu losen Gruppen und auch zu Zwillingen vereinigt. Einige dieser Sphärite waren schmal (offenbar weil sie senkrecht auf der Beobachtungsebene standen) und oft kippelförmig gebogen. Die in Fig. 3 wiedergegebene Mikrophotographie gibt von den Sphärokrystallen des PPy ein anschauliches Bild.

Das PPy ist nicht nur gegenüber Erhitzen, sondern auch gegen Wasser empfindlich, woraus gefolgert werden darf, daß PPy-Papiere vor dem Einfluß der Feuchtigkeit zu schützen sind. Fügt man einer alkoholischen PPy-Lösung in der Kälte Wasser zu, so ist — besonders beim Schütteln — Pyridingeruch wahrzunehmen. Dieser tritt auch auf, wenn ein PPy-Papier mit einer siedendheißen sauren Aminlösung übergossen wird. Im ersten Falle fällt ein weißer, gallertartiger Nieder-

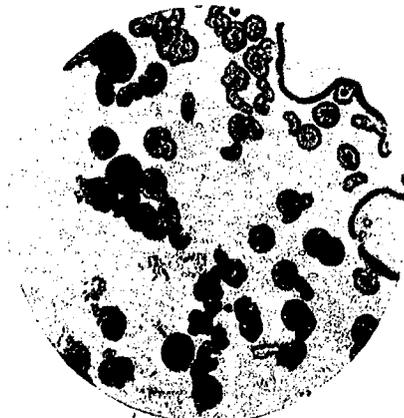


Fig. 3. PPy

schlag (Substanz IIb1) aus, während die Lösung grünlichgelb gefärbt erscheint.

II. Schüttelt man in die klare, alkoholische PPy-Lösung, die kein $ZnCl_2$ mehr enthält, eine heiße β -Naphthylaminhydrochloridlösung, so tritt sofort eine Rot-, bei größerer Verdünnung eine Orangefärbung ein. Läßt man nun so weit abkühlen, daß sich der Aminüberschuß gerade noch nicht abscheidet und fügt — im Scheidetrichter — Tetrachlorkohlenstoff hinzu, schüttelt durch und läßt einen halben Tag im Dunkeln stehen, so geht der PPy-FA ins CCl_4 über. Das Amin selbst löst sich nicht oder nur spurenweise im Tetra. Läßt man einige Tropfen auf einem sauberen Objektträger möglichst langsam eindunsten, so scheidet sich der PPy-FA, wie die mikroskopische Betrachtung lehrte, in prachtvollen rotbraunen, nadel-

förmigen Krystallen ab, die sich zu gabel-, ast- und stern-
ähnlichen Gruppen vereinigen (vgl. Fig. 4).

Werden die PPy-FA-Krystalle erhitzt, so schmelzen

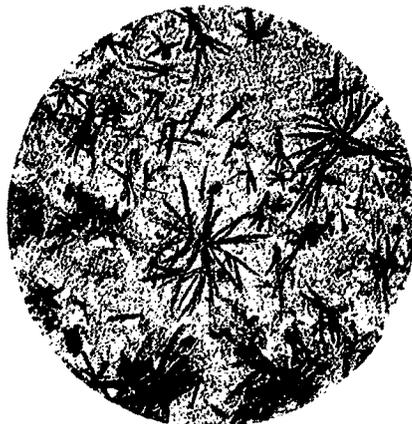


Fig. 4. PPy-FA

sie unter Braunschwarzwer-
den, wobei eine weiße Sub-
stanz (PPy-FA 1) absbli-
miert. PPy-FA 1 zeigt unter
dem Mikroskop prachtvolle
wetzstein- oder gerstenkorn-
ähnliche Gebilde (vgl. Fig. 5).

PPy-FA 1 ist nicht mit
 β -Naphthylaminhydrochlorid
identisch, da durch dessen
Sublimation andere Krystall-
formen erhalten wurden und
weil es, in warmer HCl ge-
löst, einem PPy-Papier sofort
eine graugrüne Farbe er-
teilt, die beim Trocknen vio-
lettstichig wird. Auf Grund
der früher wiedergegebenen
Erfahrungen kann daher die



Fig. 5. PPy-FA 1

Vermutung ausgesprochen werden, daß PPy-FA 1 wenigstens über eine, vielleicht an einen aromatischen Kern gebundene Aminogruppe verfüge.

Eine salzsaure, heiße p-Nitranilinlösung liefert beim Ver- einigen mit einer klaren alkoholischen PPy-Lösung anscheinend keine Färbung. Beim Abkühlen jedoch erscheint rasch eine Orangefärbung, die durch neuerliches Erhitzen wieder zum Verschwinden gebracht wird.

Der entstandene Farbstoff PPy-FB kann mit absolutem Äther ausgeschüttelt werden. Man erhält eine in der Durch- sicht rotorange gefärbte Lösung, die schön grün fluores- ziert. Durch Konzentrieren geht die Fluoreszenz verloren. In der ätherischen Lösung ist überschüssiges p-Nitranilin ent- halten, weshalb vorläufig auf das Auskrystallisieren des PPy-FB oder seine sonstige Reindarstellung verzichtet wurde.

Zusammenfassung

1. Es wurde erstmalig — im Gegensatz zu D. Berthelot und H. Gaudechon — bewiesen, daß reines Pyridin unter dem Einfluß ultravioletter Strahlen kleiner als $300 \mu\mu$ verändert wird. Diese Veränderung ist schon äußerlich durch eine Gelb- färbung (beobachtet im unfiltrierten UV-Licht) bzw. Gelbbraun- färbung (im Tageslicht beobachtet) erkenntlich.

2. Diese Veränderung des Pyridins hat eine starke Er- höhung seines spezifischen Gewichtes zur Folge.

3. Die Veränderung des Pyridins durch UV-Strahlen wird in Gegenwart verschiedener Salze sowie anorganischer und organischer Säuren beträchtlich beschleunigt. Gewisse Salze verhindern die Pyridinverfärbung, ebenso Laugen.

4. Pyridin, gemischt mit Alkoholen oder Aceton, zeigt ebenfalls frühe Gelbfärbung, was offenbar auf die beschleu- nigende Wirkung der aus Alkoholen und Aceton durch UV- Strahlen entstehenden Säuren zurückzuführen ist.

5. Mit Pyridin-Alkohol vorbehandeltes Filtrierpapier wird durch UV-Bestrahlung gelbbraun, die Tiefe dieser Farbe ist bis zu einem gewissen Grade abhängig von der Expositionszeit.

6. Das durch UV-Bestrahlung aus Pyridin entstehende Produkt wurde vorläufig „Photopyridin“ genannt; es re- agiert mit den bisher untersuchten primären aromatischen

Aminen unter Bildung gefärbter Verbindungen, die für jene charakteristisch sind.

7. Es wurde eine neue Methode zum qualitativen Nachweis der bisher untersuchten Amine ausgearbeitet, dadurch gekennzeichnet, daß Filtrierpapier, mit Pyridin-Äthylalkohol-Gemischen 1:50 präpariert, der UV-Strahlung zugeführt wird. Dieses PPy-Papier reagiert mit den Aminen in saurer und siedendheißer Lösung unter Bildung für sie charakteristisch gefärbter Produkte, die zur weiteren Unterscheidung an sich, mit Lauge und mit Säure betupft, im filtrierten UV-Licht betrachtet werden.

8. Es wurde eine neue Methode zum qualitativen Nachweis des Pyridins ausgearbeitet, dadurch gekennzeichnet, daß mit der pyridinhaltigen, vorteilhaft alkoholischen Flüssigkeit Filtrierpapier getränkt wird. Das bei Zimmertemperatur getrocknete Papier wird 40–45 Minuten lang UV-bestrahlt, hierauf mit einer siedendheißen sauren Lösung von β -Naphthylamin über-gossen. Die in den bestrahlten Arealen auftretende Rotfärbung (β -Reaktion) zeigt Pyridin an. Verdünnungsgrenze: 1:26.840.

9. Das Photopyridin konnte isoliert werden; es krystallisiert in Sphäriten, ist gegen Wasser sehr empfindlich und geht durch Überhitzen in eine sirupartige Substanz über, wobei Pyridin abgespalten wird. Mit Wasser liefert sie in der Kälte eine krystallisierende weiße Masse.

10. Es gelang die durch Reaktion des Photopyridins mit β -Naphthylaminhydrochlorid und salzsaurem *p*-Nitranilin entstehenden Farbstoffe zu isolieren. Der erstere (PPy-FA) krystallisiert in zu Sternen oder Ästen und Gabeln gruppierten braunroten Nadeln aus Tetrachlorkohlenstoff. PPy-FA liefert beim Erhitzen ein weißes Sublimat, das wetzsteinförmige Kry-stallformen aufweist und mit PPy-Papier aminartig reagiert.

Herrn o. ö. Prof. Dr. O. Richter für sein großes, stetiges Interesse an dieser Arbeit und das fördernde Wohlwollen, das er ihr immer entgegenbrachte, herzlichst zu danken, empfinden wir als liebe und angenehme Pflicht.

Mittellung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Farbe und Formel der Diazoniumsalze (Heteropolare, XVIII)

Von W. Dilthey, C. Blankenburg, W. Brandt
und W. Huthwelker

(Eingegangen 12. August 1932)

Vor mehr als 10 Jahren wurde der etwas in Vergessenheit geratene Vorschlag Alfred Werners wiederholt, allen farbigen Salzen und Farbsalzen die Ionenformel beizulegen. Später wurde dann erkannt, daß die lebhaft bathochrome Wirkung mancher Salzbildung mit dem durch die Ionisierung auftretenden koordinativ ungesättigten Zustand an heteropolaren C-, N usw. -Atomen verbunden ist. Die Koordinationslücke (K.L.) war somit als Ersatz für die chinoide Schreibweise gedacht.

Diese Ausführungen beruhen natürlich auf der Wernerschen Annahme, daß dem Kohlenstoff die Koordinationszahl „vier“ zukommt und daß ein echtes, farbloses Carboniumsalz, dessen Name von dem farblosen, ortig abgesättigten Ammonium abgeleitet ist, vier Liganden an dem zentralen C-Atom besitzt. (Hat es diese in erster Zone nicht, dann ist das C-Atom koordinativ ungesättigt — Carbeniumsalz.)



Zwei in neuerer Zeit aufgetauchte Versuche, abweichend von A. Werner als Koordinationszahl des Kohlenstoffs „drei“ oder „fünf“ hinzustellen, zeigen durch die Verschiedenheit ihrer durch ganz logische Schlüsse gewonnenen Resultate, daß die K.Z. eines Elements (z. B. C) nicht aus seiner oder anderer Elemente (z. B. N) Valenzzahl abgeleitet werden kann, und zwar deshalb nicht, weil K.Z. und V.Z. nichts miteinander zu tun haben.

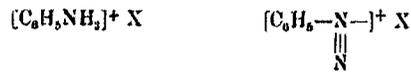
Valenzchemischen Erwägungen entspringt auch der Einwand, die Salze des Triphenylmethylamins $(C_6H_5)_3CNH_3^+ X^-$ und ähnlicher Stoffe seien keine Carbonium-, sondern Ammoniumsalze. Dieser Einwand wendet sich gegen eine Bezeichnungsweise, für welche Alfred Werner¹⁾ vor 30 Jahren die Begründung gegeben hat. Nach Werner findet bei der Ammoniumsalzbildung aus Ammoniak und Säure keine Valenz-erhöhung des N statt, der auch nicht zum Träger der positiven Ladung im Ammonium wird, auch nicht zwangsläufig das Elektron abgibt, das gerade so gut vom Wasserstoff stammen kann. Daher dürfte es sich empfehlen, diese Ladung nicht an einem bestimmten Atom zu lokalisieren. Alsdann kann aber der Ausdruck „Ammonium“ weder valenzchemische noch elektrochemische, sondern nur noch koordinationschemische Verhältnisse treffen. Diese erlauben aber keinen Unterschied zwischen Carbonium und Ammonium zu machen. In einem Methylammoniumsalz $[R_3CNH_3]^+ X^-$ kann nicht lediglich das N-Atom als Raumzentrum in Frage kommen, das Methan-C-Atom muß als gleichberechtigt betrachtet werden. Man muß annehmen, daß beide als Zentren auftreten können, daß also zwar die R_3C -Gruppe den vierten Ort am Stickstoff, die R_3N -Gruppe aber ebensogut den vierten Ort am Kohlenstoff einnimmt. Es handelt sich hier um echte Oniumsalze, nicht allein, weil die Raumerfüllung am Stickstoff, sondern auch, weil die am Kohlenstoff vollständig ist. Ihre Farblosigkeit ist auf beide Umstände zurückzuführen, denn sowohl aromatische Ammoniumsalze $[Ar_3N^+] X^-$, als auch Carbeniumsalze $[Ar_3C^+] X^-$ sind farbig. Da somit ein Gegensatz Carbonium-Ammonium in solchen Salzen nicht besteht, ist die Anwendung des Wortes „Ammonium“ unmißverständlich.

Diazoniumsalze

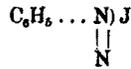
Mit den entwickelten Anschauungen harmonieren schlecht Verhalten und Eigenschaften der Diazoniumsalze, wenn man sie als Ammoniumsalze mit fünfwertigem Stickstoff schreibt

¹⁾ A. Werner, Ann. Chem. 322, 285 (1902). Einen Gegensatz Carbonium-Ammonium gibt es nach Werner nicht, wie der Ausdruck „Carbammonium“ zeigt.

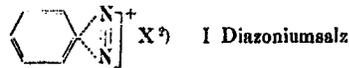
und die Ionenformel anbringt, damit die Salznatur zum Ausdruck kommt:



Während das Aniliniumion mit koordinativ abgesättigtem N-Atom erscheint, haben wir es im Diazoniumsalz mit koordinativ doppelt ungesättigtem N-Atom zu tun. (Man beachte den Unterschied valenzchemischer und koordinationschemischer Betrachtung. So einfach es ist, valenzchemisch drei H-Atome durch ein dreiwertiges N-Atom zu ersetzen, so schwierig ist es, drei Koordinationsstellen durch ein einziges N-Atom einnehmen zu lassen.) Nach der neuen Farbtheorie, nach welcher koordinativ ungesättigte ionoide Atome (z. B. C, N, S, O) als kräftige Chromophore zu betrachten sind, müßten Diazoniumsalze nach der oben benutzten Schreibweise mit heteropolarem N-Atom kräftige Farbtöne — etwa wie AzeniumsSalze — aufweisen, was aber bekanntlich nicht der Fall ist. Farbtheoretisch können daher Diazoniumsalze gar kein ionoides N-Atom haben, sondern müssen Carboniumsalze sein. Als solche hat sie schon A. Werner aufgefaßt und ihnen folgende Formel



beigelegt¹⁾, wobei das Jodion hauptvalenzchemisch, ein N-Atom durch Nebenvalenz mit dem C-Atom des Benzolkerns verknüpft bleibt, welches im Jodbenzol das Jod unpolar bindet. Werner bringt nur eins der N-Atome in die Koordinationssphäre des Benzol-C-Atoms, hält dieses aber ausdrücklich für ortig gesättigt, was er mit der Konstitution des Benzols begründet. Noch plausibler erscheint jedoch die Annahme, daß die Herausdrängung des J in die ionoide Zone durch beide N-Atome erfolgt, indem jedes derselben eine der beiden freien Koordinationsstellen besetzt, wobei die Bindung der N-Atome nebenvalenzchemisch sein kann. Allerdings wird hierdurch²⁾ ein



¹⁾ Ann. Chem. 322, 294 (1902).

²⁾ Die N-Atome stehen senkrecht auf der Ebene des Papiers.

C-Atom des Benzolkerns aus dem aromatischen, d. h. graphitischen in den tetraedrischen Zustand übergeführt. Dies würde jedoch ganz besonders gut die Unbeständigkeit der Diazoniumsalze versinnbildlichen. Jedenfalls würde man es nach dieser Formel noch mehr als nach der Wernerschen mit ortig abgesättigtem zentralem Kohlenstoffatom zu tun haben und nunmehr wäre die Farblosigkeit der Diazoniumsalze nicht nur nicht im Widerspruch mit der Theorie, sondern entspräche ganz und gar ihrer Forderung. Ein geringer bathochromer Effekt müßte auf Grund der beiden ortig ungesättigten, aber unpolaren N-Atome beim Übergang eines Aniliniumsalzes in ein Diazoniumsalz allerdings erwartet werden. Daß dies der Fall ist, wird im folgenden gezeigt.

Bevor aber die Farbe der Diazoniumsalze diskutiert werden kann, muß die Frage nach ihrer Zusammensetzung in festem Zustand klar sein. In farblosen, wäßrigen Lösungen nämlich könnte es sein, daß Wassermolekel die ortige Lücke am N ausfüllen und auch in festem Zustand wäre ein Gehalt an Wasser genügend Grund für Farblosigkeit (Formel II). Nun



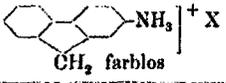
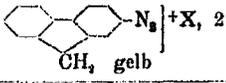
sind aber die meisten Diazoverbindungen einfacher aromatischer Amine, auch wenn sie leicht in festem Zustand erhalten werden können, ihrer Unbeständigkeit wegen schwer zu analysieren. Man hat sich meist mit N-Bestimmungen begnügt, die aber zur Ermittlung etwa vorhandener Wassermolekel ungenügend sind, hier sind C- und H-Bestimmungen ebenso wie eventuelle Wasserbestimmungen durch Trocknen unerlässlich.

Von den gut durchanalysierten Diazoniumsalzen muß das goldgelbe Diazoniumsalz des 1-Amino-anthrachinons von Alfred Schaarschmidt¹⁾, sowie das kirschrotbraune p-Brombenzoldazo- α -naphthalin-diazoniumchlorid von J. Tröger und R. Schäfer²⁾ vorläufig aus der Betrachtung ausscheiden, da Anthrachinon selbst schon farbig ist, wenn auch nicht goldgelb, und das andere Salz der Azogruppe wegen schon farbig sein

¹⁾ Ber. 49, 2678 (1916).

²⁾ Dies. Journ. [2] 113, 278 (1926).

muß.¹⁾ Um so wichtiger ist jedoch das von Ikuta²⁾ aufgefundene saure Sulfat des diazotierten p-Aminodiphenylamins (Nr. 1 der folgenden Tabelle), das gelb ist, während salzsaures Aminodiphenylamin farblos ist. Hier ist also die Einführung einer Diazogruppe von bathochromer Wirkung. Dasselbe gilt von dem R. Pummererschen³⁾ Salz (Nr. 3), da Aminoterphenyl farblos ist. Von besonderem Interesse sind aber zweifellos die Salze von G. T. Morgan und H. N. Read⁴⁾ (Nr. 4), da hier die Entstehung einer Diazoniumgruppe zu einem orange-farbigem Salz führt und der Eintritt von Wasser hypsochrom wirkt.

Farbe	
des Ammoniumsalzes	des Diazoniumsalzes
1. $C_6H_5 \cdot NH \cdot \langle \text{C}_6H_4 \rangle \cdot NH_3]^+ X$ farblos	$C_6H_5 \cdot NH \cdot \langle \text{C}_6H_4 \rangle \cdot N_2]^+ X$ gelb
2.  $]^+ X$ farblos	 $]^+ X, 2H_2O$ gelb
3. $C_6H_5 \cdot \langle \text{C}_6H_4 \rangle \cdot C_6H_5 \cdot NH_3]^+ X$ farblos	$C_6H_5 \cdot \langle \text{C}_6H_4 \rangle \cdot C_6H_5 \cdot N_2]^+ X$ gelb
4.  $]^+ X$ farblos	 $]^+ X + 2H_2O$ orange gelb
5. $C_6H_5 \cdot \langle \text{C}_6H_4 \rangle \cdot CO \cdot \langle \text{C}_6H_4 \rangle \cdot NH_3]^+ Cl$ farblos	$C_6H_5 \cdot \langle \text{C}_6H_4 \rangle \cdot CO \cdot \langle \text{C}_6H_4 \rangle \cdot N_2]^+ Cl$ schwach gelb
6. $C_6H_5 \cdot O \cdot \langle \text{C}_6H_4 \rangle \cdot CO \cdot \langle \text{C}_6H_4 \rangle \cdot NH_3]^+ Cl$ farblos	$C_6H_5 \cdot O \cdot \langle \text{C}_6H_4 \rangle \cdot CO \cdot \langle \text{C}_6H_4 \rangle \cdot N_2]^+ Cl$ schwach gelb + 1 H ₂ O fast farblos
7. $C_6H_5 \cdot S \cdot \langle \text{C}_6H_4 \rangle \cdot CO \cdot \langle \text{C}_6H_4 \rangle \cdot NH_3]^+ Cl$	$C_6H_5 \cdot S \cdot \langle \text{C}_6H_4 \rangle \cdot CO \cdot \langle \text{C}_6H_4 \rangle \cdot N_2]^+ Cl$ gelb; Lösung intensiv gelb

¹⁾ Nicht in Betracht kommen natürlich auch die gelben Benzolazocyanide, da sie keine Salze sind, sondern als nicht ionoide Azokörper gelb sind.

²⁾ Ann. Chem. 243, 292 (1888).

³⁾ Ber. 55, 3104 (1922).

⁴⁾ Journ. chem. Soc. 121, 2709 (1922).

Aus der Tabelle¹⁾, die außer den genannten Salzen auch die von uns neu hergestellten und durchanalysierten Diazoniumsalze enthält, geht klar hervor, daß der Ersatz einer $-\text{NH}_3\text{Cl}$ -Gruppe durch $-\text{N}_2\text{Cl}$ mit einem zwar geringen, aber doch gut sichtbaren bathochromen Effekt verbunden ist. Bei valenzchemischer Betrachtung, die in beiden Salzen fünfwertigen Stickstoff annimmt, ist ein solcher optischer Effekt nicht voraussehbar.²⁾ Koordinationschemisch ist es anders. Denn, wenn es richtig ist, daß die bei der Ammonium-Salzbildung erfolgende koordinative Absättigung des Stickstoffatoms den hypsochromen Effekt bei dieser Salzbildung herbeiführt, dann ist es nicht verwunderlich, wenn beim Übergang von $[\text{RNH}_3]^+\text{Cl}$ in $[\text{RN}_2]^+\text{Cl}$, bei welcher ein Rückgang der Raumerfüllung des bzw. der Stickstoffatome stattfinden muß, eine Verschiebung der Absorption nach längeren Wellen erfolgt. Der in Wirklichkeit auftretende bathochrome Effekt der Diazotierung ist jedoch so gering, daß er kaum entscheidend für die Annahme eines heteropolaren N-Atoms aufgefaßt werden kann. Die Formel I, nach der Diazoniumsalze als Carboniumsalze erscheinen, gewinnt daher an Wahrscheinlichkeit.

Man könnte versucht sein die Carbodiazoniumformel I der Diazoniumsalze in Parallele zu setzen mit der vielfach noch üblichen Tetraederformel III der aliphatischen Diazoverbindungen

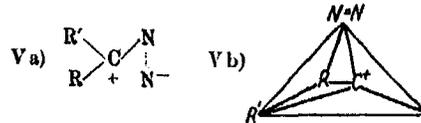


Allein es hat sich gezeigt, daß diese Formel — von den chemischen Reaktionen sei hier abgesehen — aus zwei wichtigen Gründen den Anforderungen nicht genügt. Einmal, weil beim Übergang eines optisch aktiven aliphatischenamins in den Diazokörper optische Aktivität erhalten bleibt und dann der Farbe wegen. Aliphatische Diazoverbindungen sind gelb bis rot. Formel IV würde der Farbigeit vielleicht etwas besser

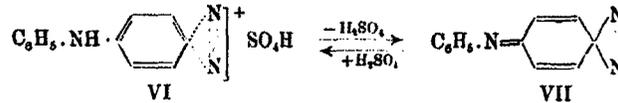
¹⁾ Mit aufgenommen (Nr. 2) wurde das gelbe Fluorendiazoniumchlorid von Diels [Ber. 34, 2180 (1901)], das als Dihydrat gefaßt und analysiert werden konnte.

²⁾ Die valenzchemischen Formulierungsvorschläge zur Kennzeichnung dieser Farbverhältnisse seien hier übergangen.

entsprechen, müßte aber für die erstgenannte Eigenart erst durch Hilfhypothesen brauchbar gemacht werden. Beide Formeln ließen sich vereinigen in Va) und b), wenn man an-



nimmt, daß sich zwischen dem zentralen C-Atom und dem anderen N-Atom ein intramolekular ionoider Zustand erhält, in dem das zweite N-Atom nicht in die Koordinationslücke des Kohlenstoffs gelangt. Der hierdurch auftretende koordinativ ungesättigte Zustand von C und N bei (jedenfalls nur schwach ausgebildetem) intramolekular ionoidem Zustand würde mit der Farbe gut harmonieren. Aber auch die oben erwähnte Erhaltung optischer Aktivität wäre begrifflich, da das Nichteingehen einer direkten Bindung zwischen C und N die Bildung einer Symmetrieebene verhindert und das asymmetrische stumpfe Tetraeder mit den Ecken R, R', N und C erhalten bleibt (V b). Wenn in den (aromatischen) Diazoniumsalzen diese koordinative Bindung zwischen Kohlenstoff und dem zweiten N-Atom eintritt (I), so geschieht dies, weil hier die Ausbildung eines intraioniden Dipols, die übrigens meist erschwert ist, unmöglich ist. Beide ineinander verwandelbare Typen — Diazoniumsalz und Diazokörper — derselben Grundsubstanz VI und VII



erhielten kürzlich A. Kling und R. Schmutz¹⁾, wobei dahingestellt bleiben mag, ob dem Diazid eine Dipolformel beizulegen ist.

Beschreibung der Versuche

4-Amino-4'-phenylbenzophenon (Nr. 5 d. Tab.) [Br.]

Eine Eisessiglösung von 20 g 4-Nitro-4'-phenylbenzophenon wurde zu einer Reduktionsflüssigkeit gegeben, die durch Ein-

¹⁾ Compt. rend. 194, 1585 (1932).

leiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von 50 g Zinnchlorür in 140 ccm Eisessig bereitet war. Es trat alsbald unter Dunkelbraunrotfärbung heftige Reaktion ein. Nach einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbad wurde der Eisessig zum Teil verdampft und der Rückstand in Wasser gegossen. Der ausgeschiedene Körper wurde getrocknet und in staubfeinem Zustand 12 Stunden mit 37 Prozent. Natronlauge geschüttelt. Nach Abtrennen und Wiedertrocknen wurde mit heißem Benzol ausgezogen, aus Alkohol umgelöst und das Amin in gelben, bei 203—204° schmelzenden Krystallen erhalten, deren Lösung in konz. Schwefelsäure grünlich gelb (Betupfen orange) ist. Ausbeute 11 g.

0,1338 g Subst.: 0,4083 g CO₂, 0,0688 g H₂O. — 0,1222 g Subst.: 5,55 ccm N (22,5°, 765 mm).

C ₁₀ H ₁₅ ON (M = 278)	Ber. C 83,48	H 5,53	N 5,18
	Gef. „ 83,22	„ 5,75	„ 5,28

Oxim. Man kocht das Aminoketon so lange mit Hydroxylamin in alkalischem Alkohol, bis die anfangs gelbe Lösung farblos geworden ist und auf Zusatz von Wasser einen farblosen Körper fallen läßt. Das in Natronlauge so gut wie unlösliche Oxim wird aus Benzol in farblosen Krystallen erhalten, die bei 182—183° schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure ganz schwach gelb lösen. Durch längeres Kochen mit starker Salzsäure wird das Aminoketon zurück erhalten.

0,1306 g Subst.: 0,3777 g CO₂, 0,0642 g H₂O. — 0,0502 g Subst.: 4,2 ccm N (20°, 760 mm).

C ₁₀ H ₁₀ ON ₂ (M = 288)	Ber. C 79,13	H 5,59	N 9,7
	Gef. „ 78,87	„ 5,5	„ 9,74

Acetylderivat. Dieses wurde aus dem Aminoketon in üblicher Weise bereitet und aus Alkohol in farblosen, bei 204° schmelzenden Krystallen erhalten, die sich mit der Halochromie des freien Aminoketons in konz. Schwefelsäure lösen.

0,1342 g Subst.: 0,393 g CO₂, 0,0674 g H₂O. — 0,1132 g Subst.: 4,2 ccm N (21°, 755 mm).

C ₁₁ H ₁₇ O ₂ N (M = 315)	Ber. C 79,97	H 5,43	N 4,44
	Gef. „ 79,87	„ 5,62	„ 4,4

Hydrochlorid (Nr. 5). 2 g feinst gepulvertes Aminoketon werden mit etwas Salzsäure zu einem Brei angerührt und nach Zugabe von 100 ccm rauchender Salzsäure unter Turbinieren

$\frac{1}{4}$ Stunde gekocht. Das so gebildete Hydrochlorid wird aus Alkohol-Äther als farbloses Krystallpulver erhalten, das bei 218° zu roter Schmelze zusammenfließt und beim Erwärmen mit Wasser zum Amin verseift wird.

0,0832 g Subst.: 0,0378 g AgCl.

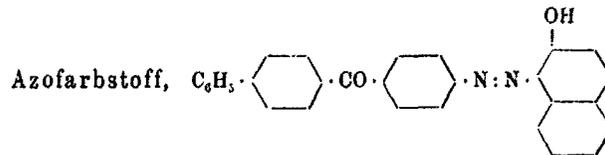
$C_{19}H_{16}ONCl$ Ber. Cl 11,45 Gef. Cl 11,24

Diazoniumsalz des 4-Amino-4'-phenylbenzo-phenons (Nr. 5) [Br.]

2 g salzsaures Aminoketon, das in 300 ccm konz. Salzsäure suspendiert war, wurde mit 700 ccm Wasser verdünnt und dann unter Rühren langsam diazotiert. Hierbei verwandelt sich das Krystallpulver in feine, seidenglänzende Nadeln. Um sie von unverändertem Hydrochlorid zu trennen, erwärmt man auf $30-40^{\circ}$, wobei das Diazosalz in Lösung geht. Nach eventuellem Filtrieren erhält man beim Abkühlen hellgelbe Nadeln des Diazoniumsalzes, die aus Alkohol-Äther nochmals gereinigt werden. Die Ausbeute an reinem Salz betrug 0,6 g. Das Salz ist ziemlich beständig. Sein Schmelzpunkt liegt bei 120° , sofern man das Bad auf 115° vorerwärmt, während beim Erhitzen von Zimmertemperatur an langsames Sintern und Zersetzung ohne bestimmten Schmelzpunkt eintritt. Das Salz löst sich unter HCl-Entwicklung in konz. Schwefelsäure mit orangestichig roter, langsam verblässender Farbe. Es enthält 1 Mol. Krystallwasser, das es beim Trocknen im Hochvakuum bei Zimmertemperatur unter Dunklerwerden verliert, an der Luft jedoch unter Aufhellung wieder aufnimmt.

0,0836 g Subst.: 0,2074 g CO_2 , 0,034 g H_2O . — 0,167 g Subst.: 12,1 ccm N (16° , 757 mm). — 0,0868 g Subst. verloren im Hochvakuum 0,0042 g.

$C_{19}H_{17}ON_2Cl + H_2O$ Ber. C 67,34 H 4,46 N 8,27 H_2O 5,32
Gef. „ 67,66 „ 4,45 „ 8,52 „ 4,84



Eine 35° warme Lösung des diazotiertenamins wurde in eine alkalische Lösung von β -Naphthol eingetragen, wobei der

Azofarbstoff in roten Flocken ausfiel. Aus Benzol wurde er in roten bei 210—212° schmelzenden Krystallen erhalten, die sich in konz. Schwefelsäure violett lösen.

0,0754 g Subst.: 0,224 g CO₂, 0,034 g H₂O. — 0,0608 g Subst.: 3,2 ccm N (12°, 755 mm).

C ₂₀ H ₁₆ O ₂ N ₂	Ber. C 81,28	H 4,7	N 6,54
	Gef. „ 81,02	„ 5,04	„ 6,42

4-Amino-4'-phenoxybenzophenon (Nr. 6 d. Tab.) [H.]

Das bereits beschriebene 4-Nitro-4'-phenoxybenzophenon wurde in derselben Weise reduziert, wie vorher bei dem entsprechenden Biphenylderivat angegeben. Das Amin krystallisiert aus Alkohol in gelben bei 125° schmelzenden Blättchen. Die Ausbeute betrug 64% d. Th. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit gelber, bei Berührung orangestichiger, Farbe.

5,70 mg Subst.: 16,528 mg CO₂, 2,578 mg H₂O. — 0,1384 g Subst.: 5,75 ccm N (19°, 765 mm).

C ₁₉ H ₁₅ O ₂ N	Ber. C 78,9	H 5,2	N 4,8
	Gef. „ 79,2	„ 5,1	„ 4,9

Acetylderivat. In der üblichen Weise hergestellt, erhält man diese Verbindung in farblosen bei 151—152° schmelzenden Blättchen.

4,93 mg Subst.: 13,844 mg CO₂, 2,239 mg H₂O. — 0,1312 g Subst.: 4,6 ccm N (17°, 762 mm).

C ₂₁ H ₁₇ O ₃ N	Ber. C 76,1	H 5,2	N 4,2
	Gef. „ 75,82	„ 5,0	„ 4,1

Das salzsaure Salz des Amins bildet farblose Nadeln, die gegen 190° unter Rotfärbung schmelzen.

Azofarbstoff. Das Hydrochlorid ist leicht diazotierbar und liefert mit β-Naphthol einen aus Benzol oder Ligroin in roten Nadeln vom Schmp. 188° krystallisierenden Azofarbstoff, der sich in konz. Schwefelsäure durchfallend rot in dünnen Schichten blau löst.

0,1446 g Subst.: 3,0 ccm N (19°, 749 mm).

C ₂₀ H ₂₀ O ₂ N ₂	Ber. N 6,3	Gef. N 6,4
---	------------	------------

4'-Phenoxy-benzophenon-4-diazonium-chlorid (Nr. 6) [H.]

4-Amino-4'-phenoxybenzophenon wird feinst pulverisiert und zur Überführung in das salzsaure Salz 15—20 Minuten

mit überschüssiger Salzsäure gekocht. Da das Hydrochlorid sehr schwer löslich ist, löst sich das Amin hierbei nicht auf, sondern wechselt nur die Farbe von gelb nach farblos. Nach dem Abkühlen wurde unter Turbinieren die berechnete Menge einer wäßrigen Natriumnitritlösung zuffießen gelassen, wobei sich, wenn alles Amin als salzsaures Salz vorlag und die Lösung nicht zu konzentriert war, für kurze Zeit eine klare, grün-gelbe Lösung bildete, die nach raschem Filtrieren das Diazoniumsalz ausfallen ließ. Aus Alkohol-Äther umgelöst, erhält man schwach gelbe silber-glänzende Blättchen, die bei 114° u. Zers. schmelzen. Die Analyse ergab das Vorliegen eines Monohydrats. Die Verbrennung geschah nach gründlicher Mischung mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom. Die Substanz verbrannte langsam und ruhig, die letzten Reste waren sogar recht schwer verbrennlich.

0,0348 g Subst.: 0,2004 g CO_2 , 0,036 g H_2O . — 0,0808 g Subst.: 5,85 ccm N (21° , 741 mm). — 0,1544 g Subst.: 0,062 g AgCl.

Die Wasserbestimmung mußte, da die Substanz im Exsiccator nicht an Gewicht verlor, im Vakuum bei 3—5 mm über Chlorcalcium mit Phosphorpenoxyd vorgenommen werden und dauerte bis zur Gewichtskonstanz 2 Tage.

0,2016, 0,1022 g Subst. verloren 0,0102, 0,0048 g H_2O .



Ber. C	64,8	H	4,3	N	7,9	Cl	10,0	H_2O	5,1
Gef. "	64,47	"	4,76	"	8,2	"	9,9	"	5,07, 4,7

Analyse des wasserfreien Salzes. 0,1218 g Subst.: 0,3006 g CO_2 , 0,0458 g H_2O .

$\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_3\text{Cl}$	Ber. C	67,75	H	3,9	Gef. C	67,31	H	4,2
---	--------	-------	---	-----	--------	-------	---	-----

0,1914 g wasserfreies Salz nahmen an feuchter Luft 0,01 g H_2O wieder auf.

Ber. H_2O	5,1	Gef. H_2O	5,2
---------------------------	-----	---------------------------	-----

Das Diazoniumchlorid ist verhältnismäßig sehr beständig. Es läßt sich wochenlang im Vakuum unter Lichtabschluß aufbewahren, ohne dabei an Gewicht zu verlieren. Auch an der Luft ist es recht beständig und gegen Schlag ganz unempfindlich. In die Flamme gebracht, verbrennt es fast ohne zu verpuffen. Dem Licht ausgesetzt, zersetzt es sich und färbt sich dabei zuerst tiefer gelb und schließlich braun. Das Diazoniumchloridhydrat ist in frisch gefälltem Zustand nahezu farblos,

gibt aber in Wasser oder Alkohol eine grünlich gelbe Lösung. Das wasserfreie Salz ist gelber als das wasserhaltige. In konz. Schwefelsäure löst sich das Salz mit orange-gelber Farbe.

4-Amino-4'-phenylthiol-benzophenon (Nr. 7 d. Tab.) [Bl.]

Die Reduktion des entsprechenden Nitrokörpers mit Zinnchlorür und Salzsäure in Eisessiglösung erfolgte in derselben Weise, wie voranstehend bei dem entsprechenden Biphenyl-derivat beschrieben. Aus Toluol umkrystallisiert, wurde das Amin in schönen, gelben Blättchen vom Schmp. 155° erhalten, die etwas intensiver gelb sind als der zugehörige Nitrokörper. Die Ausbeute beträgt 85—90% d. Th. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangerot mit orangefarbigem Ablauf.

0,1888 g Subst.: 0,5153 g CO₂, 0,0842 g H₂O.

C₁₆H₁₃ONS Ber. C 74,71 H 4,95 Gef. C 74,46 H 4,99

Oxim (entspr. Nr. 7). In der üblichen Weise dargestellt, erhält man aus Methylalkohol und Wasser farblose, bei 164° schmelzende Krystalle.

0,1202 g Subst.: 9,4 ccm N (20°, 741 mm).

C₁₆H₁₆ON₂S Ber. N 8,75 Gef. N 8,88

Das Aminooxim läßt sich in ein bei 105° schmelzendes Diazoniumsalz überführen¹⁾, welches mit Aminen und Phenolen zu Azofarbstoffen gekuppelt werden kann. Der mit β-Naphthol entstehende Azofarbstoff bildet aus Benzol schöne violettrote, bei 195—197° schmelzende Krystalle, die sich in konz. Schwefelsäure violettstichig rot lösen.

0,1202 g Subst.: 9,5 ccm N (24°, 744 mm).

C₂₀H₂₁O₂N₃S Ber. N 8,84 Gef. N 8,89

Acetylderivat des Aminoketons (entspr. Nr. 7)

In der üblichen Weise dargestellt, aus Alkohol farblose Krystalle vom Schmp. 175°.

0,1976 g Subst.: 0,5237 g CO₂, 0,0903 g H₂O. — 0,1956 g Subst.: 6,95 ccm N (20°, 755 mm).

C ₂₁ H ₁₇ O ₂ NS	Ber. C 72,57	H 4,94	N 4,03
	Gef. „ 72,3	„ 5,11	„ 4,11

¹⁾ 0,091 g Subst.: 9,1 ccm N (18°, 759 mm).

C₁₉H₁₄OSN₂Cl Ber. N 11,43 Gef. N 11,71

Hydrochlorid (Nr. 7). Dieses Salz wurde aus 4-Amino-4'-phenthioi-benzophenon in alkoholischer Lösung durch Einleiten von HCl dargestellt und in farblosen, bei 167—170° unter Rotfärbung schmelzenden Krystallen erhalten.

0,1032 g Subst. verbrauchten in alkoholischer Lösung 3,15 cem n/10-NaOH.

$C_{10}H_{15}ONS, HCl$ Ber. Cl 10,4 Gef. Cl 10,8

4-Phenthioi-benzophenon-4'-diazoniumchlorid (Nr. 7) [Bl.]

Vorbedingung für die Diazotierung ist die Überführung des Amins in sein schwerlösliches Salz, welche analog den vorher beschriebenen geschieht. Da das Diazoniumchlorid erheblich leichter löslich ist als das salzsaure Amin, muß bei gelungener Diazotierung eine klare, gelbe Lösung entstehen, die nach raschem Filtrieren und Kühlen dann das Diazoniumsalz in Form von gelben Blättchen vom Schmp. 108—109° fallen läßt. Das Salz kann aus Alkohol-Äther umkrystallisiert werden. Es ist von den drei beschriebenen Diazoniumsalzen wohl das beständigste. Seine Lösung in konz. Schwefelsäure ist tief braunrot.

0,1118 g Subst.: 0,2636 g CO_2 , 0,0374 g H_2O . — 0,1136 g Subst.: 7,9 cem N (17°, 754 mm).

$C_{10}H_{13}OSN_2Cl$ Ber. C 64,66 H 3,72 N 7,94
Gef. „ 64,32 „ 3,8 „ 8,12

Über die Friessche Umlagerung von α -Naphtholestern

Von Hans Lederer

(Eingegangen am 26. Juli 1932)

Fries und Fink¹⁾ haben bei ihren Versuchen zur Cumaranonsynthese die nach den Erstgenannten bezeichnete Umlagerung der Phenolester zu den C-alkylierten Phenolen entdeckt, eine Reaktion, die von diesen und anderen Autoren²⁾ eingehenden Untersuchungen an den Oxybenzolestern unterzogen wurde. Von Fries wurde die Umlagerung auf die Ester des α - und β -Naphthols übertragen.³⁾ Nach den reichhaltigen Versuchsergebnissen in der Benzolreihe, denen zufolge die Substitution durch den eintretenden Acylrest in ortho- oder in para-Stellung erfolgt, ist bei der Umlagerung der β -Naphtholester nur ein Oxyketon mit dem Acylrest in 1 zu erwarten und auch erhalten worden. Die aromatischen Ketone dieser Reihe haben wegen ihres Überganges zu Oxybenzanthronen auch technische Bearbeitung gefunden.⁴⁾

Bei den α -Naphtholestern ist die Bildung von ortho- und para-Oxyketonen zu erwarten, doch wurde bisher nur die Darstellung der 1-Oxynaphthyl-2-ketone verwirklicht. Der Grund ist die bisherige Ausführung der behandelten Reaktion als Naphtholester-Aluminiumchlorid-Schmelze (Backverfahren) und die damit zusammenhängende hohe Temperatur, bei der die ortho-Stellung für die Substitution allein begünstigt ist. In ihrer für das Verständnis und die Methodik der Friesschen Verschiebung überaus wichtigen Arbeit haben Rosenmund und

¹⁾ Fries u. Fink, Ber. 41, 4272 (1908).

²⁾ v. Auwers, Ber. 47, 3292 (1914); 54, 1553 (1921); 58, 84 (1925).

³⁾ Fries, Ber. 54, 709 (1921); Fries u. Schimmelschmidt, Ber. 58, 2835 (1925).

⁴⁾ E. P. 248, 791; Chem. Zentralbl. 1927, II, 836.

Schnurr¹⁾ durch die Einführung von Nitrobenzol als Lösungsmittel zeigen können, daß die Acylwanderung vom Sauerstoff zum Kern bei viel tieferen Temperaturen verläuft, als bisher angenommen wurde. Unter diesen milden Bedingungen ist der Eintritt des Acyls in die para-Stellung bevorzugt, und die Ausführung der Phenolesterumlagerung im Nitrobenzol bei niederen Temperaturen stellt in vielen Fällen die beste Methode zur Synthese der para-Oxyphenylketone dar.

In den vorliegenden Versuchen sollten die para-Oxynaphthylketone, wie auch einige unbekannte ortho-Oxynaphthylketone über die Naphtholester zugänglich gemacht werden. Es wurde im Hinblick auf die technische Bedeutung der 1-Oxynaphthyl-4-ketone zur Erzeugung unlöslicher Azofarbstoffe auf der Faser²⁾ eine möglichst große Ausbeute an der para-Verbindung angestrebt. Untersucht wurde die Acylwanderung an den Essigsäure-, Buttersäure-, Phenyllessigsäure- und Benzoesäureester des α -Naphthols. Die beiden aliphatischen Reste wandern mit ungefähr der gleichen Geschwindigkeit zum Kern, der Rest der Phenyllessigsäure verhält sich ähnlich, wenn er auch langsamer wandert. Während am Benzolkern bei 20° C in vielen Fällen ausschließlich Substitution am para-Kohlenstoff erfolgt, bilden sich unter den gleichen Bedingungen aus α -Naphtholestern immer beträchtliche Mengen der ortho-Verbindungen. Acetyl- α -naphthol lieferte bei 24stündiger Reaktionsdauer bei 25° C 28% p-Oxyacetonaphthon, bei 24stündiger Reaktionsdauer bei 0° C 43—46% p-Oxyacetonaphthon. Demnach wurde bei 0—10° C gearbeitet. Bei noch tieferen Temperaturen ist die Reaktionsgeschwindigkeit zu klein. Die Ketonausbeuten nach der später in ihrer Ausführung beschriebenen Methode sind folgende:

Ester	Reaktions- temperatur in ° C	Ausbeute an Oxyketon		Summe
		para (%)	ortho (%)	
Acetyl- α -naphthol . .	0	42	16	58
Butyryl- α -naphthol . .	0	35	22	57
Phenylacetyl- α -naphthol	0—10	37	14	51

¹⁾ Rosenmund u. Schnurr, Ann. Chem. 460, 56 (1928).

²⁾ Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, D.R.P. 898 701.

Wird der Phenyllessigsäureester wie die beiden ersten bei 0° C umgelagert, so sinkt die Ausbeute an Alkalilöslichem (Gemisch des o- und p-Oxyketons) von 62 auf 26%, wodurch die mit fallender Temperatur stark erniedrigte Reaktionsgeschwindigkeit des fettaromatischen Restes recht deutlich wird. Bei einem Ansatz mit Benzoyl- α -naphthol in Nitrobenzollösung konnte keine Oxyketonbildung beobachtet werden. Bei einem Versuch mit demselben Ester in siedendem Schwefelkohlenstoff konnte nur unveränderter Ester kristallisiert erhalten werden. Es liegt weitgehende Analogie mit den Feststellungen von Rosenmund und Schnurr vor.

Für die Trennung der ortho- von den para-Ketonen war bisher stets die Wasserdampflichkeit der ortho-Verbindungen herangezogen worden. Mit der Vergrößerung des Moleküles nimmt die Wasserdampflichkeit der ortho-Oxynaphthylketone stark ab und das 1-Oxynaphthyl-2-benzylketon ist mit überhitztem Wasserdampf (150—170° C) nicht mehr flüchtig. Deshalb war es von Wichtigkeit, in der Krystallisation aus Benzol eine bequeme Methode der Trennung der isomeren Oxynaphthylketone zu finden, die auf der besonderen Löslichkeit der ortho-Verbindungen im kalten Benzol beruht, in dem die para-Oxynaphthylketone nur begrenzt löslich sind.

Die hergestellten ortho-Oxynaphthylketone sind blaßgelbe, fast weiße, in langen Nadeln krystallisierende Substanzen. Ihre Eigenschaft, sich aus den heißen alkalischen Lösungen beim Abkühlen auszuscheiden, war der Anlaß, ihr Verhalten gegen 0,5 n-Natronlauge zu untersuchen, deren Ergebnis zusammengestellt ist.

Substanz	Vielfaches der berechneten Menge 0,5 n-Natronlauge	
	ortho	para
Oxyacetonaphthon . . .	6	1,25
Oxynaphthyl-propylketon	10	1,25
Oxynaphthyl-benzylketon	unlös. in 20	1,25

Die Ziffern bedeuten das Vielfache der berechneten Menge 0,5 n-Natronlauge, die zur Lösung eines Moles Oxynaphthylketon notwendig ist. Es sei betont, daß die angegebenen Natronwerte nur für das später beschriebene Löseverfahren

gelten, da auch die mit mehr als der angegebenen Menge 0,5 n-Natronlauge bereiteten Lösungen der ortho-Oxyketone über Nacht auscheiden. Die Zahlen zeigen, daß die Laugenlöslichkeit der para-Ketone eine sehr gute, von der Größe des eingeführten Acylrestes wenig abhängige ist. Die Natronlöslichkeit des ortho-Oxyacetonaphthons ist viel kleiner als die seines Isomeren und sie fällt bei den höheren Gliedern der Reihe mit wachsender Größe der Kohlenstoffkette. Bei den Acylphenolen haben Sandulescu und Girard ein ähnliches Verhalten festgestellt.¹⁾

Die vorliegenden Versuche wurden unter großen Schwierigkeiten ausgeführt und konnten durch die selbstlose Unterstützung durch Herrn Dr. F. Neuber, Wien XVII und Frau Bibliothekarin Roesler, Wien IX beendet werden. Es sei gestattet, beiden ergebenst zu danken.

Experimenteller Teil

Umlagerung des Essigsäure- α -naphthylesters

Essigsäure- α -naphthylester. Die Darstellung folgt der im Beilstein²⁾ angegebenen Methode. 48 g α -Naphthol werden mit 102 g Essigsäureanhydrid und 70 g frisch geschmolzenem Natriumacetat unter Rückfluß 2 Stunden erhitzt. Das Reaktionsprodukt auf Eis gießen, in Äther aufnehmen, mit Sodalösung und Wasser waschen. Der Äther wird abdestilliert und der beim Reiben erstarrende Rückstand aus 80 prozent. Alkohol nach dem Aufkochen mit Tierkohle umkrystallisiert. Ausbeute 50—54 g Ester vom Schmp. 42° C.

Umlagerung. Dazu diente bei allen Versuchen die folgende Apparatur. In einem 100 ccm-Weithalskolben ist ein dreifacher Glasrührer eingesetzt. Der Kolbenhals trägt einen mit Quecksilberschluß versehenen Rührsaufsatz, in dem sich der Rührer bewegt. Der zweite Schenkel des Aufsatzes ist mit einem Chlorcalciumrohr versehen. Der Rührer wird über eine Transmission von einem kleinen Elektromotor getrieben.

¹⁾ Sandulescu u. Girard, Chem. Zentralbl. 1931, I, 931.

²⁾ Beilstein, Handb. 2 Aufl. 6. Bd. S. 608.

In dem Kolben wird die Lösung von 6,1 g trockenem, kristallisiertem Essigsäure- α -naphthylester in 30,5 g trockenem Nitrobenzol auf 0° C abgekühlt und dazu 6,2 g wasserfreies Aluminiumchlorid (Kahlbaum, chem. rein, zur Synthese) in Portionen eingetragen. Es wird stets bei 0° C gehalten, bis zur Lösung des Chlorids kräftig gerührt (2—3 Stunden) und dann noch 15 Stunden stehen gelassen. Die braune Nitrobenzollösung wird mit Wasser zersetzt und das Nitrobenzol mit Wasserdampf abgetrieben. Der Rückstand wird mit 300 ccm 6 prozent. Natronlauge aufgekocht, heiß filtriert und die gelbe alkalische Lösung der Oxyketone mit 20prozent. Salzsäure gefällt, der Niederschlag wird getrocknet auf Ton. Das Rohprodukt wird in 350 ccm Benzol am Rückflußkühler gelöst unter Tierkohlezusatz und kristallisieren gelassen. Mit der Mutterlauge wird die Krystallisation unter Einengen auf 20 ccm zweimal wiederholt. Das p-Oxyacetonaphthon kristallisiert dabei in einer Ausbeute von 42—46% der Theorie aus.

Die eingeeengte Mutterlauge wird vom Benzol befreit und der Rückstand aus heißer 80prozent. Essigsäure unter Tierkohleanwendung umkrystallisiert. Nach dem Einengen der Mutterlauge wird die Krystallisation wiederholt. Es werden 16—18% o-Oxyacetonaphthon in langen Nadeln erhalten.

Das erhaltene p-Oxyacetonaphthon wird durch einmalige Krystallisation aus 90prozent. Methylalkohol in kurzen weißen Nadeln vom Schmp. 198° C (korr.) erhalten. Die erhaltene Verbindung ist identisch mit der von Witt und Braun¹⁾ durch Verseifung des Methyläthers und der von Houben²⁾ durch Kondensation von Naphthol mit Acetonitril erhaltenen Verbindung. Beide Autoren geben den Schmelzpunkt mit 198° C an.

Das o-Oxyacetophenon wird unter Tierkohlezusatz aus Methylalkohol umkrystallisiert und zeigt dann den mit der Literatur übereinstimmenden Schmp. 98° C (korr.). Es wurde früher von Witt und Braun¹⁾ und von Fries³⁾ durch Umlagerung von Acetyl-o-naphthol bei 120° C hergestellt.

¹⁾ Witt u. Braun, Ber. 47, 3216 (1914).

²⁾ Houben, Ber. 59, 2888 (1926).

³⁾ Fries u. Schimmelschmidt, Ber. 58, 2885 (1925).

Umlagerung des Buttersäure- α -naphthylesters

Buttersäure- α -naphthylester. 28,8 g α -Naphthol werden mit 22,5 g Butyrylchlorid¹⁾ 8 Stunden am Wasserbad erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird auf Eis gegossen, in Äther aufgenommen und mit Sodalösung und Wasser gewaschen. Aus der mit geglühtem Natriumsulfat getrockneten Lösung wird der Äther am Wasserbad abdestilliert und der Rückstand anschließend im Vakuum destilliert. Im Vakuum der Wasserstrahlpumpe, d. i. 15—18 mm, geht der Ester als fast farblose Flüssigkeit vom Sdp. 182° C (unkorr.) über. Ausbeute 80 bis 83%.

Umlagerung. In eine auf 0° C abgekühlte Lösung von 4,8 g Buttersäure- α -naphthylester in 21,5 g Nitrobenzol werden in Portionen 3,7 g wasserfreies Aluminiumchlorid eingetragen und bis zur völligen Lösung gerührt. Nachher läßt man 15 Stunden bei 0° C stehen, zersetzt mit Wasser und wie oben beschrieben, aufgearbeitet und umkrystallisiert. Dabei scheidet sich das 1-Oxynaphthyl-4-propylketon in einer Ausbeute von 82—86% ab.

Die vom Benzol befreite Mutterlauge krystallisiert man aus 80prozent. Essigsäure unter Tierkohlezusatz um. Die in einer Ausbeute von 20—28% erhaltenen Nadeln sind die o-Verbindung.

Das p-Oxynaphthylpropylketon wird aus 90prozent. Methylalkohol zweimal umkrystallisiert und dabei in kurzen, weißen Nadeln erhalten. Schmp. 167° C (korr.). Das Keton ist leicht löslich in verdünnten Laugen, in heißer Sodalösung, in Methylalkohol, Alkohol, löslich in Aceton und Benzol, unlöslich in Petrol-Äther.

4,810 mg Subst.: 12,48 mg CO₂, 2,680 mg H₂O.

Ber. C 78,5 H 6,6 Gef. C 78,7 H 6,9

Das aus Essigsäure erhaltene 1-Oxynaphthyl-2-propylketon wird aus Methylalkohol umkrystallisiert. Es wird in langen, feinen, fast weißen Nadeln erhalten. Schmp. 85° (korr.).

4,220 mg Subst.: 12,175 mg CO₂, 2,650 mg H₂O.

Ber. C 78,5 H 6,6 Gef. C 78,7 H 6,9

¹⁾ Dargestellt nach Helferich u. Schäfer, Chem. Zentralbl. 1931, I, 2459.

Das Keton ist leicht löslich in Benzol, Alkohol, löslich in Aceton, wenig löslich in kalter, verdünnter Natronlauge. Es ist schwer flüchtig mit gesättigtem Wasserdampf, geht aber gut mit auf 150—170° C überhitztem Wasserdampf über.

Umlagerung des Phenyllessigsäure- α -naphthylesters

Phenyllessigsäure- α -naphthylester. Das Chlorid der Phenyllessigsäure siedet entgegen der Literaturangabe bei 202° C (unkorr.).¹⁾ 14,4 g α -Naphthol werden mit 16,2 g Phenyllessigsäurechlorid 3 Stunden am Wasserbad erhitzt. Dann wird auf Eis gegossen, in Äther gelöst, mit Sodälösung und Wasser gewaschen und getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird im Vakuum destilliert. Sdp._{15–16} 232° C (unkorr.). Er geht als schwach gelbliches, zu einem weißen Körper erstarrendes Öl über. Aus 80prozent. Alkohol umkrystallisiert, werden weiße Nadeln vom Schmp. 48° C erhalten. Ausbeute um 80%.

Die auf 0° C abgekühlte Lösung von 3,9 g destilliertem Phenyllessigsäure- α -naphthylester in 19,5 g Nitrobenzol wird in Portionen mit 2,75 g Aluminiumchlorid versetzt. Bei dieser Temperatur wird 3 Stunden gerührt. Man läßt dann 10 Stunden bei 0° C stehen und anschließend 10 Stunden bei 5—10° C. Die homogene Reaktionslösung wird zersetzt und das Nitrobenzol mit Wasserdampf abgetrieben. Aufarbeitung und Krystallisation aus Benzol liefert das krystallisierte p-Oxynaphthylbenzylketon in 84—87prozent. Ausbeute.

Die benzolfrei gemachte Mutterlauge wird aus 80prozent. Essigsäure unter Tierkohlezusatz umkrystallisiert. Dabei wird das o-Oxynaphthylbenzylketon in schönen Nadeln in 14prozent. Ausbeute erhalten. Das p-Oxynaphthylbenzylketon wird aus Benzol nochmals umkrystallisiert und in schönen Nadeln vom Schmp. 185° C erhalten. Es ist identisch mit der von Houben und Fischer²⁾ durch Kondensation von α -Naphthol mit Benzylcyanid erhaltenen Verbindung vom Schmp. 185° C. Die ortho-Verbindung wird durch zweimalige Krystallisation aus Methylalkohol weiter gereinigt. Die blaßgelben, langen Nadeln schmelzen bei 94—95° C (korr.).

¹⁾ Hans Meyer [Monatsh. 22, 427 (1901)] gibt Sdp. 180—183° C an.

²⁾ Houben u. Fischer, Ber. 60, 1759 (1927).

4,265 mg Subst.: 12,870 mg CO₂, 2,080 mg H₂O.

Ber. C 82,4 H 5,4 Gef. C 82,8 H 5,45

Die Löslichkeiten des o-Oxynaphthyl-benzylketons sind ähnlich wie die des o-Oxynaphthyl-propylketons. Das o-Oxynaphthylbenzylketon ist sehr wenig flüchtig mit überhitztem Wasserdampf von 150—170°C.

Verhalten der dargestellten Oxynaphthylketone gegenüber 0,5 n-Natronlauge

Eine abgewogene Menge (0,40—1,50 g) des Oxyketons wird mit 1 ccm Methylalkohol verrieben und dazu aus der Bürette 0,5 n-Natronlauge in Mengen zuzießen gelassen, die 1, 1,25, 1,5, 2,8, ... usw. der berechneten Menge Natronlauge entsprechen. Nach jedem Laugenzusatz wird mit aufgesetztem Steigrohr auf dem Wasserbad erwärmt, nachher auf Raumtemperatur abgekühlt und $\frac{1}{2}$ Stunde stehen gelassen. Als zur Lösung ausreichende Menge 0,5 n-Natronlauge wird jene bezeichnet, nach deren Zusatz nach $\frac{1}{2}$ stündigem Stehen bei 15°C keine Ausscheidung erfolgt.

Vor der Analyse wurden die p-Oxyketone nach 8tägigem Stehen im Vakuumexsiccator über konz. Schwefelsäure und Paraffin im Vakuum bei 120°C getrocknet, die o-Oxyketone nach der gleichen Vorbehandlung durch Vakuumtrocknung bei 70°C vom Lösungsmittel befreit.

Die Mikroverbrennungen stammen von Herrn Dr. H. Weil in München.

Korneuburg bei Wien.

Mitteilung aus dem Organisch-chemischen Laboratorium der Technischen
Hochschule Stockholm

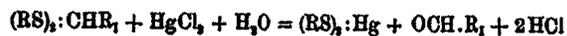
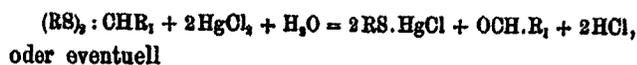
Aufspaltungen von Mercaptal- und Mercaptolessigsäuren

Von Bror Holmberg

(Eingegangen am 31. August 1932)

I. Einleitung

Für meine Ligninuntersuchungen bedurfte ich einer Methode, die gestattete, Mercaptal-essigsäuren unter möglichst gelinden Bedingungen quantitativ in ihre Komponenten aufzuspalten, oder wenigstens daraus die Aldehyde in guten Ausbeuten und unverändertem Zustande wieder frei zu machen. Ich versuchte zuerst¹⁾ mich zu diesem Zwecke eines Hilfsmittels zu bedienen, das schon E. Fischer²⁾ bei der Zerlegung von Aldose-mercaptalen benutzt hat, nämlich des Quecksilberchlorids. Durch dieses Salz werden Mercaptalgruppen gemäß den Bruttoformeln



gespalten, und es erschien mir sogar möglich, daß man mit Hilfe dieser Reaktionen die Mercaptalgruppe titrimetrisch bestimmbar machen könnte.

Wie ich vor einigen Jahren gefunden habe³⁾, lassen sich nämlich die Sulfhydryle der Mercapto-bernsteinsäure (Thioäpfelsäure) und der Mercapto- β -succinamidsäure (β -Thiomal-amidsäure) entsprechend den Reaktionen



¹⁾ Ingeniörsvetenskapsakademiens Handlingar, Nr. 103, 19 (1930).

²⁾ Ber. 27, 678 (1894).

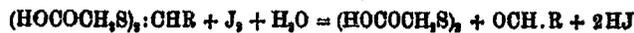
³⁾ Ingeniörsvetenskapsakademiens Handlingar, Nr. 76, 10 (1927).

(und der Komplexbildung des Mercuriions mit Halogenionen) nach Zusatz von Quecksilberchlorid und überschüssigem Haloidsalz acidimetrisch bestimmen. Da nun spätere Versuche ergeben haben, daß auch das Sulfhydril der Thioglykolsäure in ähnlicher Weise vollkommen scharf bestimmt werden kann, so waren damit die ersten Voraussetzungen für die Anwendbarkeit der skizzierten Methode zur Bestimmung von Mercaptalgruppen erfüllt. Andere Bedingungen hierfür sind natürlich, daß die Aufspaltung der Mercaptalbindung gemäß jenen Formeln hinreichend schnell und vollständig verläuft, und daß die freigelegte Aldehydgruppe oder irgend ein anderer Teil der Aldehydkomponente nicht auf das Quecksilberchlorid chemisch einwirkt; bei einigen Vorversuchen erwiesen sich diese Voraussetzungen, wenigstens bei der Acetaldehyd-mercaptal-essigsäure, als vorhanden. Bei einigen mich speziell interessierenden Kondensationsprodukten von aromatischen Aldehyden mit Thioglykolsäure wurde aber das Sublimat so stark von dem Aldehyd reduziert, daß keine brauchbaren Werte zu erhalten waren. Da es sich aber zeigte, daß die Chlorquecksilber-thioglykolsäure und die Quecksilber-dithioglykolsäure gleich gut wie die Thioglykolsäure selber jodometrisch titriert werden können, so erschien es möglich, durch Austausch der acidimetrischen gegen die jodometrische Titration die Methode weiter auszubilden. In diesen beiden Ausführungsformen habe ich sie jetzt an mehreren Mercaptal- und Mercaptol-essigsäuren und an dem Glykose-diäthylmercaptal geprüft.

Dank der Möglichkeit, auch Mercaptide jodometrisch zu bestimmen, schien es denkbar, auch Salze anderer Metalle als des Quecksilbers zu Hilfe zu nehmen; es galt dann nur ein Metall zu finden, dessen Ion, ohne oxydierend zu wirken, hinreichend komplexe Mercaptide gibt, um Mercaptale und ähnliche Verbindungen praktisch vollständig und mit genügend großer Geschwindigkeit aufspalten zu können. Das auch von E. Fischer²⁾ benutzte Silber zeigte sich hierfür aus verschiedenen anderen Gründen weniger gut geeignet, dagegen fand ich im Cadmium ein zwar weniger effektives, aber doch in vielen Fällen verwendbares Mittel.

In Zusammenhang mit den Cadmiumversuchen wurden einige Beobachtungen über das Verhalten von Mercaptal-essig-

säuren Jodlösungen gegenüber gemacht, die es möglich erscheinen ließen, auf die Umsetzung



eine andere titrimetrische Methode zur Bestimmung der Mercaptalgruppe zu gründen. Quantitative Versuche ergaben jedoch einen etwas zu großen Verbrauch an Jod, weil auch die Dithiodiglykolsäure dazu merkbar beitrug; aber die Reaktion läßt sich jedoch für diagnostische und präparative Zwecke gut verwenden, und die Umsetzung der Dithiodiglykolsäure mit dem Jod erwies sich hinreichend langsam, um eine Untersuchung der kinetischen Verhältnisse bei der Jodoxydation einiger Mercaptal- und Mercaptolessigsäuren zu erlauben. — Auch einige andere schwache Oxydationsmittel, wie Eisenchlorid, Wasserstoffsperoxyd und Kaliumpersulfat, wurden geprüft. Das Eisenchlorid war unwirksam, während mit den Peroxyden unbeständige Zwischenprodukte erhalten wurden, deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist. Über diese Versuche soll daher erst später näher berichtet werden; dasselbe gilt von einigen Versuchen mit Reduktionsmitteln, die bezweckten, durch gleichzeitige Reduktion der Aldehydkomponenten diese in weniger empfindliche Verbindungen überzuführen.

Bei den Quecksilber-, Cadmium- und Jodversuchen zeigte sich die Formaldehyd-mercaptolessigsäure besonders beständig; dies war auch der Fall bei Versuchen, den Aldehyd daraus mittels anderer Carbonylverbindungen zu verdrängen. Man könnte daher daran denken, durch Ummercaptalisierungen mittels Formaldehyd andere Aldehyde aus ihren Thioglykolsäureverbindungen frei zu machen. In den untersuchten Fällen gelang dies in der Tat so glatt, daß es vielleicht möglich sein wird, hierauf noch eine neue quantitative Bestimmungsmethode zu basieren.

II. Präparatives

Da mehrere der zu den Versuchen benutzten Verbindungen bisher nicht bekannt waren, oder von mir unter wesentlich vereinfachten Bedingungen dargestellt wurden, dürfte eine kurze Beschreibung der Darstellungsmethoden am Platze sein. Die betreffenden Mercaptolessigsäuren wurden im Rahmen der

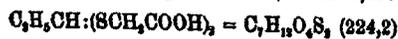
Diplomarbeit des Herrn Ingenieurs S. Åberg dargestellt; im übrigen bin ich für elementaranalytische Beihilfe den Herren cand. phil. N. Hellström und Ingenieur B. Winblad zu Dank verpflichtet.

Formaldehyd-mercaptalessigsäure: Das aus Formalin, Thioglykolsäure und etwas konz. Salzsäure⁴⁾ gewonnene Rohprodukt wurde zuerst aus Wasser und dann durch Fällung mit Benzol aus Essigesterlösung umkrystallisiert; Schmp. 128 bis 129°; Äquiv.-Gew. 98,2, ber. 98,1.

Acetaldehyd-mercaptalessigsäure⁵⁾: Zu einer Lösung der berechneten Menge Paraldehyd in Thioglykolsäure wurden einige Tropfen konz. Salzsäure gesetzt, wobei das Gemisch bald so heiß wurde, daß Kühlung mit Eis erforderlich war, um das Entweichen von noch nicht gebundenem Aldehyd zu verhindern. Nach einigen Minuten entstand eine feste Krystallmasse, die wie oben gereinigt wurde; Schmp. 109–110°; Äquiv.-Gew. 105,1, ber. 105,1.

Propionaldehyd-mercaptalessigsäure: Beim Vermischen von 25 g Thioglykolsäure mit 9 g Propionaldehyd trat eine merkbare Wärmeentwicklung ein, aber noch am folgenden Tage war das Gemisch flüssig; ein Zusatz von konz. Salzsäure rief keine Änderung hervor. Beim Anreiben begann aber das Gemisch zu krystallisieren; nach Abnutschen, Waschen mit etwas Wasser und Umkrystallisieren aus Benzol schmolz die entstandene Verbindung bei 74–75° und zeigte die erwartete Zusammensetzung:

0,2752 g Subst.: 0,8778 g CO₂, 0,1828 g H₂O. — 0,2759 g Subst.:
0,5734 g BaSO₄. — 0,1878 g Subst.: 15,51 ccm 0,1078 n-Baryt.



Ber. C	87,46	H	5,39	S	28,80	Äquiv.-Gew.	112,1
Gef. „	87,39	„	5,38	„	28,54	„	112,0

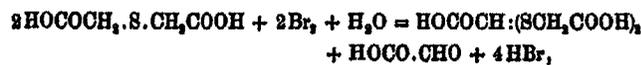
Glyoxyl-mercaptalessigsäure: Gemäß K. Jönsson⁶⁾ entsteht diese Säure bei der Bromierung der Thiodiglykol-

⁴⁾ Gemäß B. Holmberg u. K. Mattisson, Ann. Chem. 353, 125 (1907).

⁵⁾ Die Säure wurde zuerst von J. Bongartz, Ber. 19, 1981 (1886); 21, 478 (1888), dargestellt.

⁶⁾ Svensk Kemisk Tidskrift 16, 12, 19 (1904); Diss. Lund 1929.

säure in wäßriger Lösung. Da die Umsetzung sich nach der folgenden Gleichung abspielt



wurde zur vollständigen Ausnützung der entstehenden Glyoxylsäure in folgender Weise verfahren: zu einer Lösung von 15 g Thiodiglykolsäure in 150 ccm Wasser wurden im Laufe von 15 Minuten und ohne äußere Kühlung 16 g Brom tropfenweise zugefügt, wonach die ein paar Minuten nach dem letzten Bromzusatz farblos gewordene Lösung auf dem Wasserbad bis zu 60 g Gewicht eingedunstet und dann mit 10 g Thioglykolsäure versetzt wurde. Nach dem Erkalten erstarrte dann das Gemisch allmählich zu einer kompakten Krystallmasse, die am folgenden Tage pulverisiert, abgesaugt, mit etwas Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet wurde. Das dabei teilweise verwitterte Rohprodukt wog dann 22 g; nach Umkrystallisieren zuerst aus Wasser, und nach Trocknen über Schwefelsäure aus Benzol, schmolz die dann wasserfreie Säure bei 159 bis 160° zu einer blasigen Flüssigkeit; Äquiv.-Gew. 80,04, ber. 80,06.

Benzaldehyd-mercaptalessigsäure⁴⁾: Die aus Benzaldehyd und Thioglykolsäure bereitete Säure wurde zuerst aus Wasser und dann durch Fällen mit Benzol aus Essigester umkrystallisiert; Schmp. 126—127°; Äquiv.-Gew. 135,9, ber. 136,1.

Protocatechu-mercaptalessigsäure: Zu einem Gemisch von 7 g Protocatechu-aldehyd und 10 g Thioglykolsäure wurden 8 Tropfen konz. Salzsäure gesetzt, wobei Wärmeentwicklung eintrat und eine braungelbe, dickflüssige Masse entstand. Beim Erkalten erstarrte das Produkt; beim Umkrystallisieren durch freiwillige Eindunstung der Lösung in ungefähr der doppelten Menge Wasser wurden farblose Tafelchen erhalten. Die so rein erhaltene Mercaptalsäure schmolz nach Braunfärbung bei 150—151°.

0,1702 g Subst.: 0,2717 g CO₂, 0,0596 g H₂O. — 0,1758 g Subst.: 0,2687 g BaSO₄.



Ber. C	48,89	H	3,98	S	21,08
Gef. „	48,54	„	3,85	„	20,99

Ihres Phenolcharakters wegen läßt sich die Säure nicht scharf alkalimetrisch titrieren. Mit Neutralrot als Indikator gaben 0,2798 g Säure einen etwas unscharfen Umschlag für 17,20 ccm 0,1078 n-Baryt, dem Äquiv.-Gew. 150,9, ber. 152,1, entsprechend; bei Gegenwart von Phenolphthalein wurden von 0,2768 g Säure 18,1 ccm derselben Lauge verbraucht, Äquiv.-Gew. 142, ehe eine schwache Rosafärbung bemerkbar wurde.

Vanillin-mercaptalessigsäure: Bei Erwärmen von 7,6 g Vanillin mit 9,2 g Thioglykolsäure in 100 ccm 2 n-Salzsäure entstand binnen kurzem eine homogene Lösung, die sich beim Erkalten trübte und dann 15 g eines grobkristallinischen Pulvers ausschied. Beim Umkrystallisieren aus 100 ccm Wasser lieferte dieses Pulver 12,5 g farblose, kurze und schräg abgeschnittene Prismen vom Schmp. 136—138°.

0,2118 g Subst.: 0,8510 g CO₂, 0,0847 g H₂O. — 0,1017 g Subst.: 0,1479 g BaSO₄. — 0,2707 g Subst. bei der Methoxylbestimmung: 9,46 ccm n/10-AgNO₃. — 0,2617 g Subst.: 14,58 ccm 0,1137 n-KOH, Indicator Phenolphthalein und Umschlag etwas unscharf.



Ber. C	45,25	H	4,48	S	20,15	OCH ₃	9,75	Äquiv.-Gew.	159,1
Gef. „	45,20	„	4,47	„	19,97	„	9,70	„	158,4

Veratrum-mercaptalessigsäure: Beim Vermischen von 5,0 g Veratrumaldehyd mit 5,5 g Thioglykolsäure trat eine schwache Wärmeentwicklung ein und entstand eine homogene, nach dem Erkalten äußerst dickflüssige Masse, die beim Anreiben zusammen mit etwas Wasser vollständig erstarrte. Das Produkt wurde mit 10 g Soda in 100 ccm Wasser gelöst, wozu nach mit Salzsäure 9,4 g grobkristallinisches Pulver vom Schmp. 124—126° und Äquiv.-Gew. 167,4 ausgefällt wurden. Beim Umkrystallisieren aus der 10fachen Menge Wasser wurde die Säure als farblose, dicke Tafeln oder kurze Prismen von demselben Schmelzpunkt erhalten.

0,2012 g Subst.: 0,8477 g CO₂, 0,0887 g H₂O. — 0,1986 g Subst.: 0,2717 g BaSO₄. — 0,2010 g Subst.: 12,01 ccm n/10-AgNO₃. — 0,2719 g Subst.: 15,20 ccm 0,1078 n-Baryt.



Ber. C	46,95	H	4,85	S	19,80	OCH ₃	13,67	Äquiv.-Gew.	166,1
Gef. „	47,18	„	4,98	„	19,28	„	13,58	„	165,9

Piperonal-mercaptalessigsäure⁷⁾: Beim Vermischen von 4 g Piperonal mit 5 g Thioglykolsäure traten ganz ähnliche Verhältnisse wie beim Veratrumaldehyd auf, und die zum Schluß erhaltene Krystallmasse ergab beim Umkrystallisieren aus einer Mischung von 100 ccm Wasser mit 10 ccm Alkohol 8 g farblose Prismen vom Schmp. 188—189° und Äquiv.-Gew. 158,0, ber. 158,1.

Phenylacetaldehyd-mercaptalessigsäure: Von Schuchardt bezogener Phenylacetaldehyd wurde bei 20 mm destilliert; von einer dabei erhaltenen Fraktion vom Sdp. 93 bis 94° wurden 4 g mit 6 g Thioglykolsäure versetzt. Dabei trat Wärmeentwicklung ein, aber das Gemisch war nach dem Erkalten und noch am folgenden Tage fortwährend flüssig. Beim Ausrühren mit konz. Salzsäure trat zuerst kein Effekt ein, aber nach einigen Stunden war das Gemisch dann in eine kompakte Krystallmasse übergegangen. Mit 15 g Soda in 100 ccm Wasser ergab diese Masse eine milchige Lösung, die mit Benzol aufgeklärt wurde, wonach mit Salzsäure ein bald freiwillig krystallisierendes Öl ausgefällt wurde. Ausbeute 7 g an einem Produkt, das nach Umkrystallisieren aus Benzol bei 99—100° schmolz.

0,2107 g Subst.: 0,8891 g CO₂, 0,0948 g H₂O. — 0,2160 g Subst.: 0,8686 g BaSO₄. — 0,2684 g Subst.: 15,86 ccm 0,1155 n-KOH.



Ber. C	50,81	H	4,93	S	22,40	Äquiv.-Gew.	148,1
Gef. „	50,86	„	5,01	„	22,46	„	148,8

Hydrozimaldehyd-mercaptalessigsäure: Von Schering-Kahlbaum bezogener Hydrozimaldehyd wurde im Vakuum destilliert; von der bei 106—108° unter 15 mm Druck übergegangenen Fraktion wurden 3,3 g mit 4,6 g Thioglykolsäure versetzt. Ganz wie bei dem Phenylacetaldehyd wurden 6 g mit Salzsäure umgefälltes Rohprodukt erhalten, das etwas klebrig war und nach zwei Umkrystallisierungen aus Benzol den Schmp. 110—111° zeigte.

0,2987 g Subst.: 0,5604 g CO₂, 0,1416 g H₂O. — 0,2185 g Subst.: 0,8880 g BaSO₄. — 0,2681 g Subst.: 16,27 ccm 0,1078 n-Baryt.

⁷⁾ Diese Säure ist früher von mir in Ingeniörsvetenskaps-akademiens Handlingar, Nr. 103 (1930) beschrieben worden.

$$\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}_2\text{CH}_2\text{OH}:(\text{SCH}_2\text{COOH})_2 = \text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{S}_2 \text{ (800,2)}$$

Ber. C	51,96	H	5,87	S	21,86	Äquiv.-Gew.	150,1
Gef. „	52,04	„	5,89	„	21,81	„	150,0

Zimtaldehyd-mercaptolessigsäure⁵⁾: Während mir die Darstellung dieser Säure in vollständig reinem Zustande zuerst einige Schwierigkeiten bereitete, gelang dies schließlich leicht in folgender Weise: Schuchardtscher Zimtaldehyd wurde bei 15 mm Druck destilliert; von der zwischen 125 bis 180° übergegangenen Fraktion wurden 5 g zusammen mit 7 g Thioglykolsäure in 25 ccm Benzol gelöst. Das Gemisch wurde bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen, wobei sich allmählich krystallinische Aggregate ausschieden. Nach 4 Tagen wurden sie abgesaugt, mit Benzol und Wasser gewaschen und dabei in einer Ausbeute von 7 g erhalten. Das Rohprodukt löste sich fast vollständig klar in Sodälösung und ergab dann beim Ansäuern mit Salzsäure eine Fällung von mikroskopischen Blättchen oder dünnen Tafelchen, die nach dem Umkrystallisieren aus Essigester bei 145—146,5° schmolzen; Äquiv.-Gew. 148,8, ber. 149,1.

Furfurol-mercaptolessigsäure: Diese von J. Bongartz⁶⁾ nur in einem von Zersetzungsprodukten verunreinigten Zustande dargestellte Säure erhielt ich⁵⁾ als nur wenig gefärbten Rückstand beim freiwilligen Eindunsten einer ätherischen Lösung der berechneten Mengen Furfurol und Thioglykolsäure bei gewöhnlicher Temperatur. Farblose, prismatische Tafeln aus Essigester; Schmp. 108—109°; Äquiv.-Gew. 131,3, ber. 131,1.

Methin-trithioglykolsäure: Die aus wasserfreier Ameisensäure, Thioglykolsäure und Chlorwasserstoff in früher⁵⁾ beschriebener Weise dargestellte Säure wurde aus Wasser umkrystallisiert; Schmp. 170—171° u. Zers.; Äquiv.-Gew. 95,7, ber. 95,4.

Aceton-mercaptolessigsäure⁶⁾: Diese Säure wurde aus Aceton und Thioglykolsäure mit Hilfe von etwas konz. Salzsäure unter Kühlung mit kaltem Wasser dargestellt und aus Wasser umkrystallisiert; Schmp. 136—138°; Äquiv.-Gew. 112,0, ber. 112,1.

⁵⁾ Ingeniörsvetenskapsakademiens Handlingar, Nr. 103, 16 (1930).

⁶⁾ Ann. Chem. 353, 131 (1907).

Methyläthylketon-mercaptolessigsäure: Diese Säure wurde ganz wie die entsprechende Acetonverbindung aus Methyläthylketon usw. dargestellt und auch aus Wasser umkrySTALLISIERT; Schmp. 109—111°.

0,2058 g Subst.: 0,3018 g CO₂, 0,1102 g H₂O. — 0,3215 g Subst.: 0,6258 g BaSO₄. — 0,1998 g Subst.: 15,43 ccm 0,1078 n-Baryt.



Ber. C	40,80	H	5,92	S	26,92	Äquiv.-Gew.	119,1
Gef. „	40,00	„	5,99	„	26,71	„	119,8

Brenztrauben-thioglykolsäure und Brenztrauben-mercaptolessigsäure: Wie schon J. Bongartz⁵⁾ fand, addieren sich Brenztraubensäure und Thioglykolsäure zu dem Halbmercaptol Brenztrauben-thioglykolsäure der Formel $\text{HOCOCH}_2\text{S.C}(\text{OH})(\text{CH}_2)\text{COOH}$. Dieselbe Verbindung erhält man noch bequemer durch Zusammenbringen der Komponenten in Benzol. Dabei entsteht zuerst eine homogene Lösung, die bald und in quantitativer Ausbeute die Säure als lockeres Krystallpulver vom Schmp. 112—113° und Äquiv.-Gew. 89,1 (Umschlag etwas unscharf), ber. 90,06, ausscheidet. Beim Fällen mit Benzol aus ihrer heißen Lösung in Essigester wurde die Säure als kleine, farblose, dicke Täfelchen vom Schmelzpunkt 113—114° (bei langsamer Erhitzung etwas niedriger) erhalten.

0,2042 g Subst.: 0,2516 g CO₂, 0,0814 g H₂O. — 0,4600 g Subst.: 0,5945 g BaSO₄. — 0,2850 g Subst. ergaben einen etwas unscharfen Umschlag mit Phenolphthalein und 23,92 ccm 0,1233 n-NaOH.



Ber. C	33,32	H	4,48	S	17,80	Äquiv.-Gew.	90,06
Gef. „	33,80	„	4,46	„	17,75	„	89,85

Bei in verschiedenen Weisen ausgeführten Titrierungen verhielt sich die Brenztrauben-thioglykolsäure wie ein Gemisch der beiden Komponenten: 0,1969 g Säure in 50 ccm 0,1 n-KJ-Lösung verbrauchten momentan 20,95 ccm, ber. 21,02 ccm, 0,0520 n-J-Lösung, und die von dem folgenden Tropfen Jodlösung verursachte Blaufärbung blieb 2 Stunden sichtbar. — 0,2850 g Säure wurden gegen Phenolphthalein mit 23,92 ccm 0,1233 n-Natronlauge neutralisiert (vgl. oben) und erforderten dann nach Zusatz von 25 ccm 0,5 n-KJ-Lösung und 10 ccm 0,2 m-Sublimatlösung noch 11,82 ccm derselben Lauge, Langen-

verbrauch also insgesamt 85,74 ccm statt ber. 85,80 ccm, und die Lösung verbrauchte nach der letzten Neutralisierung 13,90 ccm, ber. 13,89 ccm, 0,1059 n-Jodlösung. — 0,1607 g Säure wurden mit 1,2 g Harnstoff und 20 ccm 0,4 m-Cadmiumsulfatlösung versetzt, wobei zuerst eine weiße Emulsion und dann eine flockige Fällung entstand; mit 20 ccm 2 n-Salzsäure ging die Fällung glatt in Lösung, und diese verbrauchte 8,45 ccm, ber. 8,43 ccm, 0,1059 n-Jodlösung.¹⁰⁾

Um die Brenztrauben-mercaptolessigsäure⁶⁾ zu erhalten, versetzte ich unter Kühlung 8,8 g Brenztraubensäure mit 18,4 g Thioglykolsäure und erwärmte dann das dabei entstandene, teigige Gemisch aus Brenztrauben-thioglykolsäure und überschüssiger Thioglykolsäure mit 80 ccm konz. Salzsäure 1 Stunde auf dem Wasserbade. Dabei entstand eine klare Lösung, die beim Erkalten eine kompakte Kruste von farblosen Krystallen abschied. Diese Krystalle wurden durch Fällung mit Benzol aus ihrer heißen Lösung in Essigester gereinigt, wobei prismatische Täfelchen vom Schmp. 164—165° erhalten wurden.

0,2028 g Subst.: 0,2464 g CO₂, 0,0725 g H₂O. — 0,2040 g Subst.: 0,3740 g BaSO₄. — 0,1549 g Subst.: 16,90 ccm 0,1078 n-Baryt.



Ber. C	38,05	H	3,96	S	25,22	Äquiv.-Gew.	84,7
Gef. „	33,22	„	4,01	„	25,18	„	85,0

Acetessigester-mercaptolessigsäure⁶⁾ und Acetessig-mercaptolessigsäure: Ein Gemisch von 6,5 g Acetessigester mit 9,2 g Thioglykolsäure, das am folgenden Tage noch unverändert war, wurde dann mit 1 ccm konz. Salzsäure versetzt. Dabei trat eine merkbare Wärmeentwicklung ein, und nach Anreiben erstarrte das Gemisch allmählich zu einer kompakten Krystallmasse. Diese wurde mit Wasser ausgeführt, wonach 11 g eines weißen Pulvers abgenutscht werden konnten. Das Rohprodukt wurde in Sodalösung aufgenommen, mit Salzsäure gefällt und schließlich durch Fällen mit Benzol aus Essigester umkrystallisiert. Hierbei wurden kleine, farblose Prismen vom Schmp. 99—101° erhalten.

¹⁰⁾ Betreffs der Meinung mit den beiden letzten Versuchen vgl. die beiden folgenden Abschnitte.

0,2006 g Subst.: 0,2992 g CO₂, 0,0980 g H₂O. — 0,3000 g Subst.:
0,8158 g BaSO₄. — 0,2864 g Subst.: 14,95 ccm 0,1078 n-Baryt.

$C_7H_8O_2COCH_2(CH_2)_2C:(SCH_2COOH)_2 = C_{10}H_{14}O_4S_2$ (266,2)
Ber. C 40,51 H 5,44 S 21,65 Äquiv.-Gew. 146,1
Gef. „ 40,68 „ 5,47 „ 21,69 „ 147,7

Von der aus Sodalösung umgefällten Acetessigester-mercaptollessigsäure wurden 10 g mit 100 ccm 1 n-Natronlauge versetzt; nach viertägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurde die immer noch alkalische Lösung mit 80 ccm 5 n-Salzsäure angesäuert. Dabei entstand keine Fällung; aber nach Extrahieren der Lösung mit 200 + 100 ccm Äther blieben bei freiwilligem Verdunsten des Äthers 5,6 + 1,4 g krystallinische Rückstände zurück. Beim Umkrystallisieren durch Fällung mit Benzol aus heißer Essigesterlösung wurde die Säure als flache, wetzsteinartig zugespitzte Prismen erhalten. Sie schmolz dann unter Aufschäumen bei 146—147°.

0,1716 g Subst.: 0,2262 g CO₂, 0,0696 g H₂O. — 0,1798 g Subst.:
0,8089 g BaSO₄. — 0,1771 g Subst.: 18,30 ccm 0,1078 n-Baryt.

$HOCOCH_2(CH_2)_2C:(SCH_2COOH)_2 = C_8H_{12}O_4S_2$ (268,2)
Ber. C 35,79 H 4,51 S 23,91 Äquiv.-Gew. 99,4
Gef. „ 35,95 „ 4,54 „ 23,44 „ 99,8

Lävulin-mercaptollessigsäure⁶⁾: Das aus unterkühlter Lävulinsäure, Thioglykolsäure und etwas Salzsäure gewonnene Rohprodukt wurde aus Wasser umkrystallisiert und ergab dann ein Präparat vom Schmp. 151—153° und Äquiv.-Gew. 94,4, ber. 94,1.

Cyclohexanon-mercaptollessigsäure: Beim Vermischen von 5 g Cyclohexanon mit 9,3 g Thioglykolsäure trat Wärmeentwicklung ein, und es entstand eine dickflüssige Masse, die nach dem Anreiben in eine weiße Krystallmasse überging. Diese wurde mit Salzsäure aus ihrer Lösung in Sodalösung umgefällt und dann aus Essigester mit Benzol gefällt; Schmelzpunkt 138—140°.

0,2018 g Subst.: 0,3364 g CO₂, 0,1094 g H₂O. — 0,1992 g Subst.:
0,8496 g BaSO₄. — 0,2510 g Subst.: 17,60 ccm 0,1078 n-Baryt.

$C_6H_{10}:(SCH_2COOH)_2 = C_{10}H_{16}O_4S_2$ (264,2)
Ber. C 45,41 H 6,10 S 24,27 Äquiv.-Gew. 132,1
Gef. „ 45,51 „ 6,07 „ 24,11 „ 132,3

Acetophenon-mercaptolessigsäure⁵⁾: Das aus Acetophenon und Thioglykolsäure mit Hilfe von etwas konz. Salzsäure gewonnene Kondensationsprodukt wurde in Sodalösung gelöst und die klar filtrierte Lösung mit Salzsäure gefällt. Das dabei ausgeschiedene, feinkristallinische Pulver wurde aus Essigester und Benzol umkristallisiert und ergab dabei Rosetten von farblosen, seidenglänzenden, flachen Nadeln: Schmp. 134—135° und Äquiv.-Gew. 142,9, ber. 143,1.

Benzophenon-mercaptolessigsäure⁵⁾: Die wie die vorige dargestellte und gereinigte Säure schmolz bei 174 bis 175° und zeigte das Äquiv.-Gew. 174,0, ber. 174,1.

III. Quecksilberversuche

A. Vorversuche

Um die Verhältnisse bei der Einwirkung von Mercurisalzen auf die Mercaptalbindung kennen zu lernen, wurden zuerst einige orientierende, kinetische Versuche mit der Acetaldehyd-mercaptolessigsäure angestellt. Hierbei wurden je 10 ccm einer 0,1 molaren Lösung der Säure mit den erforderlichen Reagenzien versetzt, mit Wasser auf 40 ccm verdünnt und dann bei 20,0° aufbewahrt. Nach passenden Zeiten wurde dann Bromkalium im Verhältnis 4KBr:HgCl₂ oder mehr hinzugefügt, worauf das Gemisch dann mit 0,1 n-Kalilauge gegen Phenolphthalein neutralisiert wurde. Sämtliche, nicht zu viel Haloidsalz enthaltende Lösungen trübten sich beim Zusatz von Sublimat und zeigten deutlichen Aldehydgeruch. Allmählich gingen die Lösungen in fast gelatinöse, breiartige Gemische über, um dann bei längerem Aufbewahren grobkörnige, schwere Pulver abzusetzen. Beim Titrieren lösten sich diese Fällungen in dem Maße, wie Lauge zugefügt wurde, und sobald der Umschlag wenigstens einige Minuten bestehen blieb, wurde die Laugenmenge abgelesen. Dank den Niederschlägen dauerten jedoch die Titrierungen an und für sich einige Minuten, die Bestimmungen sind daher durchgehend ein wenig zu hoch ausgefallen. Bei Doppelversuchen wurden jedoch sehr gut untereinander übereinstimmende Werte erhalten. Daß die Fehler nicht nennenswert sein können, geht aus der Reihe

hervor, bei der vom Anfang an Bromkalium zugesetzt wurde.¹¹⁾

Die Resultate der Messungen sind in der Tab. 1 zusammengestellt. Die Umsetzung wird darin in Prozenten von der überhaupt möglichen angegeben, während als Bezeichnung für die Acetaldehyd-mercaptolessigsäure H_2A verwendet wird.

Tabelle 1

Zusammensetzungen der Lösungen	Zeit in Minuten:				
	5	10	30	60	140
	Umsetzungen				
$[Na_2A] = 0,025$ $[HgCl_2] = 0,025$	42,2	43,2	44,8	46,9	56,6
$[H_2A] = "$ " " "	37,3	45,4	46,0	46,9	58,5
$[Na_2A] = "$ " " " $= 0,05$	65,8	72,8	78,8	85,6	96,7
$[H_2A] = "$ " " " $[CH_3 \cdot SO_3H] = 0,05$	55,4	66,2	77,7	82,8	91,2
" " " " " "	55,8	66,4	77,1	82,8	94,6
" " " " " " $[KCl] = 0,1$	—	47,8	—	70,8	91,0
" " " " " " $[KBr] = 0,2$	—	2,2	—	8,8	32,6
" " " " " " $[KJ] = 0,2$	—	—	—	—	1,0

Aus den angeführten Zahlen geht deutlich hervor, daß nur ionisiertes Quecksilber, $\overset{+}{Hg}$, oder ein einwertiges, teilweise komplexes Ion $\overset{+}{Hg}X$, mit der Mercaptalgruppe merkbar schnell zu reagieren vermag, und daß die Reaktion in ursprünglich neutraler Lösung anfangs ein wenig schneller als in saurer verläuft. Dies findet darin seine natürliche Erklärung, daß sich in den neutralen Lösungen die reagierende Mercaptalgruppe in einem vollständig negativ ionisierten Molekülverband als in den sauren befindet. Der Unterschied ist jedoch nur unbedeutend, und irgend ein anderer Effekt als der, welcher in Zusammenhang mit dem Zurückdrängen der Dissoziation der beteiligten Mercaptalsäure bestehen kann, übt offenbar eine Vergrößerung der Wasserstoffionkonzentration der Lösungen nicht aus. Wenn die Halogenionkonzentration nicht zu groß

¹¹⁾ Genauere Resultate dürfte man durch Jodtitrierungen erhalten können. Diese Versuche wurden aber zu einer Zeit ausgeführt, vgl. Ingeniörsvetenskapsakademiens Handlingar, Nr. 103, 19 (1930), da ich noch nicht mit dieser Methode vertraut war; für den hier nachgestrebten Zweck habe ich eine Wiederholung der Messungen für überflüssig gehalten.

ist, geht die Umsetzung sehr schnell vor sich, aber sie wird bald von der gleichzeitig mit der Mercaptidbildung eintretenden Ionisierung von einer dieser entsprechenden Menge Chlor sichtlich gebremst. Wird nur 1 Mol. Sublimat pro Mol. Mercaptalsäure genommen, so kommt die Reaktion fast zum Stillstand, wenn etwa die Hälfte des Mercaptans abgespalten worden ist, was dadurch erklärlich wird, daß sich die wahrscheinlich auch an und für sich nur sehr träge reagierende, primär gebildete Chlorquecksilber-thioglykolsäure, $\text{HOCOCH}_2\text{S.Hg.Cl}$, zum allergrößten Teil in fester Form ausscheidet. In weniger starksauren Lösungen dürfte auch ein inneres Salz, $\text{OCOCH}_2\text{S.Hg}$, entstehen können und hierdurch werden vielleicht die kleinen Anomalien unter den Werten der ersten Reihe im Vergleich zu den der zweiten Reihe erklärt. Deutlicheres Opalescieren der titrierten Reaktionslösungen deutete außerdem an, daß in den Versuchen mit neutralisierter Säure etwas Sublimat zu Kalomel reduziert worden war.

Die Möglichkeit, daß die Zersetzung des Mercaptals in zwei mit wesentlich verschiedenen Geschwindigkeiten verlaufenden Stadien verläuft, scheint hier nicht zuzutreffen, sondern in dem Maße, wie das eine Mercaptanmolekül abgespalten wird, scheint das andere sehr schnell nachzufolgen; ein präparativer Versuch, die Bildung eines Halbmercaptals nachzuweisen, fiel auch negativ aus. Dabei wurden 27 g Sublimat (0,1 Mol.) in 500 ccm Wasser mit 21 g (0,1 Mol.) Acetaldehyd-mercaptal-essigsäure versetzt, und nach einer Stunde wurde dann die entstandene, sehr voluminöse Fällung abgesaugt und das Filtrat mit Äther extrahiert. Beim Abdestillieren des Äthers wurden 10,4 g eines krystallinischen Rückstandes erhalten, der nach dem Umkrystallisieren aus Essigester und Benzol als reine Ausgangssäure erkannt wurde.

An Hand der kinetischen Ergebnisse, und auch um diese bestätigt zu erhalten, wurden dann die in der Tab. 2 zusammengestellten Titrationen ausgeführt. Bei diesen Versuchen wurden abgewogene Mengen der Säure in Wasser gelöst, 10 ccm 0,2-molare Sublimatlösung und gegebenenfalls auch andere Halogensalze hinzugefügt, mit Wasser auf 40 ccm aufgefüllt, und dann die Mischungen 1 Stunde auf dem Wasserbade er-

wärmt. Nach dem Abkühlen wurde dann, wenn nötig, Brom- oder Jodkalium hinzugefügt und mit 0,1137 n-Kalilauge und Phenolphthalein titriert. Im allgemeinen hielten sich die Lösungen in der Hitze homogen, um beim Abkühlen stark getrübt und dann beim Zusatz von Bromid, noch mehr beim Jodid, teilweise wieder klar zu werden. Beim Titrieren entstanden höchstens schwach opaleszierende Lösungen; die Umschläge waren gut.

Tabelle 2

Säure g	Zusätze zu den		Lauge (ccm)	
	Reaktionsgemischen	Titriergemischen	gef.	ber.
0,1760	—	20 ccm 0,4 n-KBr	29,45	29,46
0,1783	10 ccm 0,4 n-KCl	desgl.	29,00	29,00
0,1709	desgl.	20 ccm 0,4 n-KJ	28,62	28,60
0,1763	20 ccm 0,4 n-KCl	desgl.	29,49	29,51
0,1762	20 ccm 0,8 n-KBr	10 ccm 0,4 n-KJ	27,80 ^{*)}	29,49
0,1758	20 ccm 0,8 n-KJ	—	15,37 ^{**)}	29,34

^{*)} Nach der Neutralisierung wurde die Lösung noch erhitzt usw., wobei der Verbrauch an Lauge war:

Stunden	1	2	3
Lauge in ccm	0,47	1,28	0,30

Zum Schluß entstand eine Spur eines grauschwarzen Beschlages. Zusammen wurden also 29,30 ccm Lauge, statt ber. 29,49 ccm verbraucht.

^{**)} Beim fortgesetzten Erhitzen wie in ^{*)} wurden verbraucht:

Stunden	1	1	3
Lauge in ccm	3,54	3,43	4,70

Allmählich schied sich auch hier eine grauschwarze Substanz aus; der Versuch wurde daher abgebrochen, bevor die Säurebildung beendet war.

Bei analogen Versuchen mit im voraus neutralisierter Säure wurden die Ergebnisse der Tab. 3 erhalten.

Tabelle 3

Säure g	Zusätze zu den		Lauge (ccm)	
	Reaktionsgemischen	Titriergemischen	gef.	ber.
0,1775	—	20 ccm 0,4 n-KBr	15,08 ^{*)}	14,85
0,1794	10 ccm 0,4 n-KCl	desgl.	15,06	15,01
0,1745	10 ccm 0,8 n-KCl	25 ccm 0,4 n-KJ	14,59	14,80
0,1786	10 ccm 0,8 n-KBr	desgl.	14,47	14,53
0,1745	10 ccm 0,8 n-KJ	—	2,81	14,60

^{*)} Die neutralisierte Lösung war schwach trübe.

Bei einem anderen Versuch wurde eine Lösung von 0,1767 g Säure in 20 ccm 0,4 n-KCl-Lösung mit 10 ccm 0,2 m-Sublimatlösung versetzt und auf dem Wasserbade 1 Stunde lang erhitzt, wonach 10 ccm 0,8 n-KJ-Lösung hinzugefügt wurden. Das Gemisch verbrauchte dann 31,33 ccm, ber. 31,34 ccm, 0,1073 n-Baryt. — Bei einem anderen Versuch wurde das Gemisch von 0,2018 g Säure in 10 ccm Wasser mit 25 ccm 0,1 m-Sublimatlösung während 48 Stunden sich selbst überlassen; es erforderte dann nach Zusatz von 30 ccm 0,4 n-KBr-Lösung zur Neutralisation 12,36 ccm, ber. 12,40 ccm, 0,3098 n-Natronlauge.

Es wurden auch einige Versuche mit gewöhnlichem Alkohol als Lösungsmittel ausgeführt. Dabei war aber die Reaktionsgeschwindigkeit beträchtlich kleiner als in Wasser, denn als 0,2033 g der Säure in 10 ccm Spirit mit 15 ccm einer 0,1 molaren, alkoholischen Sublimatlösung versetzt worden waren, und das Gemisch während 48 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur gestanden hatte, verbrauchte es nach Zusatz von 20 ccm 0,4 n-KBr-Lösung nur 7,60 ccm 0,3098 n-Natronlauge, was einer Umsetzung von 21,8% entspricht. Bei einem analogen Versuch, aber mit der doppelten Menge Sublimat, wurde in derselben Zeit eine Umsetzung von 33,4% erreicht.

Es ist also möglich gewesen, nach Zersetzung mit Sublimat die Mercaptalgruppe der Acetaldehyd-mercaptalessigsäure völlig exakt alkalimetrisch zu bestimmen. Nur in vom Anfang an neutralen Lösungen ohne Chloridzusatz wurde eine geringe Reduktion des Sublimats zu Kalomel unter gleichzeitiger Bildung von freier Säure bemerkt; in mit Jodiden versetzten wäßrigen Lösungen sowie in alkoholischen Lösungen war die Reaktionsgeschwindigkeit für analytische Zwecke ungeeignet gering.

Bei einem durch die Jodtitrierung vervollständigten Versuch wurden 0,1900 g Säure in 10 ccm Wasser mit 25 ccm 0,4 n-KCl-Lösung und 10 ccm 0,2 m-Sublimatlösung versetzt. Nach einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade und Zusatz von 25 ccm 0,4 n-KBr-Lösung verbrauchte das Gemisch 29,40 ccm, ber. 29,32 ccm, 0,1233 n-Natronlauge, und dann nach Zufügen von 20 ccm 0,5 n-KJ-Lösung 19,10 ccm, ber. 19,07 ccm, 0,0948 n-Jodlösung. Der Umschlag war auch bei der Jod-

titrierung tadellos, und die titrierte Lösung danach nur schwach opaleszierend.

Zum Schluß wurden noch einige Versuche mit Mercurisulfat statt des Sublimats angestellt. Dabei wurden zuerst je 10 ccm 0,1 n-Lösungen der Acetaldehyd-mercaptolessigsäure mit 20 ccm Wasser und 10 ccm einer in bezug auf Quecksilbersulfat 0,1 molaren und auf Schwefelsäure 0,5 molaren Lösung versetzt, wonach die Gemische nach verschiedenen Zeiten bei 20° mit 10 ccm 0,5 n-KJ-Lösung versetzt und mit 0,0520 n-Jodlösung titriert wurden. Die hierbei gefundenen Umsetzungen waren:

Minuten	5	15	60	240	1440
Umsatz %	91,8	93,8	95,2	97,2	100,1

Nach Erwärmen einer wie oben zusammengesetzten Lösung 15 Min. auf dem Wasserbade usw. wurden schließlich 0,63 ccm, ber. 0,82 ccm, 0,1040 n-Jodlösung verbraucht; somit ist es möglich, durch Austausch des Quecksilberchlorids gegen das Sulfat die Einwirkungszeit wesentlich abzukürzen.

B. Versuche mit verschiedenen Mercaptal-essigsäuren

Gemäß den bei den Vorversuchen gemachten Erfahrungen wurden je g Gramme der betreffenden Säuren St Stunden mit Gemischen von 20 ccm 0,4 n-KCl- und 10 ccm 0,2 m-Sublimatlösungen auf dem Wasserbade erhitzt, worauf 25 ccm 0,4 n-KBr-Lösung zugefügt, und schließlich das Gemisch gegen Phenolphthalein mit a ccm 0,1233 n-Natronlauge neutralisiert wurde. Wenn dabei klare Lösung entstand, wurden noch 20 ccm 0,5 n-KJ-Lösung hinzugefügt und dann mit J ccm 0,1055 n-Jodlösung¹²⁾ titriert. In den Fällen aber, wo merkbare Mengen von ungelöstem Pulver entstanden waren, blieben die Gemische bis zum folgenden Tage stehen. Dann wurde von dem Pulver abfiltriert, mit etwas Wasser nachgewaschen, und das gewöhnlich gegen Ende der Waschung etwas opaleszierend gewordene Filtrat mit Jodkalium versetzt und mit Jod titriert. Die Resultate gehen aus der Tab. 4 hervor. In dieser Tabelle werden die Zusammensetzungen der Mercaptalsäuren durch die Formel der in ihnen eingehenden Aldehyde angegeben;

¹²⁾ Wo Jodlösungen anderer Konzentrationen verwendet wurden, sind die Werte auf die angegebene umgerechnet worden.

die Bedeutung der übrigen Bezeichnungen geht aus dem schon Gesagten hervor.

Tabelle 4

Aldehydkomponente	g	St	a	Umsatz %	J	Umsatz %
H. CHO	0,1524	2	20,83	61,4	8,44	57,8
desgl.	0,1561	4	28,87	81,1	11,04	78,2 ¹³⁾
CH ₃ . CHO	0,1900	1	28,40	100,5	17,16	100,1
CH ₃ CH ₂ . CHO	0,1927	2	28,26	102,7	16,20	99,4
HOOC. CHO	0,2201	2	32,10	65,9	11,35	65,2
desgl.	0,2240	4	34,29	76,7	12,80	69,6
desgl.	0,2267	6	34,98	78,1	12,55	70,1
C ₆ H ₅ . CHO	0,2474	2	29,77	101,9	17,05	99,0
8,4-(HO) ₂ C ₆ H ₃ . CHO	0,2818	2	(87,7) ¹⁴⁾	(151)	— ¹⁵⁾	—
8,4-(CH ₃ O) ₂ (HO) ₂ C ₆ H ₃ . CHO	0,2659	2	(83,9) ¹⁴⁾	(150)	15,78	99,8
8,4-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃ . CHO	0,2572	1	25,09	99,8	14,66	99,9
8,4-CH ₃ O ₂ C ₆ H ₃ . CHO	0,2996	2	80,85	100,7	17,85	99,4
C ₆ H ₄ CH ₂ . CHO	0,2518	2	28,57	100,2	16,40	98,8
C ₆ H ₃ CH ₂ CH ₂ . CHO	0,2615	2	28,84	100,5	16,80	98,7
C ₆ H ₃ CH:CH. CHO	0,2621	2	28,85	102,8	16,85	98,1
C ₆ H ₄ O. CHO	0,2348	2	29,08	100,0	16,70	98,5
HO. CHO ¹⁶⁾	0,1753	2	34,80	100,1	17,66	101,4

Mit Ausnahme der Formaldehyd- und Glyoxylsäurederivate haben sich also die untersuchten Mercaptal-essigsäuren unter den gewählten Bedingungen vollständig aufspalten lassen; nur bei den aromatische Oxygruppen enthaltenden Verbindungen ist die Reduktion des Sublimats zu stark gewesen, um alkalimetrische Titrierung zu erlauben. In allen Fällen, wo diese Titrierung angewendet werden konnte, hat auch die jodometrische Titrierung annehmbare Werte gegeben, das war auch bei der Vanillinverbindung der Fall, während eintretende Verfärbung bei der Protocatechu-mercaptal-essigsäure auch diese Bestimmungsmethode unbrauchbar machte.

¹³⁾ Auch beim Weglassen des Kaliumchlorids oder Austausch des Sublimats gegen Mercurisulfat wurden keine brauchbaren Werte erhalten.

¹⁴⁾ Umschläge sehr unscharf.

¹⁵⁾ Wegen starker Braunfärbung der Lösung während des Aufbewahrens und noch mehr bei der Jodtitrierung konnte diese nicht durchgeführt werden.

¹⁶⁾ Zusammensetzung der Säure: CH:(SCH₂COOH)₂.

C. Versuche mit dem Glykose-diäthylmercaptal

0,2488 g Glykose-diäthylmercaptal vom Schmp. 180—181°, nach E. Fischer²⁾ dargestellt und aus Alkohol umkrystallisiert, wurden in 20 ccm heißem Wasser gelöst und mit 20 ccm einer 0,1 molaren Sublimatlösung versetzt. Dabei trat sogleich Trübung ein, und bald entstand eine weiße, käsige Fällung. Nach einstündigem Erkalten wurden 25 ccm 0,4 n-KBr-Lösung hinzugefügt, wonach das Gemisch von 10,45 ccm 0,1078 n-Baryt neutralisiert wurde; das entspricht einer Umsetzung von 64,5%. — Bei einem erneuten Versuch, aber mit 0,2585 g Substanz und einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade, wurden 16,80 ccm, ber. 16,83 ccm, der Barytlauge verbraucht, und bei einem dritten mit 0,2567 g Substanz und Erhitzung während 3 Stunden war der Verbrauch an Lauge 16,71 ccm, ber. 16,71 ccm. — Nach Erhitzen von 0,2547 g des Mercaptals während einer Stunde, und mit Zusätzen wie oben, wurden 17 ccm 0,4 n-KJ-Lösung statt der Bromidlösung hinzugefügt, was zur Folge hatte, daß sich der Niederschlag teilweise löste, ein starker Mercaptangeruch bemerkbar wurde, und mit unscharfem Umschlag 11,4 ccm, statt ber. 16,58 ccm, Barytlauge verbraucht wurden. — Beim Erhitzen während einer Stunde von 0,2516 g Mercaptal mit 20 ccm 0,4 n-KCl-Lösung und Sublimat wie üblich, machte sich auch Mercaptangeruch bemerkbar, und nach Zusatz von Bromkalium wurden 15,51 ccm Baryt, statt ber. 16,38 ccm, verbraucht; nach ähnlicher Behandlung von 0,2516 g Mercaptal während 2 Stunden in der Hitze, betrug der Laugenverbrauch nur 10,95 ccm anstatt ber. 16,38 ccm. — Nach Ersatz des Chlorids durch Kaliumbromid und einstündigem Erhitzen wurden von 0,2537 g Mercaptal 12,85 ccm Lauge verbraucht, während die berechnete Menge 16,52 ccm betrug; und als zum Schluß bei einem ähnlichen Versuch Jodkalium in derselben Menge zugesetzt worden war, wurde das Gemisch schon von 4,95 ccm, ber. 16,52 ccm, Barytlauge neutralisiert.

Bei hinreichend langer Einwirkung von Sublimat allein (1 Stunde auf dem Wasserbade) auf das Glykose-mercaptal wird also die Mercaptalgruppe vollständig aufgespalten, und nach dem Erkalten erlaubt das entstandene Mercaptid auch Vorhandensein von Kaliumbromid in für titrimetrische Bestimmung der freigemachten Säure hinreichender Menge. Fügt man dagegen

das Salz schon im voraus hinzu, so ist die Komplexität des Mercaptids nicht groß genug, um in der Hitze das Entweichen von Mercaptan zu verhindern, und bei Anwesenheit eines Jodids ist nicht einmal in der Kälte die alkalimetrische Titrierung möglich.

Bei einem durch Jodtitrierung vervollständigten Versuch wurden 0,2528 g des Mercaptals 1 Stunde in 20 ccm Wasser und 10 ccm 0,2 m-Sublimatlösung erhitzt, wonach das Gemisch mit 25 ccm 0,4 n-KBr versetzt und dann mit 14,10 ccm, ber. 14,32 ccm, 0,1233 n-Natronlauge neutralisiert wurde. Nach Zusatz von 20 ccm 2 n-Salzsäure zwecks Zersetzung des Mercaptids und Äther zur Aufnahme des bei der Jodtitrierung gebildeten Disulfids, verbrauchte das Gemisch 16,40 ccm, statt ber. 16,74 ccm, 0,1055 n-Jodlösung.

In alkoholischer Lösung ist auch hier die Reaktionsgeschwindigkeit stark herabgesetzt, denn beim Erhitzen von 0,2554 g Mercaptal auf dem Wasserbade während einer Stunde in 30 ccm einer 0,067 molaren Lösung von Sublimat in 95 proz. Alkohol und nachfolgendem Zusatz von 25 ccm 0,4 n-KBr-Lösung wurden nur 12,73 ccm 0,1073 n-Barytlauge verbraucht, was einer Umsetzung von 76,6% entspricht.

D. Versuche mit Mercaptol-essigsäuren

Die in der Tab. 5 zusammengestellten Versuche wurden wie die der Tab. 4 ausgeführt; auch die Bezeichnungen sind die gleichen.

Tabelle 5

Ketonkomponente	g	St	α	Umsatz %	J	Umsatz %
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	0,1928	2	28,05	101,1	16,20	99,4
$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_2\text{CO}$	0,1933	2	26,74	103,2	15,55	99,3
$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{CO}$	0,2228	2	35,30	98,8	16,50	99,3
$\text{HOOCCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CO}$	0,2410	2	29,19	99,3 ¹⁷⁾	17,05	100,1
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OCOCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CO}$	0,2790	2	31,15	103,9 ¹⁷⁾	17,90	100,2
$\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CO}$	0,2578	2	37,30	101,8	17,50	101,0
$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$	0,2362	2	29,15	101,0	16,30	99,1
$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_2\text{CO}$	0,2450	2	28,01	101,7	16,13	99,4
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CO}$	0,2966	2	23,84	72,4	13,75	85,2
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CO}$	0,2968	6 ¹⁸⁾	23,84	104,9	15,80	97,8

¹⁷⁾ Unter der Voraussetzung berechnet, daß die Acetessigsäure in Aceton usw. zerfällt.

¹⁸⁾ Die Substanz wurde hier zuerst in 10 ccm Alkohol gelöst.

Alle Bestimmungen haben also annehmbare Werte gegeben. Nur die Benzophenon-mercaptolessigsäure war dank ihrer Schwerlöslichkeit widerspenstig, aber durch Zusatz von etwas Alkohol konnte auch sie bewältigt werden.

IV. Cadmiumversuche

A. Vorversuche

Da es sich bald zeigte, daß das Cadmiumion nicht in einigermaßen saurer Lösung auf die Mercaptalbindung einwirkt, wurden zuerst einige Versuche mit Natriumacetat als Puffer ausgeführt. Hierbei wurden Lösungen von g Gramme Acetaldehydmercaptal-essigsäure in aq ccm Wasser mit (etwa 15 ccm) 0,1 n-Natronlauge neutralisiert, mit $NaAc$ ccm 1 n-Natriumacetatlösung und Cd ccm 0,4 m-Cadmiumsulfatlösung versetzt und dann St Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Das Gemisch aus Lösung und ausgefälltem, weißem Pulver wurde dann abgekühlt, mit 15 à 20 ccm 2 n-Salzsäure versetzt, und die dann entstandene, homogene Lösung mit J ccm 0,1055 n-Jodlösung titriert.¹⁹⁾ Die Resultate gehen aus der Tab. 6 hervor.

Tabelle 6

g	aq	$NaAc$	Cd	St	J	% Umsatz
0,1875	20	5	10	1	11,35	87,1
0,1848	20	5	10	2	14,45	86,8
0,1842	20	5	10	4	16,10	96,9
0,1855	10	5	20	1	14,60	87,3
0,1836	10	5	20	2	16,18	97,7
0,1852	10	5	20	4	16,74	100,2
0,1844	5	10	20	1	14,05	84,5
0,1858	5	10	20	2	16,25	97,0
0,1861	5	10	20	4	16,80	100,1

Ähnliche Versuche mit g Gramme Säure, u Gramme Harnstoff, Cd ccm 0,4 m-Cadmiumsulfatlösung, HCl ccm 2 n-Salzsäure zur Auflösung der Fällung und J ccm 0,1059 n-Jodlösung ergaben die in der Tab. 7 zusammengestellten Resultate.

¹⁹⁾ Da die Acetaldehyd-mercaptolessigsäure selber besonders bei Gegenwart des Cadmiumions (vgl. den folgenden Abschnitt) etwas Jod verbrauchen kann, sind die Werte bei unvollständigen Umsätzen etwas zu hoch.

Tabelle 7

<i>g</i>	"	<i>Cd</i>	<i>St</i>	<i>HCl</i>	<i>J</i>	% Umsatz
0,1837	0,8	20	1	2	9,30	56,4
0,1851	0,8	20	2	15	13,80	88,0
0,1870	0,8	20	4	10	16,80	100,0
0,1877	0,6	20	1	10	11,57	68,8
0,1867	0,6	20	2	15	16,10	96,0
0,1849	0,6	20	4	10	16,67	100,8
0,1881	1,2	10 ²⁰⁾	2	15	16,46	97,3
0,1900	1,2	20	2	10	16,90	99,0
0,1874	1,2	20	2	15	16,68	99,1
0,1864	1,2	20	2	20 ²¹⁾	16,58	98,7
0,1849	1,2	20	4	15	16,62	100,0
0,1880	1,2	20	6	15	16,93	100,2

Bei hinreichend langem Erhitzen in annähernd neutraler Lösung wird also die Acetaldehyd-mercaptopaldehydsäure von dem Cadmiumion vollständig aufgespalten. Um über den dabei entstehenden Niederschlag Auskunft zu erhalten, wurde eine Lösung von 1,0 g der Säure, 5 g Cadmiumsulfat und 8 g Harnstoff auf dem Wasserbade 1 Stunde erhitzt; nach dem Erkalten wurde der aus kleinen, runden, weißen Körnchen bestehende Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Das Gewicht des Pulvers betrug dann 0,9 g und nach dem Trocknen, zuletzt über Schwefelsäure (Gewichtsverlust 0,9%), wurde es analysiert, wobei es sich als aus sekundärem Cadmiumthioglykolat, $\text{Cd.O.CO.CH}_2\text{.S}$, bestehend erwies.

0,3481 g Subst.: 0,3541 g CdSO_4 . — 0,2124 g Subst. nach Auflösen in 20 ccm 1 n-Salzsäure: 9,88 ccm 0,1055 n-Jodlösung.

$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{SCd}$ (202,5)	Ber. Cd 55,51	S 15,88
	Gef. „ 54,85	„ 15,65

Nach zweistündigem Erhitzen der Mutterlauge wurden noch 1,2 g einer Fällung erhalten, die aber nur 14,20% S enthielt. Da sie außerdem beim Lösen in Salzsäure Gasentwicklung ergab, dürfte sie Carbonat, entstanden durch Hydrolyse des Harnstoffs, enthalten haben. — Die Löslichkeit des Cadmiumthioglykolats in Wasser ist sehr gering, denn als 0,1878 g der Acetaldehyd-mercaptopaldehydsäure 2 Stunden mit

²⁰⁾ Auch 10 ccm Wasser wurden zugefügt.

²¹⁾ Jodtitrierung erst 20 Minuten nach dem Sauer machen.

1,2 g Harnstoff und 20 ccm 0,4 m-Cadmiumsulfatlösung erwärmt worden waren, verbrauchte das nach dem Erkalten filtrierte und gewaschene Pulver 16,85 ccm derselben Jodlösung wie oben, während der Jodverbrauch des Filtrates 0,10 ccm betrug. Zusammen wurden also 16,95 ccm Jodlösung verbraucht, gegen ber. 16,94 ccm.

B. Versuche mit verschiedenen Mercaptal-essigsäuren

Aus den Vorversuchen war hervorgegangen, daß sowohl Natriumacetat wie Harnstoff verwendbar sind, um die Konzentration des Wasserstoffions hinreichend niedrig zu halten. Da aber das Arbeiten mit Harnstoff das einfachere und vielleicht auch sicherere ist, wurde dieser Stoff bei den Cadmiumversuchen mit verschiedenen Mercaptal-essigsäuren benutzt. Bei diesen Versuchen wurden je *g* Gramme der betreffenden Säure, 1,2 g Harnstoff und 20 ccm 0,4 m-Cadmiumsulfatlösung während *St* Stunden im siedenden Wasserbade erhitzt, das Gemisch dann abgekühlt, mit 15 & 20 ccm 2 n-Salzsäure versetzt und dann mit *J* ccm 0,1055 n-Jodlösung titriert. Die Resultate gehen aus der Tab. 8 hervor.

Tabelle 8

Aldehydkomponente	<i>g</i>	<i>St</i>	<i>J</i>	% Umsatz
H. CHO	0,1641 ^{*)}	2	0,08	—
desgl.	0,1554	6	0,08	—
CH ₃ .CHO	0,1849	4	16,68	100,0
CH ₃ CH ₂ .CHO	0,1916	2	16,15	99,7
desgl.	0,1926	4	16,30	100,1
HOOC.CHO	0,2213	2	0,50	2,9
desgl.	0,2172	5	1,00	5,7
C ₆ H ₅ .CHO	0,2491	2	17,88	100,2
3,4-(HO) ₂ C ₆ H ₃ .CHO	0,2780	1	17,40	100,1
desgl.	0,2780	2	17,25	99,6
„	0,2755	4	17,15	99,9

^{*)} Hierbei entstand zuerst eine klare Lösung, aber bald wurde ein grobkristallinisches, weißes Pulver abgeschieden. In derselben Weise aus mit Natronlauge neutralisierter Säure und Cadmiumsulfat erhaltenes Pulver zeigte sich als aus dem Cadmiumsalz der Formaldehyd-mercaptal-essigsäure bestehend, denn 0,3755 g des an der Luft getrockneten Salzes ergaben 0,2533 g CdSO₄, ber. Cd 36,66, gef. Cd 36,33.

Tabelle 8 (Fortsetzung)

Aldehydkomponente	g	St	J	% Umsatz
3,4-(CH ₃ O)(HO)C ₆ H ₃ .CHO	0,2954	2	17,60	100,0
desgl.	0,2962	4	17,66	100,0
3,4-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃ .CHO . .	0,3010	2	17,15	99,8
3,4-CH ₃ O ₂ C ₆ H ₃ .CHO . .	0,2951	1	17,65	99,8
desgl.	0,2936	2	23,58	99,9
C ₆ H ₅ CH ₂ .CHO	0,2568	2	4,60	27,0
desgl.	0,2628	4	6,00	34,5
C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂ .CHO	0,2679	2	1,80	10,6
desgl.	0,2631	4	2,55	15,4
C ₆ H ₅ CH:CH.CHO	0,2742	2	17,89	99,8
desgl.	0,2668	4	16,98	99,8
C ₆ H ₅ O.CHO	0,2343	1 ¹³⁾	15,05	92,4
desgl.	0,2320	2	16,00	95,4
HO.CHO ¹³⁾	0,1761	1	17,53	100,2
desgl.	0,1722	2	17,18	100,1

Außer den Formaldehyd- und Glyoxylsäurederivaten haben hier auch die Mercaptal-essigsäuren des Phenylacetaldehyds und des Hydrozimaldehyds zu geringes Reaktionsvermögen dem Cadmiumion gegenüber gezeigt, um in annehmbaren Zeiten einigermaßen vollständig aufgespalten zu werden. Offenbar ist das Cadmiumion in dieser Beziehung weniger effektiv als das Mercurion, aber wo nicht Komplikationen durch zu große Beständigkeit der Mercaptale, Schwerlöslichkeit der Cadmiumsalze oder undefinierbare Zersetzungen eingetreten sind, konnte man mittels der Cadmiummethode noch schärfere Bestimmungen als mittels des Quecksilberverfahrens erhalten. Bemerkenswert ist auch, daß die Protocatechu-mercaptalessigsäure hier keine Schwierigkeiten machte.

Bei einem in ähnlicher Weise mit 0,2543 g des Glykose-diäthylmercaptals vorgenommenen Versuch wurden nach vierstündigem Erhitzen nur 1,40 ccm Jodlösung verbraucht, was einer Umsetzung von 8,3% entspricht; zum Spalten dieses Mercaptals ist also das Cadmiumion nicht zu empfehlen.

C. Versuche mit Mercaptol-essigsäuren

Die in der Tab. 9 zusammengestellten Versuche wurden ganz wie die oben beschriebenen ausgeführt.

¹³⁾ Bei den Versuchen mit der Furfurol-mercaptalessigsäure wurden Lösungen und Fällungen braungelb verfärbt.

Tabelle 9

Ketonkomponente	g	St	J	% Umsatz
(CH ₃) ₂ :CO	0,1878	1	15,92	100,3
desgl.	0,1874	2	15,88	100,2
C ₂ H ₅ (CH ₃):CO	0,1956	1	16,65	100,5
desgl.	0,2018	2	16,00	99,9
HOCO(CH ₃):CO	0,2284	1	16,10	96,6
desgl.	0,2288	2	16,72	100,2
"	0,2286	4	16,70	100,2
HOCOCH ₂ (CH ₃):CO	0,2431	2	17,15	99,8
desgl.	0,2484	4	17,20	100,0
C ₂ H ₅ OCOCH ₂ (CH ₃):CO	0,2789	2	16,85	96,1
desgl.	0,2789	4	16,89	96,8
HOCOCH ₂ CH ₂ (CH ₃):CO	0,2570	2	17,25	99,9
desgl.	0,2527	4	17,05	100,4
C ₆ H ₅ :O	0,2369	2	17,02	100,1
desgl.	0,2379	4	17,18	100,4
C ₆ H ₅ (CH ₃):CO	0,2443	2	16,20	100,1
desgl.	0,2444	4	16,20	100,1
(C ₆ H ₅) ₂ :CO	0,3113	4	8,60	50,7

Von den etwas zu großen Fehlern bei der Acetessigesterm-mercaptolessigsäure abgesehen hat sich also hier, wie bei den Quecksilberversuchen nur die Benzophenon-mercaptolessigsäure einer vollständigen Aufspaltung entzogen, während im übrigen tadellose Werte erhalten worden sind.

V. Jodversuche

A. Präparative Versuche

Bei einem Versuch mit Acetaldehyd-mercaptolessigsäure und Jod in saurer Lösung wurden 5,2 g der Säure in 100 ccm Wasser mit 6,5 g pulverisierten Jods versetzt und das Gemisch dann und wann umgeschüttelt. Am Anfang wurde das Jod in demselben Maße verbraucht, wie es in Lösung ging; allmählich wurde aber die Umsetzung langsamer, und nach $\frac{1}{2}$ Stunde war alles Jod gelöst, und die Lösung intensiv braun gefärbt. Da sie noch nach 2 Wochen nicht völlig entfärbt war, wurde das überschüssige Jod mit 20 ccm 0,1 m-Hyposulfitlösung reduziert; dann wurden von der stark nach Acetaldehyd riechenden Lösung 25 ccm abdestilliert. Das Destillat wurde mit 5 g Thioglykolsäure und 10 ccm 5 n-Salzsäure versetzt, wonach der Aldehydgeruch bald verschwunden war, und die Lösung beim freiwilligen Eindunsten in reich-

licher Menge Krystalle von aufs neue gebildeter Acetaldehyd-mercaptalessigsäure vom Schmp. 109—110° und Äquiv.-Gew. 104,7, ber. 105,1 absetzte. — Der Rückstand nach der Destillation wurde mit 3×100 ccm Äther extrahiert, und ergab dabei 4,5 g Dithiodiglykolsäure vom Schmelzpunkt etwa 102 bis 106° und Äquiv.-Gew. 98,1, nach dem Umkrystallisieren durch Fällung mit Benzol aus ihrer Lösung in Essigester Schmp. 108,5—109,5° und Äquiv.-Gew. 90,8, ber. 91,1. — Bei einem ähnlichen Versuch, aber bei Anwesenheit von 7,2 g überschüssiger Soda, wurde das Jod viel schneller verbraucht und Kohlensäure entwickelt. Nach 2 Stunden war die Lösung farblos geworden; weitere 0,5 g zugesetztes Jod waren am folgenden Tag verbraucht, wonach die Lösung wie oben 4,1 g Dithiodiglykolsäure ergab.

Beim Turbinieren von 6,8 g Benzaldehyd-mercaptalessigsäure in 100 ccm Wasser mit 6,5 g Jod war dieses noch nach einer Woche nicht verbraucht, aber die Säure verschwunden, und statt ihrer ein dunkelbraunes Öl abgeschieden. Beim Schütteln des Gemisches mit 25 ccm Benzol entstand eine rotbraune Wasser- und eine violettrote Benzolschicht, welche beide nach Zusatz von ein paar Tropfen verdünnter schwefliger Säure farblos wurden. Aus der wäßrigen Schicht wurden mit Äther 4,2 g Dithiodiglykolsäure gewonnen, während die Benzolschicht nach Zusatz von 6 g Thioglykolsäure allmählich 6,2 g Benzaldehyd-mercaptalessigsäure vom Schmp. 123 bis 125° und Äquiv.-Gew. 134,1, ber. 136,1, ausschied. — Bei Gegenwart von Soda traten ähnliche Verhältnisse wie bei der Acetaldehyd-mercaptalessigsäure ein, und der hier am Schluß der Reaktion als farbloses Öl ausgeschiedene Aldehyd ergab nach Umsatz mit Thioglykolsäure und Umfällen des Kondensationsproduktes mit Salzsäure aus seiner Lösung in Sodalösung 5,5 g Benzaldehyd-mercaptalessigsäure vom Schmp. 125—127° und Äquiv.-Gew. 135,5, ber. 136,1.

Ähnliche Versuche in sauren und sodaalkalischen Lösungen mit den Mercaptalessigsäuren des Vanillins, des Veratrumaldehyds, des Piperonals und des Zimtaldehyds gaben dieselben Resultate wie die Benzaldehyd-mercaptalessigsäure. Nur bei der Vanillin-mercaptalessigsäure wurden die Reaktionsprodukte in etwas geringeren Ausbeuten und weniger reiner Form erhalten.

B. Quantitative Versuche

Nach Neutralisierung von 10,00 ccm einer $\frac{1}{6}$ n-Lösung der Acetaldehyd-mercaptalessigsäure mit 17,29 ccm 0,1157 n-Natronlauge, Zusatz von 12 ccm Wasser und 21,00 ccm $\frac{1}{10}$ n-Lösung von Jod in Jodkaliumlösung und Aufbewahren bei gewöhnlicher Temperatur bis zum folgenden Tage, erforderte die dann farblose Lösung zur Neutralisierung 17,88 ccm der Lauge, 20,46 ccm der Jodlösung entsprechend. Etwas mehr als die der Oxydation der Mercaptalsäure zu Aldehyd und Disulfid entsprechende Menge Jod war also verbraucht worden, während die Produktion an Säure etwas kleiner als der Jodverbrauch war. Eine Oxydation der entstandenen Dithiodiglykolsäure dürfte daher auch mit im Spiel gewesen sein, und daß eine solche Reaktion unter den betreffenden Verhältnissen auch stattfindet, wurde durch einen besonderen Versuch gezeigt. Hierbei wurden 10,00 ccm einer $\frac{1}{10}$ n-Lösung der Dithiodiglykolsäure mit 8,64 ccm derselben Natronlauge wie oben neutralisiert und mit 12 ccm Wasser und 10,00 ccm Jodlösung versetzt, wonach am folgenden Tage die dann entfärbte Lösung 8,01 ccm Natronlauge, 9,27 ccm Jodlösung entsprechend, verbrauchte.

Um festzustellen, in welchem Umfange die Dithiodiglykolsäure, (H_2B), mit der Acetaldehyd-mercaptalessigsäure, (H_2A), um das Jod zu konkurrieren vermag, wurden bei 20,0° aufbewahrte Lösungen verschiedener Zusammensetzungen mit Thiosulfat titriert und daraus die Umsetzungen in Prozenten des ursprünglich anwesenden Jods berechnet. Die Ergebnisse gehen aus der Tab. 10 hervor.

Tabelle 10

Zusammensetzung der Lösungen	% Umsatz nach folgenden Zeiten in Minuten:				
	30	60	120	240	480
$[H_2A] = [J_2] + [J_2]^{2*} = 0,025, [HCl] = 0,05$	62,8	79,9	92,0	98,5	—
$[H_2B] = \text{„} \text{„} = \text{„} \text{„} \text{„}$	5,4	9,8	17,0	31,0	—
$[H_2A] = \text{„} \text{„} = \text{„} \text{„} \text{„}$	65,9	81,8	92,5	98,2	—
$[H_2B] = \text{„} \text{„} = \text{„} \text{„} \text{„}$	5,0	8,5	16,0	28,0	47,0
$[Na_2A] = \text{„} \text{„} = \text{„} \text{„} \text{„}$	89,0	91,4	93,1	95,8	—
$[Na_2B] = \text{„} \text{„} = \text{„} \text{„} \text{„}$	6,8	10,9	21,8	36,8	—

* $[KJ] + [KJ_2] = \text{etwa } 0,05$.

Der Verbrauch an Jod durch die Dithiodiglykolsäure ist also zu groß, um eine exakte jodometrische Bestimmung der Mercaptalgruppe zu erlauben.

C. Kinetische Versuche

1. Arbeitsmethodik

Um einige Orientierung über die Verhältnisse bei der Einwirkung des Jods auf Mercaptal-essigsäuren zu bekommen, wurde zuerst nachgesehen, wie viel von einer 0,1 n-Lösung von Jod in 0,15 n-Jodkalium zu je 50 ccm von verschiedenen Lösungen der Acetaldehyd-mercaptal-essigsäure erforderlich waren, damit der Umschlag für den letzten Tropfen (0,04 ccm) bzw. 5, 15, 30 und 60 Sekunden sichtbar blieb. Die Resultate gehen aus der Tab. 11 hervor.

Tabelle 11

Zusammensetzung der Lösungen				5	15	30	60 Sek.
[H ₂ A]=0,005				0,12	0,20	0,30	0,42 ccm
" "	[HCl]	=0,01		0,04	0,08	0,12	0,16 "
" "	"	=0,1		—	0,04	0,12	0,16 "
" "	"	=1,0		—	0,04	0,12	0,24 "
" "	[KJ]	=0,01					Umschlag für den ersten Tropfen 7 Min. sichtbar
" "	"	"	[HCl]=0,01				Umschlag für den ersten Tropfen 45 Min. sichtbar
" "	[CaSO ₄]	=0,05		0,40	0,80	1,20	1,90 ccm
" "	"	"	[HCl]=0,01	0,16	0,32	0,60	0,92 "
" "	[CO(NH ₂) ₂]	=0,1		0,60	0,88	1,28	2,00 "
[Na ₂ A]	"	"		0,30	1,80	2,16	2,70 "
" "	[KJ]	=0,01		0,04	0,08	1,00	1,90 "
" "	"	=0,02		—	—	—	0,04 "
" "	"	=0,05					Umschlag für den ersten Tropfen 4 Min. sichtbar
" "	[NaHCO ₃]	=0,01		1,10	1,88	3,00	3,40 ccm
" "	"	"	[KJ] =0,01	0,04	0,08	1,72	2,80 "
" "	"	"	" =0,02	—	—	—	0,04 "
" "	"	"	" =0,05				Umschlag für den ersten Tropfen 4 Min. sichtbar

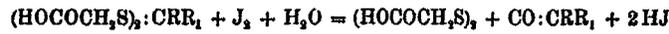
Aus den Ergebnissen der Tabelle geht hervor, daß die Umsetzung bis zu einer bald erreichbaren Grenze um so langsamer verläuft, je saurer die Lösung ist, und daß sie von dem Jodion sehr stark gebremst wird. In sauren Lösungen genügt schon eine sehr geringe Konzentration an diesem Ion, um einen scharfen Umschlag zu erlauben, und da außerdem gefunden

wurde, daß Lösungen von den sonstigen bei der Reaktion entstehenden Stoffen, der Dithiodiglykolsäure und dem Acetaldehyd, mit je einem Tropfen der Jodlösung mehrere Stunden brauchten, ehe die Färbung verblaßte, konnten die Messungen in sehr einfacher Weise ausgeführt werden. Hierbei wurde so verfahren, daß zu der temperierten Lösung von Jod usw. aus einer schnell auslaufenden Pipette eine, gewöhnlich 0,5 Millimol der betreffenden Thioglykolsäureverbindung enthaltende, ebenfalls temperierte Lösung gegeben wurde, worauf nach gewünschter Zeit 0,05 n-Thiosulfatlösung in möglichst geringem Überschuß zugesetzt und dann unmittelbar mit 0,05 n-Jodlösung zurücktitriert wurde. Alle Messungen wurden bei 20,0° ausgeführt; daß zu der Bereitung der Lösungen benutzte Wasser wurde kurz vor der Verwendung ausgekocht; als Reaktionsgefäße dienten mit Kohlensäure ausgespülte und mit Glasstöpseln verschlossene Erlenmeyer-Kölbchen.

Als Bezeichnungen werden im folgenden verwendet:

- a für die ursprüngliche Konzentration der Mercaptal-, bzw. Mercaptolessigsäure,
- b für die ursprüngliche Bruttokonzentration des Jods,
- $\overset{0}{c}$ " " " " " " Kaliumjodids,
- x " " Konzentrationen der Reaktionsprodukte, bzw. 2x für die Konzentration des entstandenen Jodwasserstoffs,
- t für die Zeit, in Minuten gerechnet.

Alle Konzentrationen werden in Molen pro Liter angegeben, und die Berechnungen wurden zuerst unter den Voraussetzungen durchgeführt, daß bei der Reaktion:



entweder alles Jod, oder nur das als J_2 -Moleküle vorhandene an der Umsetzung beteiligt ist. Im ersten Falle bekommt man die einfache, bimolekulare Gleichung:

$$C_2 = \frac{x}{a - t(a-x)}, \quad \text{bzw.} \quad C_2 = \frac{1}{0,4343 t(a-b)} \cdot \log \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$$

$a = b$ $a \geq b$

Wenn man in dem anderen Falle voraussetzt, daß das Gleichgewicht $\text{J}_2 + \bar{\text{J}} \rightleftharpoons \bar{\text{J}}_2$ sich momentan einstellt, und daß also

$$[\text{J}_2] = k \frac{[\bar{\text{J}}]}{[\bar{\text{J}}]}, \quad \text{oder approximativ} \quad [\text{J}_2] = k \frac{b-x}{c-b+3x},$$

kommt man zu der Differentialgleichung

$$\frac{dx}{dt} = C_k \cdot \frac{(a-x)(b-x)}{a-b+3x},$$

woraus:

$$C_k = \frac{1}{t} \left[\frac{(2a+c)x}{a(a-x)} - 3 \ln \frac{a}{a-x} \right],$$

$a = b$

bzw.

$$C_k = \frac{1}{t(a-b)} \left[(c-b) \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} - 3a \ln \frac{a}{a-x} + 3b \ln \frac{b}{b-x} \right],$$

$a \geq b$

oder, wenn man die auf a und b bezogenen, monomolekularen Geschwindigkeitskoeffizienten mit C_a und C_b bezeichnet:

$$C_k = (2a+c)C_b - 3C_a,$$

$a = b$

bzw.

$$C_k = \frac{1}{a-b} [(2b+c)C_b - (3a-b+c)C_a].$$

$a \geq b$

2. Versuche mit der Acetaldehyd-mercaptopalessigsäure

a) Einfluß des Wasserstoffions

Um den Einfluß des Wasserstoffions auf die Jodoxydation der Acetaldehyd-mercaptopalessigsäure besser kennen zu lernen, wurden die in der Tab. 12 zusammengestellten Messungen ausgeführt. Dabei waren durchgehend $a=b=0,0200$ und $c=0,1000$, während die Konzentration des zugesetzten Chlorwasserstoffs variiert wurde.

Tabelle 12

t	$a-x$	C_3	C_4	t	$a-x$	C_3	C_4
[HCl] = 0				[HCl] = 0,0100			
3	0,0172	2,71	0,229	3	0,0183	1,55	0,128
6	163	1,89	0,163	6	173	1,30	0,110
9	155	1,81	0,141	9	166	1,14	0,097
13	142	1,57	0,141	13	153	1,18	0,104
18	1255	1,65	0,153	19	133	1,33	0,121
25	105	1,81	0,176	25	118	1,39	0,131
40	77	2,00	0,208	40	87	1,62	0,165
70	47	2,38	0,263	70	52	2,08	0,227

Tabelle 12 (Fortsetzung)

t	$\alpha - x$	C_3	C_4	t	$\alpha - x$	C_3	C_4
[HCl] = 0,0200				[HCl] = 0,0800			
8	0,0186	1,85	0,111	8	0,0188	1,06	0,087
6	1775	1,06	0,088	6	179	0,98	0,081
9	170	0,98	0,088	9	171	0,94	0,080
18	157	1,05	0,092	18	159	0,99	0,086
18	143	1,11	0,099	18	145	1,05	0,094
25	124	1,23	0,114	25	125	1,20	0,112
40	91	1,50	0,150	40	94	1,41	0,141
70	55	1,88	0,208	70	57	1,79	0,197
[HCl] = 0,0400				[HCl] = 0,0500			
8	0,0188	1,06	0,087	8	0,0188	1,06	0,087
6	179	0,98	0,081	6	179	0,98	0,081
9	172	0,90	0,076	9	171	0,94	0,080
18	160	0,96	0,088	18	161	0,93	0,080
18	147	1,00	0,089	18	145	1,05	0,094
25	128	1,13	0,104	25	127	1,15	0,106
40	97	1,33	0,132	40	97	1,33	0,132
70	59	1,71	0,187	70	60	1,67	0,182
[HCl] = 0,0600				[HCl] = 0,0800			
8	0,0188	1,06	0,087	8	0,0187	1,16	0,095
6	179	0,98	0,081	6	179	0,98	0,081
9	172	0,90	0,076	9	171	0,94	0,080
18	160	0,96	0,088	18	161	0,93	0,080
18	146	1,03	0,091	18	146	1,03	0,091
25	128	1,13	0,104	25	129	1,10	0,101
40	97	1,33	0,132	40	98	1,30	0,129
70	60	1,67	0,182	70	62	1,59	0,172
[HCl] = 0,1000				[HCl] = 0,1000			
6	0,0180	0,98	0,077	25	0,0127	1,15	0,106
9	172	0,90	0,076	40	98	1,30	0,129
18	160	0,96	0,083	70	62	1,59	0,172
18	146	1,03	0,091				

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, daß die durch den Chlorwasserstoff verursachte Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit bei etwa $[HCl] = 0,03$ ihre Grenze hat, und die Ursache dieser Herabsetzung dürfte daher nur in der Zurückdrängung der Dissoziation der Acetaldehyd-mercaptalessigsäure zu suchen sein. Mit steigender Chlorwasserstoffkonzentration werden auch die anfänglichen Gänge in den Geschwindigkeitskoeffizienten kleiner, weil die bremsende Wirkung des von dem gebildeten Jodwasserstoffe stammenden Wasserstoffions weniger merkbar wird. Das später einsetzende Ansteigen dieser Koeffizienten wird in den folgenden Paragraphen diskutiert.

b) Die Ordnung der Reaktion

Dank den einander entgegengesetzten Einflüssen der während der Umsetzung entstehenden Stoffe, des Jodwasserstoffs und der Dithiodiglykolsäure, haben die in der Tab. 12 mitgeteilten Messungen sogar weniger stark ansteigende Werte für C_2 als für C_1 ergeben. Um sicherer zwischen diesen Koeffizienten wählen zu können, wurden bei konstanten Chlorwasserstoff- und Jodkaliumkonzentrationen, nämlich $[HCl] = 0,0500$ und $[KJ] = 0,1000$, die Anfangskonzentrationen a und b der Acetaldehyd-mercaptalessigsäure und des Jods variiert. Die hierbei erhaltenen Resultate sind in der Tab. 13 zusammengestellt.

Tabelle 13

t	$a - x$	C_1	C_2	t	$a - x$	C_1	C_2
$a = b = 0,0200$				$a = 0,0200, b = 0,0100$			
4	0,0184	1,09	0,090	6	0,0190	0,90	0,082
6	178	1,03	0,086	8	188	0,88	0,076
8	178	0,98	0,082	10	185	0,85	0,078
10	168	0,95	0,081	14	180	0,84	0,078
12	161	1,01	0,087	20	171	0,98	0,088
15	152	1,05	0,092	30	156	1,10	0,108
20	139	1,10	0,099	45	135	1,46	0,149
30	115	1,23	0,117	70	115	1,92	0,207
50	80	1,50	0,155				
$a = 0,0100, b = 0,0200$				$a = b = 0,0100^{**})$			
6	0,0090	0,90	0,074	8	0,0094	0,80	0,078
8	87	0,90	0,074	15	89	0,82	0,078
10	85	0,85	0,070	20	87	0,75	0,069
14	81	0,79	0,066	30	80	0,88	0,078
20	72	0,89	0,075	40	78	0,92	0,087
30	60	0,96	0,083	55	68	1,07	0,108
45	48	1,13	0,102	80	48	1,35	0,135
				120	32	1,77	0,184
$a = b = 0,00500$							
15	0,00473	0,78	0,073	100	0,00845	0,90	0,088
25	458	0,73	0,070	140	279	1,13	0,112
35	445	0,71	0,068	200	208	1,46	0,147
50	420	0,76	0,073	300	115	2,23	0,231
70	393	0,78	0,075				

Eine Zusammenstellung der Mittelwerte aus den vier ersten Bestimmungen in jeder Reihe zeigt die Tab. 14. Aus dieser Tabelle geht es hervor, daß beide Koeffizienten mit abnehmen-

***) Dunkelversuche ergaben dieselben Werte wie die in zerstreutem Tageslicht ausgeführten.

den Anfangskonzentrationen auch kleiner werden, aber dies ist viel mehr mit dem bimolekularen Koeffizienten C_2 als mit C_1 der Fall. Dieser Koeffizient wurde ja unter der Voraussetzung berechnet, daß nur die J_2 -Moleküle und nicht das Trijodion, J_3 , an der Reaktion beteiligt seien, und um diese Annahme schärfer zu prüfen, wurde auch die Initialkonzentration des Jodkaliums variiert, worüber in dem folgenden Paragraphen berichtet wird.

Tabelle 14

a	b	C_1	C_2
0,0200	0,0200	0,98 ²⁵⁾	0,082 ²⁵⁾
"	"	1,01	0,085
"	0,0100	0,85	0,079
0,0100	0,0200	0,86	0,071
"	0,0100	0,30	0,074
0,00500	0,00500	0,74	0,071

c) Einfluß des Jodions

Bei den in der Tab. 15 zusammengestellten Messungen waren überall $a = b = 0,00500$ und $[HCl] = 0,0500$, während die Konzentration des Jodkaliums, c , verändert wurde.

Tabelle 15

t	$a-x$	C_1	C_2	t	$a-x$	C_1	C_2
$c = 0,0800$				$c = 0,0800$			
15	0,00465	1,00	0,076	10	0,00467	1,41	0,078
20	454	1,01	0,077	14	457	1,84	0,075
25	448	0,98	0,070	19	488	1,49	0,083
30	488	0,94	0,072	24	424	1,49	0,084
35	428	0,96	0,078	29	408	1,56	0,088
40	420	0,95	0,073	34	395	1,56	0,089
50	396	1,05	0,081	40	376	1,65	0,094
70	350	1,32	0,095	50	344	1,81	0,105
100	285	1,51	0,119	70	279	2,62	0,188
$c = 0,0500$				$c = 0,0500. [KCl] = 0,0500$			
9	0,00460	1,93	0,088	9	0,00460	1,93	0,088
12	445	2,06	0,095	12	446	2,02	0,098
16	480	2,04	0,094	16	428	2,10	0,097
20	415	2,05	0,095	20	413	2,11	0,098
25	399	2,08	0,094	25	392	2,20	0,108
30	378	2,15	0,101	30	371	2,32	0,109
35	361	2,20	0,104	35	357	2,29	0,108
45	324	2,41	0,116	45	314	2,68	0,127
70	241	3,07	0,158	70	228	3,41	0,171

²⁵⁾ Der Tab. 12 entnommen.

Eine Zusammenstellung der Jodkaliumkonzentrationen und der wie oben berechneten Mittelwerte der Geschwindigkeitskoeffizienten ergibt:

[KJ]	0,1000 ²⁶⁾	0,0800	0,0600	0,0500
C_s	0,74	0,97	1,44	2,02
C_k	0,071	0,074	0,080	0,098

Von einer Konstanz des Koeffizienten C_s ist somit nicht die Rede, während der Koeffizient C_k nur verhältnismäßig wenig mit fallender Jodkaliumkonzentration ansteigt, und wie bei der Einwirkung von Jod auf das benzylthioschwefelsaure Natrium²⁷⁾, und in den meisten anderen der wenigen kinetisch untersuchten Fällen von Jodoxydationen in sauren Lösungen, ist auch hier das freie Jod das wirksame Agens. Um festzustellen, ob irgendein Salzeffekt schuld an dem Ansteigen des Koeffizienten C_k sei, wurde auch die zuletzt mitgeteilte Reihe unter Zusatz von Chlorkalium ausgeführt. Ein solcher Effekt ist jedoch kaum zu verspüren, was auch mit dem Ergebnis übereinstimmt, daß sich die Reaktion zwischen lauter elektrisch neutralen Molekülen abspielt. Mit Verschiebungen in der Gleichgewichtskonstante k der Jod-Jodionreaktion dürfte man auch nicht rechnen können, da die Variationen in den Salzkonzentrationen nur verhältnismäßig klein gewesen sind; aber man kann leicht andere Ursachen für diese wie für die übrigen Abweichungen des Koeffizienten C_k von den gemäß der obigen Bruttoformel zu erwartenden Verhältnissen nachweisen, wie in dem folgenden Paragraphen näher auseinandergesetzt wird.

d) Einfluß der Dithiodiglykolsäure

Als eine Ursache zu dem Ansteigen der Geschwindigkeitskoeffizienten im Laufe der Umsetzung wurde oben der Jodverbrauch seitens der entstehenden Dithiodiglykolsäure angegeben. Um zu einer klareren Auffassung hiervon zu kommen, wurden die in der Tab. 16 zusammengestellten Messungen angestellt. In dieser Tabelle bedeutet d die Konzentration der Dithiodiglykolsäure, die übrigen Buchstaben haben dieselbe

²⁶⁾ Die Werte für [KJ] = 0,1000 wurden der Tab. 14 entnommen.

²⁷⁾ Th. S. Price u. A. Jaques, Journ. Chem. Soc. London 105, 1140 (1914).

Bedeutung wie gewöhnlich, und die Konzentration des zugesetzten Chlorwasserstoffs war überall 0,05 Mol/Liter.

Tabelle 16

<i>t</i>	<i>b = d = 0,0100</i>		<i>b = d = 0,0500</i>	
	<i>c = 0,1000</i> % J-Verbr.	<i>c = 0,0500</i> % J-Verbr.	<i>c = 0,1000</i> % J-Verbr.	<i>c = 0,0500</i> % J-Verbr.
15	—	3,0	—	2,8
30	3,1	5,8	3,2	5,1
60	6,0	10,3	5,7	8,7
120	11,3	17,7	10,5	15,4
180	16,8	25,1	14,8	21,5
240	21,9	33,0	19,1	27,9

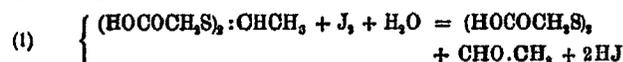
Ohne diese Zahlen jetzt näher zu diskutieren, sei nur bemerkt, daß also auch bei der Jodoxydation der Dithiodiglykolsäure das Jodion eine starke Hemmung ausübt, und daß die Umsetzung allzu langsam verläuft, um allein schuld an dem festgestellten Ansteigen der Geschwindigkeitskoeffizienten sein zu können.

Das bei der Reaktion der Acetaldehyd-mercaptolessigsäure mit dem Jod entstehende Aldehyd ist ohne Einwirkung auf den Jodverbrauch, denn eine Serie mit *a = b = 0,0100*, *c = 0,1000*, *[HCl] = 0,0500* und *[CH₃·CHO] = 0,0100* ergab Werte, die mit den ohne Anwesenheit von extra zugesetztem Aldehyd (vgl. Tab. 13) erhaltenen übereinstimmen, wie die Tab. 17 zeigt.

Tabelle 17

<i>t</i>	<i>a - x</i>	<i>C₁</i>	<i>C₂</i>
10	0,00925	0,81	0,074
15	895	0,76	0,072
20	865	0,78	0,072
30	795	0,86	0,080
40	725	0,95	0,090
55	62	1,11	0,108
80	42	1,30	0,129

Die den Berechnungen zugrunde gelegte Reaktionsgleichung (1) ist indessen nur als bruttomäßig aufzufassen, und



in der Wirklichkeit verläuft natürlich die Umsetzung in mehreren Stadien. Als erste Stufe dürfte die folgende anzunehmen sein:

(2) $(\text{HOCOCH}_2\text{S})_2 \cdot \text{CHCH}_3 + \text{J}_2 = \text{HOCOCH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{J} + \text{HOCOCH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CHJ} \cdot \text{CH}_3$,
wonach die Jodäthyl-thioglykolsäure, evtl. in zwei Stadien, hydrolysiert wird:

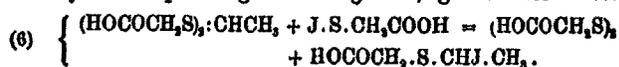
(3) $\text{HOCOCH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CHJ} \cdot \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{HOCOCH}_2 \cdot \text{SH} + \text{CHO} \cdot \text{CH}_3 + \text{HJ}$,
und dann die Thioglykolsäure zu ihrem Disulfid oxydiert wird. Dies kann durch die Jodthioglykolsäure bewirkt werden:

(4) $\text{HOCOCH}_2 \cdot \text{SH} + \text{J} \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2\text{COOH} = \text{HOCOCH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2\text{COOH} + \text{HJ}$,
und wenn die beiden letzten Reaktionen hinreichend schnell verlaufen, wird die ganze Umsetzung dem der Gl. (1) entsprechenden Zeitgesetz folgen.

Die Thioglykolsäure kann aber auch von dem freien Jod oxydiert werden, und dadurch entsteht ein Überschuß an Jodthioglykolsäure, die entweder hydrolysiert werden kann, um dann in andere Produkte zu zerfallen, oder sie kann sich selber gemäß der Gleichung:



disproportionieren; oder schließlich mit unveränderter Acetaldehyd-mercaptalessigsäure reagieren, gemäß der Gleichung:



Die Jodäthyl-thioglykolsäure wird dann hydrolysiert usw. wie oben, und hierdurch ergibt sich ein schnellerer Verbrauch an Ausgangsmaterialien, als dem Reaktionsschema (1) entspricht. Qualitativ erscheinen hierdurch die beobachteten Gänge des Koeffizienten C_2 erklärlich, aber es läßt sich auch eine weitere, der experimentellen Prüfung zugängliche Folgerung ziehen. Die Reaktion (5) dürfte nämlich umkehrbar sein, und Zugabe von Dithiodiglykolsäure zu den Reaktionsgemischen sollte daher eine Vergrößerung der Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge haben. Um dies zu prüfen, wurden in den in der Tab. 18 zusammengestellten Reihen die Lösungen der Acetaldehyd-mercaptalessigsäure mit so viel von der Dithiodiglykolsäure versetzt, daß die Konzentration der Reaktionslösungen mit Bezug auf diese Säure d Mol/Liter wurde, während im übrigen wie gewöhnlich verfahren wurde.

Der Koeffizient C_d wurde in derselben Weise wie C_k oben berechnet, und alle Lösungen waren 0,05 normale mit Bezug auf Chlorwasserstoff.

Tabelle 18

t	$a - x$	C_d	t	$a - x$	C_d
$a=b=d=0,0100. c=0,1000$			$a=b=0,0100. c=0,1000. d=0,00500$		
5	0,0087	0,275	8	0,0087	0,172
10	77	0,280	10	84	0,178
15	68	0,299	15	77	0,187
20	625	0,290	20	705	0,199
30	51	0,317	30	605	0,211
55	335	0,378	50	46	0,235
$a=b=0,00500. c=0,1000. d=0,0100$			$a=b=d=0,00500. c=0,1000$		
5	0,00451	0,418	10	0,00438	0,282
10	413	0,406	15	410	0,282
15	381	0,404	20	387	0,283
20	358	0,408	30	349	0,281
30	308	0,416	50	282	0,306
50	235	0,451			
$a=b=0,00500. c=0,0500. d=0,0100$			$a=b=d=0,00500. c=0,0500$		
3	0,00434	0,487	5	0,00428	0,310
5	398	0,478	10	377	0,307
10	383	0,480	15	334	0,317
15	282	0,504	20	298	0,329
20	242	0,531	30	241	0,357

Eine Zusammenstellung der Mittelwerte des Koeffizienten C_d aus den drei ersten Bestimmungen in jeder Serie nebst den entsprechenden den Tab. 13—15 entnommenen C_k -Werten zeigt die Tab. 19.

Tabelle 19

$a = b$	c	d	C_k	C_d	$(C_d - C_k) \cdot a/d$
0,0100	0,1000	—	0,074	—	—
"	"	0,0100	—	0,285	0,211
"	"	0,00500	—	0,178	0,208
0,00500	"	—	0,071	—	—
"	"	0,0100	—	0,409	0,169
"	"	0,00500	—	0,282	0,211
"	0,0500	—	0,093	—	—
"	"	0,0100	—	0,475	0,191
"	"	0,00500	—	0,312	0,219

Daß die Dithiodiglykolsäure eine bedeutende Vergrößerung der Reaktionsgeschwindigkeit hervorruft, ist aus dieser Tabelle offenbar, und bemerkenswert ist auch die Konstanz

der in der letzten Kolonne angeführten Werte des Ausdruckes $(C_d - C_b) \cdot a/d$. Man könnte allerdings hieraus schließen, daß die Bildung der Jodthioglykolsäure allein für die Geschwindigkeit der von der Dithiodiglykolsäure verursachten Reaktion bestimmend sei, und daß also die Reaktion (8) praktisch momentan verläuft. Dies erscheint jedoch wenig wahrscheinlich, und einige kontrollierbare, sich daraus ergebende Konsequenzen erwiesen sich auch weniger gut erfüllt. Die betreffende Konstanz dürfte daher mehr zufällig sein, und da die Verhältnisse außerdem durch die immer zu dem Jodverbrauch beitragende Oxydation der Dithiodiglykolsäure in nicht berechenbarer Weise kompliziert werden, sollen sie nicht weiter in diesem Zusammenhang, sondern erst an Hand der in den folgenden Paragraphen mitgeteilten Messungen etwas näher diskutiert werden.

Dagegen dürfte es hier am Platze sein, eine Serie mitzuteilen, in welcher die Dithiodiglykolsäure gegen die Thioglykolsäure vertauscht worden war. Wie aus der Tab. 20 ersichtlich ist, übte diese Säure keinen Einfluß aus, denn es wurden fast dieselben Zahlen, wie in der entsprechenden Serie ohne spezielle Zusätze in der Tab. 15 erhalten. Für die Halogentübertragung ist somit in Übereinstimmung mit der Gleichung (5) die Disulfidgruppe der Dithiodiglykolsäure verantwortlich zu machen.

Tabelle 20

$a = b = 0,00500$. $c = 0,0500$. $[HCl] = 0,0500$. $[(HOCHO)_2 : S] = 0,00500$

t	$a - x$	C_2	C_4
10	0,00454	2,03	0,098
15	435	1,99	0,092
20	415	2,05	0,095
30	377	2,18	0,102
40	340	2,35	0,112
60	274	2,75	0,135
90	198	3,54	0,180

3. Versuche mit anderen Mercaptal-essigsäuren

a) Versuche mit der Formaldehyd-mercaptal-essigsäure

Die Formaldehyd-mercaptal-essigsäure ergab bei Titrier-
versuchen mit Jodlösung noch beständigere Umschläge als die
Acetaldehyd-mercaptal-essigsäure, und bei kinetischen Versuchen
wurde z. B. von einer Lösung mit $a = b = 0,0100$, $c = 0,1000$

und $[HCl] = 0,0500$ nach 240 Minuten nur Jod entsprechend einem Umsatz von $0,8\%$ verbraucht. Bei Anwesenheit von Dithiodiglykolsäure in einer Konzentration von $0,0100$ Mol/Liter ergab dieselbe Lösung:

t	80	60	120	180	240
% J-Verbrauch	3,5	6,5	12,2	17,5	22,7,

also fast genau dieselben Zahlen, wie bei der Dithiodiglykolsäure selber, vgl. die Tab. 16.

Die Formaldehyd-mercaptolessigsäure reagiert also allzu langsam mit dem Jod, um kinetische Messungen zu gestatten.

b) Versuche mit der Propionaldehyd-mercaptolessigsäure

Bei Titrierversuchen mit Jodlösung verhielt sich die Propionaldehyd-mercaptolessigsäure wie die entsprechende Acetaldehydverbindung, und die mit in bezug auf Chlorwasserstoff $0,0500$ n-Lösungen ausgeführten, kinetischen Messungen ergaben sogar numerische Übereinstimmung zwischen den unter denselben Verhältnissen mit den beiden Säuren erhaltenen Zahlen, wie die Tab. 21 näher zeigt.

Tabelle 21

t	$a - x$	C_k	t	$a - x$	C_d	$(C_d - C_k) \cdot a/d$
$a=b=0,0100. \quad c=0,1000$			$a=b=d=0,0100. \quad c=0,1000$			
10	0,00925	0,074	5	0,00855	0,313	0,232
15	89	0,078	10	755	0,305	
20	86	0,076	15	675	0,307	
25	825	0,079	20	605	0,316	
30	79	0,083	25	545	0,328	
35	755	0,087	30	495	0,338	
40	71	0,097	40	405	0,373	
$a=b=0,0100. \quad c=0,0800$			$a=b=0,00500. \quad c=0,1000. \quad d=0,0100$			
10	0,0089	0,089	5	0,00440	0,523	0,203
15	845	0,089	10	400	0,483	
20	80	0,091	15	369	0,460	
25	765	0,091	25	316	0,457	
30	72	0,097	40	248	0,506	
$a=b=0,0100. \quad c=0,0600$			$a=b=d=0,00500. \quad c=0,1000$			
8	0,00875	0,093	10	0,00430	0,313	0,232
12	825	0,093	15	405	0,302	
16	78	0,094	20	383	0,296	
20	72	0,106	30	340	0,306	
25	655	0,118	50	272	0,332	

Tabelle 21 (Fortsetzung)

t	$a-x$	C_k	t	$a-x$	C_d	$(C_d - C_k) \cdot a/d$
$a=b=0,00500. \quad c=0,1000$			$a=b=d=0,00500. \quad c=0,0800$			
20	0,00464	0,074	5	0,00436	0,829	0,284
30	450	0,071	10	391	0,817	
40	488	0,070	15	356	0,810	
50	420	0,073	20	317	0,836	
70	384	0,084	30	254	0,884	
$a=b=0,00500. \quad c=0,0800$						
15	0,00451	0,081				
20	434	0,085				
25	420	0,086				
30	408	0,087				
40	375	0,095				

c) Versuche mit der Glyoxyl-mercaptalessigsäure

Bei Titrierversuchen mit Jodlösung zeigte sich die Glyoxyl-mercaptalessigsäure beinahe ebenso beständig wie die Formaldehyd-mercaptalessigsäure, und die kinetischen Messungen ergaben auch eine nur sehr kleine Reaktionsgeschwindigkeit. Hierbei wurden z. B. für $a = b = 0,0100$, $c = 0,1000$ und $[HCl] = 0,0500$ gefunden:

t	60	120	240
% J-Verbrauch	4,0	8,4	16,8

während es bei gleichzeitiger Anwesenheit von Dithiodiglykolsäure in der Konzentration 0,0100 Mol/Liter gefunden wurde:

t	30	60	120	240
% J-Verbrauch	4,4	8,7	17,0	31,5
Differenz ²⁾	1,3	2,7	5,4	9,6

Ähnlich wie bei den Quecksilber- und Cadmiumversuchen haben sich also die Formaldehyd- und Glyoxyl-mercaptalessigsäuren auch dem Jod gegenüber als ungewöhnlich resistent erwiesen; in allen drei Fällen gilt dies besonders von der Formaldehydverbindung.

d) Versuche mit der Benzaldehyd-mercaptalessigsäure

Ogleich die Benzaldehyd-mercaptalessigsäure bei den Titrierversuchen mit Jodlösung sich ungefähr wie die Acetalde-

²⁾ Zwischen den obenstehenden Zahlen und den für die Dithiodiglykolsäure allein unter denselben Verhältnissen (vgl. die Tab. 16) gefundenen.

hyd-mercaptolessigsäure verhielt, war es unmöglich, mit ihr kinetische Versuche anzustellen. Nachdem die Umsetzung etwas vorgeschritten, und der Jodüberschuß mit Hyposulfit weggenommen war, konnte nämlich das überschüssige Hyposulfit nicht bestimmt werden, sondern es wurden sehr stark gleitende Umschläge erhalten. Es wurde daher geprüft, in welchen Zeiten je 1,00 ccm einer 0,05 n-Lösung von Jod in 0,1 n-KJ-Lösung von 50 ccm einer in bezug auf Benzaldehyd-mercaptolessigsäure 0,005 molaren, auf Jodkalium 0,1 n- und auf Chlorwasserstoff 0,05 n-Lösung verbraucht wurde. Dabei wurde gefunden:

J-Portion Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
t	12,5	7,5	6,0	5,7	5,7	5,5	6,0	7,5	9,5	42

Die Erklärung zu diesem auffallenden Verhalten dürfte sein, daß das erste Einwirkungsprodukt, die Jodbenzyl-thioglykolsäure, oder sein primäres Hydrolysierprodukt, die α -Oxybenzyl-thioglykolsäure, hier nicht momentan zerfällt, und auch an und für sich nur verhältnismäßig langsam Jod verbraucht. Die Zersetzung zu der Jod momentan verbrauchenden Thioglykolsäure verläuft jedoch zu schnell, um jodometrische Titrierungen zu gestatten, und während dieser Zersetzung wird immer mehr von dem betreffenden Zwischenprodukte dank der primären Reaktion zwischen dem Jod und der Benzaldehyd-mercaptolessigsäure gebildet. Alle Versuche, ein Zwischenprodukt in fester Form darzustellen, waren jedoch erfolglos.

4. Versuche mit Mercaptol-essigsäuren

a) Versuche mit der Aceton-mercaptolessigsäure

Bei Titrierversuchen mit Jodlösung erforderte die Aceton-mercaptolessigsäure bedeutend größere Mengen von dieser Lösung, als die Acetaldehyd-mercaptolessigsäure, bis der Umschlag nennenswerte Zeit bestehen blieb; durch Zusatz von Jodkalium konnten aber auch hier scharfe und gut haltbare Umschläge erhalten werden. Die kinetischen Versuche ergaben auch eine sehr große Reaktionsgeschwindigkeit, und die Messungen mußten daher bisweilen auf den letzten Teil der Umsetzung beschränkt werden. Dank dieser großen Geschwindigkeit konnte aber die von der Dithiodiglykolsäure verursachte Nebenreaktion sich nicht geltend machen; daher sind

hier besonders einfache Verhältnisse gefunden worden, wie die Zusammenstellung in der Tab. 22 zeigt.

Tabelle 22

t	$a-x$	C_k	t	$a-x$	C_k
$a=b=0,0100. \quad c=0,1000$			$a=b=0,00500. \quad c=0,1000$		
0,5	0,00870	84,9	0,5	0,00267	84,6
0,5	870	84,9	1	181	85,7
1	284	84,9	1,5	148	84,1
1	233	85,1	2	116	84,2
$C_k = 84,9$			$C_k = 84,7$		
$a=b=0,00500. \quad c=0,0800$			$a=b=0,00250. \quad c=0,1000$		
0,5	0,00238	85,2	0,5	0,00176	88,2
1	160	84,8	1	186	88,4
1,5	120	85,2	2	93	84,0
2	975	84,7	3	70	84,7
$C_k = 85,0$			$C_k = 83,8$		
$a=b=0,00250. \quad c=0,0800$			$a=b=0,00250. \quad c=0,0700.$		
0,5	0,00162	84,8	0,5	0,00148	88,2
1	120	84,8	1	104	89,5
2	75	87,9	1,5	84	87,8
3	57	86,9	2	676	88,6
$C_k = 85,9$			$C_k = 88,4$		
$a=b=0,00250. \quad c=0,0800$					
0,5	0,00136	89,9			
1	94	40,2			
1,5	735	89,2			
2	595	89,5			
$C_k = 89,7$					

b) Versuche mit der Brenztrauben-mercaptolessigsäure

Die Brenztrauben-mercaptolessigsäure verhielt sich bei den Titrierversuchen mit Jodlösung ungefähr wie die Acetaldehyd-mercaptolessigsäure. Die Messungen ergaben die in der Tab. 23 zusammengestellten Resultate.

Tabelle 23

t	$a-x$	C_k	t	$a-x$	C_d	$(C_d - C_k) \cdot a/d$
$a=b=0,0100. \quad c=0,1000$			$a=b=0,00500. \quad c=0,0500. \quad d=0,0100$			
20	0,0098	0,034	5	0,00454	0,185	0,070
40	86	0,037	10	415	0,190	
60	79	0,041	15	838	0,191	
90	68	0,050	20	856	0,192	
120	595	0,055	30	308	0,201	



Tabelle 23 (Fortsetzung)

t	$a-x$	C_k	t	$a-x$	C_d	$(C_d - C_k) \cdot a/d$
$a = b = 0,00500. \quad c = 0,1000$			$a = b = 0,00500. \quad c = 0,0500. \quad d = 0,00500$			
20	0,00481	0,088	10	0,00489	0,128	0,082
40	487	0,084	15	410	0,138	
60	451	0,085	20	388	0,138	
90	424	0,088	30	345	0,143	
120	395	0,043	50	275	0,160	
180	342	0,050				
$a = b = 0,00500. \quad c = 0,0500$						
20	0,00454	0,048				
40	409	0,052				
60	368	0,058				
90	308	0,067				
120	257	0,078				

Die Brenztrauben-mercaptolessigsäure reagiert somit viel langsamer mit dem Jod als die Aceton-mercaptolessigsäure, und auch langsamer als die Acetaldehyd-mercaptolessigsäure. Entsprechend diesem Verhalten zeigt hier der Koeffizient C_k ein stärkeres Ansteigen mit fortschreitender Umsetzung. Sowohl C_k wie C_d sind hier ungefähr halb so groß wie bei der Acetaldehyd-mercaptolessigsäure, und aus den Messungen mit verschiedenen Säuren²⁰⁾ geht hervor, daß ausgeprägt individuelle Verschiedenheiten in den Geschwindigkeiten der S. 92 angeführten Reaktionen obwalten können.

VI. Ummercaptalisierungen

Die geringe Angreifbarkeit der Formaldehyd-mercaptal-essigsäure durch die in den vorigen Kapiteln abgehandelten Reagentien zeigte sich auch in ihrem Verhalten zu anderen Carbonylverbindungen; denn nach einstündigem Erhitzen von je 0,15 g der Säure auf dem Wasserbade mit 2 ccm 5 n-Salzsäure und 1 g Aceton, Lävulinsäure oder Ameisensäure konnte durch Cadmiumversuche keine Bildung einer anderen Thio-glykolsäureverbindung nachgewiesen werden. Umgekehrt könnte es daher möglich sein, mittels des Formaldehyds andere Aldehyde aus ihren Mercaptolessigsäuren zu verdrängen. Wie einige Versuche hierüber gezeigt haben, gelingt dies in der Tat leicht und vollständig.

²⁰⁾ Vgl. auch die Brenztrauben-thioglykolsäure S. 65–66.

Bei einem Versuch mit der Benzaldehyd-mercaptopal-essigsäure und Formaldehyd wurden 7 g der Säure mit 25 ccm 5 n-Salzsäure und 10 g 38 prozent. Formalin versetzt und das Gemisch bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt. Die Säure ging dabei allmählich in ein farbloses Öl über, das nach 3 Tagen mit 25 ccm Benzol aufgenommen und durch Überführung in die entsprechende Mercaptalessigsäure als Benzaldehyd identifiziert wurde. Dies geschah in der Weise, daß zu der Benzollösung 6 g Thioglykolsäure zugesetzt wurden, wonach die Lösung allmählich 6,4 g Benzaldehydmercaptopal-essigsäure vom Schmp. 124—125° und Äquiv.-Gew. 136,1, ber. 136,1, ausschied. Die wäßrige Reaktionslösung ergab bei der Extraktion mit Äther 4,5 g Formaldehyd-mercaptopal-essigsäure vom Schmp. 127—129° und Äquiv.-Gew. 98,9, ber. 98,1.

Ähnliche Resultate wurden bei analogen Behandlungen der Mercaptalessigsäuren des Vanillins, des Piperonals und der Veratrum- und Zimtaldehyde erhalten. Nach zweiwöchigem Stehen von je 7 g Benzaldehyd-mercaptopal-essigsäure mit 25 ccm 5 n-Salzsäure und 5,6 g Aceton oder 4,6 g Ameisensäure³⁰⁾ wurden dagegen bzw. 6,7 und 6,9 g der Benzaldehydverbindung in unveränderter Form zurückgewonnen.

Stockholm, Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule, August 1932.

³⁰⁾ Durch energische Behandlung des benzylierten Glykose-diäthyl-mercaptals mit Ameisensäure konnten allerdings P. Brigl u. H. Mühl-schlegel, Ber. 63, 1551 (1930), das Mercaptan abspalten. Daß aber diese Säure im allgemeinen zu diesem Zwecke weniger geeignet sein soll, geht aus ihrer verhältnismäßig trägen Reaktion mit der Thioglykolsäure selber hervor (vgl. die in der Note 9 zitierte Abhandlung).

Mitteilung aus dem Institut für organische Chemie der Technischen
Hochschule Hannover

Über ein erstes Fluortyrosin und Fluorthyronin sowie kernfluorierte β -Phenyl-äthylamine

3. Mitteilung über fluorierte Aminosäuren und ihre Abkömmlinge¹⁾

Von Günther Schiemann und Wolfgang Winkelmüller

(Eingegangen am 23. August 1932)

Die in den letzten Jahren durch G. Schiemann und Mitarbeiter gesammelten Erfahrungen auf dem Gebiete der organischen Fluorverbindungen legten den Gedanken nahe, eine Synthese solcher Verbindungen zu versuchen, an denen eine physiologische Wirksamkeit auf Grund ihres Fluorgehaltes geprüft werden konnte. Hierfür kamen in erster Linie Tyrosinabkömmlinge in Frage. Schon früher wurde darauf hingewiesen²⁾, daß diese wegen ihrer Analogie zu natürlich vorkommenden Jodverbindungen besonderes Interesse bieten würden.

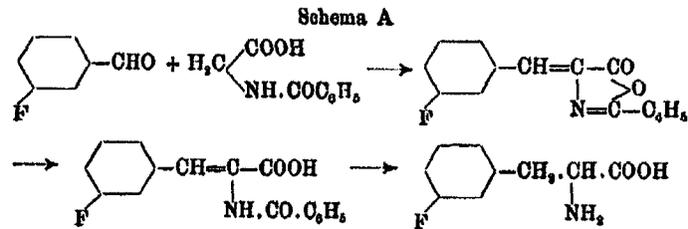
Inzwischen gelang G. Schiemann und W. Roselius³⁾ die Darstellung der drei Fluorphenylalanine. Als Ausgangsmaterial dienten die drei Fluorbenzaldehyde, deren Kondensation mit Hippursäure entsprechend der Erlenmeyerschen Aminosäuresynthese⁴⁾ keine Schwierigkeiten bot, so daß o-, m- und p-Fluorphenylalanin nach folgendem Schema A erhalten wurden:

¹⁾ Gleichzeitig XII. Mitteilung über aromatische Fluorverbindungen. 2. (XI.) Mitteilung: Ber. 65, z. Zt. im Druck (1932).

²⁾ G. Schiemann, Habilitationsschrift Hannover 1929. Chemikerzeitung 54, 295 (1930).

³⁾ 2. Mitteilung und W. Roselius, Diss. Hannover 1931.

⁴⁾ E. Erlenmeyer jr., Ann. Chem. 275, 1—20 (1893).



Um zu Fluortyrosin zu gelangen, konnte man nun nicht von einem Fluoroxybenzaldehyd ausgehen, da die freie OH-Gruppe eine Kondensationsreaktion stören würde. Daher wurde die Synthese eines in p-Stellung methoxylierten Fluorbenzaldehyds angestrebt. Vor kurzem beschrieben G. Schiemann und W. Roselius⁵⁾ 3-Fluor-4-methoxy-1-methylbenzol (I). Zu dieser Verbindung führte die Anwendung des Borfluoridverfahrens auf 8-Amino-4-methoxy-1-methylbenzol; letzteres wurde durch Reduktion von 8-Nitro-4-methoxy-1-methylbenzol erhalten.⁶⁾ Das Verfahren zur Gewinnung dieses Nitrokresolmethyläthers wurde nun dadurch verbessert⁷⁾, daß das bei der Nitrierung von p-Kresolmethyläther anfallende Gemisch von 8-Nitro-4-oxy- und 8-Nitro-4-methoxy-1-methylbenzol nicht durch Erwärmen mit Natriumbicarbonatlösung, sondern durch Vakuumdestillation mit Widmer-aufsatz getrennt wurde. Durch Nachmethylierung des verseiften Anteils konnte eine Ausbeute von 68% an reinem 3-Nitro-4-methoxy-1-methylbenzol vom Sdp.₇₇ 168—169° erreicht werden. Die Oxydation des auf diesem Wege gut zugänglichen 3-Fluor-4-methoxy-toluols(I) mit Chromylchlorid nach der Methode von A. Étard⁸⁾, die bereits für die Darstellung der Fluorbenzaldehyde angewandt worden war⁹⁾, führte in 26prozent. Ausbeute zu dem bisher unbekanntem 3-Fluor-4-methoxy-benzaldehyd (II).

Bei Oxydation mit Chromsäure ging I über in 3-Fluor-4-methoxybenzoesäure. Diese bereits früher von Paternò und Oliveri¹⁰⁾ durch

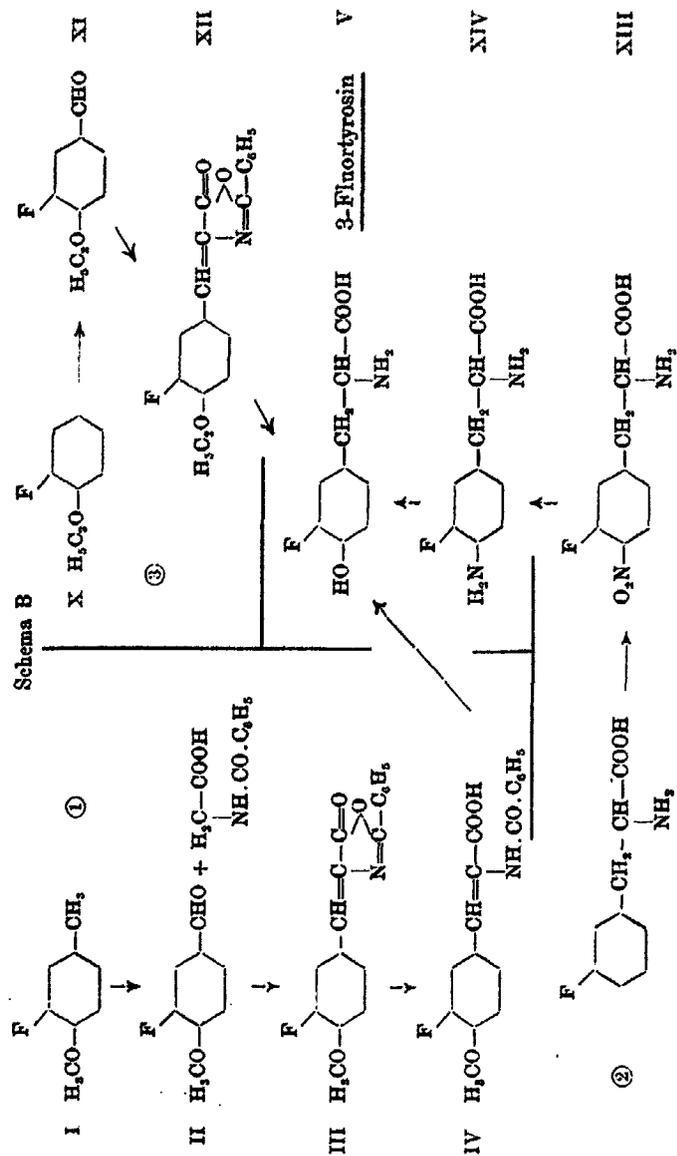
⁵⁾ Vgl. hierzu: G. Schiemann u. W. Roselius, Ztschr. physik. Chem., Abt. A, 156, 415 (1931).

⁶⁾ Vgl. dazu de Vries, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 28, 288 (1909).

⁷⁾ A. Étard, Ann. chim. (5) 22, 218 (1881).

⁸⁾ Vgl. dazu W. Roselius, Diss. Hannover 1931, S. 31—33.

⁹⁾ Paternò u. Oliveri, Gazz. chim. Ital. 12, 93 (1882).



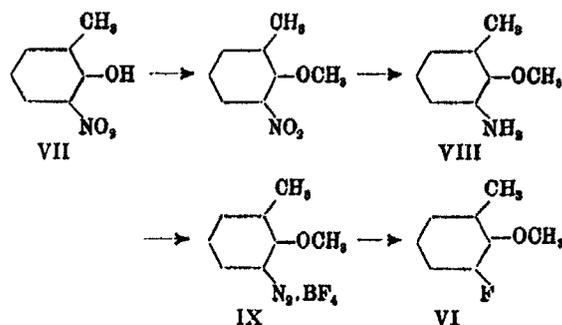
Austausch der Nitrogruppe gegen Fluor dargestellte Verbindung schmolz als Rohprodukt bei 204°, wie in der Literatur angegeben ist, aber nach mehrmaligem Umfällen aus ammoniakalischer Lösung stieg der Schmelzpunkt auf 207,5°. Die glatte Bildung dieser Säure hat Interesse im Hinblick darauf, daß es bisher nicht gelang, eine Fluoroxybenzoesäure, z. B. Fluorsalicylsäure aus einer entsprechenden Aminosalicylsäure nach dem Borfluoridverfahren zu gewinnen.

Auf die Reindarstellung des freien Aldehyds II wurde wegen der damit verbundenen Verluste verzichtet, zumal der rohe Aldehyd sich leicht mit Hippursäure kuppeln und so durch das Azlacton charakterisieren ließ. Dieses in schönen gelben Nadeln vom Schmp. 206,5° krystallisierende 4-(3-Fluor-4-methoxy-benzal)-2-phenyl-oxazolone(5)(III), wurde in 85 Prozent Ausbeute erhalten. Es ließ sich durch Erhitzen in stark verdünnter alkoholischer Natronlauge glatt zur 3-Fluor-4-methoxy- α -(benzoylamino)-zimtsäure (IV) verseifen, die in glänzenden weißen Nadeln vom Schmp. 214° (Zers.) in 71 Prozent Ausbeute gewonnen wurde. Durch Kochen mit konz. Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor in Essigsäureanhydrid konnte sie nach C. R. Harington und W. Mc Cartney¹⁰⁾ in 68 Prozent Ausbeute zum 3-Fluor-4-oxy-phenylalanin (V) umgesetzt werden. Dieses erste Fluortyrosin ist ziemlich schwer löslich in siedendem Wasser, unlöslich in Äther, krystallisiert aus Wasser in feinen, verfilzten Nadelchen und schmilzt bei 276—277° (Zers.), vgl. Schema B.

Der eben gekennzeichnete Weg müßte grundsätzlich auch für die Gewinnung anderer Oxyfluorphenylalanine durchführbar sein, wenn entsprechende isomere Fluorkresolmethyläther als Ausgangsmaterialien zur Verfügung stehen. Als erster dafür in Frage kommender Fluorkresolmethyläther wurde zunächst 3-Fluor-2-methoxy-1-methylbenzol (VI) dargestellt, indem o-Kresol nitriert¹¹⁾, die erhaltene Nitroverbindung (VII) methyliert und wie beim Isomeren I zum Amin reduziert wurde. Auf das so gewonnene 3-Amino-2-methoxy-1-methylbenzol (VIII) ließ sich das Borfluoridverfahren anwenden, das in 86 Prozent Ausbeute 3-Methyl-2-methoxy-phenyl-diazoniumborfluorid (IX) als schwach gelbliches, ziemlich lösliches Diazoniumsalz vom Zersp. 88° lieferte, dessen trockne Zersetzung in 68 Prozent Ausbeute zu dem gewünschten VI führte. 3-Fluor-2-methoxy-1-methylbenzol ist ein farbloses, angenehm riechendes Öl vom Sdp., 58,8°.

¹⁰⁾ C. R. Harington u. W. Mc Cartney, Biochemie. Journ. 21, 852; Chem. Zentralbl. 1927, II, 2687.

¹¹⁾ G. Schultz, Ber. 40, 4319 (1907).



Ferner führte zu dem gleichen Fluortyrosin V ein zweiter Weg, der vom *o*-Fluorphenetol (X) ausging. Dieser von F. Swarts¹²⁾ erstmalig erhaltene Phenoläther wurde nach G. Schiemann und S. Kühne¹³⁾ dargestellt. Während H. H. Hodgson und J. Nixon¹⁴⁾ aus Fluorphenol einen entsprechenden Fluor-oxy-benzaldehyd nach der Reimer-Tiemannschen Synthese gewannen¹⁴⁾, ließ sich auf *o*-Fluorphenetol besser die von R. Adams und Mitarbeitern¹⁵⁾ modifizierte Gattermannsche Aldehydsynthese anwenden. Diese lieferte die Bisulfitverbindung des 3-Fluor-4-äthoxy-benzaldehyds (XI), vgl. Formelschema B. Der daraus durch Sodalösung freigemachte Aldehyd wurde mit Hippursäure gekuppelt. Es entstanden die gelben Nadeln des 4-(3-Fluor-4-äthoxy-benzal)-2-phenyl-oxazolons-(5) (XII), das nach Auskochen mit Wasser auch als Rohprodukt für die weitere Umsetzung geeignet war und nach Umkrystallisieren aus Eisessig den Schmp. 169° zeigte.

Wie im obigen Formelschema B angegeben, wurde bei der Weiterverarbeitung der Methoxyverbindung III die Zwischenstufe der Benzoylaminosäure IV isoliert. Abweichend davon wurde bei der Äthoxy-

¹²⁾ F. Swarts, Bull. Acad. Roy. Belg., Classe Sciences 1913, 241 bis 278; Chem. Zentralbl. 1913, II, 760.

¹³⁾ G. Schiemann u. S. Kühne, Ztschr. physik. Chem., Abt. A, 156, 416 (1931).

¹⁴⁾ H. H. Hodgson u. J. Nixon, Journ. chem. Soc. 1929, 1682; Chem. Zentralbl. 1929, II, 3129.

¹⁵⁾ R. Adams u. J. Levine, Journ. Amer. chem. Soc. 45, 2873 bis 2877 (1923); Chem. Zentralbl. 1924, I, 1186; R. Adams u. E. Montgomery, Journ. Amer. chem. Soc. 46, 1518—1521 (1924); Chem. Zentralbl. 1924, II, 1189.

verbindung XII, dem D.R.P. 484838¹⁰⁾ folgend, auf die Isolierung des Zwischenproduktes verzichtet und in einem Arbeitsgang aus dem Kondensationsprodukt mittels Essigsäureanhydrid, Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor das Fluortyrosin in 88 Prozent Ausbeute gewonnen. Es erwies sich erwartungsgemäß als identisch mit dem auf dem vorher geschilderten Weg dargestellten Produkt V.

Auch noch auf einem dritten Wege konnte dasselbe Fluortyrosin V dargestellt werden, und zwar durch nachträgliche Einführung der Oxygruppe in m-Fluorphenylalanin. Der zu dessen Gewinnung benötigte m-Fluorbenzaldehyd wurde durch Chlorierung von m-Fluortoluol und Verseifung des entstandenen m-Fluorbenzalchlorids durch längeres Kochen mit gefällttem Calciumcarbonat und Wasser bereitet. Die Verseifung des m-Fluorbenzalchlorids, über dessen Darstellung kürzlich berichtet worden ist¹¹⁾, nach I. J. Rinke¹²⁾ lieferte neben m-Fluorbenzoesäure in 85 Prozent Ausbeute den gewünschten m-Fluorbenzaldehyd. Im übrigen wurde, wie im Schema A angegeben ist, nach G. Schiemann und W. Roselius⁴⁾ verfahren. Das so erhaltene m-Fluorphenylalanin wurde in konz. Schwefelsäure gelöst und mit rauchender Salpetersäure ($d = 1,51$) nitriert.¹³⁾ Dabei entstand in 69 Prozent Ausbeute das salzsaure Salz des 3-Fluor-4-nitro-phenylalanins (XIII) als schwach gelbliches Krystallpulver vom Zersp. 209,5°. Die Reduktion dieser Nitroverbindung XIII mit Zinn und Salzsäure führte in 61 Prozent Ausbeute zum 3-Fluor-4-amino-phenylalanin (XIV), das über die Diazotierung und Verkochung der erhaltenen Diazoniumsalzlösung erwartungsgemäß zum 3-Fluor-4-oxy-phenylalanin (V) gelangen ließ.

Das erste kernfluorierte Fluortyrosin wurde demnach auf drei verschiedenen Wegen erhalten. Die Stellung des Fluoratoms ist durch die Wahl der Ausgangsmaterialien sichergestellt. Sie entspricht derjenigen des einen Jodatoms in der Jodgorgosäure, die wohl auch in der Schilddrüse als wirksamer

¹⁰⁾ D.R.P. 484838, E.P. 318582; Chem. Zentralbl. 1930, I, 286.

¹¹⁾ G. Schiemann u. W. Winkel Müller, Ztschr. physik. Chem. Abt. A, 156, 413 (1931).

¹²⁾ I. J. Rinke, Chem. Weekbl. 16, 206—218 (1919); Chem. Zentralbl. 1919, I, 820.

¹³⁾ Vgl. dazu E. Erlenmeyer u. A. Lipp, Ann. Chem. 219, 171 ff. (1888).

Bestandteil enthalten ist.²⁰⁾ Die physiologische Prüfung dieser neuen Fluorverbindung ist in Angriff genommen.

Natürlich wurde bei diesen Synthesen, von denen die vom *o*-Fluorphenetol ausgehende (vgl. Formelschema B, 2) am einfachsten ist, immer nur die Racemverbindung gewonnen. Ihre Spaltung dürfte nach E. Fischer²¹⁾ gelingen.

Der experimentelle Teil der vorliegenden Arbeit enthält im Anschluß hieran einen Versuch zur Nitrierung des Fluorkresolmethyläthers (I), der angestellt wurde, um die Gewinnung von difluoriertem Ausgangsmaterial für eine Aminosäuresynthese nach Erlenmeyer vorzubereiten. Da sich jedoch bei der Einwirkung der Salpetersäure eine gleichzeitige Verseifung der Methoxygruppe nicht vermeiden ließ und auch die Ausbeuten bei der Nitrierung zu wünschen übrig ließen, wurde dieser Weg zunächst nicht weiter verfolgt. Das erhaltene Fluornitrokresol dürfte als 3-Fluor-4-oxy-5-nitro-1-methylbenzol anzusprechen sein, da der Eintritt der Nitrogruppe in Stellung 5 bei der großen Bildungsfreudigkeit der 3,5-Substitutionsprodukte in dieser Reihe am wahrscheinlichsten ist. Es hat den Schmp. 62,5° und kristallisiert in schönen gelben Nadeln.

Auch die gleichzeitige Einführung von zwei Fluoratomen in ein Toluylendiamin (3,5-Diamino-1-methylbenzol), die in Analogie zur Darstellung von *m*-Difluorbenzol aus *m*-Phenylendiamin versucht wurde²²⁾, führte nicht zu dem gewünschten Erfolg, ebenso wie eine Aldehydsynthese, die mit *m*-Difluorbenzol selbst unternommen wurde, keinen *m*-Difluorbenzaldehyd lieferte.

Nachdem die Darstellung eines fluorierten Tyrosins gelungen war und verschiedene Wege zu seiner Synthese erprobt worden waren, wurde versucht, zu einem fluorierten Thyronin zu gelangen.²³⁾ Dazu mußten Vorversuche in größerer Zahl durchgeführt werden. Erstens konnte grundsätzlich geklärt werden, daß die Überführung eines Methoxy-phenoxy-toluols²⁴⁾

²⁰⁾ C. R. Harington, *Biochemic. Journ.* 23, 373 (1929); *Chem. Zentralbl.* 1930, I, 542; vgl. auch K. H. Slotta, *Grundriß der mod. Arzneimittelsynthese* 1931, S. 112.

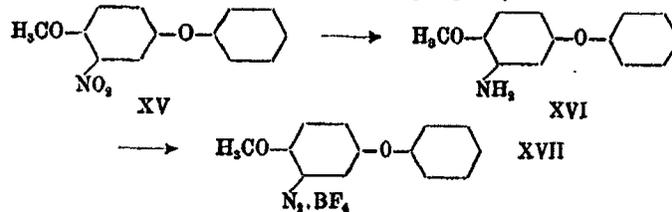
²¹⁾ E. Fischer, *Ber.* 32, 3638 (1899); E. Fischer u. A. Mouneyrat, *Ber.* 33, 2388 (1900).

²²⁾ G. Schiemann u. R. Pillarsky, *Ber.* 62, 3089 (1929).

²³⁾ Nach dem Vorschlag von C. R. Harington, *Biochemic. Journ.* 22, 1439 (1928); *Chem. Zentralbl.* 1929, I, 1216 nennt man Thyronin diejenige halogenfreie Verbindung, die aus dem Thyroxin, dem Hormon der Schilddrüse, durch Abspaltung der Jodatome entsteht.

²⁴⁾ Vgl. dazu C. R. Harington, *Biochemic. Journ.* 20, 300—313 (1926); *Chem. Zentralbl.* 1926, II, 246.

(Anisyl-toluyläthers) in den entsprechenden Methoxy-phenoxy-benzaldehyd durch Oxydation mit Chromylchlorid²⁵⁾ nicht gelingt, da bei der Zersetzung der in guter Ausbeute entstehenden braunen Doppelverbindung nur Harz erhalten wird. Zweitens wurde festgestellt, daß zwar über den bereits früher von T. R. Lea und R. Robinson²⁶⁾ dargestellten 8-Nitro-4-methoxydiphenyläther (XV) ein diazotierbarer 8-Amino-4-methoxydiphenyläther (XVI) vom Schmp. 71,5° durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure in 82prozent. Ausbeute zugänglich war; aber der Ersatz der Aminogruppe durch Fluor über das in gelben Nadeln erhaltene 2-Methoxy-5-phenoxy-phenyl-diazoniumborfluorid (XVII) vom Zersp. 145° ergab eine ganz ungenügende Ausbeute an Fluormethoxy-diphenyläther.



Übrigens wurde die Gewinnung des für diese Versuche benötigten p-Methoxy-diphenyläthers sorgfältig durchgearbeitet. Durch Erhitzen von Hydrochinon-mono-methyläther mit Brombenzol unter Zusatz von Ätzkali und Kupferbronze wurde bei seiner Darstellung nach T. R. Lea und R. Robinson²⁶⁾ nur eine 22prozent. Ausbeute erzielt, aus p-Bromanisol und Phenol nach C. R. Harington²⁴⁾ ergab sich eine solche von 68,5%. Dagegen konnte sie auf 79% gesteigert werden, als in Analogie zu R. Robinson und S. Sugasawa²⁶⁾ anstatt Ätzkali Kaliumcarbonat verwendet und etwas Pyridin zugesetzt wurde.

Auch zwei weitere Wege haben zu Verbindungen geführt, deren Kupplung fluorierte Methoxy- bzw. Äthoxydiphenyläther hätte liefern können, und zwar wurde einmal ausgehend vom o-Phenoetin durch Bromierung, Abspaltung des Acetylrestes²⁷⁾ und Anwendung des Bor-

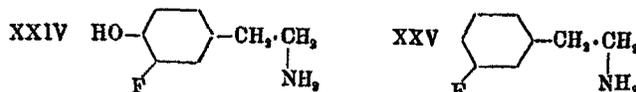
²⁵⁾ T. R. Lea u. R. Robinson, Journ. Chem. Soc. 1926, I, 412; Chem. Zentralbl. 1926, I, 2909.

²⁶⁾ R. Robinson u. S. Sugasawa, Journ. Chem. Soc. 1931, 3173 bis 3176; Chem. Zentralbl. 1932, I, 1379.

²⁷⁾ F. Reverdin u. F. Düring, Ber. 82, 159 (1899).

währt hat.²⁸⁾ So wurde 4-(4'-Methoxy-phenoxy)-2-fluorbenzaldehyd (XXI) erhalten und dieser der Erlenmeyerschen Aminosäuresynthese unterworfen. Über das Azlacton XXII vom Rohschmp. 155°, auf dessen Reindarstellung verzichtet wurde, konnte auf Grund der beim Fluortyrosin gemachten Erfahrungen das erste Fluorthyronin in guter Ausbeute dargestellt werden. Wiederm wurde das Azlacton nach dem D.R.P. 484838¹⁹⁾ in einem Arbeitsgang gespalten, reduziert und verseift. Das so in 84proz. Ausbeute gewonnene 2-Fluorthyronin²⁰⁾ (XXIII) kristallisiert in feinen weißen Nadeln und zersetzt sich bei 264,5°. Seine Reinigung erfolgte durch Lösen in verdünnter Schwefelsäure und Wiederausfällen mit konz. Natriumacetatlösung.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war die Darstellung von fluorierten β -Phenyläthylaminen. Das unfluorierte Tyrosin läßt sich leicht zum Tyramin decarboxylieren.²⁰⁾ Es lag nahe, die für diesen Zweck gut durchgearbeitete Methode auch auf das erhaltene Fluortyrosin V zu übertragen. Durch Erhitzen dieses β -(3-Fluor-4-oxy-phenyl)-alanins (V) mit Fluoren wurde also Kohlensäure abgespalten und so erstmalig ein Fluortyramin erhalten. Dieses β -(3-Fluor-4-oxy-phenyl)-äthylamin (XXIV) stellt ebenso wie das unfluorierte Tyramin eine sehr luftempfindliche Base dar, deren salzsaures Salz vom Zersp. 240° sich schwer reinigen ließ. Sie wurde daher in das Pikrat (Zersp. 194,5°) umgewandelt und als solches zur Analyse gebracht.



In gleicher Weise ließ sich das nach Schema A (vgl. S. 102) dargestellte *m*-Fluorphenylalanin zum β -(3-Fluorphenyl)-äthylamin (XXV) decarboxylieren. Wenn auch die Ausbeute bei

²⁸⁾ R. Stöhr, Ztschr. physiol. Chem. 201, 142 (1931); Chem. Zentralbl. 1931, II, 2721.

²⁹⁾ Über die Bezifferung vgl. R. Harington, Biochemic. Journ. 22, 1429 (1928); Chem. Zentralbl. 1929, I, 1216. Die Verbindung kann auch genannt werden β -[4-(4'-Oxy-phenoxy)-2-fluor-phenyl]- α -amino-propion-säure.

³⁰⁾ E. Waser, Helv. chim. Acta 8, 758—773 (1925); Chem. Zentralbl. 1926, I, 1400.

dieser Reaktion nicht unbefriedigend war, so dürfte aber zur Gewinnung des Fluorphenyläthylamins dieser Weg nicht in Frage kommen, da das Ausgangsmaterial nicht leicht genug zugänglich ist. Der beste Weg zur Darstellung von Phenyläthylaminen ist der über die Perkinsche Zimtsäuresynthese, wie besonders aus den sorgfältigen Untersuchungen von K. H. Slotta und H. Heller³¹⁾ hervorgeht.³²⁾ Dieses Verfahren ließ sich mit dem gewünschten Erfolg auch hier anwenden. *m*-Fluorbenzaldehyd wurde mit Malonsäure kondensiert zur *m*-Fluorbenzal-malonsäure, aus der durch Decarboxylierung die bisher noch nicht beschriebene *m*-Fluorzimtsäure (XXVI) in 49 Prozent Ausbeute gewonnen wurde. Sie ist schwer löslich in Wasser und kristallisiert aus verdünntem Alkohol in Nadeln, die bei 166,5° schmelzen.

Eine isomere *o*-Fluorzimtsäure erhielt schon P. Griess³³⁾ aus *o*-Aminozimtsäure durch Diazotierung und Flußsäureverkoehung. Diese ganz außerordentlich schlechte Ausbeuten liefernde Umsetzung wurde auch kürzlich noch für die Darstellung dieses Stoffes angewandt³⁴⁾, aber das geschilderte Verfahren der Perkinschen Synthese aus Fluorbenzaldehyd ist weit überlegen.

Durch die Reduktion der neu erhaltenen *m*-Fluorzimtsäure mit Natriumamalgam wurde die ebenfalls bisher unbekannte *m*-Fluorhydrozimtsäure (XXVII) gewonnen. Dabei zeigte sich, daß Fluor bei der Einwirkung von Natriumamalgam weder störte noch abgespalten wurde. Dieses konnte durch oxydativen Abbau von XXVII zu *m*-Fluorbenzoesäure bewiesen werden. Die Umsetzung der bei 46° schmelzenden *m*-Fluorhydrozimtsäure mit Thionylchlorid führte zum Säurechlorid, das sich in 85 Prozent Ausbeute in das 3-Fluorhydrozimtsäure-amid (XXVIII) umwandeln ließ. Diese durch besonders schöne Krystallisation ausgezeichnete Verbindung kristallisierte aus Wasser in irisierenden Platten vom Schmp. 96,5°. Sie wurde dem Hofmannschen Abbau unterworfen³⁵⁾ und lieferte in

³¹⁾ K. H. Slotta u. H. Heller, Ber. 63, 3029 (1930); vgl. auch K. H. Slotta, Grundriß d. mod. Arzneimittelsynthese, S. 111.

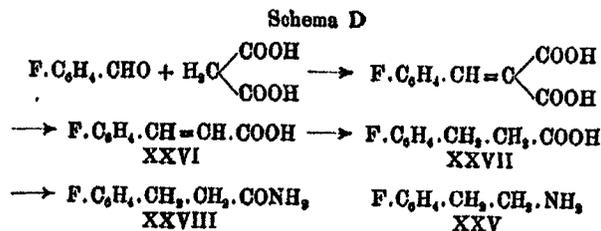
³²⁾ Über eine andere Gewinnung von Phenyläthylaminen aus Nitrostyrolen vgl. auch A. Skita u. F. Keil, Ber. 65, 424 (1932).

³³⁾ P. Griess, Ber. 18, 961 (1885).

³⁴⁾ Vgl. dazu H. Willstaedt, Ber. 64, 2689—2690 (1931).

66 Prozent. Reinausbeute das gewünschte β -(3-Fluor-phenyl)-äthylamin (XXV) als wasserklares Öl vom Sdp.₁₂ 87°, das einen charakteristischen Amingeruch aufwies und an der Luft heftig Kohlensäure anzog. Auch dieses β -(3-Fluor-phenyl)-äthylamin dürfte, da ja die pharmakologische Wirkung des β -Phenyl-äthylamins gut erforscht ist, zu Tierversuchen geeignet sein, die den Einfluß des organisch gebundenen Fluors auf physiologische Vorgänge klarstellen könnten.

Das folgende Formelschema D gibt eine Übersicht über die eben besprochenen Reaktionen.



Das Gebiet der fluorierten Tyrosinverbindungen, deren erste Vertreter im vorstehenden beschrieben worden sind, sowie auch dasjenige der fluorierten Phenyläthylamine soll weiter bearbeitet werden, besonders im Hinblick auf eine pharmakologische Verwertbarkeit.

Der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft sei für weitgehende Unterstützung, sowie Herrn Prof. Dr. Skita für die Mittel seines Institutes ergebenst gedankt.

Experimenteller Teil

I. Fluortyrosin

d,l- β -(3-Fluor-4-oxy-phenyl)- α -aminopropionsäure, 3-Fluor-4-oxy-phenylalanin

a) Zur Darstellung von 3-Fluor-4-methoxy-1-methylbenzol (I) wurde 3-Amino-4-methoxy-1-methylbenzol nach de Vries⁶⁾ durch Reduktion der entsprechenden Nitroverbindung mit Eisen und Essigsäure (1:5) dargestellt, wie kürzlich von G. Schiemann und W. Roselius beschrieben wurde.⁶⁾ Dabei konnte

die Ausbeute auf 98% gesteigert werden. 105 g Nitrierungsgemisch aus 100 g p-Kresolmethylether wurden nach Waschen mit Wasser und Natriumbicarbonatlösung, sowie Trocknen mit Calciumchlorid im Vakuum mit Widmer-Aufsatz fraktioniert. Dabei wurden neben wenig unverändertem Ausgangsstoff vom Sdp.₁₇ 67—73° 52 g 3-Nitro-4-oxy-1-methylbenzol vom Siedepunkt₁₇ 118—119°, sowie 50 g 3-Nitro-4-methoxy-1-methylbenzol vom Sdp.₂₇ 168—169° als scharf zu trennende Fraktionen erhalten. Nachmethylierung der 52 g verseiften Produktes lieferte noch 48 g 3-Nitro-4-methoxy-1-methylbenzol, von dem so eine Ausbeute von 68% erzielt wurde.

4-(3-Fluor-4-methoxy-benzal)-2-phenyl-oxazon-(5) (III) aus 3-Fluor-4-methoxy-benzaldehyd

Die Lösung von 21 g 3-Fluor-4-methoxy-1-methylbenzol in 150 ccm Schwefelkohlenstoff wurde unter Rühren und Eiskühlung innerhalb von 4 Stunden mit einer Mischung von 50 g Chromylchlorid in 240 ccm Schwefelkohlenstoff versetzt und bei Raumtemperatur über Nacht stehen gelassen. Die ausgeschiedene braune Doppelverbindung wurde abgesaugt und im Vakuum-exsiccator getrocknet (Ausbeute 66,5 g). Durch Zersetzung der Doppelverbindung in mit Schwefeldioxyd gesättigtem Eiswasser und sofort nachfolgende Wasserdampfdestillation, bei der starke Harzbildung eintrat, wurden 6,1 g 3-Fluor-4-methoxy-benzaldehyd (II) entsprechend einer Ausbeute von 28,4% als hellgelbes Öl gewonnen. *) Die Mischung dieses Öles mit 7,3 g Hippursäure, 3,5 g entwässertem Natriumacetat und 25 ccm Essigsäureanhydrid wurde 25 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt, wobei Lösung eintrat und sich die gelben Nadeln des 3-Fluor-4-methoxy-benzal-phenyl-oxazolons (III) abschieden, die nach dem Erkalten abgesaugt, mit Wasser, 50 prozent. Alkohol und Äther gewaschen und aus Eisessig umkrystallisiert wurden. Die erhaltenen 10 g vom Schmp. 206,5° entsprechen einer Ausbeute von 85%. *)

0,1547 g Subst.: 6,4 ccm N (27°, 760 mm).

$C_{17}H_{15}O_2NF$ (297) Ber. N 4,7 Gef. N 4,7

*) Herrn Dr.-Ing. W. Roselius sei für einige Vorversuche bestens gedankt.

3-Fluor-4-methoxy- α -(benzoylamino)-zimtsäure (IV)

10 g III wurden mit einer Lösung von 5,5 g Ätznatron in 180 ccm 50 prozent. Alkohol 20 Minuten auf dem Wasserbade unter Rückfluß gekocht. Nach Zusatz von 265 ccm siedendem Wasser wurde noch warm mit Salzsäure angesäuert, wobei sich 7,5 g 3-Fluor-4-methoxy- α -benzoylamino-zimtsäure in weißen Nadeln vom Schmp. 206° abschieden. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol zeigten sie den konstanten Schmelzpunkt 214° (u. Zersp.). Ausbeute 71% d. Th.

0,1455 g Subst.: 5,5 ccm N (22°, 758 mm).

$C_{17}H_{14}O_4NF$ (315) Ber. N 4,4 Gef. N 4,4

**d,l- β -(3-Fluor-4-oxy-phenyl)- α -amino-propionsäure,
(3-Fluortyrosin) (V)**

7 g 3-Fluor-4-methoxy- α -(benzoylamino)-zimtsäure wurden mit einer Mischung von 40 ccm Jodwasserstoffsäure ($d=1,96$), 40 ccm Essigsäureanhydrid und 3 g rotem Phosphor 2 Stunden unter Rückfluß auf dem Babotrichter gekocht.¹⁰ Nach Filtrieren der heißen Lösung durch einen Glasfiltertiegel wurde das Filtrat im Vakuum zur Trockne gedampft. Die überschüssige Jodwasserstoffsäure wurde durch 2maliges Eindampfen mit je 50 ccm Wasser entfernt und der Rückstand in 200 ccm heißem Wasser aufgenommen. Die Lösung wurde zur Entfernung der gebildeten Benzoesäure 2 mal ausgeäthert, die wäßrige Schicht im Vakuum nochmals zur Trockne gedampft und der Rückstand in wenig heißem Wasser aufgenommen. Beim Erkalten krystallisierte das jodwasserstoffsäure Salz des Fluortyrosins teilweise in feinen Nadeln aus. Die heiße Lösung wurde mit verdünnter Ammoniaklösung neutralisiert. Schon nach Zusatz von wenigen Tropfen verdünnten Ammoniaks fiel ein weißer krystalliner Niederschlag von 3-Fluor-4-oxy-phenylalanin aus. Ein geringer Ammoniaküberschuß rief blaviolette Färbung und Lösung des Niederschlages hervor. Die Fällung wurde nach Stehen über Nacht abgesaugt (Zersp. 275—276°) und aus viel siedendem Wasser unter Zusatz von wenig Alkohol umkrystallisiert. Erhalten wurden 3 g (entsprechend einer Ausbeute von 68%) in feinen Nadeln, die bei schnellem Erhitzen den Zersp. 276—277° zeigten, wobei die Temperatur ab 230° in 30 Sekunden um 5° erhöht wurde.

0,1244 g Subst.: 0,2471 g CO₂, 0,0557 g H₂O. — 0,1471 g Subst.:
8,5 ccm N (25°, 764 mm).

C ₉ H ₁₀ O ₂ NF (199)	Ber. C 54,8	H 5,0	N 7,0
	Gef. „ 54,2	„ 5,0	„ 6,7

Zur Darstellung von 3-Fluor-4-methoxy-benzoesäure, (3-Fluor-anissäure)⁹⁾

1 g 3-Fluor-4-methoxy-1-methylbenzol (I) wurde mit einer Lösung von 5 g Natriumbichromat in 10 g Schwefelsäure und 20 g Wasser vorsichtig erwärmt. Die Lösung färbte sich grün und geriet ohne weitere Wärmezufuhr ins Sieden, wobei sich Krystallnadeln abschieden. Zur Beendigung der Reaktion wurde noch $\frac{1}{4}$ Stunde unter Rückfluß gekocht. Die nach Erkalten ausgeschleuderten 0,8 g 3-Fluor-anissäure wurden durch Umfällen aus ammoniakalischer Lösung bis zum konst. Schmp. 207,5° (Lit. 204°) gereinigt. Die Ausbeute entsprach 57% d. Tb.

3-Fluor-2-methoxy-1-methylbenzol (VI)

Durch Nitrieren von o-Kresol mit Salpetersäure der Dichte 1,21 in benzolischer Lösung¹¹⁾ ²⁰⁾ wurde in ziemlich unbefriedigender Ausbeute 3-Nitro-2-oxy-1-methylbenzol erhalten. Das Kaliumsalz dieses 6-Nitro-o-kresols wurde in Toluol suspendiert und durch 2 stündiges Erhitzen mit Dimethylsulfat auf 180° in nur 43 Prozent Ausbeute zu 3-Nitro-2-methoxy-1-methylbenzol methyliert. Die Reduktion dieses 6-Nitro-o-kresol-methyläthers mit Eisenfeilspänen und verdünnter Essigsäure analog zu de Vries⁹⁾ führte in 60 Prozent Ausbeute zu 3-Amino-2-methoxy-1-methylbenzol (VII).

29 g dieses Methoxy-toluidins (VII) wurden in konz. Salzsäure unter Zusatz von etwas Wasser mit einer konz. Lösung von 14 g Natriumnitrit bei -5° bis +5° diazotiert. Da auf Zusatz von 50 ccm Borfluorwasserstoffsäure zunächst kein Diazoniumsalz auskristallisierte, wurde mit frischer Eiskochsalzmischung abgekühlt. Es schied sich dann 27 g fast weißes 2-Methoxy-1-toluylen-3-diazoniumborfluorid (IX) vom Zersp. 88° (nach vorheriger Sinterung) ab. Die Ausbeute betrug also 68%.

0,1989 g Subst.: 18,7 ccm N (21°, 759 mm).

C ₉ H ₉ ON ₂ .BF ₄ (236)	Ber. N 11,9	Gef. N 10,9
--	-------------	-------------

26 g Diazoniumsalz (IX) wurden bei ruhigem Verlauf trocken zersetzt. Nach einer Wasserdampfdestillation konnten 8,5 g 3-Fluor-2-methoxy-1-methylbenzol als gelbes Öl abgetrennt

²⁰⁾ Vgl. dazu G. P. Gibson, Journ. Chem. Soc. 127, 42—48 (1925); Chem. Zentralbl. 1925, I, 1490.

werden, 1 g wurde noch durch Ausäthern des Destillates gewonnen. Die weitere Reinigung des so in 62 Prozent Ausbeute erhaltenen 6-Fluor-o-kresolmethyläthers (VI) erfolgte durch Vakuumdestillation. Die reine Verbindung ist ein farbloses Öl von angenehmem Geruch und siedet bei $58,6^{\circ}$ (unter 19 mm).

0,1704 g Subst.: 0,4286 g CO_2 , 0,0997 g H_2O .

$\text{C}_6\text{H}_5\text{OF}$ (140)	Ber. C 68,6	H 6,4
	Gef. „ 68,6	„ 6,6

b) 3-Fluor-4-äthoxy-benzaldehyd (XI)

14 g o-Fluorphenetol (X)¹³⁾, 19 g gepulvertes Zinkcyanid und 60 g wasserfreies Benzol wurden in einen 250 ccm-Kolben gegeben, der mit Rührwerk mit Quecksilberdichtung, Einleitungsrohr, Einwurfsrohr und Rückflußkühler versehen war. Nach einstündigem Einleiten von trockener Salzsäure unter Rühren und Kühlen mit Eiswasser wurden 17 g feingepulvertes Aluminiumchlorid zugesetzt. Darauf wurde unter weiterem Einleiten eines schwachen Salzsäurestromes noch $3\frac{1}{2}$ Stunden auf $40-50^{\circ}$ erhitzt.¹⁶⁾ Die zunächst weiße Suspension färbte sich allmählich rötlich braun. Nach Stehen über Nacht wurde der breiige Kolbeninhalt in 10 Prozent Salzsäure eingetragen und das Gemisch $\frac{1}{2}$ Stunde unter Rückfluß gekocht. Durch anschließende Wasserdampfdestillation wurde zunächst das Benzol abgetrieben, dann der gebildete Aldehyd mit unverändertem Ausgangsmaterial. Der Ätherauszug des Destillates wurde mit konz. Bisulfitlösung geschüttelt, wonach 7,5 g der Bisulfitverbindung auskristallisierten. Der 3-Fluor-4-äthoxy-benzaldehyd (XI) wurde daraus mit konz. Sodalösung freigemacht, in Äther aufgenommen und nach Verdampfen des Äthers mit Hippursäure gekuppelt. Neben 4,5 g unverändertem Ausgangsmaterial wurden 7,5 g Bisulfitverbindung entsprechend einer 40 Prozent Ausbeute (berechnet auf umgesetztes o-Fluorphenetol) gewonnen.

4-(3-Fluor-4-äthoxy-benzal)-2-phenyl-oxazol-5 (XII)

4,6 g XI wurden mit einer Mischung von 5,5 g Hippursäure, 3 g wasserfreiem Natriumacetat und 20 ccm Essigsäureanhydrid 20 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt. Aus der

erhaltenen klaren Lösung krystallisierten nach Erkalten die gelben Nadeln des 4-(3-Fluor-4-äthoxy-benzal)-2-phenyl-oxazolons aus, die mit Wasser und Alkohol gewaschen und dann mit Wasser ausgekocht wurden. Nach dem Trocknen ergaben sich 4,5 g des Oxazolons vom Schmp. 161° und aus der Mutterlauge noch 1 g, insgesamt also 5,5 g entsprechend 65%. Bei weiterer Reinigung einer Probe durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Eisessig stieg der Schmp. auf 169°.

0,1119 g Subst.: 4,6 ccm N (20°, 765 mm).

$C_{18}H_{14}O_3NF$ (811) Ber. N 4,5 Gef. N 4,8

d,1-3-Fluor-4-oxy-phenylalanin (V) aus XII

3 g XII wurden mit 20 ccm Essigsäureanhydrid, 20 ccm Jodwasserstoffsäure (1,96) und 3 g rotem Phosphor 5 Stunden unter Rückfluß über freier Flamme gekocht. Die noch heiße Lösung wurde durch eine Glasfritte filtriert, mit einer Spatelspitze Natriumbisulfit versetzt und im Vakuum zur Trockne gedampft.¹⁶⁾ Der Rückstand wurde, wie schon beschrieben (vgl. S. 114), weiter verarbeitet. Es ergaben sich 1,7 g, d. h. 88% der Theorie, einer Aminosäure, die denselben Zersetzungspunkt, dieselben Löslichkeiten und dieselbe Krystallform besaß wie das vorher beschriebene 3-Fluor-4-oxy-phenylalanin (V), also identisch mit ihm war.

e) Zur Darstellung von m-Fluor-benzalchlorid und m-Fluor-benzaldehyd

55 g ($\frac{1}{2}$ Mol) m-Fluor-toluol wurden mit 5 g gepulvertem Phosphorpentachlorid versetzt und durch Einleiten eines kräftigen Chlorstromes unter Kochen am Rückflußkühler so lange chloriert, bis die Gewichtszunahme 35 g betrug.¹⁷⁾ Diese war erreicht, als der Siedepunkt der Mischung auf 191° gestiegen war. Die erhaltenen 90 g des rohen m-Fluor-benzalchlorids wurden durch Vakuumdestillation gereinigt. So wurden in 98prozent. Ausbeute 88 g vom Sdp.₂₃ 94° erhalten. Diese wurden mit 600 ccm Wasser und 150 g gefälltem Calciumcarbonat in einem auf 130° erhitztem Ölbad unter Einleiten eines schwachen Kohlensäurestromes 4 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Aus der noch heißen Mischung wurden durch Wasserdampfdestillation 51 g m-Fluor-benzaldehyd als farb-

loses Öl übergetrieben und abgetrennt.¹⁸⁾ Durch Ausäthern des Destillates ließ sich noch 1 g Aldehyd gewinnen. Nach dem Ansäuern des heiß filtrierten Rückstandes der Wasserdampfdestillation mit konz. Salzsäure krystallisierten 6 g m-Fluorbenzoesäure in 8,7prozent. Ausbeute aus. Die erhaltenen 52 g m-Fluor-benzaldehyd entsprachen einer Ausbeute von 85%.

d,l-3-Fluor-4-nitro-phenylalanin (XIII)

In der bei 3-Fluor-tyrosin (V) (vgl. S. 114) beschriebenen Weise wurden 24 g 3-Fluor-benzoylamino-zimtsäure in d,l-3-Fluor-phenylalanin⁹⁾ übergeführt. Dabei wurden 12 g erhalten, d. h. eine 78prozent. Ausbeute erzielt.

5 g des m-Fluor-phenylalanins vom Zersp. 262° wurden bei etwa 40° in 15 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und nach Köhlen in Eis durch tropfenweisen Zusatz von 1,37 ccm rauchender Salpetersäure (1,51) unter stetem Umschütteln nitriert.¹⁹⁾ Das Reaktionsgemisch wurde 10 Minuten bei Raumtemperatur stehen gelassen, in 500 ccm Wasser eingegossen, die Mischung zum Sieden erhitzt und mit Bleicarbonat neutralisiert. Aus dem Filtrat von Bleisulfat wurde mit Schwefelwasserstoff Bleisulfid gefällt, das Filtrat davon im Vakuum eingedampft und der Rückstand in verdünnter Salzsäure aufgenommen. Aus der filtrierten Lösung schied sich bei Zusatz weniger Tropfen konz. Salzsäure das salzsaure Salz des 4-Nitro-3-fluor-phenylalanins in kleinen gelblichen Krystallen vom Zersp. 209,5° ab. Es wurde einige Male aus alkoholischer Lösung mit Äther umgefällt und so als ganz schwach gelbliches Krystallpulver vom Zersp. 209,5° erhalten. Die Ausbeute betrug 5 g salzsaures Salz, entsprechend 69%.

0,1818 g Subst.: 12,0 ccm N (24°, 754 mm).

$C_9H_8O_4N_2F.HCl$ (264,5) Ber. N 10,6 Gef. N 10,4

d,l-3-Fluor-4-amino-phenylalanin (XIV)

10 g Zinn wurden mit 25 g konz. Salzsäure übergossen und langsam 4 g salzsaures 3-Fluor-4-nitro-phenylalanin (XIII) eingetragen, wobei sich die Mischung erwärmte. Die Reduktion wurde durch Erwärmen zunächst auf dem Wasserbade, dann über freier Flamme zu Ende geführt, bis alles Nitroprodukt in Lösung gegangen war. Die schwach gelbliche Lösung

wurde in 500 ccm heißes Wasser eingegossen, durch Einleiten von Schwefelwasserstoff vom Zinn befreit und nach Filtrieren im Vakuum zur Trockne gedampft. Das zurückbleibende gelbliche salzsaure Salz des 4-Amino-3-fluor-phenylalanins wurde durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Wiederausfällen in Äther gereinigt. So wurden $2\frac{1}{3}$ g einfach salzsaures Salz des 3-Fluor-4-amino-phenylalanins gewonnen, entsprechend einer Ausbeute von 61 %, das sich erst über 310° zersetzte.

3,171 mg Subst.: 0,883 ccm N (20° , 754 mm).

$C_9H_{11}O_2N_2F.HCl$ (284,6) Ber. N 11,9 Gof. N 12,1

Das salzsaure Salz wurde in wenig heißem Wasser gelöst, die Lösung mit Ammoniak übersättigt und im Vakuum-exsiccator über Schwefelsäure eingeengt. Es schied sich die freie Aminosäure bräunlich ab, die für die weitere Umsetzung verwandt wurde (Zersp. über 300°).

d,l-3-Fluor-4-oxy-phenylalanin (V) aus XIV

1,8 g 3-Fluor-4-amino-phenylalanin wurden in 14 g Schwefelsäure (1:5) gelöst. Die mit 25 ccm Wasser verdünnte Lösung wurde nach Abkühlen auf etwa -5° tropfenweise unter stetem Umschütteln mit einer Lösung von 0,7 g Natriumnitrit in 10,5 ccm Wasser versetzt. Die bräunlich gefärbte Lösung wurde langsam auf dem Wasserbade erhitzt und schließlich 40 Minuten unter Rückfluß gekocht. Dabei trat Stickstoffentwicklung ein, und bei etwa 80° schied sich ein gelber, flockiger Niederschlag des Fluortyrosins aus. Hiervon wurden 0,7 g vom Zersp. 240° gewonnen. Dieser stieg nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol, wobei die gelbe Farbe fast verschwand, auf den Zersp. des oben (vgl. S. 114) beschriebenen Fluortyrosins. Auch die Krystallform war dieselbe: feine zu Rosetten vereinigte Nadeln. Ausbeute 39 %. Daneben wurden (außer sehr geringen Mengen eines flockigen Produktes aus neutraler Lösung) 0,6 g einer aus Wasser umkrystallisierbaren Verbindung in hellbräunlichen Krystallen vom Schmp. 184° (roh 179°) aus dem ammoniakalisch gemachten Filtrat erhalten, deren Aufklärung zurückgestellt wurde.

d) Nitrierung von 3-Fluor-4-methoxy-1-methylbenzol (I)

Zu der auf -10° gehaltenen Lösung von 5 g Fluorkresolmethyläther in 5 ccm Eisessig wurde innerhalb einer Stunde unter Rühren eine Lösung von 5 ccm Salpetersäure (1,5) in 10 ccm Eisessig zugetropft. Die Mischung wurde 3 Stunden stehen gelassen, wobei die Temperatur auf 15° stieg, kurz auf 35° erwärmt und in Eiswasser gegossen. Ohne Abtrennung des ausgeschiedenen bräunlichen Öls wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung mit verdünnter Natriumbicarbonatlösung und Wasser gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Nach Abdampfen des Äthers wurden durch Vakuumdestillation 3 g Ausgangsmaterial vom Sdp.₁₂ $74-76,5^{\circ}$ und 1,5 g 3-Fluor-4-oxy-5(?)-nitro-1-methylbenzol vom Sdp.₁₂ $120-128^{\circ}$ und vom Schmp. $62,5^{\circ}$ erhalten. Aus dem Washwasser konnten noch 0,5 g, insgesamt also 2 g Fluor-nitrokresol entsprechend 82% (berechnet auf die umgesetzte Menge Fluorkresolmethyläther) gewonnen werden. Auch durch Abänderung der Nitrierbedingungen konnte keine vollständige Nitrierung erzielt werden, da offenbar Oxydation eintrat.

0,0808 g Subst.: 5,9 ccm N (25° , 753 mm).

$C_8H_6O_2NF$ (171) Ber. N 8,2 Gef. N 8,4

II. Fluorthyronin

d,l- β -[2-Fluor-4-(4'-oxy-phenoxy)-phenyl]- α -aminopropionsäure

Versuch zur Darstellung von 4-(4'-Methoxy-phenoxy)-benzaldehyd aus 4-(4'-Methoxy-phenoxy)-toluol

65 g p-Bromanisol wurden mit 25 g Kresolkalium und einer Messerspitze Naturkupfer C in einem Rundkolben mit aufgesetztem Steigrohr 6 Stunden im Ölbad auf $180-200^{\circ}$ erhitzt.²⁴⁾ Der durch ausgeschiedenes Bromkalium breiig gewordene braune Kolbeninhalt wurde nach Erkalten durch Wasserdampfdestillation von überschüssigem p-Bromanisol befreit. Das nun noch durch Kupferpulver verunreinigte braune Öl erstarrte beim Erkalten, wurde abgeautscht, im Vakuumexsiccator getrocknet und unter vermindertem Druck destilliert. Unter 20 mm ging die Hauptmenge des entstandenen 4-(4'-Methoxy-phenoxy)-toluols²⁴⁾, und zwar 28 g von $189-191^{\circ}$ als dickes, in der Vorlage zu weißen Kristallen vom Schmp. 48° erstarrendes Öl über. Bei weiterer Reinigung durch Umkrystallisieren aus Alkohol wurden glänzende Blättchen vom Schmp. 47° (Lit. 47-48^o) erhalten (83% d. Th.).

15 g dieses Anisyl-p-toluyläthers wurden in 150 g Schwefelkohlenstoff gelöst und innerhalb 3 Stunden unter Kühlen durch Eis-Kochsalzmischung mit einer Lösung von 24 g Chromylchlorid in 150 ccm Schwefelkohlenstoff oxydiert. Nach Stehen über Nacht wurde die ausgeschiedene braune Doppelverbindung abgesaugt und im Vakuumexsiccator getrocknet.⁷⁾ Ihre Zersetzung in Eiswasser, das mit SO_2 gesättigt war, ergab nur harzige Produkte, aus denen kein Aldehyd erhalten werden konnte.

Zur Darstellung von p-Methoxy-diphenyläther^{24) 25) 26)}

Eine innige Mischung von 50 g p-Bromanisol, 38 g Phenol, 37,6 g gepulvertem Kaliumcarbonat, 5,4 g Pyridin und 2,7 g Kupferpulver wurde in einem Rundkolben, der mit Steigrohr und daran anschließendem absteigenden Liebigkühler versehen war, langsam auf 180° erhitzt. Zunächst destillierte ein Gemisch von p-Bromanisol, Pyridin und etwas Wasser über. Nach etwa $\frac{1}{2}$ Stunde ließ die Menge des übergehenden Gemisches nach. Das aufgefangene p-Bromanisol und Pyridin wurde nach Trocknen über Calciumchlorid in den Destillationskolben zurückgegeben. Darauf wurde noch 2 Stunden auf 190° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Kolbeninhalt mit verdünnter Salzsäure angesäuert und nach Abblasen des unveränderten Ausgangsmaterials mit Wasserdampf zur Entfernung des Kupferpulvers durch Leinen filtriert, das Filtrat ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Natronlauge und Wasser gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Nach Abdampfen des Äthers wurde das zurückbleibende bräunliche Öl im Vakuum destilliert. Es gingen unter 13 mm bei 163–164° 42 g p-Methoxydiphenyläther über, entsprechend einer Ausbeute von 79%.

3-Amino-4-methoxy-diphenyläther (XVI)

Zu einer Lösung von 4,5 g p-Methoxydiphenyläther in 18 ccm Eisessig wurde bei 15° unter Umrühren und Kühlen eine Mischung von 13,5 ccm Salpetersäure (1,42) und 13,5 ccm Eisessig zugetropft. Die klare Lösung wurde $\frac{1}{4}$ Stunde bei Zimmertemperatur stehen gelassen und portionsweise unter Schütteln mit Wasser versetzt, so daß das Nitroprodukt aus der immer verdünnter werdenden Lösung auskristallisierte.²⁶⁾ So wurden nach Absaugen, Waschen mit Wasser und Trocknen 5,1 g 3-Nitro-4-methoxydiphenyläther (XV) in gelben Nadeln vom Schmp. 70° in 93 Prozent Ausbeute erhalten.

Die heiße Lösung dieser 5 g XV in 25 ccm Alkohol wurde unter Umschütteln allmählich in eine 50° warme Lösung von 15 g Zinnchlorür und 30 ccm konz. Salzsäure eingetragen. Unter starker Erwärmung trat Lösung ein, worauf noch 1 Stunde unter Rückfluß zu schwachem Sieden erhitzt und dann der Alkohol abdestilliert wurde. Beim Erkalten kristallisierte das Zinndoppelsalz in weißen Blättchen aus. Es wurde abgesaugt

und durch Eintragen in konz. Kaliumcarbonatlösung unter Äther zersetzt. Nach Trocknen der ätherischen Lösung über Kaliumcarbonat wurden 8,6 g (d. h. 82%) 3-Amino-4-methoxydiphenyläther als gelbes Öl vom Sdp.₁₅ 205° gewonnen, das in der Vorlage zu schwach gelblichen Krystallen vom Schmp. 64° erstarrte. Die weitere Reinigung erfolgte durch mehrfaches Umkrystallisieren aus etwa 80prozent. Alkohol und führte zu reinweißen Blättchen vom Schmp. 71,5°.

0,1199 g Subst.: 0,3202 g CO₂, 0,0672 g H₂O. — 0,1258 g Subst.: 7,4 ccm N (23°, 759 mm).

C ₁₅ H ₁₁ O ₂ N (215)	Ber. C 72,6	H 6,1	N 6,5
	Gef. „ 72,8	„ 6,3	„ 6,8

2-Methoxy-5-phenoxy-phenyl-diazoniumborfluorid (XVII)

19 g salzsaurer 3-Amino-4-methoxy-diphenyläther (Zersetzungspunkt 212°) wurden bei -8° in konz. Salzsäure mit einer konz. Lösung von 6 g Natriumnitrit diazotiert. Aus der filtrierten braunen Diazoniumsalzlösung schieden sich nach Zusatz von 25 ccm 40prozent. Borfluorwasserstoffsäure 24 g 2-Methoxy-5-phenoxy-phenyl-diazoniumborfluorid als gelbe Nadeln vom Zersp. 144,5° in quantitativer Ausbeute ab. Nach Umkrystallisieren aus Wasser zersetzte sich das Salz bei 145°.

0,2040 g Subst.: 16,1 ccm N (19°, 744 mm).

C ₁₁ H ₁₁ O ₂ N ₂ .BF ₄ (314)	Ber. N 8,9	Gef. N 9,0
--	------------	------------

Die trockene Zersetzung des Diazoniumsalzes lieferte viel Harz und nur einige Tropfen eines braunen Öles, das als 3-Fluor-4-methoxydiphenyläther anzusprechen ist. Seine Menge reichte weder zur Reindarstellung und Analyse noch zur Weiterverarbeitung aus.

3-Fluor-4'-methoxy-diphenyläther (XX)

Eine innige Mischung von 25 g m-Fluorbrombenzol (XIX), 25 g Hydrochinon-mono-methyläther (XVIII), 28 g Kaliumcarbonat, 8 g Pyridin und 1,5 g Naturkupfer C wurde 2 Stunden im Metallbade auf 180—200° erhitzt.²⁶⁾ Die Reaktion verlief wie bei der Darstellung des p-Methoxydiphenyläthers (vgl. S. 121), und der nach dem Erkalten erhaltene dicke Brei wurde ebenso aufgearbeitet. Vom 3-Fluor-4'-methoxydiphenyläther wurden so 12 g, d. h. 89% als gelbes viscoses Öl erhalten, das schon bei einer ersten Vakuumdestillation fast konstant unter 16 mm

bei 161,5—162° übergang. Bei weiterer Reinigung wurde die Flüssigkeit farblos und siedete unter 14 mm bei 161,4—161,6°.

0,3847 g Subst.: 0,7476 g CO₂, 0,1820 g H₂O.

C₁₃H₁₁O₂F (218) Ber. C 71,6 H 5,1 Gef. C 71,6 H 5,2

2-Fluor-4-(4'-methoxy-phenoxy)-benzaldehyd (XXI)

In eine Mischung von 18 g 3-Fluor-4'-methoxy-diphenyläther, 29 g feingepulvertem Zinkcyanid¹⁵⁾ und etwa 60 g wasserfreiem Benzol wurde unter Rühren und Kühlen mit Eiswasser ein trockener Salzsäurestrom bis zur Sättigung eingeleitet, was etwa 1 Stunde dauerte (vgl. auch S. 116, XI). Nach Zusatz von 25 g fein gepulvertem, wasserfreiem Aluminiumchlorid wurde unter weiterem Rühren und Einleiten eines schwachen Salzsäurestromes 4 Stunden auf 40—50° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde nach Stehen über Nacht in 10prozent. Salzsäure eingetragen, wobei der gebildete dicke Brei unter Erwärmen und Aufschäumen zum größten Teil in Lösung ging. Nach Abdestillieren des Benzols hinterblieb ein auf der wässrigen Schicht schwimmendes braunes Öl, das in Äther aufgenommen wurde. Beim Schütteln des Ätherauszuges mit konz. Bisulfitlösung schied sich die Bisulfitverbindung schwach gelblich gefärbt ab. Sie wurde in konz. Sodälösung unter Äther zersetzt. Nach Trocknen der ätherischen Lösung über Calciumchlorid und Abdampfen des Äthers blieb der gebildete 2-Fluor-4-(4'-methoxy-phenoxy)-benzaldehyd als gelbes Öl zurück und wurde sofort mit Hippursäure gekuppelt. Die Ausbeute betrug 38%, da neben 12 g unverändertem Ausgangsmaterial 3,7 g Bisulfitverbindung gewonnen wurden.

Fluorthyronin (XXIII), d,l-β-[2-Fluor-4-(4'-oxy-phenoxy)-phenyl]-α-aminopropionsäure

2,6 g des rohen Aldehyds (XXI) wurden mit 2 g Hippursäure, 1 g wasserfreiem Natriumacetat und 18 ccm Essigsäureanhydrid 25 Minuten auf dem siedenden Wasserbade erhitzt. Beim Erkalten schieden sich aus der klaren gelben Lösung die gelben Nadeln des Azlactons (XXII) ab, die abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und mit Wasser ausgekocht wurden. Die so gewonnenen 1,2 g zeigten den Schmp. 155°. Nachträglich schieden sich aus der Mutterlauge noch 0,4 g weniger

reines Produkt ab, die nach gleicher Anfarbeitung von 118 bis 124° schmolzen. Insgesamt wurden also 1,6 g erhalten, entsprechend einer Ausbeute von 39%.

1,1 g des Azlactons (XXII) vom Schmp. 155° wurden mit 1 g rotem Phosphor, 10 ccm Essigsäureanhydrid und 10 ccm Jodwasserstoffsäure (1,96) 5 Stunden auf dem Babblech unter Rückfluß gekocht. Dann wurde heiß durch eine Glasfritte filtriert, das Filtrat mit etwas Natriumbisulfit versetzt und weiterhin aufgearbeitet, wie für die Darstellung des Fluor-tyrosins auf S. 114 beschrieben ist. Es wurden 0,7 g rein weißes, in feinen verfilzten Nadeln krystallisierendes Fluor-thyronin vom Zersp. 263° gewonnen, entsprechend einer Ausbeute von 85%. Die weitere Reinigung erfolgte durch Lösen in verdünnter Schwefelsäure und Wiederausfällen mit konz. Natrium-acetatlösung. Der Zersetzungspunkt stieg dabei auf 264,5°.

4,780 mg Subst.: 10,765 mg CO₂, 2,110 mg H₂O. — 3,261 mg Subst.: 0,124 ccm N (23°, 760 mm).

C ₁₆ H ₁₄ O ₄ NF (291)	Ber. C 61,9	H 4,9	N 4,8
	Gef. „ 61,5	„ 4,9	„ 4,4

III. Fluor-aryl-äthylamine

Fluor-tyramin (XXIV), β -(β -Fluor-4-oxy-phenyl)-äthylamin

1,5 g Fluortyrosin (V) wurden in kleinen Mengen in eine auf 280° erhitzte Schmelze von 5 g Fluoren eingetragen.²⁰⁾ Unter Kohlensäureentwicklung trat Decarboxylierung ein. Nach Aufhören der Gasentwicklung wurde erkalten gelassen und die Schmelze mehrmals mit verdünnter Salzsäure ausgekocht. Die erhaltene Lösung des salzsauren Tyramins wurde im Vakuum zur Trockne gedampft und der Rückstand in absolutem Alkohol aufgenommen. Das auf vorsichtigen Ätherzusatz sich zunächst ölig ausscheidende Hydrochlorid wurde allmählich fest. Durch Absaugen wurden 0,8 g bräunlich gefärbtes salzsaures Fluor-tyramin entsprechend einer Ausbeute von 55% gewonnen. Da das salzsaure Salz bei weiterem Umfällen zwar heller, aber nicht rein weiß zu erhalten war, wurde es mit der berechneten Menge Pikrinsäure in absolut alkoholischer konz. Lösung zum Pikrat umgesetzt. Dieses wurde aus Wasser umkrystallisiert und schmolz bei 194,5° (Zers.).

3,031 mg Subst.: 8,180 mg CO₂, 1,610 mg H₂O. — 3,266 mg Subst.:
0,415 ccm N (24°, 760 mm).

C ₁₄ H ₁₃ O ₂ N ₂ F (334)	Ber. C 48,8	H 3,4	N 14,6
	Gef. „ 44,3	„ 3,6	„ 14,6

β-(3-Fluor-phenyl)-äthylamin (XXV)

1,2 g m-Fluor-phenylalanin wurden, wie beim Fluortyramin beschrieben, in einer auf 280° erhitzten Schmelze von 4,5 g Fluoren decarboxyliert. Bei gleicher Aufarbeitung wurden 0,8 g salzsaures β-(3-Fluor-phenyl)-äthylamin in glänzenden weißen Krystallen vom Schmp. 233° (nach Sinterung) und in 70 Prozent Ausbeute gewonnen, deren Reinigung durch Umfällen mit wasserfreiem Äther aus alkoholischer Lösung gelang (vgl. dazu S. 127).

m-Fluor-zimtsäure (XXVI)

23 g m-Fluor-benzaldehyd wurden durch etwa 4 stündiges Erhitzen auf dem Wasserbade unter Rückfluß in 100 g 8 Prozent alkoholischer Ammoniaklösung mit 23,2 g Malonsäure kondensiert.²¹⁾ Ohne daß Lösung erfolgte, bildeten sich Krystallnadeln der m-Fluor-benzalmalonsäure, die sich beim Erhitzen im Röhrchen über 170° zersetzten. Auch beim Erwärmen der Mischung auf dem Wasserbade war schon teilweise Decarboxylierung eingetreten. Zu ihrer Beschleunigung wurde der Alkohol abdestilliert und der Rückstand im Ölbad auf 180 bis 190° bis zum Aufhören der Gasentwicklung erhitzt. Die zurückbleibende schwach gelbliche Schmelze erstarrte zu Krystallen der m-Fluor-zimtsäure, die bei 161° schmolzen. Durch Umkrystallisieren aus Wasser unter Zusatz von wenig Alkohol stieg der Schmp. auf 166,5°. Die erhaltenen 15 g entsprachen einer Ausbeute von 49%.

0,1196 g Subst.: 0,2852 g CO₂, 0,0495 g H₂O.

C ₉ H ₇ O ₂ F (166)	Ber. C 65,06	H 4,22	Gef. C 65,04	H 4,63
--	--------------	--------	--------------	--------

m-Fluor-hydrozimtsäure (XXVII)

12 g m-Fluor-zimtsäure wurden in verdünnter Natronlauge bis zur eben alkalischen Reaktion gelöst und mit etwa 300 g 2,5 Prozent Natriumamalgam reduziert. Nach etwa 2 stündiger Erwärmung im Wasserbade war alles Amalgam verbraucht.

Die Lösung wurde nach dem Erkalten vom Quecksilber abgegossen, filtriert und unter Kühlung mit Salzsäure angesäuert. Die krystallin ausgeschiedene m-Fluor-hydrozimsäure vom Schmp. 44,5° wurde durch Destillation im Hochvakuum gereinigt und ging unter 0,4 mm bei 119,2° als farbloses Öl über, das zu strahligen weißen Krystallen vom Schmp. 44,5 bis 46° erstarrte. So wurden 10,7 g in 88prozent. Ausbeute erhalten.

0,1144 g Subst.: 0,2695 g CO₂, 0,0578 g H₂O.

C₉H₉O₂F (168) Ber. C 64,8 H 5,4 Gef. C 64,8 H 5,6

Eine Probe der m-Fluor-hydrozimsäure wurde durch Kochen mit Natriumbichromat und halbkonz. Schwefelsäure oxydiert. Neben harzigen Produkten wurde m-Fluor-benzoesäure vom Schmp. 124° (aus Wasser umkrystallisiert) erhalten, die keine Schmelzpunktniedrigung mit reiner m-Fluor-benzoesäure vom Schmp. 124° gab (Mischschmelzpunkt mit Benzoesäure dagegen 116°).

Amid (XXVIII). 8 g Fluor-hydrozimsäure wurden mit 40 g Thionylchlorid bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung unter Rückfluß gekocht. Nach Abdestillieren des überschüssigen Thionylchlorids wurde das zurückbleibende rohe Säurechlorid unter guter Kühlung und Rühren in etwa 75 ccm 25prozent. Ammoniaklösung eingetropft. Das m-Fluor-hydrozimsäureamid schied sich krystallin aus, wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Wasser unter Tierkohlezusatz umkrystallisiert. Es konnten so 6,8 g des Amids in 85prozent. Ausbeute als schöne irisierende Platten vom Schmp. 96,5° gewonnen werden.

0,1127 g Subst.: 8,2 ccm N (22°, 762 mm).

C₉H₁₀ONF (167) Ber. N 8,4 Gef. N 8,4

β-(3-Fluor-phenyl)-äthylamin (XXV)
(durch Hofmannschen Abbau)

4,4 g 3-Fluor-hydrozimsäureamid wurden unter Rühren und Kühlen mit Eis-Kochsalzmischung allmählich in eine Natriumhypobromitlösung eingetragen, die aus 7,5 g Ätznatron, 4,2 g Brom und 50 ccm Wasser hergestellt war. Nach etwa 3/4 Stunden wurde das Kühlbad entfernt und eine weitere

Stunde bei Zimmertemperatur gerührt. Dann wurde von Spuren ungelösten Amids abfiltriert und das Filtrat auf dem Wasserbade eine Stunde erwärmt, wobei zunächst Trübung, dann Abscheidung gelber Öltropfen eintrat.³¹⁾ Nach dem Erkalten wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung über Natriumsulfat getrocknet und nach Abdampfen des Äthers durch Vakuumdestillation im Wasserstoffstrom ein bis zum letzten Tropfen konstant siedendes farbloses Öl vom Sdp₁₄ 87,6° gewonnen. Die in 66 Prozent Ausbeute erhaltenen 2,4 g β -(3-Fluor-phenyl)-äthylamin siedeten bei einer zweiten Destillation unter 15 mm bei 87,0°, besaßen einen charakteristischen Amingeruch und zogen an der Luft begierig Kohlensäure an.

0,1200 g Subst.: 0,3081 g CO₂, 0,0744 g H₂O. — 0,1790 g Subst.: 15,8 ccm N (28°, 761 mm).

C ₉ H ₁₀ NF (189)	Ber. C 69,1	H 7,2	N 10,1
	Gef. „ 68,9	„ 6,9	„ 10,1

Aus der freien Base wurde das salzsaure Salz des 3-Fluor-phenyl-äthylamins vom Schmp. 233° (nach Sinterung) dargestellt. Es ergab in Mischung mit dem auf anderen Wege dargestellten Hydrochlorid (vgl. S. 125) keine Schmelzpunkterniedrigung. Als weiteres Derivat wurde mit der berechneten Menge Pikrinsäure ein Pikrat vom Schmp. 157° erhalten, das durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol gereinigt werden konnte und analysiert wurde.

0,1028 g Subst.: 13,85 ccm N (26°, 753 mm).

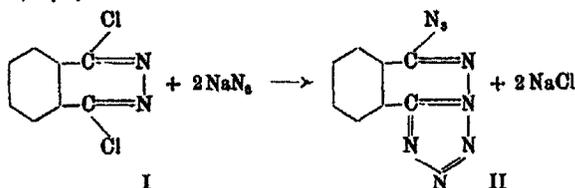
C ₁₁ H ₁₅ O ₇ N ₄ F (368)	Ber. N 15,2	Gef. N 15,3
---	-------------	-------------

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Heidelberg

Über die Umsetzung von Dichlor-1,4-phthalazin mit NatriumazidVon R. Stollé und H. Storch¹⁾

(Eingegangen am 15. August 1932)

R. Stollé und A. Netz²⁾ haben über die eigenartige Umsetzung von Dibenzhydrazidchlorid mit Natriumazid berichtet. Versuche zur Umsetzung von Chlor-1- (auch Brom-1-)oxy-4-phthalazin³⁾ mit Natrium-, Silber- und Bleiazid unter den verschiedensten Bedingungen führten bislang zu keinem Ergebnis. Das aus Phthalhydrazid⁴⁾ durch Einwirkung von überschüssigem Phosphorpentachlorid zu erhaltende Dichlor-1,4-phthalazin⁵⁾ (I) setzte sich, mit überschüssigem Natriumazid in heißem Alkohol verrührt, quantitativ zu Tetrazolo-1,2-azido-4-phthalazindihydrid-1,2 (II) um.



Das gleiche Produkt wird ausgehend vom Dibrom-1,4-phthalazin gewonnen.

¹⁾ H. Storch, Inaug.-Diss. Heidelberg 1923, „Über die Umsetzung von Dichlor-1,4-dichlorphthalazin mit Natriumazid“.

²⁾ Ber. 55, 1297 (1922).

³⁾ J. Kaiser, „Über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf sekundäre Säurehydrazide“, Inaug.-Diss. Heidelberg 1908.

⁴⁾ Försterling, dies. Journ. [2] 51, 371 (1895); v. Rothenburg, Ber. 27, 691 (1894); M. A. Mihailescu u. L. Florescu, Chem. Zentralbl. 1924, II, 1590; ferner D. Radulescu u. V. Georgescu, Bull. Soc. chim. de France [4] 37, 881 (1925); Chem. Zentralbl. 1925, II, 2159.

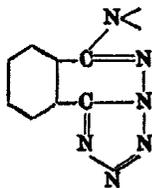
⁵⁾ Inaug.-Diss. Kaiser, S. 21.

Es gelang nicht, auch nicht bei Anwendung niedrig siedender Lösungsmittel, eine Di-azidoverbindung zu fassen.

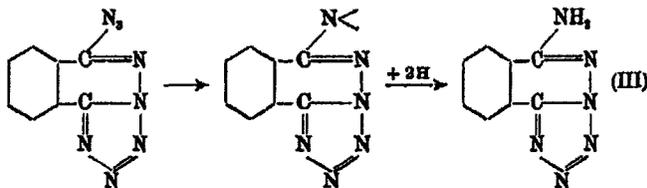
Andersseits blieben auch Versuche, aus der Tetrazoloazidoverbindung (II) eine Bistetrazoloverbindung herzustellen, ohne Erfolg.

Dieses verschiedene Verhalten der beiden Azidogruppen hat sich schon bei der Einwirkung von Natriumazid auf Dibenzhydrazidchlorid¹⁾ gezeigt und ist auch in Erscheinung getreten bei Versuchen, die R. Stollé mit F. Hanusch zur Untersuchung der Einwirkung von Natriumazid auf Dichlor-2,4-chinazolin und Dichlor-2,8-chinoxalin unternommen hat.

Die Konstitution des Tetrazolo-1,2-azido-4-phtalazindihydrids-1,2 (II) wurde einmal durch Abspaltung eines Moleküls Stickstoffwasserstoffsäure mit Natriummethylat oder -äthylat, dann durch Verkochung der Tetrazoloazidoverbindung in Amylalkohol, Xylol oder Tetralin sichergestellt. In diesen Fällen wurde durch Anlagerung von Wasserstoff an den nach Th. Curtius als starr zu bezeichnenden Rest

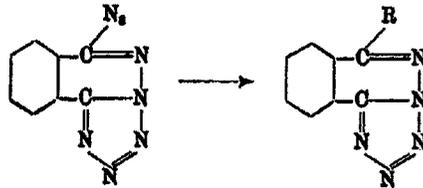


Tetrazolo-1,2-amino-4-phtalazindihydrid-1,2 erhalten.



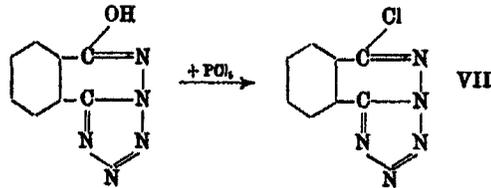
Der Austausch der Azidogruppe in Tetrazolo-1,2-azido-4-phtalazindihydrid-1,2 (II) gegen NH_2 , OH , OCH_3 , OC_2H_5 gelingt leicht.

¹⁾ Ber. 55, 1302 (1922).



R = NH, III, R = OH IV, R = OCH₃ V, R = OC₂H₅ VI,

Aus dem durch Einwirkung von überschüssigem Phosphor-
pentachlorid auf Tetrazolo-1,2-oxy-4-phthalazindihydrid-1,2 (IV)
zu erhaltenden Tetrazolo-1,2-chlor-4-phthalazindihydrid-1,2 (VII)



entsteht, mit Ammoniak in der Bombe erhitzt, gleichfalls die
Aminoverbindung (III).

Versuchstell

Dichlor-1,4-phthalazin (I)

wurde durch Einwirkung von überschüssigem Phosphor-
pentachlorid auf Phthalhydrazid gewonnen¹⁾ und zeigte den im Schrift-
tum angegebenen Schmp. von 163°.

Dibrom-1,4-phthalazin

wurde durch mehrstündiges Erhitzen von Phthalhydrazid mit
etwas überschüssigem Phosphor-pentabromid auf 160°, wobei
bei etwa 95° Umsetzung einzutreten begann, gewonnen. Die
beim Erkalten erstarrende Masse wurde unter guter Kühlung
mit Eis zersetzt. Der ungelöst bleibende Anteil lieferte, aus
Alkohol umkrystallisiert, farblose bei 162° schmelzende Nadelchen.

0,2476 g Subst.: 21,1 ccm N (15°, 752 ccm). .

C₈H₆N₄Br, Ber. N 9,78 Gef. N 9,88

¹⁾ J. Kaiser, Inaug.-Diss. Vgl. auch Chem. Zentralbl. 1929, II,
2508, D.R.P. 481650.

Mäßig in Äther und Alkohol löslich.

Aus den Mutterlaugen konnten in geringer Menge Nadelchen des bei 273° schmelzenden Brom-1-oxy-4-phtalazins gewonnen werden.

0,2184 g Subst.: 28,1 ccm N (14°, 750 mm).

$C_8H_6ON_2Br$ Ber. N 12,45 Gef. N 12,50

Unlöslich in Wasser, löslich in Alkali, wird aus dieser Lösung mit Säuren wieder ausgefällt. Mäßig in Äther, ziemlich schwer, auch in der Hitze, in Alkohol löslich.

Tetrazolo-1,2-azido-4-phtalazindihydrid-1,2 (II)

5 g (25 MM) Dichlor-1,4-phtalazin in 800 ccm absolutem Alkohol wurden mit 5 g (75 MM) Natriumazid etwa 3 Stunden unter gutem Rühren zum Sieden erhitzt. Die von Kochsalz und überschüssigem Natriumazid getrennte Lösung schied beim Erkalten Nadelchen vom Schmp. 152° ab. Weitere Mengen wurden durch Einengen der Mutterlaugen und Auswaschen der Ausscheidungen mit Wasser gewonnen. Ausbeute fast quantitativ.

0,1817 g Subst.: 0,8012 g CO_2 , 0,0812 H_2O . — 0,1014 g Subst.: 46,8 ccm N (18°, 747 mm).

$C_8H_4N_8$ Ber. C 45,28 H 1,89 N 52,88
Gef. „ 45,22 „ 1,92 „ 52,76

Kaum in heißem Wasser, schwer in Äther, leicht in Alkohol löslich.

Tetrazolo-1,2-azido-4-phtalazindihydrid-1,2 entsteht gleicherweise durch Umsetzung von Dibrom-1,4-phtalazin mit Natriumazid in siedendem Alkohol.

Zur Sicherstellung der Zusammensetzung des Einwirkungsproduktes von Natriumazid auf Dichlor- und Dibrom-1,4-phtalazin als Tetrazolo-1,2-azido-4-phtalazindihydrid-1,2 wurde die Menge der abspaltbaren Stickstoffwasserstoffsäure bestimmt.

Die Lösung von 2,1 g (10 MM) Tetrazolo-1,2-azido-4-phtalazindihydrid-1,2 in absolutem Alkohol wurde mit überschüssiger aus 2 g Natrium und absolutem Alkohol bereiteten Natriumäthylatlösung etwa 5 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Aus dem nach Abdunsten des Alkohols verbleibenden Rückstand wurden nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure 0,43 g

(10 MM) Stickstoffwasserstoffsäure (durch Titration bestimmt) mit Wasserdampf übergetrieben.

Aus dem Destillationsrückstand wurde das im folgenden beschriebene Tetrazolo-1,2-oxy-4-phtalazindihydrid-1,2 vom Schmp. 253° herausgearbeitet.

Tetrazolo-1,2-oxy-4-phtalazindihydrid-1,2 (IV)

32 g (150 MM) Tetrazolo-1,2-azido-4-phtalazindihydrid-1,2 wurden mit einer, aus 23 g (1000 MM) Natrium mit 95 prozent. Äthylalkohol bereiteten Natriumäthylatlösung 8 Stdn. am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Der nach dem Eindunsten verbleibende Rückstand wurde durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure von Stickstoffwasserstoffsäure befreit. Der so erhaltene farblose Krystallbrei wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen, mit Alkohol ausgekocht und getrocknet. Schmp. 253°.

Eine aus viel Alkohol umkrystallisierte Probe stellt Blättchen dar, die bei 253° unter lebhafter Gasentwicklung und Braunfärbung schmelzen.

0,2106 g Subst.: 0,3950 g CO₂, 0,0512 g H₂O. — 0,1232 g Subst.: 39,6 ccm N (15°, 755 mm).

C ₈ H ₈ ON ₄	Ber. C 51,84	H 2,87	N 37,43
	Gef. „ 51,17	„ 2,72	„ 37,21

Wenig in heißem Wasser, nicht in Äther, schwer in der Hitze, kaum in der Kälte in Alkohol, etwas leichter in heißem Eisessig löslich. Wird aus der Lösung in Soda oder Natronlauge durch Säuren wieder ausgefällt. Die alkoholische Lösung von Tetrazolo-1,2-oxy-4-phtalazindihydrid-1,2 liefert mit konz. wäßriger Silbernitratlösung einen Krystallbrei von feinen Prismen, der nach dem Absaugen, Auswaschen und Trocknen ein beim Erhitzen auf dem Spatel lebhaft verbrennendes Pulver darstellt.

Versuche, Tetrazolo-1,2-oxy-4-phtalazindihydrid-1,2 durch Alkali zu spalten, blieben erfolglos.

Durch Erhitzen der Verbindung im Rohr mit konz. Salzsäure wurden unter offenbar nicht glattem Zerfall Phtalhydrazid, Phtalsäure und Stickstoff gebildet.

Die beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entstehende Acetylverbindung stellt Nadelchen vom Schmp. 165° dar. Die Acetylgruppe ist außerordentlich leicht abspaltbar.

Tetrazolo-1,2-methoxy-4-phthalazindihydrid-1,2 (V)

Eine Aufschlammung von 5,8 g (25 MM) Tetrazolo-1,2-azido-4-phthalazindihydrid-1,2 in 100 ccm absolutem Methylalkohol wurde mit einer aus 0,6 g (25 MM) Natrium und 10 ccm Methylalkohol bereiteten Natriummethylatlösung 2 Stunden auf dem Wasserbad am Rückflußkühler gekocht. Der nach dem Absaugen verbleibende Rückstand wurde mit Wasser ausgewaschen und aus Methylalkohol umkrystallisiert. Rechteckige Täfelchen, die bei 211° schmelzen.

Ausbeute etwa 80%.

0,2068 g Subst.: 62,2 ccm N (14°, 750 mm).

$C_9H_7ON_5$ Ber. N 84,88 Gef. N 84,82

Nicht in Wasser und Alkali, wenig in Äther und mäßig in heißem Alkohol löslich.

Wird durch Kochen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge leicht unter Bildung von Tetrazolo-1,2-oxy-4-phthalazindihydrid-1,2 verseift.

Tetrazolo-1,2-äthoxy-4-phthalazindihydrid-1,2 (VI)

wurde entsprechend der Methoxyverbindung durch Kochen von Tetrazolo-1,2-azido-4-phthalazindihydrid-1,2 mit der berechneten Menge alkoholischer Natriumäthylatlösung gewonnen. Prismen vom Schmp. 187°.

0,1884 g Subst.: 87,4 ccm N (14°, 749 mm).

$C_{10}H_9ON_5$ Ber. N 82,56 Gef. N 82,51

Nicht in Wasser, wenig in Äther, gut in heißem Alkohol löslich. Durch Kochen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge leicht verseifbar.

Tetrazolo-1,2-chlor-4-phthalazindihydrid-1,2 (VII)

10 g (etwa 50 MM) Tetrazolo-1,2-oxy-4-phthalazindihydrid-1,2 wurden mit 20 g (etwa 100 MM) fein gepulvertem Phosphorpentachlorid in einem dickwandigen Kolben mit Vorlage durch Schütteln innig gemischt und mehrere Stunden auf etwa 140° erhitzt.¹⁾

¹⁾ Die Temperatur darf wohl nicht zu sehr gesteigert werden, denn bei einem Versuche erfolgte Explosion unter Zertrümmerung der Gefäße.

Das flüssige, beim Erkalten krystallinisch erstarrende Reaktionsprodukt wurde nach Übersichten mit Äther unter guter Kühlung mit Eis versetzt. Der ungelöst bleibende Anteil stellte, aus Eisessig umkrystallisiert, farblose Nadelchen dar, die bei 195° unter Gasentwicklung schmelzen. Kleine Mengen konnten dann noch aus dem mit Sodalösung gewaschenen und über Glaubersalz getrockneten Ätherauszug gewonnen werden.

0,1564 g Subst.: 46,1 ccm N (18°, 756 mm). — 0,2180 g Subst.: 0,1490 g AgCl.

$C_8H_8N_2Cl$	Ber. N 84,07	Cl 17,26
	Gef. „ 84,01	„ 17,28

Nicht in Wasser, wenig in Äther und heißem Alkohol, leichter in heißem Eisessig löslich.

Tetrazolo-1,2-chlor-4-phtalazindihydrid-1,2 liefert bei mehrstündigem Verrühren mit überschüssigem Natriumazid in Alkohol bei Siedehitze quantitativ Tetrazolo-1,2-azido-4-phtalazindihydrid-1,2.

Tetrazolo-1,2-amino-4-phtalazindihydrid-1,2 (III)

Die Lösung von 10,6 g (50 MM) Tetrazolo-1,2-azido-4-phtalazindihydrid-1,2 in 100 ccm Tetralin lieferte, am Rückflußkühler auf etwa 200° erhitzt, schon innerhalb 10 Minuten die für 50 MM (rund 1200 ccm) berechnete Menge Stickstoff.

Der ungelöste Anteil wurde durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle in langen seidenglänzenden Nadeln vom Schmp. 305° rein erhalten. Weitere Mengen wurden aus der Tetralinlösung durch Eindampfen im Vakuum und Behandeln des rotbraunen Rückstandes mit Äther gewonnen. Gesamtausbeute etwa 85%.

0,1756 g Subst.: 0,8323 g CO_2 , 0,0548 g H_2O . — 0,0885 g Subst.: 82,7 ccm N (14°, 750 mm).

$C_8H_8N_6$	Ber. C 51,61	H 3,32	N 45,16
	Gef. „ 51,61	„ 3,49	„ 45,21

Tetrazolo-1,2-amino-4-phtalazindihydrid-1,2 ist kaum, auch in der Hitze, in Wasser, Äther, Chloroform, Benzol und Xylol, mäßig in Alkohol löslich.

In schlechterer Ausbeute wurde Tetrazolo-1,2-amino-4-phtalazindihydrid-1,2 beim Verkochen von Tetrazolo-1,2-azido-4-phtalazindihydrid-1,2 in Amyläther oder Xylol gewonnen;

die letzteren geben offenbar schwerer Wasserstoff ab als Tetralin.

Tetrazolo-1,2-amino-4-phtalazindihydrid-1,2 entsteht auch beim Erhitzen von Tetrazolo-1,2-chlor-4-phtalazindihydrid-1,2 mit wäßrig-alkoholischem Ammoniak im Bombenrohr auf etwa 150°, andererseits aus Tetrazolo-1,2-azido-4-phtalazindihydrid-1,2 unter den gleichen Bedingungen, wobei im letzteren Fall auch die Bildung von Tetrazolo-1,2-oxy-4-phtalazindihydrid-1,2 vom Schmp. 264° in fast gleicher Menge festgestellt wurde.

Bei der Einwirkung von Chlor auf eine Aufschlämmung von Tetrazolo-1,2-amino-4-phtalazindihydrid-1,2 in Natriumbicarbonatlösung unter Ausschluß von Sonnenlicht bei 0° entsteht ein gelber, nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 249° schmelzender Körper, der chlorhaltig ist, auf dem Spatel schnell erhitzt, verpufft und wohl einen Mono- oder Dichloraminabkömmling darstellt, da er beim Eintragen in wäßrige Jodkalilösung Jod abscheidet.¹⁾ Die nähere Untersuchung ebenso wie die des bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Tetrazolo-1,2-amino-4-phtalazindihydrid-1,2 entstehenden Körpers steht noch aus.

Tetrazolo-1,2-diacetylamino-4-phtalazindihydrid-1,2

Tetrazolo-1,2-amino-4-phtalazindihydrid-1,2 wurde mit überschüssigem Essigsäureanhydrid längere Zeit am Rückflußkühler erhitzt. Die sich beim Erkalten abscheidenden derben Krystalle stellten, aus viel Alkohol umkrystallisiert, feine gelbliche Nadeln der Monoacetylverbindung dar, die sich bei 260° zersetzen. Nur geringe Ausbeute.

0,2217 g Subst.: 0,4211 g CO₂, 0,0783 g H₂O. — 0,0888 g Subst.: 12,3 ccm N (11°, 740 mm).

C ₁₀ H ₈ ON ₆	Ber. C 52,63	H 3,51	N 36,84
	Gef. „ 51,82	„ 3,95	„ 36,61

Nicht in Äther, schwer auch in der Hitze in Alkohol, gut in Eisessig löslich.

¹⁾ Die Untersuchung des mehrere Jahre aufbewahrten Halogeneinwirkungsproduktes zeigte, daß unter Abgabe von Chlor und Bildung eines höher schmelzenden Körpers Zersetzung stattgehabt hatte, so daß auch diesbezüglich Nachprüfung erforderlich ist.

Der nach dem Abdestillieren des überschüssigen Essigsäureanhydrids im Vakuum verbleibende Rückstand, die Hauptmenge des Reaktionsproduktes darstellend, liefert nach dem Auswaschen mit Äther, aus Alkohol umkrystallisiert, derbe Nadeln, die bei 191° unter Braunfärbung und Gasentwicklung schmelzen.

0,1687 g Subst.: 0,8546 g CO₂, 0,0715 g H₂O. — 0,1049 g Subst.: 29,8 ccm N (12,5°, 739 mm).

C ₁₃ H ₁₀ O ₂ N ₂	Ber. C 53,88	H 3,70	N 31,11
	Gef. „ 52,66	„ 4,36	„ 30,88

Nicht in Wasser und Äther, gut in heißem Alkohol und Eisessig löslich, geht beim Erwärmen mit wässrigem Alkali in Lösung, wohl unter Abspaltung einer Acetylgruppe.

Die schlecht stimmenden Kohlenstoffwerte dürften, wie auch bei der Monoacetylverbindung, auf die Bildung schwer verbrennlicher stickstoffhaltiger Kohle zurückzuführen sein.

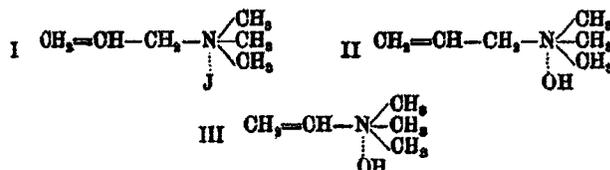
Mitteilung aus dem Laboratorium für organische Chemie
der Universität Cluj

Synthesen in der Homoneurinreihe

Von Eugen Macovski und Eugen Ramontianu

(Eingegangen am 26. August 1932)

Das Allyl-trimethyl-ammonium-jodid (I) wird durch die Anlagerung von Allyl-jodid an Trimethylamin gebildet.¹⁾ Da die entsprechende Base (II) ein Homologes des Neurins [Vinyl-trimethyl-ammonium-hydroxyd (III)] darstellt, so hat sie die Benennung „Homoneurin“ bekommen.²⁾



Die physiologische Wirkung des Homoneurins hat zum erstenmal H. Meyer³⁾ studiert; er hat feststellen können, daß die Wirkung des Homoneurins „eine wesentlich andere, und zwar bei weitem weniger giftige ist, als die des CH₃-ärmeren Neurins“. „Anregung der Drüsensekretion, Lähmung der quergestreiften Muskeln (curareartige Wirkung), Tod durch Lähmung des Zwerchfells“, das ist das kurz beschriebene Homoneurinvergiftungsbild.

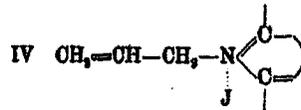
Es wäre zu erwarten, daß die Anlagerung von Allyl-jodid an Pyridin, Chinolin, Isochinolin usw. zu den betreffenden

¹⁾ J. Weiss (E. Schmidt), Ann. Chem. 268, 147 (1892); A. Partheil (E. Schmidt), Ann. Chem. 268, 158 (1892); H. u. A. Malbot, Bull. Soc. chim. (III) 7, 198 (1892); H. Emde, Archiv der Pharmazie 247, 376 (1909).

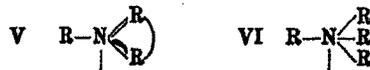
²⁾ R. Hunt u. R. Renshaw, Journ. Pharmakol. exp. Therapeutics 37, 193–202 (1929).

³⁾ H. Meyer (in der Arbeit von J. Weiß), Ann. Chem. 268, 301 (1892).

heterocyclischen Homoneuriniodiden führen wird (schematische Formel IV), und daß diese Verbindungen dem Homoneurin analoge physiologische Wirkung besitzen werden.



Wenn wir aber den Valenzfeldbau der Stickstoffatome dieser Verbindungen (V) mit jenem des Homoneurin-Stickstoffatoms (VI) vergleichen, so können wir leicht zum Schluß kommen,

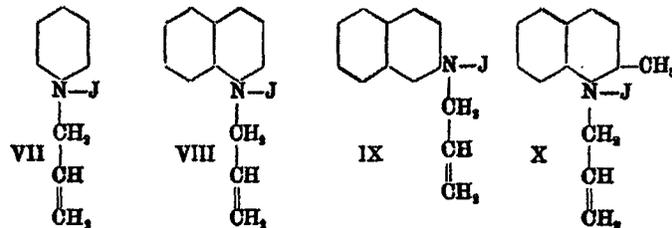


daß diese strukturellen Unterschiede sich auf das physiologische Verhalten der heterocyclischen Homoneurine auswirken werden.

Die heterocyclischen Homoneurine sind ziemlich wenig erforscht, besonders vom Standpunkte der Physiologie.

Deshalb haben wir uns entschlossen, eine Reihe dieser Verbindungen darzustellen, um sie einer systematischen chemischen und physiologischen Forschung zu unterwerfen.

Es wurden vorläufig folgende Substanzen dargestellt: Pyridinhomeurin-jodid (VII)¹⁾, Chinolinhomeurin-jodid (VIII)²⁾, Isochinolinhomeurin-jodid (IX) und Chinaldinhomeurin-jodid (X).



Die physiologischen Vorprüfungen haben gezeigt, daß alle diese Verbindungen ziemlich aktiv sind und gewisse Besonderheiten in ihrer physiologischen Wirkung gegenüber dem Homo-

¹⁾ Diese Verbindung war von O. Magidson u. G. Menschikoff 1926 zum erstenmal dargestellt. (Vgl. Ann. 2, S. 139.)

²⁾ A. Pictet hat diese Verbindung noch im Jahre 1882 beschrieben. (Vgl. Ann. 1, S. 140.)

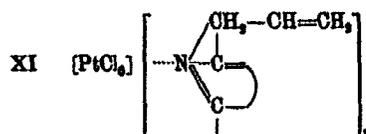
neurin zeigen. Die Ergebnisse des physiologischen Studiums werden in einer nächsten Arbeit berichtet.¹⁾

Alle diese heterocyclischen Homoneurine sind feste, schön kristallisierbare, wasserlösliche Körper, die aus Alkohol gut kristallisieren; die Halogenatome sind in der wäßrigen Lösung ionisiert, was eine bequeme volumetrische Halogenbestimmung erlaubt; dazu wird die wäßrige Lösung der Substanz mit einem Überschuß an AgNO_3 -Lösung versetzt, mit wenig konz. HNO_3 angesäuert und das nicht verbrauchte Silber titrimetrisch nach Volhard bestimmt.

Um alle diese Verbindungen noch besser zu charakterisieren, wurden ihre Hexachloroplatin-Komplexe dargestellt.

Dazu müssen aber die Jodide in die betreffenden Chloride verwandelt werden, was mit Hilfe von frisch gefälltem AgCl leicht gelingt (vgl. Versuchsteil); man versetzt deren wäßrige Lösung mit der wäßrigen Lösung von H_2PtCl_6 ; die Komplexverbindungen werden sofort niedergeschlagen.

Die Hexachloroplatinverbindungen besitzen die allgemeine Formel XI, sind nicht allzu schwer in Wasser löslich, unlöslich in üblichen organischen Solventien, und sind gelblich-rosa gefärbt.



Alle beschriebenen heterocyclischen Homoneurine addieren leicht Brom. Über die Eigenschaften und den chemischen Bau dieser Halogenabkömmlinge, welche gewisse Sonderheiten zeigen, wird später berichtet.

Versuchsteil

Pyridinhomeurinjodid (Allyl-pyridinium-jodid), $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{NJ}$ (III)

Diese Verbindung wurde nach den Angaben von O. Magidson und G. Menschikoff²⁾ dargestellt. Wir fanden den Schmp. $108-109^\circ$, während die Autoren $102,5-104,5^\circ$ angeben.

¹⁾ Die physiologischen Vorprüfungen wurden im Laboratorium für Physiologie von Herrn Prof. I. Nitzescu durchgeführt.

²⁾ O. Magidson u. G. Menschikoff, Ber. 59, 1211 (1926).

78,5 mg Subst. verbrauchen 6,878 ccm 0,05 n-AgNO₃.C₆H₁₀NJ Ber. J 51,42 Gef. J 51,59**Di-pyridinhomoneurin-hexachloroplatinat, C₁₀H₂₀N₂PtCl₆**

Eine wäßrige Lösung von Pyridinhomoneurin-jodid wird mit überschüssigem, frisch gefälltem AgCl geschüttelt, bis eine kleine abfiltrierte Probe der Flüssigkeit keine Jodreaktion (K₂Cr₂O₇, H₂SO₄, Stärke) mehr gibt. Dann wird das Halogensilber abfiltriert und die Flüssigkeit (welche den Pyridinhomoneurinchlorid enthält) mit wäßrigem H₂PtCl₆ versetzt. Der Hexachloroplatinatkomplex scheidet sich sofort als ein feinkrystallinisches, hell-gelblich rosafarbiges Pulver aus; es wird abgesaugt und mit Alkohol und Wasser gewaschen. Schmelzpunkt 200–201° u. Z.

78,9 mg Subst.: 22,2 mg Pt.

C₁₀H₂₀N₂PtCl₆ Ber. Pt 30,08 Gef. 30,04**Chinolinhomoneurin-jodid (Allyl-chinolinium-jodid),**C₁₂H₁₂NJ (VIII)

wurde nach den Angaben von A. Pictet¹⁾ dargestellt. Schmelzpunkt 177,5°. (Die Schmelze ist tiefrot gefärbt.)

68,1 mg Subst. verbrauchen 4,550 ccm 0,05 n-AgNO₃.C₁₂H₁₂NJ Ber. J 42,72 Gef. J 42,42.**Di-chinolinhomoneurin-hexachloroplatinat, C₂₄H₂₄N₂PtCl₆**

Man verfährt genau wie bei der Darstellung der entsprechenden Pyridinhomoneurinverbindung. Das hellorange gefärbte Pulver schmilzt bei 208–209° u. Z.

90,9 mg Subst.: 23,9 mg Pt.

C₂₄H₂₄N₂PtCl₆ Ber. Pt 26,06 Gef. Pt 26,30**Isochinolinhomoneurin-jodid (Allyl-isochinolinium-jodid),**C₁₂H₁₂NJ (IX)

1,5 g Isochinolin und 2 g frisch destilliertes Allyl-jodid geben nach dem Vermischen eine homogene Flüssigkeit, die nach kurzer Zeit trübe wird und sich zu erwärmen beginnt. Ein starkes Erwärmen ist zu vermeiden. Die visköse Masse

¹⁾ A. Pictet, Compt. rend. 95, 301 (1882).

wird bald krystallinisch, besonders wenn man sie mit einem Glasstab reibt. Die wäßrige Lösung wird von den Verunreinigungen abfiltriert und auf dem Wasserbade bis zum Trocknen verdampft. Die zurückbleibende dicke, gelbe Flüssigkeit erstarrt bald krystallinisch. Die Umkrystallisierung aus Alkohol gelingt schwer, weil die Verbindung in Alkohol leicht löslich ist und durch Ätherzusatz ölig abgeschieden wird.

Hellgelbe Krystalle, die bei 78° schmelzen. (Die Substanz ist noch unrein.)

86,5 mg Subst. verbrauchen 5,888 cem 0,05 n-AgNO₃.

C₁₁H₁₁NJ Ber. J 42,72 Gef. J 42,85

Di-isochinolinhomoneurin-hexachloroplatinat, C₁₄H₁₄N₂PtCl₆

Man verfährt genau wie bei der Darstellung der entsprechenden Pyridinhomoneurinverbindung. — Hellgelb-rosa Pulver; Schmp. 175° u. Z.

72,7 mg Subst.: 18,7 mg Pt.

C₁₄H₁₄N₂PtCl₆ Ber. Pt 28,06 Gef. Pt 25,78

Chinaldinhomoneurin-jodid (Allyl-chinaldinium-jodid),

C₁₃H₁₄NJ (X)

3 g Chinaldin und 3,5 g frisch destilliertes Allyl-jodid. Beide Flüssigkeiten sind vollkommen mischbar. Nach einiger Zeit findet man die ganze Masse krystallinisch erstarrt. Die Reinigung erfolgt wie bei der entsprechenden Isochinolinhomoneurinverbindung. Aus Alkohol umkrystallisiert; feine gelbe Krystalle mit dem Schmp. 196°.

99,8 mg Subst. verbrauchen 8,850 cem 0,05 n-AgNO₃.

C₁₃H₁₄NJ Ber. J 40,83 Gef. J 40,89

Di-chinaldinhomoneurin-hexachloroplatinat, C₂₆H₂₆N₂PtCl₆

Darstellung wie die der entsprechenden Pyridinhomoneurinverbindung. Hellgelb-rosa Pulver, das bei 194—195° u. Z. schmilzt.

84,85 mg Subst.: 8,80 mg Pt.

C₂₆H₂₆N₂PtCl₆ Ber. Pt 25,11 Gef. Pt 25,25

Mittteilung aus der Chemisch-Technischen Reichsanstalt Berlin

**Gefahrlose Darstellung von Dichloracetylen
als Vorlesungsversuch**

Von L. Metz

(Eingegangen am 15. September 1932)

Über die Darstellung von Dichloracetylen ist in jüngster Zeit mehrfach berichtet worden. Durch Auftropfen von Trichloräthylen auf entwässertes Kaliumhydroxyd, das in einem elektrischen Ofen auf 130° erhitzt wird, konnten Ott, Ottemeyer und Packendorff¹⁾ die gefährliche Verbindung in 65prozent. Ausbeute gewinnen. Einen anderen Weg schlugen gleichzeitig Straus, Kollek und Heyn²⁾ ein, die das Dichloracetylen durch Einleiten von Acetylen in Kaliumhypochloritlösung, also durch unmittelbare Substitution, herstellten. Bei der Darstellung nach Ott und Mitarbeitern ist eine genaue Einhaltung der Versuchstemperatur erforderlich, damit eine Entzündung bzw. Explosion des Dichloracetylens im Reaktionsrohr infolge lokaler Überhitzung nicht eintritt. Da die Chlorwasserstoffabspaltung aus dem Trichloräthylen aber unter beträchtlicher Wärmeentwicklung vor sich geht, ist die Konstanthaltung der Temperatur mit einigen Schwierigkeiten verbunden. In einer späteren Abhandlung haben Ott und Packendorff³⁾ bezüglich der Darstellung des Dichloracetylens noch bemerkt, daß bei Verwendung von reinem Kaliumhydroxyd stets Entzündungen und Explosionen auftreten, die aber ausbleiben sollen, wenn dem Kaliumhydroxyd einige Prozente an Silicat (Wasserglas) zugesetzt werden. Bei Versuchen des Verfassers zur Darstellung des Dichloracetylens wurden jedoch

¹⁾ E. Ott, W. Ottemeyer u. K. Packendorff, Ber. 63, 1941 (1930).

²⁾ F. Straus, L. Kollek u. W. Heyn, Ber. 63, 1875 (1930).

³⁾ E. Ott u. K. Packendorff, Ber. 64, 1924 (1931).

auch bei Verwendung silicathaltigen Ätzkalis mehrfach Entzündungen im Reaktionsrohr beobachtet.

Die von Straus und Mitarbeitern angegebene Umsetzung zwischen Acetylen und Hypochlorit verläuft sehr langsam und führt häufig nur zu sehr geringen Ausbeuten an Dichloracetylen, während die analoge Darstellung von Dibromacetylen aus Acetylen und Hypobromitlösung glatt vor sich geht und als eine äußerst bequeme Herstellungsmethode für diese Verbindung zu empfehlen ist.

Gelegentlich einer mit F. Lenze durchgeführten Untersuchung über die Explosionsfähigkeit von Systemen aus unedlen Metallen und Halogenkohlenwasserstoffen¹⁾ konnte der Nachweis erbracht werden, daß aus 1,1,2,2-Tetrachloräthan und Kalium bzw. Kaliumhydroxyd neben Trichloräthylen kleinere Mengen Dichloracetylen entstehen. Die Dichloracetylenbildung erfolgt dabei offenbar in gekoppelter Reaktion unter Ausnutzung der bei der Abspaltung des ersten Mols Chlorwasserstoff freier werdenden Wärmemenge. Vorher hatte bereits Sastry²⁾ auf die stürmische Zersetzung beim Erhitzen von Tetrachloräthan mit Kaliumhydroxyd unter Bildung eines selbstentzündlichen Gases hingewiesen, das er allerdings für das Monochloracetylen hielt.

Die Umsetzung von Kaliumhydroxyd mit Tetrachloräthan kann in mit Xylol verdünnter Lösung bei Einhaltung bestimmter Bedingungen nun so geleitet werden, daß eine Entzündung bzw. Explosion des entstehenden Dichloracetylens in der Apparatur nicht eintritt. In der nachfolgend beschriebenen Weise lassen sich die selbstentzündlichen Eigenschaften des Dichloracetylens gefahrlos und sehr anschaulich demonstrieren:

In einem Jenaer Weithals-Rundkolben (100 ccm Inhalt) werden 80 ccm chlorwasserstoffreies Tetrachloräthan (rund 47 g) mit 80 ccm Xylol verdünnt und zu dem Gemisch 16 g durch Schmelzen im Nickeltiegel entwässertes Kaliumhydroxyd hinzugegeben. Das Kölbchen ist mit einem dreifach durchbohrten Gummistopfen verschlossen. Durch die eine Bohrung führt ein rechtwinklig gebogenes Rohr zum Durchleiten von Stickstoff, die zweite Bohrung trägt ein Thermometer, während durch die dritte Bohrung ein aufsteigender Kühler (60 cm Mantellänge)

¹⁾ F. Lenze u. L. Metz, Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 27, 255 (1932).

²⁾ S. G. Sastry, Journ. Soc. chem. Ind. 35, 450 (1916).

geführt ist. An den Kühler schließen sich zwei Vorlagen (Fraktionskölbchen von etwa 100 ccm Inhalt) an, von denen die erste leer und die zweite zur Hälfte mit Wasser gefüllt ist. Vor Beginn des Versuches wird mit Hilfe von Stickstoff die Luft aus der Apparatur vertrieben. Nun erhitzt man unter weiterem Durchleiten von Stickstoff (Strömungsgeschwindigkeit 3 Blasen/sec) mit einer kleinen Bunsenflamme den Kolben vorsichtig in der Weise, daß die Temperatur im Reaktionsgemisch innerhalb von $2\frac{1}{2}$ –3 Minuten auf 80° steigt. (Langsameres Erhitzen ist zu vermeiden, da sonst nur wenig Dichloracetylen gebildet wird; bei schnellerem Erwärmen tritt leicht eine Entzündung im Kühlrohr ein, ohne daß es dabei aber zu einer Explosion kommt.) Unter starkem Aufblähen des Kaliumhydroxyds setzt von 80° ab die Umsetzung ziemlich lebhaft ein. Man entfernt bei Erreichung dieser Temperatur die Flamme, bringt rasch einen größeren Trichter mit Abfluß unter den Kolben und läßt bei etwa 85° Kühlwasser auf den Kolben fließen. Die Wasserzufuhr wird so geregelt, daß die Temperatur 95 – 100° nicht übersteigt. Die Bildung von Dichloracetylen macht sich durch ein plötzliches Auftreten weißer Nebel (bei etwas über 90°) im Kühlrohr und in den Vorlagen bemerkbar. Wenige Minuten später entzündet sich das mit Stickstoff abgehende Dichloracetylen beim Austrreten aus der zweiten (Wasser-) Vorlage. Bei geeigneter Einstellung des Stickstoffstromes (etwa drei Blasen/sec) tritt sogleich wieder ein Erlöschen des ausströmenden Gases ein, das sich im nächsten Augenblick beim Zusammentreffen mit dem Luftsauerstoff wieder aufs neue entzündet usw. Ein Zurückschlagen der Flamme in das Reaktionsgefäß wird durch die erwähnte Wasservorlage vermieden.

Nach dem Absinken der Temperatur des Kolbeninhaltes unter 80° kann die Kühlung abgestellt werden. Nachdem das ausströmende Gasgemisch nicht mehr zur Entzündung kommt, leitet man noch $\frac{1}{2}$ Stunde lang Stickstoff durch die Apparatur und kann sie nach dieser Zeit ohne Gefahr auseinander nehmen.

Die übelriechenden und giftigen Verbrennungsprodukte des Dichloracetylens (u. a. Phosgen!) machen die Ausführung des Versuches in einem Abzug notwendig.

Berichtigung

zu der Arbeit „Die Rosenmundsche Aldehydsynthese in der Pyridinreihe“ von Roderich Graf.

Bedauerlicherweise versäumte ich in meiner obengenannten Arbeit¹⁾ in der Fußnote 3, S. 177 die Arbeit von E. Späth und H. Spitzer, Ber. 61, 2202 (1928) zu zitieren. Durch die Art meiner Schreibweise sollte durchaus nicht der Eindruck erweckt werden, daß die Priorität der Auffindung aller drei Pyridincarbonensäurechloride für H. Meyer und R. Graf beansprucht wird.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 134, 177 (1932).

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig

Zur Lichtabsorption konjugierter Systeme

(Lichtabsorption und Konstitution, VI)¹⁾

Von A. Burawoy

(Eingegangen am 6. September 1932)

In einer kürzlich²⁾ erschienenen Arbeit wendet sich W. Dilthey erneut gegen die von mir entwickelte Theorie der Lichtabsorption durch organische Verbindungen. Allein diese neuen Einwände sind ebensowenig aufrechtzuerhalten wie die früheren.³⁾

Nach W. Dilthey soll es nicht berechtigt sein, gemäß den Formeln I und II anzunehmen, daß sich konjugierte Systeme in Benzolkerne hinein fortsetzen. Dies soll der Thiele'schen Lehre widersprechen. Allein Thiele⁴⁾ selbst hat diese Annahme, z. B. bei den Benzolcarbonsäuren und beim Anthrazen, gemacht!

Später ist dies durch die bekannten Untersuchungen von J. W. Brühl⁵⁾, K. v. Auwers⁶⁾ und F. Eisenlohr⁷⁾ bestätigt worden, wonach Doppelbindungsgruppen in direkter Bindung mit dem Benzolkern, z. B. in Verbindungen wie Benzaldehyd

¹⁾ I.: Ber. 63, 8155 (1930); II.: Ber. 64, 462, (1931); III.: Ber. 64, 1635 (1932); IV.: Ber. 65, 947 (1932). Als Mitteilung V soll nachträglich die Abhandlung Ber. 65, 941 (1932) bezeichnet werden.

²⁾ W. Dilthey, W. Brandt, W. Braun u. W. Schommer, dies. Journ. [2] 134, 188 (1932).

³⁾ W. Dilthey, Ber. 64, 1280 (1931); A. Burawoy, Ber. 65, 947 (1932).

⁴⁾ J. Thiele, Ann. Chem. 306, 130 (1899).

⁵⁾ J. W. Brühl, Ber. 40, 878 (1907).

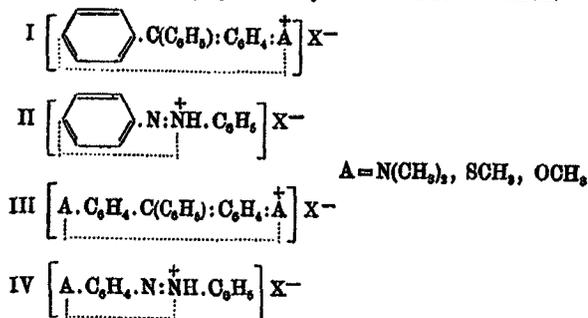
⁶⁾ K. v. Auwers, Ann. Chem. 422, 160 (1921).

⁷⁾ K. v. Auwers u. F. Eisenlohr, dies. Journ. [2] 82, 65 (1910); 84, 1, 87 (1911).

$C_6H_5.CH:O$, Styrol $C_6H_5.CH:CH_2$ u. a., die für konjugierte Systeme charakteristischen Exaltationen der Molrefraktion hervorrufen. Danach kann der Benzolkern ebenso wie jede Gruppe von Doppelbindungen mit Doppelbindungen in Konjunktion treten.

Diese Annahme, die längst Allgemeingut der Chemiker geworden und in die Lehrbücher übergegangen ist¹⁾, wurde von mir beim Studium der Lichtabsorption erneut bestätigt. Es konnte gezeigt werden²⁾, daß Banden großer Intensität (K-Banden) erst dann im Bereiche von etwa 200—800 $m\mu$ des Spektrums einer organischen Verbindung auftreten, wenn zwei oder mehrere Doppelbindungsgruppen in einer Verbindung in Konjunktion miteinander treten, z. B. im Butadien $H_2C:CH:CH:CH_2$ und Mesityloxyd $(CH_3)_3C:CH.C(CH_3):O$, aber auch, wenn eine Doppelbindungsgruppe in Bindung an einen Benzolkern sich befindet, wie im Acetophenon $C_6H_5.C(CH_3):O$, Nitrosobenzol $C_6H_5.N:O$, Benzolazomethan $C_6H_5.N:N.CH_3$ und auch Styrol $C_6H_5.CH:CH_2$, während isolierte Doppelbindungsgruppen und auch Benzol allein im Spektralgebiet von 200—800 $m\mu$ keine derartige Bande zeigen.

Weiterhin vermag W. Dilthey nicht anzuerkennen, daß z. B. gemäß den Formeln III und IV positive Gruppen wie NR_2 , OR , SR in Konjugation mit Doppelbindungsgruppen treten und Endglieder eines konjugierten Systems werden können.



¹⁾ F. Henrich, Theorien der organischen Chemie, S. 269 (1924); W. Nernst, Theoretische Chemie, S. 367 (1926); W. Hückel, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie II, 100 (1931).

²⁾ A. Burawoy, Ber. 63, 3157 (1930).

Auch dies geht aus den Untersuchungen von J. W. Brühl¹⁾, K. v. Auwers²⁾ und F. Eisenlohr³⁾ hervor; denn auch positive Gruppen rufen in Bindung an einen Benzolkern oder eine Doppelbindungsgruppe, z. B. im Anilin, p-Oxybenzaldehyd, β -Methoxy-styrol $C_6H_5.CH:CH.OCH_3$, Exaltationen hervor, wodurch ihre Fähigkeit zur Konjugation erwiesen ist.

Auch diese ebenfalls allgemein⁴⁾ angenommene Tatsache ist von mir erneut⁵⁾ bestätigt worden; denn die Spektren von Amylnitrit, Diäthylnitrosamin, Thioacetamid $H_2N.C(CH_3)_2S$ und Dithioessigsäure-äthylester $RS.C(CH_3)_2S$ zeigen Banden großer Intensität (K-Banden). Danach können auch positive Gruppen wie NR_2 , OR , SR in Konjunktion mit Doppelbindungsgruppen treten, also mit diesen konjugierte Systeme ausbilden. Dies geht vor allem auch daraus hervor, daß „positive Gruppen bathochrom nur wirken, wenn sie in Konjunktion mit dem die Lichtabsorption verursachenden konjugierten System treten, also nur dann, wenn sie Endglieder eines solchen Chromophorsystems sind“, dagegen bei „Substitution von R-Chromophoren und bei Substitution von K-Chromophoren (in Verzweigungen konjugierter Systeme), d. h. wenn sie nicht Endglieder der Chromophorgruppe sind, auch nicht auf die dieser zugehörige Bande bathochrom wirken.“

Dies konnte durch eine große Anzahl von Beispielen, sowohl bei den homöopolaren, als auch bei den heteropolaren Verbindungen belegt werden.⁶⁾ Es bleibt unverständlich, daß W. Dilthey alle diese Tatsachen unberücksichtigt läßt.

Schließlich sei zu dem Einwand, der Begriff eines konjugierten Systems müßte von mir unter dem Zwange seiner umfassenden Anwendung in so verschiedenem Sinne gehandhabt werden, daß man die Thielesche Theorie kaum wiedererkennt,

¹⁾ J. W. Brühl, Ber. 40, 878 (1907).

²⁾ K. v. Auwers, Ber. 44, 3514 (1911); 47, 1285 (1914); Ann. Chem. 422, 180 (1921).

³⁾ F. Eisenlohr, Ber. 44, 3188 (1911).

⁴⁾ Vgl. u. a. H. Decker, Ber. 33, 2495 (1906); H. Kauffmann, Die Valenzlehre, Stuttgart 1911; J. W. Brühl, a. a. O.; K. v. Auwers, a. a. O.; F. Eisenlohr, a. a. O.; K. Gebhard, dies. Journ. [2] 84, 561 (1911); W. König, dies. Journ. [2] 112, 1 (1926); E. Weitz, Ztschr. Elektrochemie 34, 588 (1928); F. Henrich, a. a. O.; W. Nernst, a. a. O.

⁵⁾ A. Burawoy, Ber. 63, 3157 (1930).

⁶⁾ A. Burawoy, Ber. 63, 3161, 3167 (1930); 64, 468—470 (1931).

und Additionen seien an den von mir angenommenen konjugierten Systemen, z. B. in den Verbindungen I und II, nicht realisierbar, folgendes bemerkt: J. Thiele hat aus dem Verhalten organischer Verbindungen mit mehrfachen Bindungen bei Additionsreaktionen unter Zugrundelegung seiner Partialvalenzentheorie gefolgert, daß bei Vorhandensein benachbarter Doppelbindungsgruppen diese wie ein neues, in sich abgeschlossenes System wirken. Alle diese Additionsreaktionen sind aber, worauf schon J. Thiele selbst¹⁾ teilweise hingewiesen hat, abhängig von äußeren Einflüssen, wie der Eigenart der Addenden, den energetischen und sterischen Einflüssen, und dürfen deshalb nur mit größter Vorsicht zu Rückschlüssen auf die Konstitution herangezogen werden.²⁾

Über den wahren Zustand eines Moleküls können nur solche Eigenschaften etwas aussagen, die frei von äußeren Einflüssen sind. Dies sind vor allem die physikalischen Eigenschaften, in erster Linie Molrefraktion und Lichtabsorption. Diese Erscheinungen führen uns in der Erkenntnis über das Wesen der konjugierten Systeme wesentlich weiter als die Additionsreaktionen, von denen J. Thiele ausging. Aus ihnen folgt eindeutig, daß Konjunktionen von Doppelbindungen auch in aromatischen Resten und durch aromatische Reste verlaufen, und daß auch positive Gruppen in Konjunktion mit Doppelbindungsgruppen oder bereits vorhandenen konjugierten Systemen treten können. Ob eine Addition an den Enden solcher Systeme eintritt oder nicht, hängt von äußeren Einflüssen ab. Solche Additionen sind daher nur in wenigen speziellen Fällen, vor allem bei aliphatischen, homöopolaren Verbindungen realisierbar. Sie sind zwar für die Existenz konjugierter Systeme beweisend, keineswegs aber ihre notwendige Folge.

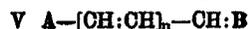
Die Auffassung der konjugierten Systeme, die aus meinen optischen Untersuchungen folgt, entnimmt der überholten Thieleschen Theorie nur die Tatsache, daß benachbarte Doppelbindungsgruppen die Fähigkeit besitzen, zu neuen, in sich abgeschlossenen sogenannten konjugierten Systemen zusammenzutreten. Sie geht darüber hinaus durch die Fest-

¹⁾ J. Thiele, Ann. Chem. 306, 87 (1899).

²⁾ Vgl. hierzu auch A. Burawoy, Ber. 65, 946 (1932).

stellung, daß auch positive Gruppen in Konjunktion mit Doppelbindungsgruppen treten können, und daß die Ausbildung solcher Systeme nicht, wie J. Thiele angenommen hat, in allen Molekülen einer Verbindung, sondern nur in einem Teil derselben erfolgt.¹⁾ Auch wird die Partialvalenzhypothese von J. Thiele von mir nicht aufgenommen.

Aus den Untersuchungen über die Beziehungen zwischen Lichtabsorption und Konstitution können einwandfrei, d. h. hypothesenlos, nur optische Gesetzmäßigkeiten gefolgert werden, deren Feststellung und Zusammenfassung unter möglichst wenige höhere Gesichtspunkte das Ziel jeder Untersuchung sein muß und auch meiner Untersuchungen war. Hierbei konnte gezeigt werden, daß (abgesehen von den R-Chromophoren) das Vorhandensein konjugierter Systeme — worunter im wesentlichen alle in Formel V wiedergegebenen Gruppierungen



zu verstehen sind — für das Auftreten der Absorptionsbanden, die in den Spektren organischer Verbindungen zwischen etwa 200 und 800 $m\mu$ liegen, stets erforderlich ist. Wie der Bindungszustand solcher Systeme ist, darüber habe ich vorläufig ausdrücklich²⁾ im Gegensatz zu J. Thiele nichts ausgesagt, da jede Vorstellung hierüber heute nur hypothetisch sein kann, während ich bemüht war, im Gegensatz zu den bisher im allgemeinen recht gefühlsmäßig begründeten, hypothetischen Auffassungen die Ergebnisse meiner optischen Untersuchungen frei von Hypothesen zu halten.

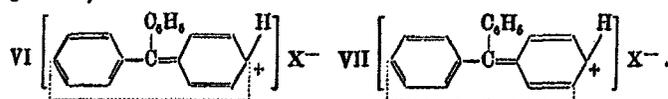
Die Tatsache allein, daß die von mir gegebene, aus den optischen Untersuchungen folgende Auffassung konjugierter Systeme über die Thielesche Theorie hinausgeht und von ihr abweicht, spricht selbstverständlich keineswegs gegen diese Auffassung, wie W. Dilthey meint.

Was die aus den optischen Untersuchungen folgende, in Formel VI wiedergegebene Konstitution des Triphenyl-methylions anbetrifft, so ist es richtig, daß von mir ein Beweis

¹⁾ Vgl. hierzu A. Burawoy, Ber. 64, 474 (1931); 65, 947 (1932).

²⁾ A. Burawoy, Ber. 64, 490 (1931); 65, 947 (1932).

für die Fähigkeit des positiv geladenen C-Atoms zur Konjugation nicht gegeben ist. Daher ist es tatsächlich wahrscheinlicher, zum mindesten hypothesenfreier, daß das Triphenylmethyl-Ion die Konstitution VII besitzt, wonach das positiv geladene C-Atom zwar die Ausbildung eines konjugierten Systems hervorruft, aber dem konjugierten System nicht angehört.¹⁾



W. Dilthey schreibt nun weiter: „Damit wären nach Burawoy auf Grund von allein maßgeblichen optischen Messungen im Triphenylcarbenium-Ion alle drei Phenylreste voneinander verschieden! Dabei genügt als Erklärung der eigentlichen Wirkung eines konjugierten Systems, wenn es wirklich vorhanden ist, der Hinweis, daß in ihm alle paarweise auftretenden Einzelchromophore im gleichen, also verstärkenden Sinne auf ein heteropolares Hauptchromophor wirken können.“

Hier übergeht W. Dilthey die von mir gegebene Argumentation, mit der sich doch jede Kritik auseinandersetzen muß. Es genügt daher verkürzt aus meinen früheren²⁾ Ausführungen zu zitieren:

„Erstens zeigt ein optischer Vergleich der durch die positiven Gruppen NR₂, OR substituierten Triarylmethyl-Salze die Eigentümlichkeit, daß die erste und zweite positive Gruppe³⁾ stark bathochrom, die dritte positive Gruppe schwach hypsochrom wirken. Zweitens ergibt ein Vergleich der optischen Wirkung der verschiedenen positiven Gruppen, daß die ersten positiven Gruppen in der Reihe NR₂ < OR zunehmend, die zweiten positiven Gruppen aber in der hierzu verschiedenen Reihenfolge OR < NR₂ zunehmend bathochrom wirken; denn einerseits wandert die Absorptionsbande vom Triphenylmethyl-Ion zum p-Dimethylamino- und p-Methoxytriphenylmethyl-Ion nach Rot, wobei ihre Bandenmaxima bei den Schwingungszahlen 2280, ca. 2178 und 2127 liegen; andererseits wird das Bandenmaximum der monosubstituierten Triarylmethyl-Salze (VIII) durch Einführung der zweiten positiven Gruppe (IX) bei der Substitution durch die Dimethylaminogruppe (A=N(CH₃)₂) sehr stark von S. Z. (Schwingungszahl) = ca. 2178 nach S. Z. = 1618, bei der durch die Meth-

¹⁾ Danach würde das positiv geladene Kohlenstoffatom nicht die Eigenschaften eines auxochromen Atoms haben.

²⁾ Vgl. A. Burawoy, Ber. 64, 1637 (1931).

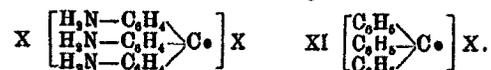
³⁾ Als erste, zweite bzw. dritte positive Gruppe sind die in parastellung der drei Benzolkerne befindlichen positiven Gruppen zu verstehen.

oxylgruppe ($A=OCH_3$) wesentlich schwächer von $S. Z. = 2127$ nach $S. Z. = 2000$ verschoben. Hieraus folgt: Die ersten positiven Gruppen wirken in anderer Weise bathochrom als die zweiten positiven Gruppen, während die dritten positiven Gruppen sogar schwach hypsochrom wirken. Alle drei positiven Gruppen und damit die drei Peripheriereste besitzen danach verschiedene Funktionen.“



Daß auch bei den nicht durch positive Gruppen substituierten, einfachen Triaryl-methyl-Ionen die Peripheriereste verschieden sind, ist gleichfalls ebenda einwandfrei nachgewiesen worden, auf welche Ausführungen der Kürze halber verwiesen sei.

Die Peripheriereste der Triaryl-methyl-Ionen sind also verschieden! Danach genügt keineswegs zur Erklärung der optischen Eigentümlichkeiten der von W. Dilthey gegebene Hinweis. Die von ihm angenommenen symmetrischen Formeln X und XI stehen vielmehr im direkten Widerspruch zu der Verschiedenheit der Peripheriereste! Ähnliches gilt für zahlreiche andere organische Verbindungen und Ionen.

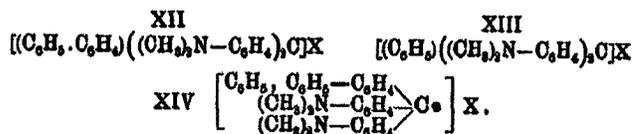


Wie unberechtigt die Einwände W. Diltheys sind, geht aber schon daraus hervor, daß gerade die Ergebnisse seiner letzten Arbeit, die von ihm nicht erklärt werden können, nach meinen Ausführungen selbstverständlich sind und erst kürzlich¹⁾ von mir an einem anderen Beispiel dargelegt worden sind, also voranzusehen waren!

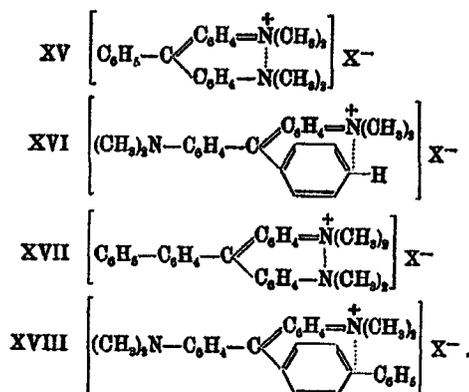
Nach W. Dilthey sind nämlich im Spektrum des Biphenylgrüns (XII) ebenso wie in dem des Malachitgrüns (XIII) zwei Absorptionsbanden im sichtbaren Spektralgebiet vorhanden. Von diesen ist die langwelligere fast gar nicht von $624 m\mu$ nach $626 m\mu$, die zweite sehr wesentlich von etwa $416 m\mu$ nach $456,4 m\mu$ gegenüber den entsprechenden Banden des Malachitgrüns nach Rot verschoben. Diese Erscheinungen stehen im Widerspruch zu der von W. Dilthey gegebenen symmetrischen Formulierung XIV, nach der sowohl das Auftreten der Doppelbande, als auch die verschiedene Wirkung

¹⁾ A. Burawoy, Ber. 64, 1641 (1931).

der neu eingeführten Phenylgruppe auf die zwei Banden unverständlich bleiben muß.



Demgegenüber ist nach meinen früheren Ausführungen¹⁾ das Auftreten der zwei Banden im Spektrum des Biphenylgrüns ebenso wie beim Malachitgrün (XV, XVI) auf das Vorhandensein zweier konkurrierender konjugierter Systeme zurückzuführen, die in verschiedenen elektronisomeren Molekülen (XVII, XVIII) ausgebildet sind. Beim Übergang des Moleküls XV zum Molekül XVII tritt deshalb keine wesentliche bathochrome Verschiebung der zugehörigen Bande ein, weil die neu eingeführte Phenylgruppe nur indirekt durch die Vermittlung einer anderen Phenylgruppe in Beziehung zum chromophoren konjugierten System steht. Demgegenüber wird beim Übergang des elektronisomeren Moleküls XVI zum Molekül XVIII die zugehörige Bande stark bathochrom verschoben, weil hierbei die neu eingeführte Phenylgruppe direkt an das auxochrome Atom gebunden ist.²⁾



¹⁾ A. Burawoy, Ber. 64, 478, 1648 (1931).

²⁾ Näheres und Einzelheiten vgl. A. Burawoy, Ber. 64, 1641 (1931). Auxochrome Atome sind die Endatome der konjugierten Systeme (K-Chromophore); vgl. Begründung, II. Mitteilung, s. a. O.

W. Dilthey faßt seine Ausführungen mit folgenden Worten zusammen: „Heute müssen wir sagen: Der ionoiden Salzformel gebührt das Primat aller Farbsalzformulierungen, sie kann nicht so nebenbei aus unpolaren chinoiden oder chinoliden Formen hergeleitet werden. Von ihr ausgehend führt kein vernünftiger Weg zur chinoiden oder chinoliden Form.“

Auch hierzu kann ich nur wiederholt zitieren:¹⁾

„Zwar ist die (heute doch von keiner Seite bestrittene) Feststellung, daß die Lichtabsorption Ionen zuschreiben ist, sehr wesentlich; doch sagt dies über die Beziehungen zwischen Lichtabsorption und Konstitution gar nichts aus. Die Frage nach der Ursache der Lichtabsorption ist vielmehr eine solche nach der Konstitution der Ionen. Jede Farbtheorie, die diese Frage offen läßt, muß demnach als nichtsagend, ja irreführend abgelehnt werden!“

Recht widerspruchsvoll ist es, wenn W. Dilthey zwar immer wieder darauf hinweist, daß ein Eindringen in die Konstitution der Ionen heute nicht möglich sei, auf der anderen Seite aber dennoch versucht, die Erscheinungen der Lichtabsorption zu erklären. Seine Ausführungen sind formeller Natur. Sie entbehren bereits einer exakten Grundlage; denn sie stützen sich nicht auf die ausgemessenen Spektren, sondern auf die dem Auge zugängliche Farbe der Verbindungen. Für sie gilt, was ich kürzlich²⁾ allgemein ausführte: „Eine derartige Problemstellung besitzt keinerlei Bedeutung. Nicht die Formulierung, die letzten Endes stets eine Sache des Geschmacks, der Zweckmäßigkeit und Vereinbarung ist, sondern stets das der Formulierung zugrunde liegende Gesetz ist wesentlich.“

Wenn W. Dilthey gegenüber meiner Feststellung, daß in Ionen stets konjugierte Systeme die Absorption verursachen, meint: „Einen solch tiefen Einblick in die Farbstoffmolekeln zu haben, kann doch wohl niemand behaupten“, so vermag ich nur auf meine früheren Arbeiten hinzuweisen, in denen ich nicht behauptet, sondern den Nachweis erbracht habe, daß dies durchaus möglich sei!

¹⁾ A. Burawoy, Ber. 64, 468 (1931).

²⁾ A. Burawoy, Ber. 65, 942 (1932).

Die Einwände W. Diltheys sind nicht berechtigt und lassen erneut die meinen Ausführungen zugrunde liegende Beweisführung unberücksichtigt. Die Verknüpfung der Lichtabsorption mit bestimmten konstitutiven Eigentümlichkeiten der organischen Verbindungen ist heute durchaus und sogar in einfachster Weise möglich. Für das Auftreten von Absorptionsbanden im Gebiete von 200–800 $m\mu$ der Spektren organischer Verbindungen sind ungesättigte Atome freier Monoradikale und als Biradikale auftretende Moleküle (R-Chromophore) oder konjugierte Systeme (K-Chromophore) erforderlich.

Nachbemerkung bei der Korrektur: Inzwischen hat W. Dilthey, diesmal gemeinsam mit R. Wizinger, sich erneut gegen meine Arbeiten gewendet [Ber. 65, 1329 (1932)]. Auch diese Ausführungen sind unberechtigt. Sie enthalten zahlreiche tatsächliche Irrtümer und lassen wiederum das Tatsachenmaterial meiner Arbeiten, aber auch das der anderen Literatur unberücksichtigt. Vor allem äußern die Autoren ernstlich die Ansicht, daß der Vergleich der dem Auge sich ergebenden Farbe des p-Dimethylamino-triphenylmethyl-perchlorats und des p-Methoxy-triphenylmethyl-perchlorats im festen Zustand einwandfreier sei als ein Vergleich der Spektren ihrer Lösungen. An anderer Stelle werde ich nun auch auf diese „Einwände“ näher eingehen müssen.

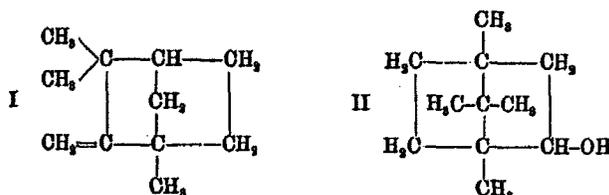
Mittteilung aus dem Chemischen Laboratorium der II. Universität Moskau

Über einige Derivate des 4-Methylcamphers im Zusammenhang mit seiner Struktur

Von S. Nametkin und Lydia Bräusoff

(Eingegangen am 8. Oktober 1932)

Durch eine Reihe von Versuchen ist von uns nachgewiesen worden, daß das Hydratationsprodukt von α -Methylcamphen (I) die Struktur von 4-Methylisoborneol (II) besitzen muß, eine Struktur, für die die symmetrische Anordnung von Methylgruppen in diesem bicyclischen System charakteristisch ist.

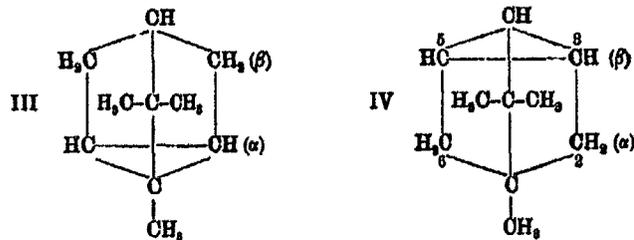


Obwohl diese Struktur des Methylisoborneols aus α -Methylcamphen von uns in unserer Abhandlung verschiedenartig bewiesen wurde¹⁾, und später auch von M. Brädt-Savelsberg und Buchkremer bestätigt wurde²⁾, hielten wir es für notwendig, unsere Folgerungen einer erneuten Prüfung zu unterziehen. Die vorliegende Arbeit soll einen derartigen Versuch darstellen. Ferner teilen wir ihre theoretischen Voraussetzungen mit.

Bekanntlich entsprechen dem Campher zwei tricyclische Kohlenwasserstoffe: Tricyclen (III) und Isocyclen (IV), welche sich durch die Lage des tricyclischen Ringes in Beziehung zu den einzelnen Methylgruppen unterscheiden.

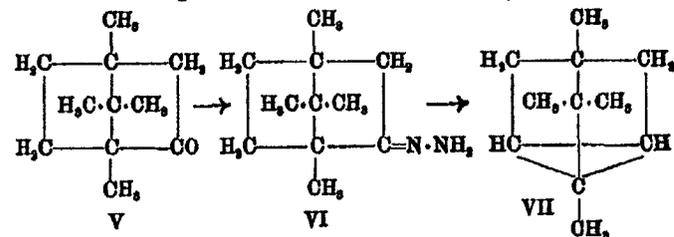
¹⁾ Ann. Chem. 459, 144 (1927).

²⁾ Ber. 64, 601 (1931).



Besitzt der Methylcampher tatsächlich eine symmetrische Struktur und nimmt die vierte Methylgruppe darin die Stellung 4 ein, so müssen wir, indem wir zu tricyclischem Kohlenwasserstoff übergehen und den Ring in α - oder β -Stellung schließen, denselben tricyclischen Kohlenwasserstoff erhalten. Oder, mit anderen Worten, Methylcyclen und Methylisocyclen müssen identisch sein.

Den ersten Übergang zum tricyclischen Kohlenwasserstoff (Methylcyclen) erzielen wir durch Oxydation des Methylcampherhydrazons durch Quecksilberoxyd, nach H. Meerwein und van Emster.¹⁾ Diese Methode wurde von uns bereits früher auf diesen Fall angewandt und der entsprechende Kohlenwasserstoff unter dem Namen „Methylcyclen“ beschrieben, wie es aus dem folgenden Schema ersichtlich ist.²⁾



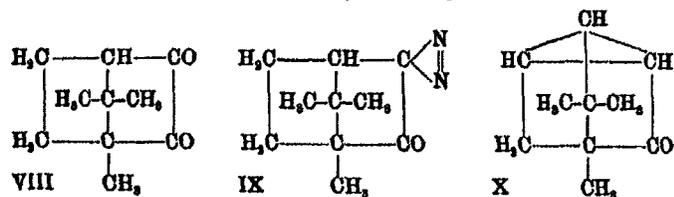
Um den zweiten Kohlenwasserstoff zu gewinnen, haben wir eine Methode, der Bredt und Holz³⁾ sich für die Ge-

¹⁾ Ber. 53, 1820 (1920).

²⁾ Methylcyclen wurde von uns erhalten und beschrieben, als die wirkliche Struktur des Methylcamphers noch unbekannt war. Deshalb wurde von uns in unserer früheren Arbeit dem Methylcyclen eine auf einer alten, von uns späterhin widerlegten Formel des Methylisoborneols und auf der daraus gefolgerten Formel des Methylcamphers beruhende Struktur gegeben. Vgl. Ber. 57, 1258 (1924).

³⁾ Dies. Journ. [2] 95, 188 (1917).

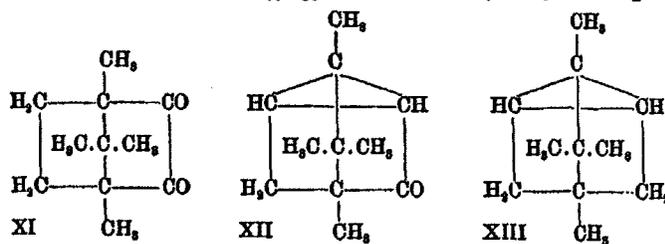
winnung von Isocyclen bedient hatten, d. h. den Übergang von Campherchinon und Diazocampher zum tricyclischen Keton, Camphenon (Isocyclenon)¹⁾ und Oxydation dessen Hydrazons angewendet. Bredt und Holz stellten fest, daß die Ringschließung in diesem Falle in β -Stellung stattfindet.



Um die Richtigkeit unserer Vorstellung von der Struktur des 4-Methylisoborneols aus α -Methylcamphen nachzuprüfen, bedienten wir uns der analogen Umwandlungen.

Wir gingen zunächst von dem entsprechenden Methylcampher aus, erhielten ein ihm entsprechendes Methylcampherchinon (VIII) und kamen dann über Methylcamphor diazo (IX) zum Methylisocyclenon (Methylcamphenon) (X). Durch Abbau des Hydrazons dieses Ketons nach der Methode von Kischner-Wolf erhielten wir schließlich den entsprechenden tricyclischen Kohlenwasserstoff.

Nehmen wir für die Struktur des Methylcamphers eine Formel mit symmetrischer Stellung der Methylgruppen, so erhalten wir für die genannten Umwandlungen ein Schema, nach dem der genannte tricyclische Kohlenwasserstoff sich als der nächsthöhere Homologe des von G. Wagner und Brikner²⁾ durch Abspaltung des Chlorwasserstoffs aus Bornylenchlorhydrat erhaltenen Isocyclens $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$, d. h. 4-Methylisocyclen ergibt:



¹⁾ Vgl. S. Nametkin u. A. Zabrodin, Ber. 59, 868 (1926).

²⁾ Ж 35, 586 (1908).

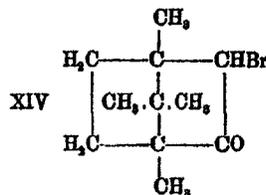
Wir gelangen also zu dem wichtigen Schluß, daß bei symmetrischer Lage der Methylgruppen im Methylcampher die entsprechenden triacyclischen Kohlenwasserstoffe, das 4-Methylisocyclon (XIII) aus Isocyclonon (Methylcamphenon XII) und das 4-Methylcyclon (VII) aus dem Hydrazon des Methylcamphers (VI), identisch sein müssen, was sich im Laufe dieser Arbeit durch Versuche bestätigen ließ. Man kann diese Resultate auch als neue Bestätigung der symmetrischen Stellung der Methylgruppen im Methylcampher gemäß der von uns schon früher auf Grund einer Reihe von Versuchen erhaltenen Formel (V) betrachten.

Experimenteller Teil

Als Ausgangsmaterial für die Arbeit diente, wie schon früher, Fenchon, welches über den tertiären Methylfenchylalkohol, Methylcamphen (I) und 4-Methylisoborneol (II) in 4-Methylcampher verwandelt wurde.

Bevor wir den erwähnten komplizierten Übergang von 4-Methylcampher zum Methylisocyclonon (X) über Methylcampherchinon (VIII) usw. unternahmen, hatten wir diesen Übergang durch ein einfacheres Verfahren zu erzielen versucht und zwar durch Anwendung des bisher nicht beschriebenen α -Brommethylcamphers (XIV).

α -Brommethylcampher,



(Mitbearbeitet von Stud. B. Melzer)

Bei Zimmertemperatur reagiert das trockne Brom mit Methylcampher fast gar nicht, aber schon bei 75—80° beginnt Bromwasserstoff sich reichlich auszuscheiden. Nach 3—4 stündigem Erwärmen war die Reaktion vollendet. Das Gemisch wurde in Eiswasser gegossen, der ausgeschiedene Brom-methylcampher filtriert, mit Wasser und verdünnter

Ätzkalilösung gewaschen und aus Methylalkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute an Brom-methylcampher aus äquimolekularen Mengen von Brom und Methylcampher ist fast theoretisch. Nach zwei oder drei Krystallisationen wird Brom-methylcampher als fast farblose krystallinische Masse vom Schmp. 126—128° erhalten. Am Licht wird er ziemlich schnell gelb.

0,1821 g Subst.: 0,2610 g CO₂, 0,0845 g H₂O. — 0,1823 g Subst.: verbrauchten 18,25 ccm AgNO₃ (0,0567 N) (nach A. Stepanoff).

C ₁₁ H ₁₇ OBr	Ber. C 53,86	H 6,99	Br 32,61
	Gef. „ 53,88	„ 7,16	„ 32,94

Ätzkalilösung (1:2) reagiert mit Brom-methylcampher nicht, auch nicht bei 3 stündigen Erhitzen auf 80—85°.

Alkoholische Alkalilösung ebenso wie Natriumphenolat führen den Brom-methylcampher beim Erwärmen wieder in Methylcampher über. Analog reagiert Semicarbazid in Alkohol-lösung schon bei Zimmertemperatur, und zwar erzeugte ein Überschuß dieses Reagens statt des zu erwartenden Semicarbazons des Brom-methylcamphers das von uns schon früher beschriebene Semicarbazon des Methylcamphers (aus Alkohol-lösung Nadeln mit Schmp. 250—251°).

Ganz andere Ergebnisse erhielten wir beim Erwärmen von Brom-methylcampher (1 Teil) mit Äthylanilin (2 Teile). Das Erwärmen des Gemisches auf dem Ölbad bei 150—160° dauerte 10 Stunden, wonach es in kaltes mit Salzsäure angesäuertes Wasser gegossen wurde. Der in Salzsäure ungelöst gebliebene Stoff wurde aus Methylalkohol umkrystallisiert und als feines hellgelbes Pulver mit dem Schmp. 114—116° erhalten.

0,1145 g Subst.: 0,2272 g CO₂, 0,0710 g H₂O. — 0,1960 g Subst.: verbrauchten 15,14 ccm AgNO₃ (0,0582 N) nach A. Stepanoff.

C ₁₁ H ₁₇ OBr	Ber. C 53,86	H 6,99	Br 32,61
	Gef. „ 54,12	„ 6,94	„ 32,84

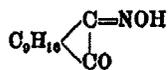
Äthylanilin verwandelt also den Brom-methylcampher in eine dem Ausgangsstoffe isomere Substanz. Die nähere Untersuchung dieser Reaktion erfolgt demnächst.

Alle Versuche, das Methylisocyclenon durch Abspaltung von Bromwasserstoff aus Brom-methylcampher (XIV) zu erhalten, haben sich also als vergeblich erwiesen; bekanntlich

führt die Einwirkung von wässrigem und alkoholischem Alkali auf Bromcampher zu ähnlichen Ergebnissen.

Wir waren also gezwungen, für die Gewinnung des erwähnten tricyclischen Ketons, die klassische Methode anzuwenden, also es über die entsprechenden Homologen des Isonitrosocamphers, Campherchinons usw. darzustellen.¹⁾

Methylisonitrosocampher,



Für die Gewinnung des Methylisonitrosocamphers und weiter des Methylcampherchinons hat sich die von Palmen für Gewinnung des Isonitrosocamphers und Campherchinons neuerdings vorgeschlagene Methode²⁾ als brauchbar erwiesen. 30 g Methylcampher (Schmp. 168—169°) wurden in 100 ccm Benzin (Siedepunkt bis 100°) gelöst. Dieser Lösung wurden 15 g Natriumamid zugesetzt und während der Abkühlung dieses Gemisches in Eiswasser wurden teilweise noch 20 g in 20 ccm desselben Benzins gelöstes Äthylnitrit hinzugegeben. Das Gemisch wurde 5 Tage lang bei 5—7° stehen gelassen. Dann wurde das gebildete Natronsalz des Methylisonitrosocamphers in Wasser gelöst, die Lösung mit Äther gewaschen und mit 7% Essigsäure behandelt. Es wurden somit 23 g Methylisonitrosocampher gewonnen, der nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin bei 174—175° schmolz.

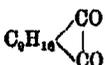
0,1051 g Subst.: 0,2609 g CO₂, 0,0835 g H₂O. — 0,1425 g Subst.: 9,8 ccm N (21°, 756 mm).

C ₁₁ H ₁₇ O ₂ N	Ber. C 87,64	H 8,78	N 7,18
	Gef. „ 87,70	„ 8,89	„ 7,59

Methylisonitrosocampher stellt einen fast farblosen fein krystallinischen Stoff dar. Beim Umkrystallisieren aus Petroleumäther fällt er in Form von feinsten Drusen.

¹⁾ Vor kurzem hat M. Brødt-Savelsberg 4-Methyl-Isonitrosocampher und 4-Methyl-Campherchinon beschrieben [Ber. 65, 7 (1932)]. Diese Derivate des 4-Methyl-Camphers waren von uns schon früher erhalten und im russischen Journale beschrieben. Vgl. Ж 62, 341 (1930); Chem. Zentralbl. 1931, I, 1751.

²⁾ Ann. Acad. Scient. Fennical A. 29, No. 9, 3—22; Chem. Zentralbl. 1927, II, 2297.

Methylcampherchinon (XI), C_9H_{16} 

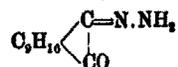
20 g Methylisonitrosocampher wurden im gleichen Volumen 40prozent. Formalins und konz. Salzsäure gelöst und auf dem siedenden Wasserbade während 3 Stunden erhitzt. Es wurde ein gelber krystallinischer Stoff (18 g) ausgeschieden, der nach Krystallisieren aus Alkohol einen Schmelzpunkt von 199 bis 200° ergab.

0,1115 g Subst.: 0,2994 g CO_2 , 0,0891 g H_2O .

$C_{11}H_{18}O_2$	Ber. C 73,28	H 8,96
Gef. „ 73,23	„ 8,94	

Seinem Aussehen nach ist Methylcampherchinon dem Campherchinon ähnlich. Es ist ein Stoff von hellgelber Farbe. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildet er nadelförmige dendritische Krystalle.

Hydrazon des Methylcampherchinons,

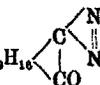


Einer siedenden Lösung von 26 g Methylcampherchinon in 25 ccm Alkohol wurden 16 g Hydrazinhydrat zugesetzt. Das Gemisch wurde während 5 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Zu Ende der Reaktion konnte man eine ausgeschiedene Ölschicht beobachten. Das auf Eis gegossene Öl erstarrte zu einer krystallinischen Masse von hellgelber Farbe. Es wurden 24 g Hydrazon vom Schmp. 108—109° gewonnen.

0,1090 g Subst.: 0,2743 g CO_2 , 0,0805 g H_2O . — 0,1412 g Subst.: 13,6 ccm N (20°, 744 mm).

$C_{11}H_{18}ON_2$	Ber. C 67,98	H 9,34	N 14,48
Gef. „ 68,63	„ 9,29	„ 14,72	

Das Hydrazon ist ein fast farbloser, leicht in allen organischen Lösungsmitteln löslicher Stoff von unklarer krystallinischer Form.

Methyldiazocampher, C_9H_{16} 

18 g dieses Hydrazons wurden durch gelbes Quecksilberoxyd in Petroleumätherlösung oxydiert. Nach 8 stündigem Erhitzen

auf dem Wasserbade wurde die Lösung der Diazoverbindung dekantiert und der Rückstand mit demselben Lösungsmittel mehrmals gewaschen. Nach Entfernung desselben blieben 14 g des Methyl Diazocamphers zurück, der nach Umkrystallisieren aus Petroleumäther den Schmelzpunkt von 87—90° aufwies.

0,1165 g Subst.: 0,2950 g CO₂, 0,0874 g H₂O. — 0,1466 g Subst.: 18,7 ccm N (19°, 756 mm).

C ₁₁ H ₁₆ ON ₂	Ber. C 68,70	H 8,89	N 14,58
	Gef. „ 69,06	„ 8,40	„ 14,51

Methyl Diazocampher ist ein orangegelber leicht in allen organischen Lösungsmitteln löslicher Stoff von unklarer kristallinischer Form.

Methylisocyclenon (Methylcamphenon), C₁₁H₁₆O (XII)

Der Übergang von Methyl Diazocampher zum Methylisocyclenon wird leicht durch Erwärmen der Diazoverbindung in Gegenwart von metallischem Kupfer erzielt.

10 g Methyl Diazocampher wurden sorgfältig mit 15 g Kupferbronze vermischt und das Gemisch allmählich aus einem Kölbchen mit tief angeschmolzenem Ableitungsrohr überdestilliert.

Das Erhitzen erfolgte vorsichtig direkt über der Flamme eines Brenners, wobei eine neue Portion des Gemisches jedes Mal nach vollständiger Zersetzung der vorigen Portion und nach Abkühlung des Apparates zugesetzt wurde. Nach der Zersetzung der ganzen Menge des Gemisches wurde der Inhalt des Kolbens mit trockenem Äther behandelt, der Niederschlag (Kupferbronze) noch mehrmals mit demselben Lösungsmittel gewaschen, wonach er wieder zur Zersetzung einer neuen Portion der Diazoverbindung brauchbar wurde. Dann wurden die Ätherlösungen zusammengegossen. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels empfiehlt es sich, das Methylisocyclenon einer einmaligen Destillation mit Wasserdampf zu unterwerfen, wodurch es als farblose campherartige Masse vom Schmp. 148,5—150,5° mit einem gleichzeitig an Campher und Camphenon erinnernden Geruch erhalten wird. Nach dem Überführen durch Semicarbazon schmolz Methylisocyclenon scharf bei 150—150,6°.

0,1103 g Subst.: 0,3254 g CO₂, 0,0971 g H₂O.

C ₁₁ H ₁₆ O	Ber. C 80,42	H 9,83	Gef. C 80,46	H 9,85
-----------------------------------	--------------	--------	--------------	--------

Semicarbazon des Methylisocyclenons wird sehr leicht unter gewöhnlichen Bedingungen in der Kälte gebildet. Nach der Umkrystallisierung aus heißem Alkohol werden farblose drusenartig verkettete Lamellen, Schmp. 251—253°, erhalten.

Hydrazon des Methylisocyclenons wurde durch Erhitzen von 5 Teilen des Ketons mit 4 Teilen Hydrazinhydrat erhalten. Das Erhitzen in einer zugeschmolzenen Röhre dauerte 15 Stunden bei einer Temperatur von 200—210°. Das auf gewöhnlichem Wege ausgeschiedene Hydrazon stellt eine krystallinische Masse vom Schmp. 89—92° dar.

4-Methylcyclen (= 4-Methylisocyclen), (VII = XIII)

1 g Hydrazon des Methylisocyclenons wurde im zugeschmolzenen Rohr mit Natriumalkoholat (0,1 g Na in 10 cm absolutem Alkohol) erhitzt. Das Erhitzen dauerte mit drei Unterbrechungen für Gasablaß 12 Stunden bei 180° am Anfang und 195° zu Ende der Operation. Nach der endgültigen Zersetzung des Hydrazons wurde der Kohlenwasserstoff mit Wasserdampf abdestilliert und aus Äthylalkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute betrug 0,5 g aus 4-Methylisocyclen in Form einer krystallinischen Masse mit einem Schmelzpunkt von 113 bis 114°.

Bei den früheren Versuchen erhielten wir für 4-Methylcyclen einen Schmelzpunkt von 110,5—111°. ¹⁾ Ein Gemisch von gleichen Mengen dieser Kohlenwasserstoffe wies einen Schmelzpunkt von 111—113° ohne jede Depression auf.

Es läßt sich demgemäß keinerlei Unterschied zwischen 4-Methylcyclen und 4-Methylisocyclen nachweisen.

¹⁾ Ber. 57, 1258 (1924).

Mitteilung aus dem Institut für organisch-chemische Technologie
der Deutschen Technischen Hochschule in Prag
(Vorstand: Prof. Dr. K. Brass)

Konstitution und Reaktionsfähigkeit

I. Mitteilung:

Die Sulfurierung des Anthrachinons

Von Karl Lauer

Mit 3 Figuren

(Eingegangen am 30. September 1932)

Die Anthrachinon- β -Monosulfurierung

Die bei der Sulfurierung des Anthrachinons auftretenden Erscheinungen sind so eigenartig, daß sie den Ausgangspunkt dieser Untersuchungen bildeten, die Aufschluß geben sollten über die Verhältnisse, die beim Eintritt eines Substituenten in das Anthrachinon herrschen.

Schon der Umstand, daß bei der Sulfurierung des Anthrachinons mit Schwefelsäure stets nur die β -Sulfosäuren entstehen, ist merkwürdig. Ein analoger Fall ist unbekannt. Daß dies auf die Wirkung der Carbonylgruppen zurückzuführen ist, bedarf keines Beweises. Immerhin aber ist damit noch nichts für das Verständnis einer zweiten Erscheinung gewonnen, daß nämlich auf keine Weise die Einführung einer zweiten Sulfogruppe in denselben annelierten Benzolkern gelingt, in dem die erste Sulfogruppe sitzt. Dies ist um so merkwürdiger, als sich bei der Weitersulfurierung sowohl der β -Monosulfosäure als auch der α -Monosulfosäure zwei verschiedene, dirigierende Wirkungen addieren müßten.

Behandelt man Anthrachinon mit Oleum, so erhält man die β -Monosulfosäure. Diese Sulfurierung kann unter Berücksichtigung des negativen Charakters der C=O-Gruppen als meta-Substitution aufgefaßt werden.

Die Absicht, die genauen reaktionskinetischen Daten der Sulfurierung festzulegen, zwang zum eingehenden Studium der Reaktion. Die Tatsache, daß unter den üblichen Bedingungen bei der β -Sulfurierung immer geringe Mengen von α -Monosulfosäure und α - β -Disulfosäuren entstehen, wird von M. Iljinski¹⁾ durch die Annahme erklärt, daß geringe Spuren von Quecksilber, die in den Ausgangsmaterialien enthalten sind, Veranlassung für die α -Sulfurierung geben. Bereits vor längerer Zeit in dieser Hinsicht unternommene Versuche schienen gegen diese Annahme zu sprechen.²⁾ Bei Wiederaufnahme der Arbeit konnte jedoch gezeigt werden, daß tatsächlich Spuren von Quecksilber die Ursache der α -Sulfurierung sind.

In Tab. 1 sind die Ergebnisse einer Reihe von Versuchen zusammengestellt, aus denen wohl eindeutig hervorgeht, daß bei vollständiger Abwesenheit von Quecksilber α -Sulfurierung nicht eintritt. M. Iljinski³⁾ gibt als Mittel, um anwesendes Quecksilber unwirksam zu machen, den Zusatz von Kochsalz zur Sulfurierung an. In den Versuchen 1—4 wurde die Zweckmäßigkeit dieses Zusatzes überprüft und die Verhinderung der α -Sulfurierung bestätigt. Bei diesen Versuchen wurde metallisches Quecksilber zugesetzt.

Zu den Versuchen 5—14 wurde nach verschiedenen Methoden hergestelltes Anthrachinon verwendet. Auch hier zeigte sich die Erscheinung, daß man durch Kochsalzzusatz die α -Sulfurierung zurückdrängen kann, sowie daß das Anthrachinon je nach seiner Herkunft verschiedene Mengen an α -Sulfosäuren liefert, auch wenn Quecksilber analytisch nicht mehr nachweisbar ist.

Da somit die Bildung der α -Sulfosäuren bei der β -Sulfurierung durch anwesendes Quecksilber bedingt scheint, liegt in diesen beiden Reaktionen keine Konkurrenzreaktion zweier Isomere vor, sondern zwei grundsätzlich verschiedene Reaktionen. Zur Bestätigung dieser Anschauung wurde eine weitere Reihe von Versuchen durchgeführt (Tab. 2), wobei das Mengen-

¹⁾ J. Houben, Das Anthracen und die Anthrachinone, Leipzig 1929, S. 296.

²⁾ K. Lauer, dies. Journ. 180, 214 (1931).

³⁾ A. a. O.

Tabelle 1

Nr.	Rückanthra- chinon g = %	Silbersalz %	β -Disulfo- säure %	α -Säuren %	Bemerkung
1	47,8 = 45,8	85,8	10,2	5,0	techn. Anthr. I
2	48,0 = 46,2	86,1	13,2	0,7	desgl. mit 10% NaCl
3	46,9 = 45,1	84,8	14,8	0,4	techn. Anthr. I mit 0,05% Hg
4	47,1 = 45,3	85,3	14,9	0,5	techn. Anthr. I mit 0,1% Hg
5	45,8 = 43,6	83,6	10,8	5,6	techn. Anthr. II
6	45,7 = 43,9	84,2	15,0	0,8	desgl. mit 10% NaCl
7	46,6 = 44,8	85,4	10,2	4,4	techn. Anthr. III
8	44,6 = 42,9	84,6	14,8	0,6	desgl. mit 10% NaCl
9	45,5 = 43,8	84,5	12,6	2,9	techn. Anthr. mit HNO ₃ behandelt
10	46,1 = 44,3	83,9	15,7	0,4	desgl. mit 10% NaCl
11	47,5 = 45,6	85,2	10,2	4,6	Rückanthr. ein- mal verwendet
12	45,2 = 43,5	85,4	14,0	0,6	desgl. mit 10% NaCl
13	48,0 = 46,2	84,8	12,1	3,1	Rückanthr. zwei- mal verwendet
14	47,5 = 45,6	83,7	15,9	0,4	desgl. mit 10% NaCl

Die Versuche wurden nach den Angaben einer früheren Arbeit [dies. Journ. [2] 130, 202 (1931)] ausgeführt. Ansatz: 104 g Anthrachinon; 100% d. Th. SO₂ als 20prozent. Oleum; Dauer 4 Stunden; Temperatur 140°. Das Oleum wurde aus besonders gereinigter Schwefelsäure und kryst. Schwefeltrioxyd hergestellt.

Tabelle 2

Nr.	Temp.	% SO ₂	Rückanthr. %	β -Mono- sulfos.	β -Disulfo- säure	α -Säuren
1	120	100	62,8	81,4	16,5	2,1
2	130	100	56,2	78,4	19,2	2,4
3	140	100	38,5	73,6	24,4	2,0
4	160	100	36,3	72,4	24,9	2,7
5	180	100	33,8	70,9	26,6	2,5
6	140	80	58,2	83,6	18,6	2,8
7	140	80	49,6	80,2	17,3	2,5
8	140	120	34,4	70,6	27,2	2,1
9	140	150	34,0	66,4	30,7	2,9

Die Versuche wurden wie die in Tab. 1 mitgeteilten nach den Angaben einer früheren Arbeit ausgeführt.

verhältnis der entstehenden Sulfosäuren bei verschiedenen Arbeitsbedingungen festgestellt wurde. Die Ergebnisse dieser Versuche zeigen eindeutig, daß es sich bei der α - und β -Sulfurierung um zwei grundsätzlich verschiedene Reaktionen handeln muß, da bei stark verschobenen Arbeitsbedingungen und gleichen Ausgangsstoffen stets das gleiche Verhältnis der beiden Isomeren erhalten wurde. Wenn es sich um eine Konkurrenzreaktion handeln würde, müßte sich das Verhältnis durch Verändern der Bedingungen verschieben lassen.

Nach diesen grundlegenden Versuchen konnte die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der β -Mono-sulfurierung versucht werden. Derartige Versuche sind für die Sulfurierung aromatischer Verbindungen noch nicht durchgeführt worden. Es hat dies zwei Gründe. Erstens entstehen normalerweise mehrere Isomere nebeneinander, so daß für eine Berechnung unbrauchbare Konzentrationsverhältnisse auftreten. Zweitens ist die quantitative Verfolgung des Reaktionsverlaufes schwierig und andere experimentelle Schwierigkeiten treten auf. Hier aber lag eine Möglichkeit vor — mit dieser war schon bei Beginn der Untersuchung gerechnet worden —, die Sulfurierung eines aromatischen Kernes so zu leiten, daß nur ein einziges Reaktionsprodukt entsteht, und so die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante zu bestimmen.

Da es sich bei der vorliegenden Untersuchung darum handelte, die Geschwindigkeitskonstanten verschiedener Reaktionen zu vergleichen bzw. aus ihnen Rückschlüsse auf den Bau des Anthrachinonmoleküls zu ziehen, waren jedoch aus ihnen weitere Ableitungen vorzunehmen. Nach Arbeiten zahlreicher Forscher¹⁾ kann man aus dem Temperaturkoeffizienten der Geschwindigkeitskonstanten zwei Werte experimentell bestimmen, die charakteristisch für die betreffende Reaktion sind. Es sind dies die Aktivierungsenergie q und die Aktions-

¹⁾ Arrhenius, Ztschr. physik. Chem. 4, 233 (1869); van't Hoff, *Etudes de dynamique chimique*, S. 115 (Amsterdam 1884); Trautz, Ztschr. anorg. u. allg. Chem. 102, 81 (1918); 106, 149 (1919); Kohnstamm u. Scheffer, Verslag. Akad. Wet. Amsterdam 19, 873 (1911); Proc. Akad. Wet. Amsterdam 13, 739 (1911); Scheffer, Verslag. Akad. Wet. Amsterdam 21, 1134 (1913); Proc. Akad. Wet. Amsterdam 15, 1109 (1913); R. Marcellin, Ann. Chim. et Physique (9) 3, 120 (1915).

konstante α . Die erstere stellt eine Energie dar, um die das Gebilde aus den beiden Reaktionskomponenten im Augenblicke der Reaktion die mittlere Energie der Ausgangsstoffe übertrifft. Sie wird ausgedrückt in Kalorien. Die Aktionskonstante α gibt die Wahrscheinlichkeit an, mit der alle erfolgenden, mit genügender Energie ausgestatteten Molekülstöße zur Bildung des neuen Moleküls führen.

Die für die Bestimmung dieser Größen geltenden Formeln lauten:

$$q = R \frac{T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \cdot \ln \frac{k_1}{k_2} \quad \text{und} \quad \ln k_1 = \frac{-q}{R T_1} + \ln \alpha,$$

in denen k_1 und k_2 die Geschwindigkeitskonstanten bei den Temperaturen T_1 und T_2 bedeuten. R ist die Gaskonstante.

Durch die oben dargestellten Beziehungen wird also die Geschwindigkeitskonstante einer jeden Reaktion in zwei neue Größen zerlegt, die es gestatten, die Geschwindigkeitskonstanten auch verschiedener Reaktionen zu vergleichen. Nur wenn eine dieser beiden Größen bei beiden Reaktionen angenähert gleich groß ist, darf man die Geschwindigkeitskonstanten direkt miteinander vergleichen. Vom Molekülbau selbst hängt hauptsächlich die Aktionskonstante ab. Hier muß aber betont werden, daß sie nicht für die Reaktionen von Einzelmolekülen bestimmbar ist, sondern nur für eine bestimmte Reaktion im allgemeinen, in unserem Falle also für die Sulfurierung des Anthrachinons mit Oleum in der β -Stellung. Dies gilt auch für die Aktivierungsenergie.

Zu den Versuchen selbst ist zu bemerken, daß sie unter besonderen Vorsichtsmaßregeln in der im Versuchsteil beschriebenen Apparatur ausgeführt wurden. Das oben von der Bildung eines einzigen Reaktionsproduktes Gesagte gilt nicht streng. Es ist praktisch natürlich nicht möglich, die Disulfurierung vollständig zu unterdrücken. Ebenso wird stets Oxydation auftreten. Es gelang aber, die Reaktion so zu führen, daß diese Nebenreaktionen so weit in den Hintergrund treten, daß sie vernachlässigt werden können. Für die Berechnungen kommt ja in erster Linie die Konzentration des Anthrachinons und des Schwefeltrioxydes in Betracht. Die für die Disulfurierung und die Oxydation verbrauchte Menge an Schwefeltrioxyd konnte so niedrig gehalten werden, daß

man mit der Formel für bimolekulare Reaktionen zwischen äquimolekularen Mengen genügend gut übereinstimmende Geschwindigkeitskonstanten erhielt. Zur genauen Bestimmung der Menge der Monosulfosäure wurde ein Kunstgriff angewendet, der infolge des besonderen Reaktionsverlaufes hier anwendbar ist. Bei der Monosulfurierung des Anthrachinons wird immer nur ein Teil des Anthrachinons sulfuriert, während der Rest als unverändertes Anthrachinon leicht und quantitativ wiedergewonnen werden kann. Es wurde also nicht die entstandene Monosulfosäure, sondern das nicht umgesetzte Anthrachinon bestimmt und das fehlende Anthrachinon als in Monosulfosäure übergeführt angenommen. Diese Annahme schließt natürlich eine gewisse Willkür in sich. Da aber die Entstehung der Nebenprodukte weitgehend verhindert wurde und außerdem die Disulfosäuren aus primär gebildeter Monosulfosäure entstehen, ist der Fehler so gering, daß er das Ergebnis nicht trübt.

Aus den Versuchen der Tab. 3—5 ergeben sich die Geschwindigkeitskonstanten der β -Monosulfurierung. Mit Hilfe der obenstehenden Formeln errechnen sich aus ihnen die Aktivierungsenergien und Aktionskonstanten:

$$\begin{aligned} q(130/140^\circ) &= 8220 \text{ cal.} & \alpha(130/140^\circ) &= 2,61 \cdot 10^9 \\ q(140/150^\circ) &= 14220 \text{ cal.} & \alpha(140/150^\circ) &= 3,76 \cdot 10^5 \end{aligned}$$

Tabelle 3

Die Versuche wurden mit 104g Anthrachinon, 100% d. Th. Schwefeltrioxyd als 5prozent. Oleum ausgeführt. Anfangskonzentration 1,1 Mol. im Liter. Temperatur 130°. In den Tabellen bedeutet t = die Dauer in Minuten, c = Konzentration des bereits umgesetzten Anthrachinons. k = Geschwindigkeitskonstante der jeweiligen Messung gegen die erste Messung, K_{130} = die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei 130° als Mittel aus allen k -Werten.

t	c	$k \cdot 10^3$
30	0,1375	—
120	0,1560	9,60
180	0,1714	9,58
240	0,1901	9,60
300	0,2134	9,59

$k_{130} = 9,6 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 4

Wie vorher; Temperatur 140°		
t	c	k · 10 ³
80	0,1804	—
60	0,1980	12,1
120	0,2278	12,8
180	0,2605	11,4
240	0,3575	13,0

$$k_{140} = 12,3 \cdot 10^{-3}$$

Tabelle 5

Wie vorher; Temperatur 150°		
t	c	k · 10 ³
80	0,2222	—
60	0,2525	18,0
90	0,2924	19,3
120	0,3472	18,1

$$k_{150} = 18,5 \cdot 10^{-3}$$

Die so gefundenen Werte sind also die für die β -Sulfurierung charakteristischen, reaktionskinetischen Daten, auf deren Bedeutung später noch zurückzukommen sein wird. Sie fallen in den Bereich der bei anderen Reaktionen gefundenen Werte für organische Reaktionen, die in Lösungsmitteln verlaufen.

Die β -Disulfurierung

Bei stärkerer Einwirkung von Schwefelsäure oder Oleum auf Anthrachinon entstehen die β -Disulfosäuren 2,6 und 2,7.¹⁾ Nebenbei erhält man in geringen Mengen die α - β -Disulfosäuren 1,6 und 1,7, sowie Oxysulfosäuren. Die α - β -Disulfosäuren entstehen aus primär gebildeter α -Monosulfosäure. Dies konnte bewiesen werden durch Weitersulfurierung von β -Monosulfosäure, wobei unter bestimmten Bedingungen nur die beiden β -Disulfosäuren 2,6 und 2,7 erhalten wurden (Tab. 6).

Tabelle 6

Die Versuche wurden nach den Angaben einer früheren Arbeit (a. a. O.) ausgeführt. Die Temperatur betrug 150°, die Dauer 4 Stunden.

Nr.	Prozentigkeit des Oleums	2,7-Disulfosäure %	2,6-Disulfosäure %	Oxysäure %	α - β -Säuren %
1	20	58,8	36,2	3,8	1,2
2	20	60,1	36,3	3,4	0,2
3	10	59,4	37,1	1,9	1,6
4	10	59,1	36,9	3,7	0,3
5	5	60,1	37,2	1,8	0,9
6	5	62,2	37,7	0,1	0,1

Zu den Versuchen ist noch zu bemerken, daß sie mit einer reinen 2-Monosulfosäure und 110% d. Th. Schwefeltrioxyd ausgeführt wurden. Die Versuche 2, 4 und 6 sind unter Zusatz von 5% des Gewichtes der Monosulfosäure an Kochsalz ausgeführt.

¹⁾ K. Lauer, dies. Journ. [2] 130, 208 (1931).

Nach genauer Festlegung der Arbeitsbedingungen, bei denen nur β -Disulfurierung erfolgt, wurden die reaktionskinetischen Daten der β -Disulfurierung bestimmt. Vorher mußte noch festgestellt werden, ob sich die beiden entstehenden Disulfosäuren bei den angewendeten Bedingungen ineinander umlagern. Die entsprechenden Versuche sind in Tab. 7 zusammengefaßt und zeigen, daß eine Umwandlung nicht erfolgt.

Tabelle 7

Die reinen Disulfosäuren wurden unter den angegebenen Bedingungen mit Monohydrat durch 2 Stunden behandelt, abgeschieden und die Reinheit durch Schmelzpunktsbestimmung der nach bekannten Methoden in die Chloranthrachinone übergeführten Rückstände festgestellt.

Nr.	Temperatur	β -Disulfosäure verwendet	Schmelzpunkt des Chloranthrachinons:	
			vorher	nachher
1	150	2,6 -	292,0	292,0
2	150	2,7 -	210,0	210,0
3	170	2,6 -	292,0	292,0
4	170	2,7 -	210,0	209,5
5	190	2,6 -	292,0	291,5
6	190	2,7 -	210,0	210,0

Da die Sulfurierung der 2-Monosulfosäure in den Stellungen 6 und 7 immer nebeneinander erfolgt, ist eine direkte Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeiten nicht möglich. Da sich aber die einmal gebildeten Disulfosäuren nicht mehr ineinander umlagern, hat man in ihrem Mengenverhältnis ein Maß des Verhältnisses der beiden Reaktionsgeschwindigkeiten. F. E. C. Scheffer¹⁾ hat für die rechnerische Behandlung derartiger, nebeneinander verlaufender Reaktionen Formeln aufgestellt, mit Hilfe derer man die Unterschiede in den Aktivierungsenergien der einzelnen Reaktionen ausrechnen kann. Bezeichnet man mit K_6/K_7 das Reaktionsgeschwindigkeitsverhältnis der 2-Monosulfosäure in den Stellungen 6 und 7, dargestellt durch das Verhältnis der entstandenen isomeren Disulfosäuren, dann gilt für die Differenz der Aktivierungsenergien: $RT \ln K_6/K_7 = q_7 - q_6$.

¹⁾ Versl. Akad. Wet. Amsterdam 21, 1143 (1913); Proc. Acad. Wet. Amsterdam 15, 1118 (1913); Rec. Trav. chim. 45, 522 (1926).

Für die Ableitung dieser Formel muß die Annahme gemacht werden, daß die Unterschiede der Werte $\ln \alpha$, (dies sind Integrationskonstanten der nebeneinander verlaufenden Reaktionen) praktisch gleich Null werden. Diese Annahme gilt nur, wenn diese Reaktionen mit angenähert gleichen Aktionskonstanten α verlaufen. Im allgemeinen konnte sie bisher nur für den Eintritt eines zweiten Substituenten in das Benzolmolekül bestätigt werden. In einer folgenden Arbeit wird gezeigt werden, daß diese Annahme auch für die Disubstitution im Anthrachinon zulässig ist, so daß die Berechnung der Unterschiede der Aktivierungsenergien auf dem geschilderten Wege ermöglicht ist.

Auch bei der Disulfurierung findet man erwartungsgemäß bestätigt, daß das in geringerer Menge entstehende Isomere mit steigender Temperatur mengenmäßig zunimmt, weil die infolge der größeren Aktivierungsenergie kleinere Geschwindigkeitskonstante den höheren Temperaturkoeffizienten hat (Tab. 8 und 9).

Tabelle 8

% d. Th. Disulfosäure	$T = 150^\circ$	$T = 170^\circ$	$T = 190^\circ$
2,7-	62,3	61,4	60,8
2,6-	37,7	38,6	39,2

daraus berechnet: $q_{2,6} - q_{2,7} = 426 \text{ cal. (150}^\circ)$
 410 cal. (170 $^\circ$)
 405 cal. (190 $^\circ$)
 Mittel: 414 cal.

Tabelle 9

Temperatur $^\circ \text{C}$	2,7-Disulfosäure in %		2,6-Disulfosäure in %	
	ber.	gef.	ber.	gef.
150	62,0	62,3	38,0	37,7
170	61,5	61,4	38,5	38,6
190	61,0	60,8	39,0	39,2

Man ersieht aus den Tabellen, daß der Unterschied der Aktivierungsenergien der beiden Stellungen 6 und 7 für die Disulfurierung der 2-Monosulfosäure sehr gering ist. Bei Vergleich der berechneten und der experimentell ermittelten

Mengen der entstehenden Isomeren ergibt sich gute Übereinstimmung.

Zu den Versuchen selbst ist zu bemerken, daß sie in der im Versuchsteil beschriebenen Apparatur ausgeführt wurden. Die quantitative Bestimmung der Reaktionsprodukte wurde durch Überführung in die Chloranthrachinone nach bekannten Methoden und Schmelzpunktsbestimmung der Gemische ausgeführt.

Die α -Monosulfurierung

Die Sulfurierung von Anthrachinon in Gegenwart von Quecksilber führt in der Hauptsache zur α -Monosulfosäure.¹⁾ Nebenbei entstehen α -Disulfosäuren, β -Monosulfosäure und α - β -Disulfosäuren. Bei der β -Monosulfurierung konnte gezeigt werden, daß hierbei auftretende α -Sulfurierung ihre Ursache in der katalytischen Wirkung geringster Spuren Quecksilber hat. Es lag daher die Annahme nahe, daß die Entstehung der β -Sulfurierungsprodukte bei der α -Sulfurierung ebenfalls nicht als Bildung isomerer, bei einer Substitutionsreaktion entstehender Verbindungen aufzufassen ist, sondern darauf beruht, daß das normalerweise anwesende Quecksilber in nicht genügender Menge vorhanden ist, um die neben der α -Sulfurierung verlaufende β -Sulfurierung gänzlich zu unterdrücken.

Es gelang, durch entsprechende Versuchsbedingungen die Zulässigkeit dieser Auffassung zu beweisen. Aus den Ergebnissen einer großen Zahl bereits früher veröffentlichter Versuche²⁾ ist zu erkennen, daß bei Verwendung von Oleum mit einem Gehalt von 20—25% Schwefeltrioxyd die obere Wirkungsgrenze des Quecksilbers bei etwa 1% vom Anthrachinon-gewicht liegt. Unter diesen Bedingungen macht die β -Sulfurierung immer etwa 6—7% der Gesamtsulfurierung aus. Diese Begrenzung der Wirksamkeit des Quecksilbers hat ihren Grund in der geringen Löslichkeit des Quecksilber-sulfates im Oleum, so daß nur eine bestimmte Menge Quecksilber für die Reaktion zur Verfügung steht.

Durch Verwendung von Oleum mit niedrigerem Schwefeltrioxyd-gehalt gelang es nun tatsächlich, die Menge an wirk-

¹⁾ K. Lauer, dies. Journ. [2] 130, 214 (1931).

²⁾ A. a. O. 227.

samem Quecksilber bis auf ungefähr 5% vom Anthrachinongewicht zu erhöhen und die β -Sulfurierung praktisch vollkommen zurückzudrängen (Tab. 10). Man sieht deutlich mit dem Zunehmen der Menge des wirksamen Quecksilbers, das bei zunehmendem Volumen erfolgt, Abnehmen der β -Sulfurierung.

Tabelle 10

Nr.	Prozentigkeit des Oleums	Volumen ccm	% Hg	α -Säuren %	β -Säuren %
1	20	110	1,0	92,8	7,2
2	20	110	2,0	91,8	8,7
3	20	110	3,0	92,1	7,9
4	10	220	1,0	90,8	9,2
5	10	220	2,0	93,1	6,9
6	10	220	3,0	93,7	6,3
7	5	440	1,0	91,8	8,4
8	5	440	2,0	94,0	6,0
9	5	440	3,0	95,4	4,6
10	5	440	4,0	98,3	1,7
11	5	440	4,5	98,7	1,3
12	5	440	5,0	99,1	0,9

Die Versuche wurden mit 104 g Anthrachinon, 100% d. Th. Schwefeltrioxyd bei 140° ausgeführt. Die Aufarbeitung erfolgte nach beschriebenen Methoden.

Da so die Möglichkeit gegeben war, die α -Sulfurierung so zu leiten, daß nur α -Sulfosäuren entstehen und außerdem durch Herabsetzen der Schwefeltrioxydkonzentration und der Reaktionstemperatur die Bildung von Disulfosäuren und Oxysulfosäuren weitgehend verhindert werden konnte, wurden Versuche zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der α -Monosulfurierung ausgeführt. Diese Versuche wurden in der im Versuchsteil beschriebenen Apparatur ausgeführt und führten zu brauchbaren Werten, die in den Tab. 11—13 zusammengestellt sind.

Auch hier mußte als Grundlage für die Berechnungen, wie bei der β -Monosulfurierung auseinandergesetzt, die Menge des umgesetzten Anthrachinons angenommen werden. Berechnet man aus den Geschwindigkeitskonstanten bei verschiedener Temperatur die Aktivierungsenergie und die Aktionskonstante der α -Monosulfurierung, so kommt man zu Werten, die weitgehend verschieden sind von denen der β -Sulfurierung.

Für die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten erwies sich die Gleichung für bimolekulare Reaktionen brauchbar. Die Reaktion selbst verläuft aber sicherlich komplizierter, da das Quecksilber hierbei eine entscheidende Rolle spielt. Die Geschwindigkeitskonstanten, die bestimmt wurden, stellten also die einer Stufenreaktion dar und sind ebenso wie die aus ihnen errechneten Aktivierungsenergien und Aktionskonstanten direkt nicht mit den entsprechenden Werten der β -Sulfurierung vergleichbar. Man wird aus der Tatsache, daß die Wirksamkeit des Quecksilbers erst nach längerer Einwirkungsdauer beginnt, worauf später zurückgekommen wird, schließen dürfen, daß die Bildung der quecksilberorganischen Zwischenverbindung als die langsamer verlaufende Reaktionsstufe die Geschwindigkeitskonstanten der Gesamtreaktion maßgebend beeinflusst.

Tabelle 11

Die Versuche wurden mit 104 g Anthrachinon ausgeführt. Temperatur 180°; 100% d. Th. Schwefeltrioxyd als 5prozent. Ölsum. Die Anfangskonzentration ist 1,1 Mol. Anthrachinon im Liter. In der Tabelle bedeutet t = die Dauer in Minuten, c = Konzentration des bereits umgesetzten Anthrachinons. k ist die Geschwindigkeitskonstante der jeweiligen Messung gegen die Anfangskonzentration, k_{180} ist die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei 180° als das Mittel aus allen k -Werten.

t	c	$k \cdot 10^3$
30	0,1806	—
60	0,1694	1,09
120	0,1914	1,11
180	0,2208	1,12
240	0,2585	1,12

$$k_{180} = 1,11 \cdot 10^{-3}$$

Tabelle 12

Wie vorher; Temperatur = 140°

t	c	$k \cdot 10^3$
30	0,1903	—
60	0,2092	1,58
120	0,2810	1,58
180	0,3476	1,58

$$k_{140} = 1,58 \cdot 10^{-3}$$

$$q(130/140) = 11750 \text{ cal.}$$

$$q(140/150) = 14600 \text{ cal.}$$

Tabelle 13

Wie vorher; Temperatur = 150°

t	c	$k \cdot 10^3$
30	0,2165	—
60	0,2578	2,41
90	0,3144	2,39
120	0,4059	2,40

$$k_{150} = 2,40 \cdot 10^{-3}$$

$$\alpha = 2,4 \cdot 10^6$$

$$\alpha = 9,5 \cdot 10^6$$

Wie bereits vorher erwähnt, braucht das Quecksilber eine längere Zeit, um voll wirksam zu werden. Zur Aufklärung dieser Frage, sowie zur Klärung der Frage nach dem Mechanismus der Quecksilberwirkung wurde eine Reihe von Versuchen gemacht, die in Tabelle 14 zusammengefaßt sind.

Tabelle 14

Nr.	Hg als	Anthrachinon zu- gesetzt nach Min.	α -Säuren %	β -Säuren %
1	Metall	0	86,4	13,6
2	"	30	92,4	7,6
3	"	45	95,5	4,5
4	"	60	98,8	1,2
5	"	90	98,9	1,1
6	Chlorür	0	89,7	10,8
7	"	30	93,8	6,7
8	"	60	97,6	2,4
9	Chlorid	0	90,2	9,8
10	"	60	98,8	1,2
11	o-Sulfat	0	93,6	6,4
12	"	30	96,5	3,5
13	"	60	99,0	1,0
14	i-Sulfat	0	94,4	5,6
15	"	10	97,9	2,1
16	"	30	99,2	0,8

Die Versuche wurden unter Verwendung von 10 Prozent. Oleum, 8% Hg, 100% d. Th. Schwefeltrioxyd bei 140° durchgeführt. Das Oleum und das Quecksilber bzw. dessen Salze wurden vorgelegt und nach der gewünschten Zeit das Anthrachinon zugesetzt.

Bringt man Oleum, Anthrachinon und Quecksilber oder Quecksilbersalze zusammen auf die Reaktionstemperatur von 140°, so erhält man verschiedene Mengen an β -Sulfurierungsprodukten, die ein direktes Maß für die Geschwindigkeit der Quecksilberwirkung darstellen. Man erkennt aus den Versuchen sofort, daß das Quecksilber als Mercuri-sulfat wirksam ist, denn nur dieses zeigt eine verhältnismäßig rasche Wirkung. Daß diese ihre Ursache nicht allein in der verschiedenen großen Lösungsgeschwindigkeit der Quecksilbersalze im Oleum hat, zeigt der Umstand, daß Versuche, bei denen Mercuri-sulfat längere Zeit mit Oleum behandelt wurde, bevor das Anthrachinon zugesetzt wurde, zu den gleichen Ergebnissen führten. Daß das Quecksilber, gleichgültig in welcher Form es verwendet wird, als Mercuri-sulfat wirksam ist, zeigt der Umstand, daß zur Verwendung

gekommenes metallisches Quecksilber oder Mercurosalze langsamer wirken als Mercuri-sulfat. Außerdem verbrauchten Quecksilber und die Mercurosalze einen Teil des Schwefeltrioxyds zu ihrer Überführung in die Mercuristufe. Diese letztere Erscheinung konnte natürlich nur bei den Versuchen festgestellt werden, die unter Verwendung von 5 Prozent Oleum ausgeführt wurden, da bei höher konz. Oleum die Menge des gelösten Quecksilbersalzes zu gering ist, um nennenswerte Änderungen der Schwefeltrioxydkonzentration zu verursachen, und außerdem die Verluste an Schwefeltrioxyd durch Abrauchen viel größer sind als bei niedrigerer Konzentration.

Sowohl metallisches Quecksilber als auch die Mercurosalze brauchen pro Mol 2 Mol. Schwefeltrioxyd für ihre Überführung in Mercuri-sulfat. Bei den Versuchen (Tab. 15) konnte ungefähr diese Menge Schwefeltrioxyd als Verlust festgestellt werden. Die Versuche wurden unter besonderen Vorsichtsmaßregeln durchgeführt und gaben genügend übereinstimmende Werte. Nach dem Ansetzen des Versuches wurde der Gehalt des Oleums an Schwefeltrioxyd analytisch bestimmt, dann die Reaktion zu Ende geführt und die Menge freien Schwefeltrioxyds von neuem quantitativ bestimmt. Da Schwefelsäure unter den Reaktionsbedingungen nicht sulfurierend wirkt, gibt die Differenz der beiden Analysen den Verbrauch an Schwefeltrioxyd an, der mit den in den Reaktionsprodukten gefundenen Sulfogruppen übereinstimmen muß. Man sieht aus den Versuchen, daß diese Annahme genügend genaue Ergebnisse ergibt, um den Schluß zu gestatten, daß das Quecksilber als Mercuri-sulfat wirksam ist, bzw. vor Wirksamwerden in Mercuri-sulfat übergeht.

Die α -Disulfurierung

Bei der α -Disulfurierung entstehen als Nebenprodukte α - β -Disulfosäuren und Oxysulfosäuren. Auch hier gelang es, durch Vergrößerung des Volumens bei Verwendung schwächeren Oleums die Menge des wirksamen Quecksilbers zu erhöhen und so die Bildung der α - β -Disulfosäuren zu verhindern. Ebenso gelang es, durch langsames Aufheizen und Herabsetzen der Reaktionstemperatur die Oxydation nahezu vollständig zurückzudrängen.

Tabelle 15

Ansatz: 104 g Anthrachinon, 100% d. Th. Schwefeltrioxyd als 5 Prozent. Oleum, 5% des Anthrachinongewichtes Quecksilber. Temperatur: 140°; Dauer: 4 Stunden.

Nr.	Zusatz Hg als	Schwefeltrioxyd in % d. Th. auf Anthrachinon			
		vord.Versuch	im Sulfonat	nachher	Differenz
1	metall.	99,6	85,1	5,6	8,9
2	"	99,4	85,0	5,9	10,5
3	Chlorür	100,3	85,3	4,7	10,3
4	"	99,3	85,2	4,7	9,4
5	Chlorid	101,1	96,0	3,8	1,3
6	"	100,3	98,2	5,0	2,1
7	i-Sulfat	100,4	95,1	3,8	1,5
8	"	99,8	93,5	5,5	0,8
9	o-Sulfat	99,3	86,7	4,6	8,6
10	"	100,2	85,7	5,8	8,7

Für diese Versuche wurde eine reine α -Monosulfosäure verwendet. Die erhaltenen Reaktionsprodukte werden in die entsprechenden Chloranthrachinone übergeführt und die Zusammensetzung durch Mischschmelzpunktsbestimmung festgestellt. Eventuell vorhandene Oxysulfosäuren wurden durch Anskochen der erhaltenen Chloranthrachinone mit verdünnter Natronlauge entfernt. Ihre Menge war in allen Fällen weniger als 0,1%.

Nach den bei der β -Disulfurierung erwähnten Methoden wurde der Unterschied der Aktivierungsenergien der Sulfurierung von Anthrachinon-1-sulfosäure in den Stellungen 5 und 8 bestimmt. Diese ergab sich in guter Übereinstimmung zu 726/cal. Der Unterschied ist also bedeutend höher als der für die β -Disulfurierung gefundene. Die Versuchsergebnisse gibt Tab. 16 wieder. Auch hier zeigt sich gute Übereinstimmung der gefundenen und berechneten Werte (Tab. 17).

Tabelle 16

% d. Th. Disulfosäure	$T = 150^\circ$	$T = 170^\circ$	$T = 190^\circ$
1,5-	70,8	69,3	68,5
1,8-	29,4	80,7	81,5
daraus berechnet:	$q_{1,8} - q_{1,5} = 740 \text{ cal. (150}^\circ)$		
	720 cal. (170°)		
	718 cal. (190°)		
	Mittel: 726 cal.		

Tabelle 17

Temperatur ° C	1,5-Disulfosäure in %		1,8-Disulfosäure in %	
	ber.	gef.	ber.	gef.
150	70,2	70,6	29,8	29,4
170	69,4	69,8	30,6	30,7
190	68,7	68,5	31,3	31,5

Zusammengefaßt stellt sich das Ergebnis dieser Arbeit so dar, daß:

1. die Sulfurierung des Anthrachinons in den α - und β -Stellungen als verschiedene Reaktionen verlaufen;
2. das Quecksilber als Mercuri-sulfat bei der α -Sulfurierung wirksam ist;
3. die reaktionskinetischen Daten und die aus ihnen abgeleiteten Aktivierungsenergien und Aktionskonstanten der α - und β -Sulfurierung sich deutlich voneinander unterscheiden.

Für die β -Sulfurierung muß als sulfurierendes Agens das Schwefeltrioxyd angenommen werden. Damit stimmen auch die Ergebnisse einer Arbeit von E. Schwenk überein, der bei der Sulfurierung von Anthrachinon mit gasförmigem Schwefeltrioxyd dieselben Reaktionsprodukte in den gleichen Mengenverhältnissen erhielt, wie bei der Sulfurierung mit Oleum.¹⁾

Für die α -Sulfurierung muß eine Stufenreaktion erfolgen, die in der ersten Stufe zur Bildung einer Quecksilberverbindung führt, in der zweiten zur Zerlegung derselben unter Bildung der α -Sulfosäuren.

Die beiden Disulfierungen verlaufen unter Bildung von je zwei Isomeren, von denen immer das eine in größerer Menge entsteht.

Experimenteller Teil

Apparatur: Für die Versuche zur Bestimmung der reaktionskinetischen Daten wurde eine besonders konstruierte Apparatur verwendet. Sie bestand aus dem Reaktionsgefäß (*G*) aus Glas, das mit einem eingeschliffenen Deckel verschlossen war. Der Deckel (*D*) war mit einem Bohr (*R*) versehen, das an seinem oberen Ende einen Schliff zum Einsetzen des Ein-

¹⁾ Ztschr. angew. Chem. 44, 912 (1931).

wurfgefäßes (*E*) trug. Außerdem war in den Deckel eingeschmolzen die Rührglocke (*RG*) und ein Glasrohr (*L*), das zur Befestigung der Probenahmeverrichtung (*P*) diente.

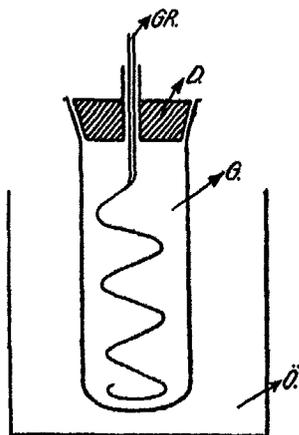


Fig. 1. Reaktionsgefäß *G*; Ölbad *Ö*; Deckel *D*; Glasrührer *GR*

Als Rührer wurde ein Spiralmischer verwendet. Die Probenahmeverrichtung *P* diente gleichzeitig zur Entlüftung. Sie bestand aus einem Glasrohr, das mittels eines Gummischlauches an dem Glasrohr *L* des Deckels befestigt wurde, und aus drei Glashähnen. Die genaue Anordnung ist aus der Fig. 8 zu entnehmen. Das Einwurfgefäß bestand aus einem tulpenartigen Aufnahmegefäß für das Schwefeltrioxyd, das mit einem Schliff auf dem Deckel befestigt war. Die untere Öffnung des Gefäßes ist durch einen unten verdickten Glasstab, der durch den eingeschlifenen Deckel des Einwurfgefäßes geht, verschlossen.

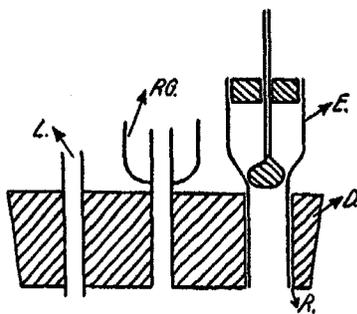


Fig. 2. Deckel *D*; Glasrohr zum Befestigen der Probenahmeverrichtung *L*; Rührglocke *RG*; Glasrohr mit Schliff zum Einsetzen des Einwurfgefäßes *R*; Einwurfgefäß *E*

Ausführung der Versuche: Im Reaktionsgefäß, das in einem großen Ölbad, welches als Thermostat dient, steht, werden das Anthrachinon bzw. die Monosulfosäuren in der berechneten Menge Monohydrat gelöst und auf die Reaktionstemperatur geheizt. Das Einwiegen des Monohydrates erfolgt direkt in den Kolben. Ist die Tem-

peratur konstant, zieht man den Glasstab, der das Einwurfgefäß verschließt, heraus, so daß das Schwefeltrioxyd zur Reaktionsmasse fallen kann. Das ganze Einwurfgefäß wird zum

Einwägen des festen Schwefeltrioxyds auf die Waage gebracht und sofort geschlossen. Bei einiger Übung fällt das Schwefeltrioxyd restlos in das Reaktionsgefäß. Vom Zeitpunkt des Eintragens des Schwefeltrioxyds rechnet man den Beginn der Reaktion. Die geringe Temperaturschwankung, die als Folge des Eintragens auftritt, wurde übereinstimmend zu etwa $1-2^{\circ}$ gefunden. Soll die Messung also bei 140° erfolgen, dann bringt man die Reaktionsmasse auf $141-142^{\circ}$. Im allgemeinen wurde so keine $0,3^{\circ}$ übersteigende Schwankung gemessen. Vom Beginn des Aufheizens ist die Probenahmeverrichtung so weit aus dem Reaktionsgefäß herausgezogen, daß das Rohr 1 cm unter dem Deckel endet. Die Hähne 2 und 3 sind geschlossen, Hahn 1 ist geöffnet. Hinter dem Hahn 1 schließt ein Rohr mit Chlorcalcium die Entlüftung ab. Ist der Versuch beendet, werden die Hähne 2 und 3 geöffnet und an dem Ansatz hinter Hahn 3 gesaugt, bis die Reaktionsmasse das zweite Knie erreicht hat. Vorher hat man die ganze Probenahmeverrichtung so weit gesenkt, daß sie wenigstens 2 cm in den Kolbeninhalt eintaucht. Die Reaktionsmasse läuft nun bei *a* in einen tarierten Kolben und wird aufgearbeitet.

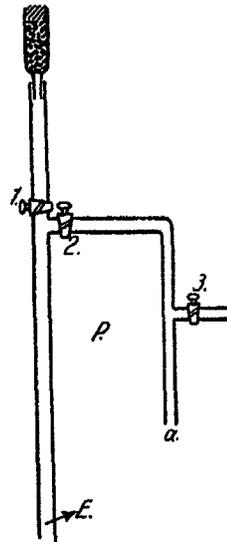


Fig. 3. Probenahmeverrichtung *P*; Hähne 1, 2 und 3; Auslauföffnung *a*; Eintauchende, das mit einem Gummischlauch am Glasrohr *L* der Fig. 2 befestigt wird, *E*

Das Thermometer war auf $0,1$ Grade geeicht und am Rührer befestigt.

Aus dem Institut für organisch-chemische Technologie
der Deutschen Technischen Hochschule in Prag
(Vorstand: Prof. Dr. K. Brass)

Konstitution und Reaktionsfähigkeit

II. Mitteilung:

Der Austausch der Sulfogruppe im Anthrachinon gegen Wasserstoff oder Chlor

Von Karl Lauer

(Eingegangen am 30. September 1932)

In der vorhergehenden Mitteilung wurde bereits kurz darauf hingewiesen, daß bei der Bestimmung der reaktionskinetischen Daten von Reaktionen, bei denen mehrere Isomere nebeneinander entstehen, die Annahme gemacht werden muß, daß diese Konkurrenzreaktionen mit angenähert gleichen Aktionskonstanten verlaufen. C. Scheffer¹⁾ hat gezeigt, daß bei der Einführung eines zweiten Substituenten in den Benzolkern für das Mengenverhältnis der entstehenden Isomeren die Unterschiede in den Aktivierungsenergien maßgebend sind, während die Unterschiede in den Aktionskonstanten praktisch gleich Null werden. Erst beim Eintritt eines dritten Substituenten sind auch deutliche Unterschiede in den Aktionskonstanten festzustellen. Auch W. Hückel²⁾ kommt zu ähnlichen Ergebnissen.

Da der Versuch gemacht werden sollte, reaktionskinetisch die Entstehung der isomeren Disulfosäuren des Anthrachinons verständlich zu machen und Zusammenhänge zwischen Konstitution und Reaktionsfähigkeit der einzelnen Stellungen des Anthrachinons aufzudecken, mußte versucht werden festzustellen, ob beim Eintritt eines zweiten Substituenten in das Anthrachinonmolekül für alle Stellungen die gleiche Aktionskonstante

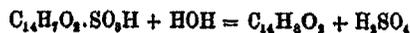
¹⁾ Rec. Trav. chim. 45, 522 (1926).

²⁾ Ber. 62, 2041 (1929).

gefunden wird bzw. ob alle α - oder β -Stellungen gleiche Aktionskonstanten aufweisen.

Ein direkter Beweis dafür, daß bei der Disulfurierung der beiden Anthrachinon-monosulfosäuren für die einzelnen Stellungen des Moleküls gleiche Aktionskonstanten anzunehmen sind, ist nicht zu führen. Es muß aber gestattet sein, aus eindeutig verlaufenden Reaktionen, die in einem Austausch einzelner Sulfogruppen gegen andere Substituenten bestehen, den Schluß zu ziehen, daß auch in diesen Reaktionen die gleichen Verhältnisse der Aktionskonstanten vorliegen.

Behandelt man Anthrachinon- α -sulfosäuren mit Schwefelsäure in Gegenwart von Quecksilber, dann werden die α -Sulfogruppen eliminiert und Wasserstoff tritt an ihre Stelle. Diese Reaktion verläuft nach dem allgemeinen Schema:



In dieser Austauschreaktion liegt also eine genaue Umkehrung der α -Sulfurierung des Anthrachinons vor. Wenn es gelang, die reaktionskinetischen Daten der Abspaltung zu bestimmen, war der Schluß erlaubt, daß die Aktionskonstanten der Disulfurierung zwar nicht denselben Wert, aber denselben Sinn haben, d. h. daß es gestattet ist, mit Hilfe der zur Verfügung stehenden Formel aus dem Verhältnis der entstehenden Disulfosäuren den Unterschied der Aktivierungsenergien zu berechnen.

Zum experimentellen Teil dieser Austauschreaktion ist zu bemerken, daß die Versuche so geleitet werden mußten, daß man zu brauchbaren Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten gelangt. Verwendet man für die Abspaltung äquimolekulare Mengen Wasser, dann erhält man für die Berechnung unbrauchbare Konzentrationsverhältnisse. Außerdem ist die technische Durchführung der Versuche sehr schwierig. Da nach obenstehender Gleichung die Konzentration des Wassers in die Gleichung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten eingeht, wurde der Versuch unternommen, diese Schwierigkeit zu umgehen, indem sie so groß gemacht wurde, daß ihre Änderung vernachlässigt werden kann. Dies gelang bei Verwendung von wenigstens 30 Mol. Wasser auf eine abspaltbare Sulfogruppe. Unter diesen Bedingungen konnte aus den experimentellen Daten mit Hilfe der Gleichung für monomolekulare Reaktionen für jede Versuchs-

temperatur eine brauchbare Geschwindigkeitskonstante berechnet werden.

Die Versuche wurden nach den Angaben der Literatur ausgeführt.¹⁾ Bei den Disulfosäuren wurde nur die Konstante der Abspaltung der ersten Sulfogruppe bestimmt. Die Aufarbeitung der Versuche erfolgte in der Weise, daß die erwarteten Reaktionsprodukte nach bekannten Methoden isoliert und quantitativ bestimmt wurden. Aus der 1-Sulfosäure erhält man Anthrachinon, aus den α - α -Disulfosäuren Anthrachinon und 1-Monosulfosäure und aus den α - β -Disulfosäuren die 2-Monosulfosäure. Die Ergebnisse der Versuche sind in den Tab. 1—15 zusammengestellt. Aus ihnen ergeben sich deutliche Unterschiede der Reaktionsgeschwindigkeit in den einzelnen Stellungen des Moleküls.

Berechnet man aus dem Temperaturkoeffizienten der so erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten die Aktivierungsenergien und Aktionskonstanten für die Abspaltung der α -Sulfogruppen, so findet man praktisch Gleichheit der Aktionskonstanten (Tab. 16). Die Unterschiede in den Aktivierungsenergien sind deutlich. Bei den Isomerenpaaren 1,5 und 1,8 sowie 1,6 und 1,7 findet man die Tatsache bestätigt, daß das Isomere, das in der Hinreaktion rascher reagiert, auch in der Gegenreaktion die größere Geschwindigkeitskonstante hat.

Zu den Tabellen ist zu bemerken, daß die Konzentration in Mol/Liter mit c bezeichnet ist; k ist die Geschwindigkeitskonstante berechnet aus der Konzentration unter den angegebenen Bedingungen und der Anfangskonzentration; k_{170} ist die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion bei 170° als Mittel aus den k -Werten.

Tabelle 1 1-Sulfosäure. Temp. 170°				Tabelle 2 1-Sulfosäure. Temp. 180°			
Nr.	Zeit (Min.)	c	$k \cdot 10^3$	Nr.	Zeit (Min.)	c	$k \cdot 10^3$
0	—	0,3500	—	0	—	0,3500	—
1	120	0,2699	2,17	1	120	0,2098	4,28
2	180	0,2380	2,13	2	180	0,1628	4,25
3	240	0,2035	2,26	3	240	0,1235	4,34
4	360	0,1618	2,14	4	360	0,0769	4,21
$k_{170} = 2,10 \cdot 10^{-3}$				$k_{180} = 4,27 \cdot 10^{-3}$			

¹⁾ Dies. Journ. [2] 130, 194 (1931).

Tabelle 3
1-Sulfosäure. Temp. 190°

Nr.	Zeit (Min.)	σ	$k \cdot 10^3$
0	—	0,8500	—
1	60	0,2206	7,97
2	120	0,1422	7,49
3	180	0,0872	7,71
4	240	0,0482	8,25

$k_{190} = 7,85 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 4
1,5-Disulfosäure. Temp. 170°

Nr.	Zeit (Min.)	σ	$k \cdot 10^3$
0	—	0,8500	—
1	20	0,2898	1,89
2	40	0,1591	1,97
3	60	0,1181	1,73
4	120	0,0340	1,94
5	180	0,0128	1,86

$k_{170} = 1,88 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 5
1,5-Disulfosäure. Temp. 180°

Nr.	Zeit (Min.)	σ	$k \cdot 10^3$
0	—	0,8500	—
1	20	0,1692	3,81
2	40	0,0882	3,59
3	60	0,0383	3,68
4	120	0,0053	3,49

$k_{180} = 3,68 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 6
1,5-Disulfosäure. Temp. 190°

Nr.	Zeit (Min.)	σ	$k \cdot 10^3$
0	—	0,8500	—
1	20	0,0888	6,80
2	40	0,0288	6,50
3	60	0,0079	6,48

$k_{190} = 6,41 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 7
1,8-Disulfosäure. Temp. 170°

Nr.	Zeit (Min.)	σ	$k \cdot 10^4$
0	—	0,8500	—
1	60	0,8878	5,88
2	120	0,8255	6,12
3	180	0,8138	6,08
4	240	0,8028	6,00
5	360	0,2817	6,02

$k_{170} = 6,01 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 8
1,8-Disulfosäure. Temp. 180°

Nr.	Zeit (Min.)	σ	$k \cdot 10^3$
0	—	0,8500	—
1	60	0,8221	1,89
2	120	0,2985	1,46
3	180	0,2773	1,29
4	240	0,2588	1,84
5	360	0,2088	1,43

$k_{180} = 1,38 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 9
1,8-Disulfosäure. Temp. 190°

Nr.	Zeit (Min.)	σ	$k \cdot 10^3$
0	—	0,8500	—
1	60	0,3041	2,38
2	120	0,2622	2,40
3	180	0,2239	2,48
4	240	0,2019	2,29
5	360	0,1496	2,86

$k_{190} = 2,87 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 10
1,8-Disulfosäure. Temp. 170°

Nr.	Zeit (Min.)	σ	$k \cdot 10^4$
0	—	0,8500	—
1	60	0,8448	2,61
2	120	0,8378	2,84
3	180	0,8326	2,78
4	240	0,8276	2,78
5	360	0,8083	2,70

$k_{170} = 2,73 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 11
1,6-Disulfosäure. Temp. 180°

Nr.	Zeit (Min.)	c	k · 10 ⁴
0	—	0,8500	—
1	60	0,8288	5,48
2	120	0,8278	5,58
3	180	0,8176	5,88
4	240	0,8059	5,58
5	360	0,2872	5,51

$$k_{180} = 5,51 \cdot 10^{-4}$$

Tabelle 12
1,6-Disulfosäure. Temp. 190°

Nr.	Zeit (Min.)	c	k · 10 ³
0	—	0,8500	—
1	60	0,8288	1,08
2	120	0,8002	1,28
3	180	0,2788	1,38
4	240	0,2714	1,08
5	360	0,2287	1,18

$$k_{190} = 1,16 \cdot 10^{-3}$$

Tabelle 13
1,7-Disulfosäure. Temp. 170°

Nr.	Zeit (Min.)	c	k · 10 ³
0	—	0,8500	—
1	60	0,8288	1,08
2	120	0,8059	1,12
3	180	0,2908	1,05
4	240	0,2716	1,08
5	360	0,2878	1,08

$$k_{170} = 1,07 \cdot 10^{-3}$$

Tabelle 14
1,7-Disulfosäure. Temp. 180°

Nr.	Zeit (Min.)	c	k · 10 ³
0	—	0,8500	—
1	60	0,8080	2,41
2	120	0,2812	2,46
3	180	0,2280	2,48
4	240	0,1897	2,50
5	360	0,1481	2,48

$$k_{180} = 2,47 \cdot 10^{-3}$$

Tabelle 15
1,7-Disulfosäure. Temp. 190°

Nr.	Zeit (Minuten)	c	k · 10 ³
0	—	0,8500	—
1	60	0,2687	4,38
2	120	0,2085	4,59
3	180	0,1528	4,60
4	240	0,1138	4,68
5	360	0,0646	4,68

$$k_{190} = 4,58 \cdot 10^{-3}$$

Tabelle 16

Säure	k · 10 ³			q = cal.		α · 10 ⁻¹⁰	
	170°	180°	190°	170—180	180—190	170—180	180—190
1-	2,1	4,8	7,8	28970	25550	18,0	0,78
1,5-	18,8	36,3	64,1	26880	23840	16,2	1,88
1,8-	0,6	1,4	2,4	29480	26300	19,3	0,58
1,6-	0,8	0,6	1,2	80560	27650	20,2	1,02
1,7-	1,1	2,5	4,6	28680	25900	12,8	0,86

q ist die Aktivierungsenergie in cal. und ist berechnet aus der Formel:

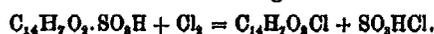
$$q = R \frac{T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \cdot \ln \frac{k_1}{k_2}$$

α ist die Aktionskonstante, berechnet aus der Formel:

$$\ln k_1 = \frac{-q}{R T_1} + \ln \alpha$$

Die Versuche wurden mit 85 Prozent Schwefelsäure unter Zusatz von 1% Quecksilber vom Gewicht der Sulfosäure ausgeführt. Auf die abspaltbare Sulfogruppe entfielen 50 Mol. Wasser. Der Kolben, in dem die Reaktion ausgeführt wurde, war in einem großen Ölbad, das als Thermostat wirkte, befestigt. Die Schwefelsäure wurde auf die Reaktionstemperatur gebracht, dann die Sulfosäure gut gepulvert eingetragen.

Eine ähnliche Austauschreaktion findet statt, wenn man Chlor auf die Anthrachinonsulfosäuren einwirken läßt. Hierbei werden nicht nur die α -Sulfogruppen, sondern auch die in β -Stellungen befindlichen, diese allerdings langsamer, unter Bildung der entsprechenden Chloranthrachinone abgespalten. Die Reaktion verläuft nach der allgemeinen Gleichung:



Die entstehende Chlorsulfonsäure wird durch anwesendes Wasser sofort zersetzt und spielt bei der Reaktion keine Rolle.

In dieser Austauschreaktion lag ein Mittel vor, die Ergebnisse der vorher geschilderten Versuche zu überprüfen und außerdem die Untersuchungen auch auf die β -Stellungen des Anthrachinons auszudehnen.

Hier kann vorweggenommen werden, daß in Übereinstimmung mit den vorhergehenden Ergebnissen für alle α -Stellungen ein und dieselbe Aktionskonstante gefunden wurde, die sich natürlich von der der Austauschreaktion Sulfogruppe-Wasserstoff unterscheidet. Auch der gleiche Gang der Geschwindigkeitskonstanten bzw. Aktivierungsenergien wurde festgestellt.

Auch für alle β -Stellungen wurde praktische Gleichheit der Aktionskonstanten gefunden. Sie ist aber nicht identisch mit der der α -Stellungen, sondern größer.

Auch diese Messungen zeigen, daß man berechtigt ist für alle α -Stellungen bzw. für alle β -Stellungen des Anthrachinons gleiche Aktionskonstanten anzunehmen. Unterschiede in der

Reaktionsfähigkeit der verschiedenen α - oder β -Stellungen haben also ihre Ursache in verschiedener Aktivierungsenergie.

Zu den Versuchen ist zu bemerken, daß die freien Sulfosäuren in siedendes Wasser eingetragen wurden, das vorher mit Chlor gesättigt war. Während der ganzen Dauer der Versuche wurde ein lebhafter Chlorstrom in die Lösung eingeleitet, so daß stets ein großer Überschuß an Chlor vorhanden war. Durch diese Versuchsanordnung gelang es mittels der Gleichung für monomolekulare Reaktionen brauchbare Geschwindigkeitskonstanten zu erhalten. Für den relativen Vergleich der Aktionskonstanten und Aktivierungsenergien der einzelnen Stellungen des Anthrachinons bei dieser Reaktion erhält man brauchbare Werte.

Die Temperatur der siedenden Lösung wurde mit 104° gemessen. Es wurde daher eine zweite Versuchsreihe bei 94° durchgeführt und eine dritte bei 114° . Letzteres wurde dadurch ermöglicht, daß als Lösungsmittel eine Chlorcalciumlösung verwendet wurde, die mit Chlor gesättigt und mit 0,1 Mol. der Sulfosäuren im Liter konstanten Siedepunkt von 114° hatte.

Alle in den Tabellen angeführten Werte gelten für die erste abgespaltene Sulfogruppe. Die Aufarbeitung und Analyse erfolgte nach bekannten Methoden. Die Tab. 17—40 geben die Versuchsergebnisse wieder mit den aus diesen berechneten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten. In Tab. 41 sind diese, sowie die aus ihnen berechneten Aktivierungsenergien und Aktionskonstanten übersichtlich dargestellt. Man findet bei den Isomerenpaaren 1,5 und 1,8; 1,6 und 1,7 wieder, daß das bei der Sulfurierung in größerer Menge entstehende Isomere sich rascher umsetzt als das in geringerer Menge entstehende Isomere.

Tabelle 17

1-Sulfosäure. Temp. 94°

Nr.	Zeit (Min.)	c	$k \cdot 10^3$
0	—	0,1000	—
1	30	0,0781	8,21
2	40	0,0718	8,31
3	60	0,0609	8,23
4	120	0,0371	8,25

$$k_{94} = 8,25 \cdot 10^{-3}$$

Tabelle 18

1-Sulfosäure. Temp. 104°

Nr.	Zeit (Min.)	c	$k \cdot 10^3$
0	—	0,1000	—
1	20	0,0708	1,71
2	30	0,0608	1,87
3	40	0,0504	1,71
4	60	0,0369	1,65

$$k_{104} = 1,66 \cdot 10^{-3}$$

Tabelle 19
1-Sulfosäure. Temp. 114°

Nr.	Zeit (Min.)	c	k · 10 ³
0	—	0,1000	—
1	20	0,0512	3,85
2	30	0,0367	3,84
3	40	0,0268	3,88

$k_{114} = 3,84 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 20
1,5-Disulfosäure. Temp. 94°

Nr.	Zeit (Min.)	c	k · 10
0	—	0,1000	—
1	10	0,0649	4,81
2	20	0,0435	4,16
3	30	0,0277	4,28
4	40	0,0184	4,28
5	60	0,0080	4,21

$k_{94} = 4,24 \cdot 10^{-1}$

Tabelle 21
1,5-Disulfosäure. Temp. 104°

Nr.	Zeit (Min.)	c	k · 10
0	—	0,1000	—
1	10	0,0458	7,79
2	20	0,0209	7,81
3	30	0,0114	7,75
4	40	0,0048	7,86

$k_{104} = 7,8 \cdot 10^{-1}$

Tabelle 22
1,5-Disulfosäure. Temp. 114°

Nr.	Zeit (Min.)	c	k · 10
0	—	0,1000	—
1	10	0,0285	13,9
2	20	0,0062	14,5
3	30	0,0018	14,6

$k_{114} = 1,48$

Tabelle 23
1,8-Disulfosäure. Temp. 94°

Nr.	Zeit (Min.)	c	k · 10 ³
0	—	0,1000	—
1	20	0,0951	2,48
2	30	0,0838	2,81
3	40	0,0908	2,48
4	60	0,0866	2,89
5	120	0,0747	2,44

$k_{94} = 2,41 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 24
1,8-Disulfosäure. Temp. 104°

Nr.	Zeit (Min.)	c	k · 10 ³
0	—	0,1000	—
1	20	0,0905	5,03
2	30	0,0859	5,09
3	40	0,0827	4,96
4	60	0,0741	4,99
5	120	0,0550	4,99

$k_{104} = 5,0 \cdot 10^3$

Tabelle 25
1,8-Disulfosäure. Temp. 114°

Nr.	Zeit (Min.)	c	k · 10 ³
0	—	0,1000	—
1	20	0,0826	0,96
2	30	0,0732	1,04
3	40	0,0628	1,18
4	60	0,0517	1,10
5	120	0,0284	1,05

$k_{114} = 1,08 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 26
1,8-Disulfosäure. Temp. 94°

Nr.	Zeit (Min.)	c	k · 10 ⁴
0	—	0,1000	—
1	20	0,0992	4,60
2	30	0,0985	4,72
3	40	0,0981	4,79
4	60	0,0972	4,83
5	120	0,0948	4,80

$k_{94} = 4,75 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 27
1,6-Disulfosäure. Temp. 104°

Nr.	Zeit (Min.)	c	k · 10 ³
0	—	0,1000	—
1	20	0,0981	1,12
2	30	0,0971	0,98
3	40	0,0960	1,02
4	60	0,0942	1,00
5	120	0,0885	1,02

$k_{104} = 1,03 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 28
1,6-Disulfosäure. Temp. 114°

Nr.	Zeit (Min.)	c	k · 10 ³
0	—	0,1000	—
1	20	0,0952	2,32
2	30	0,0937	2,19
3	40	0,0914	2,26
4	60	0,0872	2,30
5	120	0,0772	2,16

$k_{114} = 2,24 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 29
1,7-Disulfosäure. Temp. 94°

Nr.	Zeit (Min.)	c	k · 10 ³
0	—	0,1000	—
1	20	0,0859	7,61
2	30	0,0801	7,42
3	40	0,0744	7,39
4	60	0,0641	7,41
5	120	0,0407	7,48

$k_{94} = 7,46 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 30
1,7-Disulfosäure. Temp. 104°

Nr.	Zeit (Min.)	c	k · 10 ³
0	—	0,1000	—
1	20	0,0747	1,46
2	30	0,0682	1,59
3	40	0,0523	1,62
4	60	0,0482	1,40
5	120	0,0185	1,50

$k_{104} = 1,51 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 31
1,7-Disulfosäure. Temp. 114°

Nr.	Zeit (Min.)	c	k · 10 ³
0	—	0,1000	—
1	20	0,0554	2,98
2	30	0,0387	3,16
3	40	0,0287	3,12
4	60	0,0168	3,02

$k_{114} = 3,09 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 32
2-Sulfosäure. Temp. 94°

Nr.	Zeit (Min.)	c	k · 10 ³
0	—	0,1000	—
1	20	0,0940	3,09
2	40	0,0880	3,16
3	60	0,0881	3,09
4	120	0,0690	2,85
5	180	0,0574	3,08

$k_{94} = 3,04 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 33
2-Sulfosäure. Temp. 104°

Nr.	Zeit (Min.)	c	k · 10 ³
0	—	0,1000	—
1	20	0,0817	7,76
2	40	0,0730	7,86
3	60	0,0630	7,97
4	120	0,0397	7,69
5	180	0,0250	7,67

$k_{104} = 7,8 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 34
2-Sulfosäure. Temp. 114°

Nr.	Zeit (Min.)	c	k · 10 ³
0	—	0,1000	—
1	20	0,0727	1,59
2	40	0,0529	1,53
3	60	0,0324	1,60
4	120	0,0148	1,59

$k_{114} = 1,6 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 35
2,6-Disulfosäure. Temp. 94°

Nr.	Zeit (Min.)	σ	$k \cdot 10^3$
0	—	0,1000	—
1	20	0,0982	4,01
2	40	0,0848	4,12
3	60	0,0785	4,08
4	120	0,0625	3,92
5	180	0,0478	4,10

$$k_{94} = 4,04 \cdot 10^{-3}$$

Tabelle 36
2,6-Disulfosäure. Temp. 104°

Nr.	Zeit (Min.)	σ	$k \cdot 10^3$
0	—	0,1000	—
1	20	0,0816	1,02
2	40	0,0682	1,08
3	60	0,0558	0,99
4	120	0,0338	0,99
5	180	0,0164	1,00

$$k_{104} = 1,00 \cdot 10^{-3}$$

Tabelle 37
2,6-Disulfosäure. Temp. 114°

Nr.	Zeit (Min.)	σ	$k \cdot 10^3$
0	—	0,1000	—
1	20	0,0678	1,96
2	40	0,0421	2,16
3	60	0,0296	2,03
4	120	0,0103	1,89

$$k_{114} = 2,02 \cdot 10^{-3}$$

Tabelle 38
2,7-Disulfosäure. Temp. 94°

Nr.	Zeit (Min.)	σ	$k \cdot 10^3$
0	—	0,1000	—
1	60	0,0864	6,12
2	120	0,0919	6,29
3	180	0,0893	6,84
4	240	0,0855	6,25
5	300	0,0830	6,20

$$k_{94} = 6,23 \cdot 10^{-5}$$

Tabelle 39
2,7-Disulfosäure. Temp. 104°

Nr.	Zeit (Min.)	σ	$k \cdot 10^4$
0	—	0,1000	—
1	60	0,0898	1,83
2	120	0,0814	1,71
3	180	0,0738	1,78
4	240	0,0651	1,79
5	300	0,0588	1,80

$$k_{104} = 1,77 \cdot 10^{-4}$$

Tabelle 40
2,7-Disulfosäure. Temp. 114°

Nr.	Zeit (Min.)	σ	$k \cdot 10^4$
0	—	0,1000	—
1	60	0,0784	4,06
2	120	0,0682	3,82
3	180	0,0494	3,92
4	240	0,0382	4,01

$$k_{114} = 3,95 \cdot 10^{-4}$$

Tabelle 41
Austausch der ersten Sulfogruppe gegen Chlor

Säure	$k \cdot 10^3$			$q = \text{cal.}$		$\alpha \cdot 10^{-10}$	
	94°	104°	114°	94—104	104—114	94—104	104—114
1-	8,3	16,8	33,4	19370	20480	0,25	0,99
2-	3,0	7,8	16,0	26095	21160	301,00	1,2
1,5-	424,0	780,0	1430,0	16800	17560	0,38	1,0
1,8-	2,41	5,0	10,6	20190	22000	0,22	2,4
1,6-	0,47	1,0	2,2	21150	22950	0,16	1,7
1,7-	7,5	15,1	30,9	19530	20860	0,28	1,6
2,7-	0,06	0,2	0,4	23840	23590	620,00	0,7
2,6-	4,04	10,0	20,1	25260	20040	720,00	0,36

Zusammengefaßt stellt sich als Ergebnis dieser Arbeit dar, daß die α -Stellungen des Anthrachinons bei Austausch- bzw. Substitutionsreaktionen jeweils die praktisch gleiche Aktionskonstante haben, die natürlich für jede einzelne Reaktion verschieden ist.

Ebenso zeigen die β -Stellungen jeweils gleiche Aktionskonstante, die von der der α -Stellungen verschieden ist.

Da die aus den Versuchen ermittelten Werte nur relative Vergleichswerte, nicht aber Absolutwerte darstellen, sind weitere Schlüsse aus ihnen nicht zu ziehen. Der Ermittlung der Absolutwerte stellen sich vorläufig noch nicht zu behebende experimentelle Schwierigkeiten entgegen.

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule
Helsinki

Studien in der Normaldecylreihe

Von Gust. Komppa und Y. Talvitie

(Eingegangen am 4. Oktober 1932)

Die höheren Grenzkohlenwasserstoffe, deren Alkohole und sonstigen Derivate sind bis jetzt nicht genügend untersucht worden. Trotzdem das Vorkommen derartiger Verbindungen in zahlreichen Naturstoffen vermutet wird, ist es nur in einer beschränkten Anzahl von Fällen gelungen, diese in einwandfreiem Reinheitsgrad zu isolieren und deren Struktur in ausreichender Weise sicherzustellen. Mit wachsender Zahl der Kohlenstoffatome im Molekül werden ja bekanntlich die Ähnlichkeit im physikalischen und chemischen Verhalten der einzelnen Homologen, sowie die Anzahl der möglichen Isomeren immer größer, wogegen die Löslichkeit und Flüchtigkeit entsprechend abnehmen. Die dadurch verursachten Schwierigkeiten bei der Konstitutionsermittlung derartiger aus Naturstoffen gewonnener Verbindungen lassen eine genaue Kenntnis der Eigenschaften solcher auf synthetischem Wege erhaltener Körper besonders wünschenswert erscheinen.

Von den Verbindungen der Decylreihe ist bis jetzt außer der *n*-Decansäure (*Caprinsäure*) und dem *n*-Decylaldehyd, der in verschiedenen ätherischen Ölen vorkommt¹⁾, nur der Grundkohlenwasserstoff, das *n*-Decan, in der Natur, und zwar als Bestandteil des amerikanischen Petroleums beobachtet worden.²⁾ Jedoch ist die Einheitlichkeit bzw. der Reinheitsgrad dieses Decans recht zweifelhaft. Das daraus mit Chlor im Sonnenlicht gewonnene Chlorid stimmt zwar in seinen Eigenschaften mit einem von Schultz und Hartogh³⁾ gewonnenen Stein-

¹⁾ Gildemeister, Die äther. Öle, 3. Aufl. I, 508 (1928).

²⁾ Mabery, Journ. Amer. Chem. Soc. 19, 419 (1897); Mabery u. Hudson, Journ. Amer. Chem. Soc. 19, 482 (1897).

³⁾ Ber. 42, 3610 (1909).

kohlenteer-decan einigermaßen überein, dagegen haben wir für ein aus reinem prim. n-Decylalkohol dargestelltes Chlorid wesentlich andere Konstanten gefunden. Die aus Petroleum- und Steinkohlenteer-decan erhaltenen Chloride wird man also zumindest als Isomergemische ansprechen müssen.

Von den übrigen Decyl-monohalogeniden sind das Fluorid¹⁾ und Jodid²⁾ schon genauer beschrieben. Wir haben nun auch das bisher unbekannte prim. Bromid hergestellt, wobei als Nebenprodukt das von Grosjean³⁾ beschriebene Decen-(1) erhalten wurde. Das prim. n-Decylbromid setzt sich mit Acetessigester in glatt verlaufender Reaktion um. Durch Ketonspaltung des so erhaltenen Decyl-acetessigesters kommt man zu einem Methyl-undecylketon.

Im Verlauf einer Untersuchung des Nachlaufs der Sulfit-spiritusfabrikation⁴⁾, wobei unter anderem auch Hexyl- und Heptylalkohol isoliert werden konnten, erhielten wir bei der Aufarbeitung einer hochsiedenden Fuselölfraction eine zwischen 230 und 233° siedende Fraktion, die möglicherweise aus Decylalkohol bestehen konnte. Bei der näheren Untersuchung war das Ergebnis ein negatives, jedoch wurden wir dadurch veranlaßt, uns eingehender mit dem Decylalkohol und seinen Derivaten zu befassen.

Dieser Alkohol ist bis jetzt nur auf synthetischem Wege erhalten worden⁵⁾, ebenso wie seine Ester mit salpetriger Säure⁶⁾, Salpetersäure⁶⁾, Essigsäure⁷⁾ und Caprinsäure.⁸⁾ Kerschbaum⁹⁾ berichtet zwar über einen Decylalkohol als Bestandteil des verseiften Moschuskörneröls, doch ist es, da nähere Angaben fehlen, fraglich, ob es sich um einen normalen Alko-

¹⁾ Swarts, Bull. soc. chim. Belg. (5) 7, 488ff. (1921); Chem. Zentralbl. 1921, III, 1467.

²⁾ Krafft, Ber. 19, 2219 (1888).

³⁾ Ber. 25, 478 (1892).

⁴⁾ Ann. Acad. Scient. Fenn. A. XXXIII, Nr. 11 (1931); Chem. Zentralbl. 1931, II, 2074.

⁵⁾ Krafft, Ber. 16, 1717 (1888); Bouveault u. Blanc, Compt. rend. 137, 60 (1903) u. a.

⁶⁾ Bouveault u. Wahl, Compt. rend. 36, 1564 (1903).

⁷⁾ Jacobsen, Ann. Chem. 184, 179 (1877); Krafft, Ber. 16, 1717 (1888); Schultz u. Hartogh, Ber. 42, 3611 (1909).

⁸⁾ Bouveault, Bull. soc. chim. (3) 31, 1311 (1904).

⁹⁾ Ber. 46, 1783 (1913).

hol dieser Reihe handelt. Über das Acetat fanden sich in der Literatur widersprechende Angaben. Auch in diesem Falle konnte nachgewiesen werden, daß ein von Schultz und Hartogh¹⁾ aus Steinkohlenteer-decan über das oben erwähnte Chlorid dargestelltes Acetat jedenfalls nicht die ihm zugeschriebene Konstitution besitzt. Das von uns erhaltene Decyl-acetat stimmte im Siedepunkt genau mit dem erstmalig von Krafft²⁾ dargestellten überein, während der Ester von Schultz und Hartogh um 50–60° niedriger siedete, also ungefähr ebenso hoch wie das n-Heptylacetat. Von den zahlreichen von uns neu dargestellten Estern des Decylalkohols sowohl mit aliphatischen als aromatischen Carbonsäuren verdient das Benzoat besondere Erwähnung. Der eigentümliche Geruch dieses Esters erinnert ganz ausgesprochen an eine Pflanze aus der Familie der Umbelliferae, das *Heracleum giganteum*. Es ist demnach sehr wahrscheinlich, daß man es hier mit einem im Pflanzenreich vorkommenden Decylderivat zu tun hat.

Außer mehreren, den Decylrest enthaltenden Äthern, von denen bis jetzt kein einziger bekannt war, haben wir noch verschiedene für die Charakterisierung des Alkohols wichtige Derivate, wie das Phenylurethan, das Aminochlorhydrat, den Phenylharnstoff u. a. dargestellt, alles gut krystallisierende Körper von scharfem Schmelzpunkt.

Schließlich wäre noch zu erwähnen, daß bei zahlreichen von uns dargestellten, sowie einigen schon früher bekannten Decylderivaten die Molekularrefraktion und Dispersion bestimmt wurde. Die Exaltationen der rein aliphatischen gesättigten Verbindungen liegen sämtlich innerhalb der Fehlergrenze, können also, wie vorauszusehen war, als nicht vorhanden betrachtet werden. Dagegen konnten an den drei untersuchten aromatischen Körpern die ihnen wegen ihrer Bindungsverhältnisse zukommenden Exaltationen recht deutlich beobachtet werden. Im Phenyl-decyläther ist das optische Gleichgewicht des Benzolkerns durch die Decyloxy-Seitenkette gestört, das Decylbenzoat hat ein konjugiertes System und das Decyl-cinnamat eine gehäufte Konjugation. Die ermittelten Werte sind aus der folgenden Tabelle zu ersehen.

¹⁾ A. a. O.

²⁾ A. a. O.

Name	Formel	Mol.-Gew.	d_4^{20}	n_D^{20}	n_D^{25}	n_D^{30}	n_D^{35}
Decanol-(1) . . .	$C_{10}H_{22}O$	158,18	0,8300	1,43503	1,43719	1,44247	1,44688
1-Chlor-decan .	$C_{10}H_{21}Cl$	176,68	0,8696	1,43573	1,43799	1,44346	1,44794
1-Brom-decan .	$C_{10}H_{21}Br$	221,09	1,0688	1,45251	1,45504	1,46116	1,46686
1-Jod-decan . .	$C_{10}H_{21}J$	288,09	1,2567	1,48269	1,48589	1,49377	1,50051
Methyl-n-Decyl- äther	$C_{11}H_{24}O$	172,19	0,7973	1,41952	1,42177	1,42696	1,43126
Äthyl-n-Decyl- äther	$C_{13}H_{28}O$	186,21	0,7942	1,42082	1,42227	1,42758	1,43173
n-Propyl-n-Decyl- äther	$C_{15}H_{34}O$	200,32	0,7973	1,42273	1,42487	1,43019	1,43444
n-Butyl-n-Decyl- äther	$C_{17}H_{40}O$	214,24	0,8009	1,42565	1,42777	1,43302	1,43735
Di-n-Decyläther	$C_{20}H_{42}O$	298,34	0,8137	1,43955	1,44182	1,44743	1,45208
Phenyl-n-Decyl- äther	$C_{16}H_{26}O$	234,21	0,8981	1,43279	1,43618	1,44474	1,50213
n-Decylformiat	$C_{11}H_{22}O_2$	186,18	0,8732	1,42484	1,42707	1,43217	1,43648
n-Decylacetat .	$C_{13}H_{26}O_2$	200,19	0,8671	1,42494	1,42727	1,43257	1,43698
n-Decyl-propionat	$C_{15}H_{32}O_2$	214,21	0,8689	1,42696	1,42907	1,43484	1,43868
n-Decylbutyrat	$C_{17}H_{38}O_2$	238,22	0,8617	1,42867	1,43077	1,43618	1,44048
n-Decylcaprinat	$C_{20}H_{42}O_2$	312,32	0,8586	1,44006	1,44232	1,44768	1,45236
n-Decylbenzoat	$C_{17}H_{34}O_2$	262,21	0,9497	1,48453	1,48801	1,49697	1,50467
n-Decyleinnamat	$C_{19}H_{38}O_2$	288,22	0,9576	1,51361	1,51903	1,52842	— *)
n-Decylacet- essigester . . .	$C_{16}H_{34}O_2$	270,24	0,9206	1,44037	1,44272	1,44838	1,45284

*) Die γ -Linie war nicht sichtbar

Experimenteller Teil

1-Chlor-Decan (prim. n-Decylchlorid)

Der in Tetrachlorkohlenstoff gelöste n-Decylalkohol wird mit der $1\frac{1}{2}$ fachen Menge Phosphorpentachlorid allmählich unter Eiskühlung versetzt. Nach 2 stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wird das Reaktionsprodukt destilliert. Siedepunkt₇₆₀ 223—223,5°, Sdp_{15,5} 105—105,5°. Das Chlorid ist ein farbloses Öl von eigentümlichem Geruch.

0,1853 g Subst.: 10,8 ccm n/10-AgNO₃, 0,03759 g Cl.

$C_{10}H_{21}Cl$ Ber. Cl 20,07 Gef. Cl 20,23

M_a		M_D		M_β		M_γ		$M_\beta - M_a$		$M_\gamma - M_a$	
ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
49,69	49,75	49,90	49,95	50,44	50,47	50,89	50,91	0,75	0,74	1,20	1,18
53,00	53,08	53,25	53,32	53,84	53,90	54,33	54,37	0,84	0,82	1,38	1,29
55,76	55,89	56,03	56,15	56,68	56,81	57,24	57,36	0,92	0,92	1,48	1,47
60,88	60,89	61,18	61,24	62,02	62,08	62,75	62,80	1,19	1,19	1,92	1,91
54,48	54,60	54,72	54,85	55,32	55,45	55,81	55,93	0,84	0,85	1,33	1,33
59,08	59,37	59,84	59,81	59,99	60,26	60,52	60,78	0,91	0,89	1,44	1,41
63,68	63,91	63,96	64,19	64,65	64,90	65,23	65,46	0,97	0,99	1,55	1,55
68,27	68,49	68,58	68,79	69,32	69,53	69,94	70,13	1,04	1,05	1,64	1,67
95,86	95,96	96,28	96,39	97,38	97,45	98,21	98,32	1,47	1,49	2,35	2,36
73,79	74,45	74,21	74,90	75,21	76,02	76,07	76,98	1,42	1,57	2,28	2,53
54,41	54,50	54,85	54,75	55,25	55,32	55,74	55,80	0,84	0,82	1,33	1,30
59,00	59,08	59,27	59,31	59,91	59,95	60,45	60,48	0,91	0,92	1,45	1,45
63,60	63,66	63,89	63,93	64,58	64,62	65,16	65,17	0,98	0,96	1,56	1,51
68,20	68,33	68,50	68,52	69,25	69,27	69,87	69,87	1,05	1,04	1,67	1,64
95,78	95,83	96,21	96,31	97,26	97,35	98,14	98,20	1,44	1,47	2,36	2,32
78,81	79,06	78,76	79,55	79,80	80,79	80,71	81,85	1,49	1,78	2,40	2,79
87,01	90,59	87,53	91,36	88,78	93,47	—	—	1,72	2,88	—	—
77,40	77,42	77,75	77,78	78,56	78,63	79,32	79,32	1,16	1,21	1,92	1,90

1-Brom-Decan (prim. n-Decylbromid)

Das Bromid wird durch Behandeln des n-Decylalkohols mit Brom und rotem Phosphor erhalten. Sdp_{75,5} 117,6—118°, Sdp₀ 104—104,4°. Es stellt ein farbloses, leicht bewegliches Öl dar.

0,2412 g Subst.: 10,9 ccm n/10-AgNO₃, 0,0872 g Br.

C₁₀H₂₁Br Ber. Br 36,14 Gef. Br 36,15

n-Decyl-acetessigester

2,5 g Natrium in 100 ccm absolutem Alkohol gelöst, 16 g Acetessigester, 12 g n-Decylbromid und etwas Natriumjodid

werden mehrere Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Abdestillieren des Alkohols wird der Rückstand mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Das nach dem Entfernen des Äthers hinterbleibende Produkt siedet nach mehrfachem Rektifizieren im Vakuum bei $171-171,5^{\circ}$ und 9 mm.

0,1105 g Subst.: 0,2864 g CO_2 , 0,1120 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$	Ber. C 71,05	H 11,19
	Gef. „ 70,68	„ 11,35

Durch Spaltung des Decyl-acetessigesters mit sehr verdünnter Schwefelsäure im Bombenrohr bei 200° wurde das von Guérin¹⁾ beschriebene Methyl-n-undecylketon erhalten. Das Keton schmolz bei 28° , das daraus erhaltene Semi-carbazon bei 123° .

Methyl-n-Decyläther

In eine Lösung von 15,8 g Decylalkohol in 100 g Benzol werden 2,3 g Natrium eingetragen. Nach 4stündigem Kochen wird das Gemisch über Nacht stehen gelassen. Dann werden zu der in Benzol suspendierten Masse 15 g Dimethylsulfat allmählich zugegeben. Nach kurzem Erwärmen wird über Nacht stehen gelassen, darauf mit Wasser versetzt und die Benzollösung abgetrennt, getrocknet und fraktioniert. Das Rohprodukt wird durch mehrmalige Destillation über Natrium rektifiziert, $\text{Sdp}_{15,5}$ $100,5^{\circ}$, Sdp_{700} $213,3-213,5^{\circ}$. Der Methyl-Decyläther ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, deren Geruch an die Halogenide erinnert.

0,1160, 0,2821 g Subst.: 0,3276, 0,6566 g CO_2 , 0,1441, 0,2802 g H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}$	Ber. C 76,66	H 14,05
	Gef. „ 77,01, 77,10	„ 13,91, 13,52

Äthyl-n-Decyläther

25 ccm einer Natriumalkoholatlösung (1,3 g Na und 30 ccm Äthylalkohol) und 13,4 g Decyljodid werden zusammen zum Sieden erhitzt, bis die Lösung neutral reagiert. Dann fügt man den Rest der Alkoholatlösung zu und erhitzt noch 3 Stunden. Darauf wird mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Die Ätherlösung wird mit verdünnter Schwefelsäure und Wasser ge-

¹⁾ Bull. soc. chim. [8] 29, 1128 (1908).

waschen, mit Natriumsulfat getrocknet und destilliert. Nach mehrmaligem Rektifizieren über Natrium siedet der erhaltene Äther bei 99,6—99,8° und 8 mm bzw. bei 223,5—224° unter Atmosphärendruck. Er stellt ein etwas nach Apfelsinenschalen riechendes Öl dar.

0,1161, 0,1691 g Subst.: 0,3232, 0,4810 g CO₂, 0,1423, 0,2093 g H₂O.

C ₁₃ H ₂₆ O	Ber. C 77,88	H 14,08
	Gef. „ 77,09, 77,57	„ 13,77, 13,86

n-Propyl-n-Decyläther

Dieser Äther wird durch doppelte Umsetzung von Natriumpropylat mit n-Decyljodid nach dem oben beschriebenen Verfahren dargestellt. Er siedet nach mehrmaligem Rektifizieren über Natrium im Vakuum bei 122,5° (15,5 mm) bzw. 242,5° (760 mm) und besitzt einen unangenehmen, den Decylderivaten eigenen Geruch. Der Körper verbrannte außerordentlich schwer und es konnten nur ungenaue Analysenwerte erhalten werden.

0,2432, 0,1151 g Subst.: 0,7002, 0,3324 g CO₂, 0,3020, 0,1409 g H₂O.

C ₁₃ H ₂₆ O	Ber. C 77,91	H 14,09
	Gef. „ 76,93, 78,75	„ 13,63, 13,71

Di-n-Decyläther

Zu 9 g Natriumdecylat, in Xylol suspendiert, werden 13,4 g Decyljodid hinzugefügt und 2 Tage lang unter häufigem Schütteln unter Feuchtigkeitsausschluß zum Sieden erhitzt. Dann wird mit Wasser versetzt, die Xylolschicht abgehoben, getrocknet und einer Destillation im Vakuum unterworfen. Sdp._{16,6} 196°. Ausbeute nur 0,8 g. In der Kälte erstarrt der Äther zu farblosen, blättchenförmigen Krystallen, die bei 16° schmelzen und in den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich sind.

0,1102 g Subst.: 0,3238 g CO₂, 0,1403 g H₂O.

C ₂₀ H ₄₂ O ₂	Ber. C 80,44	H 14,19
	Gef. „ 80,13	„ 14,26

Phenyl-n-Decyläther

Den Phenyl-Decyläther gewannen wir in oben beschriebener Weise aus Natriumphenolat und n-Decyljodid. Das überschüssige Phenol wurde durch Waschen der ätherischen Lösung

mit Natronlauge und Wasser entfernt. Sdp.₁₅ 178°. In der Kälte erstarrte der Körper zu langen Nadeln, die bei 8—10° schmolzen.

0,2508 g Subst.: 0,7521 g CO ₂ , 0,2452 g H ₂ O.		
C ₁₀ H ₂₀ O	Ber. C 81,98	H 11,19
	Gef. „ 81,98	„ 10,97

Ester des Decylalkohols

n-Decylformiat wird erhalten durch Einleiten von Salzsäuregas in eine Mischung von gleichen Teilen Ameisensäure und Decylalkohol. Sdp.₉ 105,1—105,8°.

0,0986 g Subst.: 0,2875 g CO ₂ , 0,1028 g H ₂ O.		
C ₁₁ H ₂₂ O ₂	Ber. C 70,89	H 11,91
	Gef. „ 71,09	„ 11,68

n-Decylacetat entsteht bei der Einwirkung von Natriumacetat und Essigsäureanhydrid auf n-Decylalkohol und ist ein leicht verseifbares Öl. Sdp._{15,5} 125,6—125,8°. Sdp.₇₆₀ 244°.

0,1998, 0,1578 g Subst.: 0,5270, 0,4181 g CO ₂ , 0,2080, 0,1722 g H ₂ O.		
C ₁₂ H ₂₄ O ₂	Ber. C 71,98	H 12,08
	Gef. „ 72,00, 71,59	„ 11,67, 12,26

Das Decylacetat von Krafft¹⁾ ist ein leicht verseifbares Öl vom Sdp. 125—126° (15 mm). Es stimmt also mit dem von uns dargestellten gut überein. Dagegen hat das Acetat von Schultz und Hartogh²⁾ einen Siedepunkt von nur 187 bis 190° (720 mm) und soll gegen alkoholische Kalilauge sehr beständig sein.

n-Decylpropionat wird erhalten durch Kochen von n-Decylalkohol mit n-Propionsäure und etwas konz. Schwefelsäure, und ist ein wasserhelles Öl, dessen Geruch, besonders in Verdünnung, etwas an Moschus erinnert. Sdp._{15,5} 138,2 bis 138,6°, Sdp.₉ 123,9—124,3°.

0,1756 g Subst.: 0,4711 g CO ₂ , 0,1923 g H ₂ O.		
C ₁₃ H ₂₆ O ₂	Ber. C 72,83	H 12,24
	Gef. „ 73,16	„ 12,26

n-Decylbutyrat wird dargestellt durch Veresterung von n-Buttersäure mit n-Decylalkohol und konz. Schwefelsäure, und ist ein farbloses Öl. Sdp.₉ 134,8—135°, Sdp._{15,5} 149,8°.

¹⁾ A. a. O.

²⁾ A. a. O.

0,2860, 0,1840 g Subst.: 0,7760, 0,4952 g CO₂, 0,3121, 0,2020 g H₂O.

C ₁₄ H ₂₈ O ₂	Ber. C 78,61	H 12,37
	Gef. „ 78,99, 78,89	„ 12,22, 12,29

n-Decyl-palmitat entsteht aus n-Decylalkohol und n-Palmitinsäure mit ein paar Tropfen Schwefelsäure und krystallisiert aus Alkohol in großen Blättchen vom Schmp. 30°. Es ist leicht löslich in Benzol, Ligroin, Methanol und Äthanol.

0,0959 g Subst.: 0,2762 g CO₂, 0,1110 g H₂O.

C ₂₆ H ₅₄ O ₂	Ber. C 78,70	H 12,22
	Gef. „ 78,54	„ 12,98

n-Decyl-pyruvinat wird erhalten aus n-Decylalkohol, Brenztraubensäure und etwas Schwefelsäure und ist ein gelbliches Öl. Da der Ester nicht unzersetzt destillierbar ist, wurde zwecks Identifikation das Semicarbazon dargestellt. Dieses schmilzt, aus Methanol umkrystallisiert, bei 143°.

0,1005 g Subst.: 13,1 ccm N (19°, 755 mm).

C ₁₄ H ₂₇ O ₂ N ₂	Ber. N 14,78	Gef. N 14,81
---	--------------	--------------

n-Decyl-benzoat erhält man aus Decylalkohol und Benzoylchlorid nach der Methode von Schotten-Baumann. Es ist ein nach Heracleum giganteum riechendes Öl, das bei 195,8° (8 mm) siedet.

0,2008 g Subst.: 0,5721 g CO₂, 0,1795 g H₂O.

C ₁₇ H ₃₀ O ₂	Ber. C 77,80	H 10,00
	Gef. „ 77,69	„ 10,01

n-Decyl-Nitrobenzoat bildet sich aus n-Decylalkohol und p-Nitrobenzoylchlorid. Es krystallisiert aus Alkohol in kleinen, weißen Schuppen vom Schmp. 80,2°.

0,2080 g Subst.: 9,0 ccm N (16°, 757 mm).

C ₁₇ H ₂₆ O ₂ N	Ber. N 4,56	Gef. N 4,98
--	-------------	-------------

n-Decyl-p-amidobenzoat-chlorhydrat wird erhalten durch Reduktion des Decyl-Nitrobenzoats mit salzsaurer Stannochloridlösung. Aus Alkohol umkrystallisiert, schmilzt der Körper ziemlich unscharf bei 161°.

0,1794 g Subst.: 5,8 ccm n/10-NaOH.

C ₁₇ H ₂₆ O ₂ NCl	Ber. Cl 11,30	Gef. Cl 11,46
--	---------------	---------------

n-Decylcinnamat wird dargestellt durch Erhitzen von n-Decylalkohol mit Cinnamylchlorid. Nach 4 maliger Rektif-

kation siedet die Verbindung bei 218° (8 mm) bzw. 224° (11 mm) und erstarrt in der Kälte zu Krystallen vom Schmp. 7°.

0,2140 g Subst.: 0,6200 g CO₂, 0,1888 g H₂O.

C ₁₉ H ₃₅ O ₂	Ber. C 79,11	H 9,79
	Gef. " 79,00	" 9,59

n-Decylphenylurethan und Decylnaphthylurethan

Bei der Umsetzung des n-Decylalkohols mit Phenylisocyanat erhält man das Phenylurethan in Form kleiner, nadel-förmiger Krystalle, die aus Benzol und danach aus Alkohol umkrystallisiert bei 59,6° schmelzen.

0,1092 g Subst.: 5,1 ccm N (15°, 752 mm).

C ₁₇ H ₂₇ O ₂ N	Ber. N 5,05	Gef. N 5,88
--	-------------	-------------

Das auf analoge Weise aus Naphthylisocyanat und Decyl-alkohol gewonnene Naphthylurethan schmolz, aus Benzol und danach aus Alkohol umkrystallisiert, bei 71,4°.

0,2010, 0,2010 g Subst.: 7,9, 7,8 ccm N (17,5°, 7,54 ccm).

C ₂₁ H ₂₉ O ₂ N	Ber. N 4,28	Gef. N 4,49, 4,44
--	-------------	-------------------

n-Decylphthalimid und n-Decyl-aminchlorhydrat

Erhitzt man Phthalimidkalium und Decyljodid mehrere Stunden auf 200°, so erhält man das Decylphthalimid, das nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 56° schmilzt. Es bildet flache, derbe Prismen.

0,2006 g Subst.: 8,5 ccm N (15°, 757 mm).

C ₁₈ H ₂₅ O ₂ N	Ber. N 4,88	Gef. N 4,92
--	-------------	-------------

Behandelt man das Decylphthalimid mehrere Stunden mit konz. Salzsäure im Bombenrohr bei 200°, so entsteht das Aminchlorhydrat, das aus alkalischer Lösung als freies Amin mit Wasserdampf abgeblasen und dann mit konz. Salzsäure wieder in das Aminochlorhydrat verwandelt wird. Aus Alkohol umkrystallisiert, schmilzt es bei 194°.

Phenyl-n-Decylharnstoff und α-Naphthyl-n-Decylharnstoff

Aus Decylamin und Phenylisocyanat entsteht nach stürmisch verlaufender Reaktion Phenyl-decylharnstoff als dicker Krystall-

brei. Aus Benzol-Benzin, darauf aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert erhält man Nadeln vom Schmp. 84,2°.

0,1000 g Subst.: 9,0 ccm N (17°, 757 mm).

$C_{17}H_{33}ON_2$ Ber. N 10,14 Gef. N 10,55

Auf analoge Weise erhält man bei Anwendung von α -Naphthylisocyanat, am besten in Benzollösung zwecks Vermeidung allzu heftiger Reaktion, den α -Naphthyl-n-decylharnstoff. Aus Benzol oder Alkohol umkrystallisiert, schmilzt er bei 129,5°.

0,2178 g Subst.: 16,1 ccm N (12°, 752 mm).

$C_{21}H_{40}ON_2$ Ber. N 8,59 Gef. N 8,64

Mitteilung aus dem Institut für organisch-chemische Technologie
der Deutschen Technischen Hochschule in Prag
(Vorstand: Prof. Dr. K. Brass)

Konstitution und Reaktionsfähigkeit

III. Mitteilung:

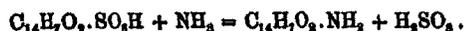
Der Ersatz der Sulfogruppen im Anthrachinon gegen die Aminogruppe

Von Karl Lauer

(Eingegangen am 30. September 1932)

In der vorhergehenden Mitteilung konnte gezeigt werden, daß beim Austausch der Sulfogruppen des Anthrachinons gegen Wasserstoff oder Chlor die Aktionskonstanten der einzelnen α - bzw. β -Stellungen für diese Reaktionen praktisch gleich groß sind und Verschiedenheiten in der Reaktionsgeschwindigkeit auf Unterschiede in den Aktivierungsenergien zurückzuführen sind.

In Fortführung dieser Arbeit und um eine neuerliche Bestätigung dieser Tatsachen zu geben, wurde eine weitere Austauschreaktion der Anthrachinon-sulfosäuren reaktionskinetisch gemessen, und zwar der Ersatz der Sulfogruppen durch die Aminogruppe. Die allgemeine Formulierung dieser Reaktion lautet:



Die demnach entstehende schweflige Säure gibt Anlaß zur Bildung von Nebenprodukten, die das Bild der Reaktion trüben und eine Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten unmöglich machen. In einer kürzlich erschienenen Arbeit wurden die Ergebnisse von Versuchen mitgeteilt, aus denen zu ersehen ist, daß die in zahlreichen Patenten¹⁾ vorgeschlagene Oxydation

¹⁾ DRP. 256515, Fndl. 11, 551; DRP. 391073, Fndl. 14, 847.

der schädlichen schwefligen Säure zu unschädlicher Schwefelsäure durch Verwendung der verschiedensten Oxydationsmittel für diese reaktionskinetische Studie unbrauchbar ist.¹⁾ Dagegen kann man die in anderen Patenten empfohlene Fällung der schwefligen Säure durch Salze, deren Kationen schwer lösliche Sulfite bilden, anwenden.²⁾

Zu den Versuchen selbst ist zu bemerken, daß sie nach den in den Tabellen gemachten Angaben ausgeführt wurden. Die verwendete Apparatur war eine stählerne Bombe, die es gestattete, den Druck abzublasen und Wasser zum Reaktionsgemisch zulaufen zu lassen. Gearbeitet wurde so, daß die Bombe gefüllt und in das vorgeheizte Ölbad eingehängt wurde. Die Reaktionstemperatur wurde längstens nach 2—3 Minuten erreicht und von diesem Augenblick an die Zeit genommen. Bei der verhältnismäßig kleinen Reaktionsgeschwindigkeit spricht sich diese Ungenauigkeit nicht im Ergebnis aus. Die Zahlen der Tabellen zeigen, daß in jedem Falle genügend übereinstimmende Konstanten erhalten wurden. Nach Ablauf der gewünschten Reaktionsdauer wurde der Druck abgeblasen und sogleich kaltes Wasser der Reaktionsmasse zugesetzt. Die Reinheit der erhaltenen Produkte wurde durch Schmelzpunktsbestimmung überprüft.

Da die Verwendung äquimolekularer Mengen Sulfosäure und Ammoniak nicht zu brauchbaren Ergebnissen führte, wurde mit einem großen Überschuß an Ammoniak (100 Mol.) gearbeitet und so die Konzentration desselben praktisch konstant gehalten, so daß die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten mittels der Formel für monomolekulare Reaktionen erfolgen konnte.

Aus den Versuchsergebnissen wurden rechnerisch die Werte für die Aktivierungsenergien und Aktionskonstanten bestimmt. Auch hier wurde bei den Disulfosäuren wieder nur die Umsetzung der ersten Sulfogruppe messend verfolgt. Übereinstimmend mit den Ergebnissen der vorhergehenden Mitteilung wurde festgestellt, daß auch bei der Austausch-

¹⁾ K. Lauer, dies. Journ. [2] 185, 178 (1932).

²⁾ DRP. 267212, Fndl. 11, 552; DRP. 278810, Fndl. 12, 411; DRP. 347683, Fndl. 13, 898.

reaktion Sulfogruppe-Aminogruppe im Anthrachinon die α -Stellungen bzw. die β -Stellungen je eine gleiche, bestimmte Aktionskonstante haben, Unterschiede der einzelnen Stellungen in der Reaktionsgeschwindigkeit also wieder auf Unterschiede in den Aktivierungsenergien zurückzuführen sind.

In den Tab. 1—18 sind die Einzelwerte der Versuche wiedergegeben. Tab. 19 gibt eine Zusammenstellung aller berechneten Geschwindigkeitskonstanten, der Aktivierungsenergien q und der Aktionskonstanten α .

Die Versuche wurden mit 20 Prozent. Ammoniak ausgeführt, die Aufarbeitung erfolgte durch Filtration, Auskochen mit schwacher Salzsäure und schwacher Natronlauge. Als Zusatz wurden verwendet: 1,5 Mol. Bariumchlorid und 10 Mol. Ammonchlorid, berechnet auf angewendete Sulfosäure. Die Sulfosäuren wurden in 0,1 n-Lösung verwendet.

Tabelle 1
1-Aminoanthrachinon
Temp. 160°

Nr.	Zeit (Min.)	c (Mol/Liter)	$k \cdot 10^3$
0	—	0,1000	—
1	240	0,0755	1,17
2	800	0,0892	1,23
3	420	0,0570	1,34
4	600	0,0511	1,12
5	720	0,0378	1,21

$k_{160} = 1,21 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 2
1-Aminoanthrachinon
Temp. 180°

Nr.	Zeit (Min.)	c (Mol/Liter)	$k \cdot 10^3$
0	—	0,1000	—
1	240	0,0481	3,05
2	800	0,0381	3,22
3	420	0,0268	3,18
4	600	0,0157	3,08

$k_{180} = 3,18 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 3
1-Aminoanthrachinon
Temp. 200°

Nr.	Zeit (Min.)	c (Mol/Liter)	$k \cdot 10^3$
0	—	0,1000	—
1	120	0,0445	6,73
2	240	0,0192	6,39
3	800	0,0138	6,58
4	420	0,0081	6,64

$k_{200} = 6,71 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 4
1,5-Diaminoanthrachinon
Temp. 160°

Nr.	Zeit (Min.)	c (Mol/Liter)	$k \cdot 10^3$
0	—	0,1000	—
1	60	0,0761	4,58
2	120	0,0575	4,61
3	240	0,0345	4,43
4	300	0,0244	4,70
5	420	0,0153	4,46

$k_{160} = 4,55 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 5
1,5-Diaminoanthrachinon
Temp. 180°

Nr.	Zeit (Min.)	c (Mol/Liter)	k · 10 ³
0	—	0,1000	—
1	60	0,0495	1,02
2	120	0,0249	1,16
3	240	0,0075	1,08
4	300	0,0068	1,29

$$k_{180} = 1,14 \cdot 10^{-3}$$

Tabelle 6
1,5-Diaminoanthrachinon
Temp. 200°

Nr.	Zeit (Min.)	c (Mol/Liter)	k · 10 ³
0	—	0,1000	—
1	30	0,0494	2,35
2	60	0,0226	2,48
3	120	0,0057	2,38
4	240	0,0038	2,31

$$k_{200} = 2,38 \cdot 10^{-3}$$

Tabelle 7
1,8-Diaminoanthrachinon
Temp. 180°

Nr.	Zeit (Min.)	c (Mol/Liter)	k · 10 ⁴
0	—	0,1000	—
1	120	0,0942	4,98
2	240	0,0898	4,69
3	300	0,0866	4,76
4	420	0,0814	4,88
5	600	0,0745	4,92

$$k_{180} = 4,85 \cdot 10^{-4}$$

Tabelle 8
1,8-Diaminoanthrachinon
Temp. 180°

Nr.	Zeit (Min.)	c (Mol/Liter)	k · 10 ⁴
0	—	0,1000	—
1	120	0,0862	1,24
2	240	0,0718	1,38
3	300	0,0655	1,41
4	420	0,0620	1,14
5	600	0,0583	1,05

$$k_{180} = 1,24 \cdot 10^{-3}$$

Tabelle 9
1,8-Diaminoanthrachinon
Temp. 200°

Nr.	Zeit (Min.)	c (Mol/Liter)	k · 10 ³
0	—	0,1000	—
1	120	0,0718	2,82
2	240	0,0581	2,64
3	300	0,0487	2,76
4	420	0,0324	2,68

$$k_{200} = 2,72 \cdot 10^{-3}$$

Tabelle 10
2-Aminoanthrachinon
Temp. 180°

Nr.	Zeit (Min.)	c (Mol/Liter)	k · 10 ⁴
0	—	0,1000	—
1	240	0,0848	2,45
2	300	0,0886	2,38
3	420	0,0917	2,06
4	600	0,0867	2,28
5	720	0,0841	2,41

$$k_{180} = 2,3 \cdot 10^{-4}$$

Tabelle 11
2-Aminoanthrachinon
Temp. 180°

Nr.	Zeit (Min.)	c (Mol/Liter)	k · 10 ⁴
0	—	0,1000	—
1	240	0,0804	9,09
2	300	0,0744	9,83
3	420	0,0676	9,84
4	600	0,0584	8,96
5	720	0,0499	9,64

$$k_{180} = 9,4 \cdot 10^{-4}$$

Tabelle 12
2-Aminoanthrachinon
Temp. 200°

Nr.	Zeit (Min.)	c (Mol/Liter)	k · 10 ³
0	—	0,1000	—
1	240	0,0480	2,91
2	300	0,0437	2,76
3	420	0,0298	2,88
4	600	0,0160	3,05

$$k_{200} = 2,9 \cdot 10^{-3}$$

Tabelle 13
2,7-Disulfosäure. Temp. 160°

Nr.	Zeit (Min.)	c (Mol/Liter)	k · 10 ⁵
0	—	0,1000	—
1	240	0,0994	2,56
2	300	0,0992	2,58
3	420	0,0990	2,41
4	600	0,0985	2,39
5	720	0,0982	2,47

$$k_{160} = 2,47 \cdot 10^{-5}$$

Tabelle 14
2,7-Disulfosäure. Temp. 180°

Nr.	Zeit (Min.)	c (Mol/Liter)	k · 10 ⁴
0	—	0,1000	—
1	240	0,0975	1,06
2	300	0,0959	1,24
3	420	0,0951	1,18
4	600	0,0929	1,10
5	720	0,0908	1,19

$$k_{180} = 1,15 \cdot 10^{-4}$$

Tabelle 15
2,7-Disulfosäure. Temp. 200°

Nr.	Zeit (Min.)	c (Mol/Liter)	k · 10 ⁴
0	—	0,1000	—
1	240	0,0917	4,08
2	300	0,0891	3,84
3	420	0,0848	3,92
4	600	0,0785	4,04

$$k_{200} = 3,98 \cdot 10^{-4}$$

Tabelle 16
2,6-Disulfosäure. Temp. 180°

Nr.	Zeit (Min.)	c (Mol/Liter)	k · 10 ⁴
0	—	0,1000	—
1	240	0,0883	7,58
2	300	0,0801	7,42
3	420	0,0787	7,29
4	600	0,0647	7,26
5	720	0,0608	6,95

$$k_{180} = 7,3 \cdot 10^{-4}$$

Tabelle 17
2,6-Disulfosäure. Temp. 180°

Nr.	Zeit (Min.)	c (Mol/Liter)	k · 10 ³
0	—	0,1000	—
1	240	0,0508	2,84
2	300	0,0440	2,74
3	420	0,0318	2,72
4	600	0,0174	2,91
5	720	0,0154	2,59

$$k_{180} = 2,76 \cdot 10^{-3}$$

Tabelle 18
2,6-Disulfosäure. Temp. 200°

Nr.	Zeit (Min.)	c (Mol/Liter)	k · 10 ³
0	—	0,1000	—
1	60	0,0611	8,22
2	120	0,0374	8,21
3	240	0,0184	8,36
4	300	0,0085	8,19
5	420	0,0082	8,42

$$k_{200} = 8,28 \cdot 10^{-3}$$

Tabelle 19. Austausch der ersten Sulfogruppe gegen die Aminogruppe

Säure	k · 10 ⁴			q = cal.		α · 10 ⁻³ min.	
	160	180	200	160—180	180—200	160—180	180—200
1-	12,1	31,3	67,1	18610	16840	0,027	0,002
1,5-	45,5	114,0	238,0	18000	15820	0,049	0,004
1,8-	4,8	12,4	27,2	19160	16840	0,019	0,002
2-	2,3	9,4	29,0	27450	24650	140,000	6,3
2,7-	0,2	1,1	3,9	80110	26390	390,000	5,3
2,6-	7,3	27,6	82,8	26120	23280	92,000	4,1

Bezüglich Berechnung und Bezeichnungen wird auf die vorhergehende II. Mitteilung verwiesen.

Mittteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig

Zur Reinigung aromatischer Amine

Von Arnold Weißberger und Emmerich Strasser

(Eingegangen am 6. Oktober 1932)

Aromatische Amine neigen bekanntlich dazu, sich beim Aufbewahren zu verfärben; so werden Äthylanilin, p-Phenylen-diamin und p-Aminophenol violett, andere Amine grau bis schwarz. Die Verunreinigungen sind durch Umkrystallisieren meist sehr schwer zu entfernen und die so gereinigten Verbindungen gewinnen nach einiger Zeit das alte Aussehen wieder. Die Destillation ist an sich wirksamer, aber häufig nicht möglich und, wie wir nach wiederholter Vakuumdestillation beim Äthylanilin und Amino-hydrochinon-dimethyläther feststellten, ebenfalls der weiter unten beschriebenen Reinigung unterliegen.

Die farbigen Verunreinigungen entstehen zweifellos durch Oxydation, die — wie Beobachtungen über Beständigkeit besonders reiner aromatischer Amine¹⁾ und Arbeiten über ihre Autoxydation²⁾ annehmen lassen — durch Schwermetalle katalysiert wird.

Die Reinigung der Amine mußte also anstreben, nicht nur die farbigen Verunreinigungen zu entfernen oder zur Aminstufe zu reduzieren, sondern auch, damit die gereinigten Produkte beständig werden, die vorhandenen Oxydationskatalysatoren unschädlich zu machen. Beides geschieht in einfachster Weise auf dem folgenden Wege:

Die zu reinigende Base wird in verdünnter Salzsäure ge-

¹⁾ C. Wurster, Ber. 12, 524 (1879).

²⁾ Die Rolle des Kupfers bei der Autoxydation aliphatischer Amine und Hydroxylverbindungen hat W. Traube, Ber. 44, 8141 (1911), studiert. A. Reid, Ber. 63, 1920 (1930), konnte seine katalytische Wirkung bei der Autoxydation von Leukobasen messen. Nach N. Kamayama u. Sh. Oka, Chem. Zentralbl. 1929, II, 2090, beruht die oxydations-katalytische Wirkung der japanischen sauren Tonerde gegenüber Benzidin und Leukomalachitgrün-hydrochlorid auf Eisen und Mangan. Sie konnte mit künstlichen Tonerden erst auf Zusatz der genannten Metalle erzielt werden.

löst, je nach dem Grade der Verunreinigung mit 5—10 Teilen Zinn-2-chlorid auf 100 Teile Amin versetzt und auf etwa 50° erwärmt. Dabei hellt sich die Farbe der Lösung bereits merklich auf, viel stärker aber bei der nachfolgenden Ausfällung des Zinns mit Schwefelwasserstoff. Die farbigen Verunreinigungen werden hierbei meist schon bei einmaliger Behandlung, bei sehr stark verunreinigten Präparaten aber sicher bei ihrer Wiederholung vollständig entfernt. Nachdem sich das Zinnsulfid eventuell auf Zusatz von Natriumchlorid abgesetzt hat, ist die Lösung klar und farblos. Nach der Filtration wurden schwerlösliche Amine direkt mit Alkali, gegebenenfalls nach dem Verjagen des Schwefelwasserstoffs mit Natriumsulfid¹⁾ ausgefällt. Das in Wasser zu leicht lösliche p-Phenylendiamin wurde aus der alkalischen Lösung ausgeäthert. Wir haben auf diese Weise die folgenden Basen gereinigt:

p-Phenylendiamin, m-Phenylendiamin, Benzidin, Tetramethylbenzidin, 4,4-Diaminodiphenylsäure, Aminohydrochinon-dimethyläther, p-Aminophenol und Äthylanilin.

Nach einmaligem Umkrystallisieren veränderten sich die ersten sieben vollkommen farblosen Amine selbst bei wochenlangem Stehen in mit Watte verschlossenen Gläsern nur minimal, während sich die gleichen durch wiederholtes Umkrystallisieren gereinigten Basen, außer Benzidin, intensiv färbten. Weniger beständig war Äthylanilin, das aber auch eine nur durch Destillation gereinigte Vergleichssubstanz an Beständigkeit wesentlich übertraf. Da Glas nach Reid²⁾ Oxydationskatalysatoren abgibt, sind die weniger guten Erfahrungen mit dieser Flüssigkeit vielleicht auf die Auflösung von Katalysatoren aus dem Glas des Aufbewahrungsgefäßes zurückzuführen. Unsere Versuche liegen schon einige Jahre zurück, wir haben die Angaben von Reid bei ihnen deshalb nicht berücksichtigen können.

Ob die Beständigkeit der gereinigten Verbindungen darauf schließen läßt, daß die Oxydationskatalysatoren entfernt wurden, oder ob die den Aminen nach der Behandlung anhaftenden Spuren von Schwefelwasserstoff oder Schwefelantioxygen wirken, lassen wir dahingestellt.

¹⁾ A. Lumière u. A. Seyewetz, Compt. rend. 116, 1202 (1893).

²⁾ Vgl. Ann. 2, 8. 209.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin

Dibrom-pikrinsäure

Von Harry Willstaedt und Fritz Reuter

(Eingegangen am 17. Oktober 1932)

Während die Anthocyane im Gegensatz zu den Anthocyanidinen aus wäßriger Lösung beim Ausschütteln nicht in organische Lösungsmittel übergehen, lassen sie sich in Form ihrer Pikrate aus wäßrigen Lösungen ausschütteln. Willstätter und Schudel¹⁾ haben gezeigt, daß bei den Verbindungen der Anthocyane mit der von ihnen dargestellten Dichlor-pikrinsäure ein noch viel stärkerer Übertritt des Anthocyanins in das organische Lösungsmittel erfolgt. Sie konnten unter Benutzung der Pikrinsäure und der Dichlorpikrinsäure eine Methode zur Trennung von Anthocyanidinen, mono- und diglucosidischen Anthocyanen ausarbeiten.²⁾ Die Überführung der Anthocyane aus wäßriger Phase in organisches Lösungsmittel erwies sich als sehr vorteilhafte Arbeitsweise bei der Isolierung der Anthocyane der roten Rübe und des Radieschens, des Betanins und des Raphanins.³⁾ Neuerdings haben auch G. M. Robinson und R. Robinson⁴⁾ bei Arbeiten über das Betanin die Dichlorpikrinsäure benutzt. Bei präparativen Versuchen zur Isolierung des Farbstoffes des Rotkohls konnte der eine von uns ebenfalls Dichlorpikrinsäure mit Erfolg verwenden.⁵⁾

¹⁾ Ber. 51, 737 (1918); Diss. Schudel, E. T. H. Zürich 1918.

²⁾ Über die Anwendung dieser Methode vgl. auch G. M. Robinson u. R. Robinson, Biochemical Journ. 25, 1687 (1931).

³⁾ Diss. Schudel, E. T. H. Zürich 1918.

⁴⁾ Journ. chem. Soc. London 1932, S. 1489.

⁵⁾ Noch nicht veröffentlicht. Über frühere Versuche (dort noch ohne Anwendung von Dichlor-pikrinsäure) vgl. Biochem. Ztschr. 242, 303 (1931).

Es erschien von Interesse, die analoge Dibrom-pikrinsäure ebenfalls darzustellen und auf ihre Eignung auf dem Anthocyangebiete zu prüfen. Das für die Darstellung der Dibrom-pikrinsäure benötigte 3,5-Dibrom-phenol kann entweder nach Blau¹⁾ aus 1,3,5-Tribrombenzol und Natriumäthylat oder aus 3,5-Dibromanilin durch Diazotieren und Verkochen gewonnen werden. Die Nitrierung des Phenols erfolgt mit rauchender Salpetersäure in Eisessiglösung.

Es wurde auch versucht, Trinitroanisol zu bromieren, um aus dem erwarteten Dibrom-trinitroanisol den Methoxylrest abzuspalten. Die Einwirkung von Brom auf Trinitroanisol in Gegenwart von etwas Eisenfeile bewirkt jedoch nur Demethoxylierung und man erhält Pikrinsäure. Die Gewinnung von Dibrom-pikrinsäure aus 1,3,5-Tribrom-2,4,6-trinitrobenzol durch Austausch eines Bromatoms gegen Hydroxyl ist ebenfalls nicht möglich, da nach den Angaben der Literatur²⁾ bei der Behandlung dieses Körpers mit Alkali zunächst Nitrogruppen gegen Hydroxyl ausgetauscht werden.

Wir untersuchten noch vergleichend das Verhalten der Pikrinsäure, Dichlor- und Dibrom-pikrinsäure. Als Anthocyanmaterial dienten Extrakte aus Rotkohl. Kolorimetrische Bestimmungen zeigten, daß bei dem Dibrompikrat das Verteilungsverhältnis zwischen organischem und wäßrigem Lösungsmittel am günstigsten lag.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft) und der van't Hoff-Stiftung sind wir für die dem einen von uns (H. W.) zur Verfügung gestellten Mittel zu größtem Danke verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

3,5-Dibrom-nitrobenzol

Holleman³⁾ hat festgestellt, daß das Sulfat des 2,6-Dibrom-4-nitranilins sich in schwefelsaurer alkoholischer Lösung auch bei der Temperatur des siedenden Wasserbades nur sehr

¹⁾ Monatsh. 7, 621 (1886).

²⁾ Jackson, Warren, Amer. chem. Journ. 15, 611 (1893); 16, 29 (1894).

³⁾ Rec. trav. chim. 25, 195 (1906).

unvollkommen mit Natriumnitrit umgesetzt. Das gleiche gilt auch, wie wir fanden, wenn man auf die Suspension des Sulfats in Alkohol nach Körner¹⁾ nitrose Gase einwirken läßt.

Holleman empfiehlt zur Abhilfe, bei etwas erhöhtem Druck zu arbeiten. Bei Gegenwart von Benzol konnten wir auch bei gewöhnlichem Druck glatte Desaminierung erhalten.

Man löst 30 g 2,6-Dibrom-4-nitranilin²⁾ in 200 ccm 95 prozent. Alkohol und fügt 50 ccm Benzol sowie 13 ccm konz. Schwefelsäure zu. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur versetzt man mit 15 g feingepulvertem Natriumnitrit. Beim Erwärmen auf dem Wasserbad beginnt bald eine flotte Reaktion. Nach Beendigung der Eigenreaktion kocht man noch einige Stunden auf dem Wasserbad. Nach Beendigung der Reaktion destilliert man den Alkohol zum größten Teil ab, verdünnt mit Wasser und nimmt das Dibromnitrobenzol in Benzol auf. Nach dem Entfernen des Benzols destilliert man den Rückstand unter vermindertem Druck im Säbelkolben. Das Produkt zeigt die in der Literatur angegebenen Eigenschaften. Ausbeute 17 g (etwa 60% d. Th.).

3,5-Dibromphenol

Die Darstellung erfolgte in Analogie zu der Darstellung des Dichlorphenols durch Willstätter und Schudel.³⁾ Die geringe Flüchtigkeit des Dibromphenols mit Wasserdampf ermöglicht es aber nicht, es schnell aus dem Reaktionsgemisch abzutreiben.

16,7 g Dibrom-anilin⁴⁾ werden fein gepulvert und in einem Gemisch von 80 ccm konz. Schwefelsäure und 130 ccm Wasser durch kräftiges Turbinieren suspendiert. Dazu gibt man portionsweise (in dem Maße, wie es verbraucht wird) feingepulvertes Natriumnitrit zu, im ganzen 4,6 g. Die Diazotierung verläuft

¹⁾ Gazz. chim. ital. 4, 367 (1874).

²⁾ Nach Claus, Wallbaum, dies. Journ. (2) 56, 61 (1897) dargestellt. Die Verbindung läßt sich gut aus Diozan umkristallisieren.

³⁾ Vgl. Anm. 1, S. 211.

⁴⁾ Nach Körner, Gazz. chim. ital. 4, 367 (1874) durch Reduktion der Nitroverbindung mit Zinn und Salzsäure dargestellt. Die beim Dichlornitrobenzol günstige Reduktion mit Eisen und Salzsäure ergibt beim Dibromnitrobenzol geringere Ausbeuten.

sehr langsam. Nachdem sie beendet ist, gibt man die Suspension des Diazoniumsalzes zu einem in einem Ölbad auf 150° erhitzten Gemisch von 100 ccm konz. Schwefelsäure, 100 ccm Wasser und 120 g wasserfreiem Natriumsulfat. Man gibt die Diazoniumsuspension ziemlich rasch zu und wartet nur zwischen den einzelnen Portionen, bis die Hauptreaktion vorbei ist. Nach beendeter Zugabe des Diazoniumsalzes entfernt man das Ölbad, verdünnt das Reaktionsgemisch mit heißem Wasser und destilliert sofort mit Wasserdampf. Das übergelassene Phenol erstarrt entweder schon im Kühler oder in der Vorlage. Die Ausbeute beträgt 20% d. Th.

Dibrompikrinsäure

2 g 3,5-Dibrom-phenol löst man in 5 ccm Eisessig und versetzt das Gemisch langsam mit einem Gemisch von 2 ccm Eisessig und 5 ccm Salpetersäure (D 1,52). Zuerst fällt ein Niederschlag aus, der aber bei weiterer Zugabe der Salpetersäuremischung wieder in Lösung geht. Man läßt 15 Minuten stehen und erwärmt dann auf dem Wasserbad, bis eine Probe beim Eingießen in Wasser kein öliges Produkt mehr liefert. Die in Anfang dunkelbraune Farbe der Mischung hellt sich im Laufe der Reaktion allmählich auf. Nach dem Abkühlen und Verdünnen mit dem gleichen Volumen Wasser neutralisiert man mit Natronlauge, läßt über Nacht im Eisschrank stehen und saugt dann das schön krystallisierte Natriumsalz ab. Man suspendiert dann das Natriumsalz in wenig Wasser, setzt die Pikrinsäure mit verdünnter Schwefelsäure in Freiheit und äthert aus. Die ätherische Lösung wäscht man zweimal mit je einigen Kubikzentimetern verdünnter Schwefelsäure. Nach dem Abdampfen des Äthers hinterbleibt die Dibrom-pikrinsäure, die sich gut aus Benzin umkrystallisieren läßt. Schmelzpunkt 165° .

4,115 mg Subst.: 2,844 mg CO_2 , 0,192 mg H_2O . — 8,192 mg Subst.: 0,7850 ccm N_2 (21° , 752 mm Hg).

$\text{C}_6\text{HO}_7\text{N}_2\text{Br}_2$	Ber. C 18,60	H 0,25	N 10,85
	Gef. „ 18,82	„ 0,36	„ 11,01 ¹⁾

¹⁾ Mikro-Analyse Laboratorium M. Engel, Berlin.

Mitteilungen aus der Chem. Abteilung des Deutschen Hygienischen
Institutes, Prag

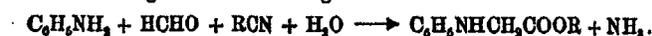
Chinolinderivate, XL

Synthese der 2-Phenyl-4-chinoly- β -aminoessigsäure

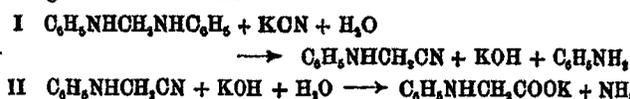
Von Hanns John und Georg Behmel

(Eingegangen am 25. Oktober 1932)

Die Darstellung der Anilinoessigsäure durch Einwirkung von molekularen Mengen Formaldehyd und Cyaniden der Alkalien oder Erdalkalien auf Anilin in wäßriger oder wäßrig-alkoholischer Lösung wurde zuerst im D.R.P. 135332¹⁾ der Höchster Farbwerke beschrieben und der Verlauf dieses Prozesses folgendermaßen angenommen:



Bei dem kurze Zeit nachher von der Basler chem. Fabrik gefundenen Verfahren²⁾ zur Gewinnung der eben erwähnten Säure wird Methylendianilin³⁾ mit Kaliumcyanid in alkalisch-wäßriger Lösung behandelt, wobei sich die Bildung des angestrebten Produktes im Sinne nachstehender Gleichungen vollziehen soll:



In diesem Patent wird mitgeteilt, daß nach dem im D.R.P. 135332 enthaltenen Beispiel eine Ausbeute von nur 60% erreicht, während bei Verwendung von Methylendianilin eine solche von mindest 90% erzielt wurde.

¹⁾ Friedländer, Fortschr. d. Teerfarb., VI, 537; Chem. Zentralbl. 1902, II, 1086.

²⁾ D.R.P. 145376; Friedländer, Fortschr. d. Teerfarb. VII, 253; Chem. Zentralbl. 1903, II, 1098.

³⁾ C. Eberhardt u. Ad. Welter, Ber. 27, 1804 (1894).

Gelegentlich einer Untersuchung der Reaktionsfähigkeit der NH_2 -Gruppe des 2-Phenyl-4-amino-chinolins, über deren Ergebnisse anschließend berichtet werden wird, wurde bei den eben erörterten, in der Benzolreihe von anderen Seiten später mehrfach zum gleichen Zwecke herangezogenen Methoden das Anilin durch das erwähnte Chinolinderivat ersetzt und hierbei beobachtet, daß bei Einhaltung der in diesen Patenten gegebenen Vorschriften im besten Falle 50% der gesuchten Säure entstehen.

Bei Experimenten, die zu der im Titel genannten Verbindung führen sollten, konnte gezeigt werden, daß dann quantitative Umsetzung erfolgt, wenn die Menge des Wassers möglichst beschränkt und Aldehyd und Cyanid im Überschuß angewandt wird.

Versuche, die einerseits die Darstellung von Homologen dieser Säuren, andererseits die Feststellung des Verhaltens anderer heterocyclischer Amine bei dieser Kondensation und die Gewinnung von Derivaten der so erlangten Säuren, insbesondere von solchen, die zufolge ihrer Zusammensetzung als Indole, Indigo oder Abkömmlinge des Pyrazins zu bezeichnen sind, zum Gegenstand haben, sind in Arbeit.

Beschreibung der Versuche

2-Phenyl-4-chinolyll- β -aminoessigsäure, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_6\text{H}_3\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$

I. 2 g nach H. John¹⁾ gewonnenes, fein gepulvertes 2-Phenyl-4-amino-chinolin (Schmp. 167°) werden in 20 ccm absol. Alkohol suspendiert, 1 g 40prozent. Formaldehydlösung und 0,45 g 126—128prozent. Natriumcyanid zugefügt und diese Mischung unter Rückflußkühlung 6 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. — Bereits nach einstündigem Kochen ist das Amin gelöst und das Entstehen von Ammoniak nachzuweisen. — Nach Ablauf der eben genannten Zeit wird der Kolbeninhalt stark abgekühlt, die oben angegebenen Mengen Formaldehyd und Natriumcyanid nochmals zugesetzt, hierauf weitere 6 Stunden erhitzt und dieser Vorgang während des insgesamt 36 Stunden dauernden Erwärmens noch 4 mal wieder-

¹⁾ Ber. 59, 1449 (1926).

holt. Dann wird die braune Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, der so erlangte Rückstand in 350 ccm heißem, mit Natronlauge alkalisch gemachtem Wasser gelöst, diese Lösung nach Zugabe von ein wenig Tierkohle filtriert, das Filtrat in der Kälte mit konz. Essigsäure schwach angesäuert, 24 Stunden im Kühlschrank aufbewahrt, nun der aus nadelförmigen Krystallen bestehende Niederschlag neutral gewaschen und erst im Vakuum über Schwefelsäure, später bei 100° getrocknet. Menge: 2,5 g. Diese Substanz sintert bei 180—200°, wird gleich darauf wieder fest und schmilzt bei 252—254° unter Zersetzung. — Zur Reinigung wird das Produkt in 50 ccm n/5-Natronlauge gelöst, die Lösung filtriert, das Filtrat wie eben beschrieben angesäuert und die Fällung in gleicher Weise behandelt. Menge: 2,4 g. Schmp. 256—261°. Umkrystallisation aus 350 ccm Wasser liefert 2,25 g ein wenig gelbgefärbter, meist in fächerförmigen Büscheln angeordneter Nadeln, die bald in kleine, prismatische Stäbchen übergehen und nach Trocknen bei 130° bei 256—261° schmelzen.

0,1182 g Subst.: 10,5 ccm N (25°, 756 mm).

$C_{17}H_{14}O_2N_2$ Ber. N 10,07 Gef. N 9,80

0,5000 g Subst.: 17,5 ccm n/10-KOH. Ber. 17,98 ccm.

Die Säure löst sich in 140 Teilen siedendem Wasser, leicht in heißem Propylalkohol und Eisessig, sehr schwer in Methyl-, Äthyl-, i-Butyl- und Amylalkohol, Äther, Aceton, Essigester, Chloroform, Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Nitrobenzol, Petroläther, Benzin und Schwefelkohlenstoff.

Dieses Chinolinderivat löst sich in heißer 2 n-Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure. Beim Erkalten kommen aus der salzsauren Lösung farblose, plattenförmige Krystalle, aus der Schwefelsäure kugelige, aus kleinen Nadeln bestehende Drusen, aus der Salpetersäure sehr lange, dünne Nadeln. — Quecksilberchlorid erzeugt in der salzsauren Lösung eine Fällung sehr langer, dünner Nadeln, Kaliumferrocyanid bewirkt nach einiger Zeit einen Niederschlag langer prismatischer Nadeln. Jod-Jodkalium fällt aus der schwefelsauren Lösung dunkelgefärbte, meist büschelförmig angeordnete kleine Nadeln.

Das Li-, Be-, Na-, Al-, K- und Pb-Salz ist in heißem Wasser, das Th-Salz in kaltem Wasser leicht löslich. — Na- und K-Salz bilden farblose, plattenförmige, derbe Krystalle, Be- und Al-Salz meist verzweigt angeordnete Krystalldrusen. — Das Mg-Salz kommt in haarförmigen, schwer löslichen Krystallen. Ca- und Sr-Salz stellen, in heißem Wasser schwer lösliche, oft zu kugeligen Aggregaten vereinigte,

kleine Krystalle dar. V-, Cr-, Mn-, Fe-, Co-, Ni-, Cu-, Ru-, Rh-, Ag-, Ba-, Au-Salz sind undeutlich krystallisiert.

Die fast farblose, blaviolett fluoreszierende Lösung der in Frage stehenden Verbindung in kalter konz. Schwefelsäure wird auf Zusatz von Natriumnitrit orangegelb, durch verdünnte Salpetersäure nach einiger Zeit tiefolivegrün.

II. 2 g 2-Phenyl-4-amino-chinolin werden in 20 ccm absol. Alkohol suspendiert, 4,5 g 126—128 prozent. Natriumcyanid zugefügt, diese Mischung auf dem Wasserbade unter Rückflußkühlung zum Sieden erhitzt, 10 g 40 prozent. Formaldehydlösung derart zutropfen gelassen, daß dieser Zusatz 10 Stunden dauert und dann der Versuch wie sub I beschrieben aufgearbeitet. Ergebnis: 2,5 g Säure, die nach Umfüllen und Umkrystallisation bei 256—261° schmilzt.

2-Phenyl-4-chinolyll- β -aminoessigsäuremethylester,
 $C_6H_5.C_6H_4.NH.CH_2.COOC_2H_5$

0,5 g Säure (Schmp. 256—261°), 7 ccm absol. Methylalkohol und 0,9 ccm konz. Schwefelsäure (D. 1,84) werden 12 Stunden unter Rückflußkühlung auf dem Wasserbade erhitzt. Dann wird in 50 ccm Wasser gegossen, mit 1 n-Soda alkalisiert, der hellgraue Niederschlag nach 24 stündigem Stehen im Eisschrank sulfatfrei und neutral gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Menge: 0,4 g. Schmp. 107°. Umkrystallisation aus 15 ccm Benzin erhöht den Schmelzpunkt auf 108—109°. Nochmalige Umkrystallisation aus 15 ccm 50 prozent. Alkohol liefert weiße, lange, dicke Nadeln vom gleichen Schmelzpunkt.

0,0976 g Subst.: 8,4 ccm N (23°, 750 mm).

$C_{16}H_{16}O_2N_2$ Ber. N 9,58 Gef. N 9,52

Der Ester löst sich leicht in Äther, Methyl-, Äthylalkohol, Benzol und heißem Benzin.

Darstellung des Äthyl- und i-Propylesters analog.

Äthylester: aus 1 g Säure 0,9 g bei 87—89° schmelzende Substanz. Umkrystallisation aus 15 ccm Benzin liefert derbe, prismatische Platten vom Schmp. 125—127°. Nachfolgende Umkrystallisation aus 15 ccm 50 prozent. Alkohol erhöht den Schmelzpunkt auf 128°; leicht löslich in Äther, Methyl-, Äthylalkohol, Benzol, Toluol und heißem Benzin.

0,0682 g Subst.: 5,3 ccm N (25°, 754 mm).

$C_{19}H_{18}O_2N_2$ Ber. N 9,15 Gef. N 9,23

Das Chlorhydrat — erhalten durch Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung der Verbindung in trockenem, alkoholfreiem Äther — bildet lange, dünne Nadeln, die bei 217 bis 218° schmelzen und sich bei Zimmertemperatur zu etwa 0,6% in Wasser mit neutraler Reaktion lösen.

Isopropylester: aus 1g Säure 0,9g bei 96° schmelzendes Produkt. Umlösen aus etwa 60 ccm Äther erhöht den Schmelzpunkt auf 107°. Umkrystallisation aus 40 ccm 50prozent. Alkohol liefert prismatische Nadeln vom Schmp. 109°. Nachfolgende Umkrystallisation aus 20 ccm Benzin derbe, rhomboidrische Platten, die bei 109,5° schmelzen.

0,1178 g Subst.: 9,2 ccm N (24°, 758 mm).

$C_{20}H_{20}O_2N_2$ Ber. N 8,75 Gef. N 8,69

Der Ester zeigt die gleiche Löslichkeit wie die früher beschriebenen.

Benzylester. 1g Säure, 20 ccm absol. Alkohol, 0,15g Kaliumhydroxyd und 0,5g frisch destilliertes Benzylchlorid werden 18 Stunden unter Rückflußkühlung auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wird in 100 ccm Wasser gegossen, mit 1 n-Soda alkalisiert, der gelbe Niederschlag nach 24stündigem Stehen im Kühlschrank chlorfrei und neutral gewaschen und im Vakuum getrocknet. Menge: 0,7g. Schmp. 90—96°. Umkrystallisation aus 20 ccm 60prozent. Alkohol liefert sehr kleine, meist zu Büscheln vereinigte Nadeln, die bei 97—102° schmelzen. Nachfolgende Umkrystallisation aus 20 ccm Benzin erhöht den Schmelzpunkt auf 106°. Nochmalige Umkrystallisation aus 50prozent. Methylalkohol läßt keine Änderung des Schmelzpunktes beobachten.

0,1815 g Subst.: 8,9 ccm N (25°, 760 mm).

$C_{24}H_{20}O_2N_2$ Ber. N 7,60 Gef. N 7,51

Die Verbindung löst sich leicht in Äther, Methyl-, Äthylalkohol, Benzol und heißem Benzin.

2-Phenyl-4-chinolyl- β -aminoessigsäureamid,

$C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot N \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CONH_2$

0,5g Äthylester (Schmp. 128°) und 15 ccm konz. Ammoniak werden in einer Glasstöpselflasche unter öfterem Um-

schütteln 14 Tage stehen gelassen, dann der weiße, aus prismatischen Nadeln bestehende Niederschlag neutral gewaschen, im Vakuum getrocknet und mit Äther ausgekocht. Menge: 0,4 g. Der Schmelzpunkt liegt nach Sintern bei 228° bei 231°. Umkrystallisation aus 25 ccm Tetralin liefert, meist in Rosetten angeordnete Krystalle, die bei 224° sintern und bei 227° schmelzen.

0,1049 g Subst.: 14,2 ccm N (25°, 758 mm).

$C_{17}H_{15}ON_2$ Ber. N 15,18 Gef. N 14,98

Das Säureamid löst sich leicht in Methyl- und Äthylalkohol, heißem Tetralin, sehr schwer in Wasser, Äther, Chloroform, Benzol, Toluol, Xylol und Chlorbenzol.

2-Phenyl-4-methylamino-chinolin,

$C_{16}H_{14}N_2$ Ber. N 11,96 Gef. N 12,07

1 g bei 130° getrocknete Säure wird so rasch destilliert, daß über 960° eine braune dickflüssige Substanz übergeht, die sofort zu einer sehr spröden Masse erstarrt. Diese wird in 60 ccm heißer 2 n-Salzsäure gelöst, die Lösung filtriert und 12 Stunden im Eisschrank aufbewahrt. Dann wird der aus schwach gelbgefärbten, langen, dünnen Nadeln bestehende Niederschlag abgesaugt, im Vakuum über fester Kalilauge getrocknet und mit Äther gewaschen. Menge: 0,9 g. Schmelzpunkt über 280°. Dieses Produkt wird in wenig Wasser gelöst, die Lösung mit lauwarmer 2 n-Natronlauge alkalisch gemacht, der amorph erscheinende Niederschlag nach 24 stündigem Stehen im Eis mit Natronlauge verrieben, neutral gewaschen und getrocknet. Menge: 0,6 g. Schmp. 129°. Umkrystallisation aus 50 ccm 50prozent. Alkohol ergibt plattenförmige Krystalle, die bei 133—134° schmelzen. Nachfolgende Umkrystallisationen aus 60 ccm 50prozent. Methylalkohol und 20 ccm Benzin erhöhen den Schmelzpunkt auf 135,5°.

0,0642 g Subst.: 7,1 ccm N (23°, 741 mm).

$C_{16}H_{14}N_2$ Ber. N 11,96 Gef. N 12,07

Die Verbindung löst sich in Methyl- und Äthylalkohol, Äther, heißem Benzin, fast nicht in Wasser.

Dieses Chinolinderivat löst sich in heißer 2 n-Salzsäure, verdünnter Schwefelsäure und heißer 2 n-Salpetersäure. Beim Er-

kalten scheiden sich in der salzsauren Lösung farblose, haarförmige Krystalle ab, aus der salpetersauren kommen nadelförmige, an den Enden zugespitzte Krystalle, die meist zu sternförmigen Drusen vereinigt sind. — Quecksilberchlorid erzeugt in der salzsauren Lösung eine aus kleinen, in der Hitze löslichen Nadeln bestehende Fällung, Kaliumchromat einen Niederschlag kleiner, gelber, prismatischer Nadeln, Kaliumferrocyanid kleine, undeutliche Krystalle. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung Abscheidung dunkelgefärbter, aus Nadeln bestehender Drusen.

Die fast farblose, blauviolett fluoreszierende Lösung der Substanz in kalter, konz. Schwefelsäure wird auf Zusatz von Natriumnitrit dunkelgelb, durch verdünnte Salpetersäure blutrot.

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

Über Isatyd und Isatol

Von Gustav Heller

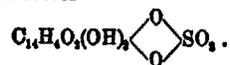
(Eingegangen am 21. Oktober 1932)

G. Heller und Lauth¹⁾ haben das Verhalten des Isatyds untersucht und kamen zu dem Schlusse, daß es nicht die Pinakonform haben könne, da namentlich die Reaktionen des Isatinthiopinakons ganz andere sind als die des Isatyds.

W. G. Sumpter²⁾ hat nun gefunden, daß Dioxindol und 5-Methylisatin sowohl als auch 5-Methyldioxindol und Isatin dasselbe Methylisatyd geben und glaubt, daß dieser Umstand die Chinhydratformel³⁾ ausschließt und die Pinakonformel wahrscheinlich sei.

Diese Schlußfolgerung ist aus dem Grunde nicht berechtigt, weil in manchen Fällen ein und dieselbe Substanz sich bildet, wo man isomere Verbindungen erwarten sollte. So entsteht bekanntlich immer nur eine Diazoaminoverbindung, z. B. aus p-Nitranilin und p-Toluidin, gleichgültig, welche der Basen man diazotiert.

Chinizarin und Alizarin geben mit hochprozentigem Oleum nach Gattermann⁴⁾ nicht zwei verschiedene, sondern den gleichen Schwefelsäureester



Bei den dem Isatyd am nächsten stehenden Chinhydrone liegt die Sache ganz ähnlich. Ling und Baker⁵⁾ haben zwar

¹⁾ Ber. 62, 343 (1929).

²⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. 54, 2817; Chem. Zentralbl. 1932, II, 1782.

³⁾ Richtiger die beiden von Heller u. Lauth in Betracht gezogenen chinhydroneähnlichen Formeln.

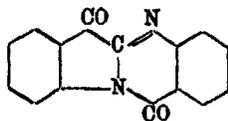
⁴⁾ Dies. Journ. [2] 43, 250 (1891).

⁵⁾ Soc. 63, 1316 (1893).

aus Chinon und Chlorhydrochinon einerseits, aus Chlorchinon und Hydrochinon andererseits bei vorsichtigem Arbeiten zwei verschiedene Substanzen erhalten, aber die Neigung zu Umlagerungen zeigt sich hier ebenfalls. Zunächst entsteht im ersten Falle weniger Chinhydrin als im zweiten, dann aber findet schon beim Erhitzen mit Petroläther Umlagerung statt, wobei die sonst beständigen Komponenten sich umformen und in beiden Fällen die gleichen Endprodukte Chinhydrin und Dichlorchinhydrin entstehen.

Da nun in dem vorliegenden Falle die Dioxindole unbeständig sind und sich leicht zu Isatinen oxydieren, ist es erklärlich, daß hier sofort ein Ausgleich stattfindet und nur ein Methylisatyd sich bildet. Man wird also den zahlreichen Reaktionen, welche gegen die Pinakonform sprechen, das größere Gewicht zuschreiben müssen.

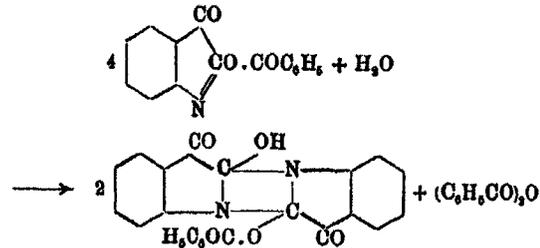
Wie früher¹⁾ mitgeteilt wurde, bildet sich bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Isatinsilber in Benzol bei Wasserbadtemperatur ein trimolares Isatin, welches α -Isatol genannt wurde. Es zeigte sich dann²⁾, daß eine Reaktion auch schon bei längerem Stehen in der Kälte erfolgt und daß dabei eine isomere Verbindung, β -Isatol, entsteht. Diese ist labil, gibt die Indopheninreaktion, löst sich ziemlich leicht in heißem Alkohol und lagert sich bei mehrstündigem Erhitzen oder auch bei zweimonatigem Lagern der Krystalle in die α -Form um, welche schwer löslich ist und keine Indopheninreaktion gibt. Da ferner β -Isatol schon beim Kochen mit Eisessig unter Abspaltung eines Moleküls Isatin in das einfachste Isatoid (bimolares Isatin) übergeht, ist es offenbar ein Derivat desselben. Daß aber auch die α -Form sich vom Isatoid ableitet, folgt daraus, daß beide Substanzen in Eisessiglösung durch Chromsäure bei Zimmertemperatur wie andere Isatoide zum Friedländer'schen Anhydroisatinanthranilid oxydiert werden.



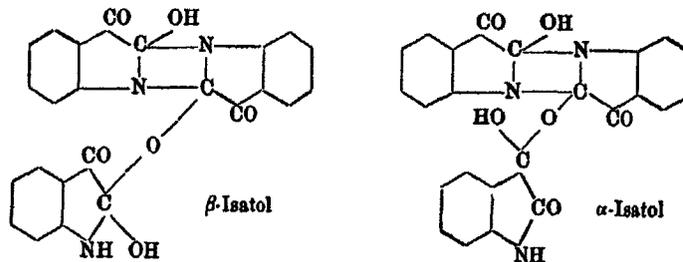
¹⁾ Ber. 49, 2759, 2771 (1916); 53, 1545 (1920); 54, 2217 (1921).

²⁾ Dies. Journ. (2) 110, 288 (1925); 123, 257 (1929).

Demnach hat man sich die Entstehung der Substanzen folgendermaßen zu denken. Isatinsilber setzt sich bekanntlich mit Jodmethyl zum Isatin-O-Methyläther um; analog entsteht aus Isatinsilber und Benzoylchlorid primär O-Benzoylisatin; dieses ist aber nicht beständig und geht alsbald in O-Benzoylisatoid und Benzoesäureanhydrid über. (Isatin-O-äther erleidet dieselbe Reaktion sehr leicht im Sonnenlicht.)



Dann wirkt ein weiteres Molekül Isatinsilber ein und es entsteht β -Isatol. Wie in anderen Fällen (vgl. die Umlagerung des Indoxanthinsäureesters in Dioxindol-3-carbonsäureester nach Kalb¹⁾) wandert dann der Substituent vom Kohlenstoff 3 an 2, und es bildet sich α -Isatol, welches die Indopheninreaktion nicht mehr zeigen kann.



Mit dieser Formulierung stehen alle Reaktionen der beiden Substanzen in bestem Einklang.²⁾

¹⁾ Ber. 44, 1455 (1911).

²⁾ G. Heller, Über Isatin, Isatyd, Dioxindol und Indophenin. Stuttgart, Enke 1931, S. 138.

Mittellung aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau

Umsetzung von primären und sekundären Amino-alkoholen und Amino-phenolen mit Aryl-sulfonsäure-chloriden

Von K. H. Slotta und R. Behnisch

(Eingegangen am 30. Oktober 1932)

Während p-Toluol-sulfonsäure-chlorid mit tertiären Alkylaminen des Äthanol, $R_3N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$, unter Bildung von Piperazinderivaten reagiert¹⁾, entsteht mit dem entsprechenden primären Amino-alkohol, $H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$, unter keinen Versuchsbedingungen das Di-p-toluolsulfonat des Piperazins. Es bilden sich, je nachdem wie man die Reaktion leitet, drei verschiedene Substanzen, deren Entstehung im folgenden beschrieben sei.

Das zu diesen Versuchen benötigte Amino-äthanol wurde durch Einleiten von Äthylenoxyd mittels einer Glasfritte in überschüssiges, eiskaltes, konz. Ammoniak unter mechanischem Rühren hergestellt. Auf diese Weise konnte die Bildung von Di- und Triäthanolamin so weit herabgesetzt werden, daß 80% des Reaktionsproduktes aus Monoäthanolamin bestand (experim. Teil, 1). Nach der Literatur²⁾ ist das Verhältnis erheblich ungünstiger, und über die Gewinnung des Amino-äthanol in der Technik, die der hier beschriebenen vermutlich ganz entsprechend durchgeführt werden dürfte, sind aus den Patentschriften³⁾ keine Einzelheiten zu entnehmen. Daß es dabei auf die Einhaltung von bestimmten Konzentrations- und Tem-

¹⁾ K. H. Slotta u. R. Behnisch, Ann. Chem. 497, 170 (1932).

²⁾ L. Knorr, Ber. 30, 910 (1897). D.R.P. 97102 (1897); Chem. Zentralbl. 1898, II, 523.

³⁾ E.P. 806563 (1929); Chem. Zentralbl. 1929, I, 2691. F.P. 650574 (1929); Chem. Zentralbl. 1929, I, 2691.

peraturbedingungen entscheidend ankommt, zeigt sich darin, daß unter etwas veränderten Versuchsbedingungen Mono-, Di- und Tri-(oxy-äthyl)-äther des Tri-äthanolamins⁴⁾ als Hauptprodukte entstehen können.

Erhitzt man ein molares Gemisch von Amino-äthanol und p-Toluol-sulfonsäurechlorid ohne Verdünnungsmittel mehrere Stunden im Ölbad auf 130°, dann erhält man beim Versetzen mit Wasser p-Toluol-sulfonsäure- β -chloräthylamid, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$. Das primär gebildete p-Toluol-sulfonsäure- β -oxy-äthylamid wird also durch die freiwerdende Salzsäure in ähnlicher Weise chloriert, wie das häufig bei Glykolen der Fall ist. Wenn man nämlich Glykole mit 1 Mol Acetylchlorid mono-acetylieren will, dann tritt auch oft gleichzeitig eine Chlorierung der zweiten Hydroxylgruppe ein (experim. Teil, 2).

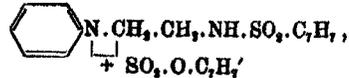
Erhitzt man aber 2 Mol. Amino-äthanol mit 1 Mol. p-Toluol-sulfonsäurechlorid ohne Verdünnungsmittel auf 100°, dann erhält man p-Toluol-sulfonsäure- β -oxyäthylamid, $\text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$, als farbloses Öl neben dem in Wasser leicht löslichen Hydrochlorid des Amino-äthanol (experim. Teil, 3a). In entsprechender Weise entsteht auch aus 2 Mol Amino-äthanol mit 1 Mol Benzol-sulfonsäurechlorid das Benzol-sulfonsäure- β -oxy-äthylamid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ (experim. Teil, 4). Die letztere Substanz ist schon früher einmal⁵⁾ unter Benutzung von wäßriger Lauge als salzsäurebindendem Mittel erhalten worden. Sie war damals allerdings durch Alkali stark verunreinigt, woraus sich die fehlerhaften Angaben der Literatur über ihre Eigenschaften erklären. Die unter Verwendung von wäßriger Lauge dargestellten Präparate müssen erst mehrere Stunden mit starker Salzsäure ausgekocht und in Chloroform aufgenommen werden, ehe sie destilliert werden können. Statt Natronlauge kann man auch Pyridin als salzsäure-bspaltendes Mittel verwenden (experim. Teil, 3b). Dimethyl-anilin ist ungeeignet, da es sofort die Bildung violetter Farbstoffe verursacht. Die Sulfonsäure-oxyamide haben saure Eigenschaften; sie lösen sich in starken Laugen und

⁴⁾ E. P. 869 000 (1932); Chem. Zentralbl. 1932, I, 1927.

⁵⁾ L. Knorr u. P. Rössler, Ber. 36, 1278 (1903).

geben in alkoholischer Lösung gut krystallisierende, zur Analyse sehr geeignete Alkalisalze.

Die Einführung eines zweiten Aryl-sulfonsäure-Restes in die freie Hydroxylgruppe des Aryl-sulfonsäure-oxy-äthylamids, $C_7H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$, gelang nur in überschüssigem Pyridin, aber der entstehende Ester, $C_7H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_7H_7$, alkyliert, wie nach den Erfahrungen mit den Sulfonsäureestern tertiärer Oxyalkylamine¹⁾ zu erwarten war, sofort das überschüssige Pyridin unter Bildung von β -(p-Toluolsulfamido-äthyl)-pyridinium-p-toluolsulfonat,



das beim Erkalten aus dem Pyridin auskrystallisiert (experim. Teil, 5a). Man kann die gleiche Verbindung und auch das auf dem entsprechenden Wege erhältliche Benzol-sulfamido-äthyl-pyridinium-benzolsulfonat (experim. Teil, 6a) auch direkt aus Amino-äthanol und Toluol- bzw. Benzol-sulfochlorid und überschüssigem Pyridin erhalten, wenn man diese Ausgangsstoffe im richtigen Mengenverhältnis im Ölbad erhitzt (experim. Teil, 5b u. 6b). Diese Pyridiniumsalze tragen einen Sulfonsäurerest in Sulfamid-, den zweiten in heteropolarer Bindung als Säure-anion. Die aus ihnen hergestellten Pikrate sind mithin schwefelhaltig und enthalten nur einen Pikratrest, da das Amid-Stickstoffatom sauer reagiert und zur Salzbildung nicht befähigt ist.

Es interessierte nun festzustellen, ob bei der Einwirkung von Aryl-sulfonsäurechloriden auf aliphatische Oxyamine mit sekundärem Stickstoffatom vom Typus des β -Mono-methyl-amino-äthanol, $CH_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$, Ringschluß zu Piperazinderivaten, Bildung eines Aryl-sulfonsäure-esters oder eines Sulfamidderivates stattfindet. Versuche zeigten, daß nur die letztere Reaktion eintritt. Das hierzu benötigte Monomethyl-aminoäthanol wurde durch Einleiten von Äthylenoxyd in wäßrige Methylaminlösung gemäß älteren Literaturvorschriften²⁾ dargestellt, die auf Grund unserer Versuche am Amino-äthanol entsprechend modifiziert wurden (experim. Teil, 7).

¹⁾ L. Knorr u. H. Matthes, Ber. 31, 1069 (1898).

Erhitzt man 2 Mol des Oxyamins mit 1 Mol p-Toluolsulfochlorid oder auch molare Mengen in Anwesenheit eines salzsäure-bindenden Mittels, z. B. Pyridin oder Natronlauge, dann erhält man ein helles Öl von der Bruttoformel $C_{10}H_{15}O_2NS$, die sowohl dem p-Toluolsulfonsäure-methylamino-äthylester als auch dem p-Toluolsulfonsäure- β -oxyäthyl-methylamid zukommt. Die Unlöslichkeit in Säuren sprach für die Amidstruktur, gegen die aber Bedenken bestanden, da der Stoff sich nicht mit Diazomethan umsetzen läßt, wie man auf Grund der Anwesenheit einer alkoholischen Hydroxylgruppe erwarten könnte. Es wurde daher seine leicht darstellbare, gut krystallisierende Acetylverbindung mit einer entsprechenden, auf anderem Wege dargestellten Substanz, deren Amidstruktur von vornherein festlag, verglichen. p-Toluolsulfonsäure-methylamid¹⁾, $C_7H_7SO_2.NH.CH_3$, wurde bei 170° mit Äthylen-chlorhydrin umgesetzt. Das entstehende p-Toluolsulfonsäure- β -oxyäthyl-methylamid, $C_7H_7SO_2.N(CH_3).(CH_2.CH_2.OH)$ wurde mit Essigsäure-anhydrid in die Acetylverbindung übergeführt, die mit der früher aus Methylamino-äthanol dargestellten den gleichen Schmelz- und Mischschmelzpunkt zeigte (experim. Teil, 8 u. 9). Damit ist erwiesen, daß die Reaktion bei Oxyaminen mit sekundärem Stickstoff einen ganz entsprechenden Verlauf nimmt wie bei solchen mit primärem Stickstoff.

Anhangsweise soll noch über das Verhalten von p-Toluolsulfonsäure-chlorid gegenüber aromatischen Oxyaminen folgendes bemerkt werden: Die p-Toluolsulfonsäure-ester von primären Aminophenolen sind beständige Substanzen, so z. B. der aus dem p-Nitrophenol-p-toluolsulfonsäure-ester, $C_7H_7SO_2.O.C_6H_4.NO_2$, durch Reduktion erhältliche p-Aminoester²⁾, $C_7H_7SO_2.O.C_6H_4.NH_2$. Allerdings entsteht bei direkter Einwirkung von p-Toluolsulfonsäure-chlorid auf p-Aminophenol das p-Toluolsulfonsäure-p-oxy-anilid³⁾, $C_7H_7SO_2.NH.C_6H_4OH$. Es können auch zwei Sulfonylreste unter Bildung von p-Toluolsulfonsäure-

¹⁾ I. Remsen u. C. S. Palmer, Journ. Amer. chem. Soc. 8, 223 (1886); Chem. Zentralbl. 1887, 66.

²⁾ O. Forster u. H. E. Fierz, Journ. chem. Soc. London 91, 1354 (1907); Chem. Zentralbl. 1907, II, 1246.

³⁾ J. Troeger u. P. W. Uhlmann, dies. Journ. [2] 51, 438 (1895).

(p-toluolsulfamido)-phenylester¹⁰⁾, $C_7H_7 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_7H_7$, eingeführt werden.

Auch aus sekundären Amino-phenolen, wie p-Monomethylamino-phenol, erhält man normale Sulfonsäure-ester, also z. B. den 4-Methylamino-phenylester der p-Toluolsulfonsäure¹¹⁾, $C_7H_7 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_3$, der keine weiteren Kondensationsreaktionen gibt.

Ebenso ist es bei tertiären Aminophenolen vom Typus des p-Dimethylamino-phenols, $HO \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. Wie sich dieses Amin gegen Sulfonsäurechloride verhält, war bisher unbekannt, vor allem wohl, weil es nicht durch Diazotieren und Verkochen von p-Dimethylamino-anilin zu erhalten ist¹²⁾, und man es nach den bisherigen Darstellungsmethoden nur umständlich und in geringer Ausbeute gewinnen kann.¹³⁾ Aus p-Anisidin, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, wurde daher mit Dimethylsulfat das p-Methoxy-N-dimethylanilin¹⁴⁾, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$, hergestellt und daraus mit 50prozent. Bromwasserstoffsäure das Methyl vom Sauerstoff abgespalten, wobei in fast 80prozent. Ausbeute N-Dimethyl-p-aminophenol, $HO \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$, als gut unlösliche Base erhalten wurde (experim. Teil, 10). In Pyridin mit p-Toluolsulfochlorid wurde daraus in guter Ausbeute p-Toluolsulfonsäure-[p-dimethylamino-phenyl]-ester, $C_7H_7 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$, als leicht unlösliche Base gewonnen, die ein wohl krystallisierendes Pikrat und Chloraurat liefert, und die sich nicht an Pyridin anlagert (experim. Teil, 11).

Beschreibung der Versuche

1. β -Amino-äthanol, $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ ²⁾

In einem großen, mit Eis-Kochsalz-Mischung gekühlten Filterstutzen wurden 8 Liter konz. Ammoniak kräftig mechanisch gerührt, während langsam durch einen Jenaer Gasrührer 200 g Äthylendioxyd hineingeleitet wurden. Die Lösung blieb 2 Tage stehen und wurde dann zunächst in großen Schalen über freier

¹⁰⁾ F. Reverdin u. A. Dresel, Ber. 37, 4452 (1904).

¹¹⁾ F. Reverdin, Ber. 42, 1523 (1909).

¹²⁾ E. Bamberger u. P. Leyden, Ber. 34, 21 (1901) Fußnote.

¹³⁾ H. v. Pechmann, Ber. 32, 3682 (1899) Fußnote.

¹⁴⁾ H. Wieland, Ber. 43, 720 (1910).

Flamme eingedampft; schließlich wurde aus dem Kolben mit einem Golodetz-Fraktionieraufsatz destilliert. Da die Korken sehr angegriffen wurden, wurden sie mit einer Schicht Gips bestrichen. Zwischen 120—170° geht eine 60—70 prozent. Lösung von Amino-äthanol über, aus der man durch nochmalige fraktionierte Destillation das Wasser vollständig vom Amino-äthanol entfernen kann. Bei 170° geht reines Amino-äthanol über. Aus dem Nachlauf kann man durch Destillation bei Unterdruck das Dioxyäthyl-amin vom Trioxyäthyl-amin trennen. Ausbeute 150 g reines, wasserfreies Amino-äthanol, 36 g Dioxyäthyl-amin + Trioxyäthyl-amin.

2. p-Toluolsulfonsäure- β -chloräthylamid,



10 g (= 0,05 Mol) p-Toluolsulfonsäurechlorid wurden portionsweise unter guter Kühlung in 3 g (= 0,05 Mol) β -Amino-äthanol gegeben und das Reaktionsgemisch 5 Stunden im Öl-bade auf 130° erhitzt. Nach völligem Erkalten wurde die 10—15fache Menge Wasser zugesetzt, worauf das anfangs ölige Produkt krystallin erstarrte. Es wurde abgesogen, auf Ton getrocknet und mit 250 ccm hochsiedendem Ligroin ausgekocht. Der schmierige, in Ligroin unlösliche Rückstand wurde in Benzol aufgenommen und aus der mit Natriumsulfat getrockneten und eingeengten Lösung durch reichlichen Ligroinzusatz die Substanz in Form von rein weißen Blättchen ausgefällt, die nochmals aus Ligroin vom Sdp. 120° umgelöst wurden. Ausbeute 4 g analysenreine Substanz. Schmp. 101°.

0,1347 g Subst.: 7,42 ccm N (21°, 758 mm, 28 prozent. Lauge). —
0,2410 g Subst.: 0,2449 g BaSO₄, 0,1500 g AgCl (Carius).

C ₉ H ₁₁ O ₂ NSCl	Ber. N 6,00	S 13,71	Cl 15,20
	Gef. „ 6,18	„ 13,96	„ 15,40

3. p-Toluolsulfonsäure- β -oxyäthylamid,



a) Ein Gemisch von 10 g (= 0,05 Mol) p-Toluolsulfonsäurechlorid und 8 g (= 0,1 Mol + 30%) Amino-äthanol wurden 3 Stunden im siedenden Wasserbad erhitzt und nach erfolgter Abkühlung mit 50 ccm Wasser versetzt, wobei sich ein dunkelbraunes, dickflüssiges Öl abschied. Nach Zugabe von 10 ccm

konz. Salzsäure wurde es mit 10 ccm Chloroform ausgezogen, das Chloroform getrocknet, verdampft, und der Rückstand zunächst bei Unterdruck, dann im Vakuum destilliert. Siedepunkt₁₀ 250°, Sdp._{0,03} 200—210°. Die völlig reine Substanz erstarrt in der Vorlage zu einer wachsartigen, schwach süßlich riechenden Masse vom Schmp. 56°. Sie ist sehr leicht in Alkohol, Methanol, Aceton und Natronlauge, wenig in Benzol, Äther und Ligroin, kaum in Salzsäure löslich.

0,0824 g Subst.: 0,0598 g CO₂, 0,0177 g H₂O.

C ₉ H ₁₁ O ₃ NS	Ber. C 50,23	H 6,04
	Gef. „ 50,88	„ 6,11

Kaliumsalz. 0,5 g Amid wurden in 10 ccm Alkohol gelöst und mit einer heißen Lösung von 0,2 g Kaliumhydroxyd in 15 ccm Alkohol versetzt. Beim Abkühlen krystallisierte das Kaliumsalz in schönen farblosen Blättchen aus, die aus Alkohol umgelöst wurden.

0,1980 g Subst.: 0,0675 g K₂SO₄.

C ₉ H ₁₁ O ₃ NSK	Ber. K 15,41	Gef. K 15,80
---	--------------	--------------

Natriumsalz. In gleicher Weise wie das Kaliumsalz dargestellt, farblose Blättchen.

0,2026 g Subst.: 0,0607 g Na₂SO₄.

C ₉ H ₁₁ O ₃ NSNa	Ber. Na 9,69	Gef. Na 9,69
--	--------------	--------------

b) Zu einer Lösung von 3 g (= 0,05 Mol) Amino-äthanol in 10 ccm Pyridin wurde eine solche von 10 g p-Toluolsulfonsäurechlorid (= 0,05 Mol) in 15 ccm Pyridin gefügt. Unter starker Erwärmung setzte Reaktion ein, die durch 3 stündiges Stehen auf dem siedenden Wasserbad vollendet wurde. Es wurde wie bei a) aufgearbeitet und das gleiche Produkt erhalten. Sdp.₁₀ 250°.

4. Benzolsulfonsäure-β-oxy-äthylamid,



Ein unter Kühlung zusammengegebenes Gemisch von 8 g Benzolsulfonsäurechlorid und 7 g Amino-äthanol wurde 3 Stunden auf dem siedenden Wasserbade erwärmt. Es wurde nach entsprechender Aufarbeitung wie unter 3a) ein farbloses Öl vom Sdp.₁₀ 247—248° (unzersetzt), nicht 285° (wie Anm. 5) er-

halten. Es krystallisiert auch bei längerem Stehen in der Kälte nicht. Sehr leicht in Alkohol, Methanol, Chloroform und Natronlauge, wenig in Benzol und Äther, kaum in Ligroin löslich.

0,0898 g Subst.: 0,0685 g CO₂, 0,0180 g H₂O.

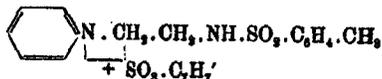
C ₈ H ₁₁ O ₂ NS	Ber. C 47,76	H 5,42
Gef. "	47,54	" 5,12

Natriumsalz. 0,5 g Amid wurden in 5 ccm Äthanol gelöst und mit einer heißen Lösung von 0,8 g Natriumhydroxyd in 20 ccm Äthanol versetzt. Aus Alkohol Prismen.

0,1981 g Subst.: 0,0682 g Na₂SO₄.

C ₈ H ₁₀ O ₂ NSNa	Ber. Na 10,34	Gef. Na 10,22
--	---------------	---------------

5. β -(p-Toluolsulfamido)-äthyl-pyridinium-p-toluol-sulfonat,



a) Zu einer Lösung von 4 g p-Toluolsulfonsäurechlorid in 15 ccm Pyridin wurde eine solche von 4,3 g p-Toluolsulfonsäure- β -oxyäthylamid in 15 ccm Pyridin gegeben, wobei starke Selbsterwärmung auftrat. Die Lösung wurde 2 Stunden im Sieden gehalten und langsam abgekühlt. Nach mehrstündigem Stehen schied sich ein grauer Krystallschleim ab, der nach 12 Stunden zu derben Nadeln erstarrt war. Das überstehende Pyridin wurde abgegossen und die graue Masse aus der 4 fachen Menge Alkohol umgelöst. Zur Entfernung der letzten Spuren Pyridinhydrochlorid wurde abwechselnd aus Wasser und Alkohol umgelöst, zum Schluß mit Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet. Lange prismatische Nadeln, Schmp. 193—194° (nach Sintern bei 188°). Leicht in Wasser, Äthanol, Methanol und Pyridin, kaum in Benzol, Äther und Ligroin löslich.

4,959 mg Subst.: 10,280 mg CO₂, 2,480 mg H₂O. — 0,0997 g Subst.: 5,7 ccm N (22°, 751 mm, 28 Prozent Lauge). — 10,827 mg Subst.: 11,800 mg BaSO₄.

C ₂₁ H ₂₄ O ₂ N ₂ S ₂	Ber. C 56,25	H 5,36	N 6,25	S 14,31
Gef. "	56,18	" 5,38	" 6,38	" 14,38

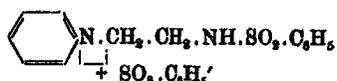
Pikrat: Mit alkoholischer Pikrinsäurelösung. Aus 50 proz. Alkohol umgelöst, gelbe Nadeln vom Schmp. 165°.

2,997 mg Subst.: 0,8675 ccm N (20°, 746 mm, kor.).

$C_{20}H_{19}O_6N_3S$ Ber. N 18,86 Gef. N 14,0

b) Eine Lösung von 3 g Amino-äthanol in 5 ccm Pyridin wurde langsam in eine solche von 20 g p-Toluolsulfonsäurechlorid in 25 ccm Pyridin getropft, wobei die Lösung durch Selbsterwärmung zum Sieden kam. Etwa 15 ccm Pyridin wurden abgedampft und der ölige Rückstand 5 Stunden im Ölbad auf 130° erhitzt. Beim Abkühlen blieb eine dunkelbraune Schmiere zurück, die auf Zusatz von 10 ccm wasserfreiem Alkohol beim kräftigen Anreiben zu einem grauen Krystallbrei erstarrte. Zweimal aus Alkohol umgelöst: farblose Nadeln, Schmp. 193°. Sie enthalten noch Spuren von Chlor, die erst durch mehrmaliges Umlösen aus siedendem Wasser entfernt werden. Der Schmelzpunkt steigt dabei nicht mehr. Mischschmelzpunkt mit dem Produkt aus Versuch a) 193°.

6. β -Benzolsulfamido-äthyl-pyridinium-benzolsulfonat,



a) 1,7 g Benzolsulfonsäure- β -oxyäthylamid wurden in 2,5 ccm Pyridin gelöst und mit einer Lösung von 1,8 g Benzolsulfonsäurechlorid in 2,5 ccm Pyridin versetzt. Die Lösung, die sich sehr stark erwärmt, wurde 4 Stunden im Ölbad auf 130° erhitzt. Beim Abkühlen krystallisierten zunächst Nadeln aus, und bald war das gesamte Reaktionsprodukt strahlig erstarrt. Es wurde 3mal aus wasserfreiem Alkohol umgelöst. Farblose, lange Nadeln vom Schmp. 180°. Leicht in Wasser, Äthanol, Methanol und Pyridin, kaum in Ligroin, Äther und Benzol löslich.

3,887 mg Subst.: 0,1911 ccm N (20°, 750,6 mm, kor.).

$C_{19}H_{19}O_6N_3S$ Ber. N 6,67 Gef. N 6,5

Pikrat: Aus Alkohol gelbe Nadeln, Schmp. 110°.

3,020 mg Subst.: 0,8798 ccm N (28°, 750,2 mm, kor.).

$C_{19}H_{17}O_6N_3S$ Ber. N 14,26 Gef. N 14,80

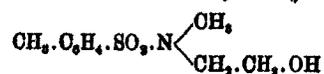
b) Durch Umsetzung von Benzolsulfonsäurechlorid mit Amino-äthanol im Verhältnis 2:1 in Pyridin nach der Vor-

schrift 5b) wurde das gleiche β -Benzolsulfamido-äthyl-pyridinium-benzolsulfonat in Form von farblosen Nadeln vom Schmp. 180° erhalten.

7. Monomethylamino-äthanol, $\text{CH}_3\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$

44 g (= 62 ccm) Äthlenoxyd wurden durch einen Gasrührer langsam in 480 ccm einer stark gekühlten 25 Prozent Methylaminlösung unter energischem mechanischem Rühren eingeleitet. Das Reaktionsgemisch blieb 24 Stunden im Eisschrank stehen. Schließlich wurde das nicht umgesetzte Methylamin abdestilliert und der Rückstand vermittelst eines Golodetzsaufsatzes fraktioniert destilliert. Das Methylamino-äthanol geht zwischen 150 und 165° über und wird durch nochmalige Destillation gereinigt, wobei es konstant beim Siedepunkt 159° übergeht. Der Nachlauf besteht aus Methylamino-diäthanol. Ausbeute: 18 g Methylamino-äthanol (Reinprodukt).

8. p-Toluolsulfonsäure-N-methyl-N-(β -oxyäthyl)-amid,



a) 4 g (= 0,02 Mol) p-Toluolsulfonsäurechlorid wurden portionsweise in 3 g (= 0,04 Mol + 10%) Methylamino-äthanol geschüttet, wobei starke Erwärmung auftrat. Das Gemisch wurde noch 4 Stunden auf dem siedenden Wasserbad erhitzt und dann in verdünnte Salzsäure gegossen, wobei sich ein braunes Öl abschied, das in Chloroform aufgenommen wurde. Die Auszüge wurden mit Natriumsulfat getrocknet, und der Rückstand erst bei Unterdruck, dann im Vakuum destilliert. Ausbeute: 3,6 g = 75% d. Th.

Sdp._{20 mm} 250°, Sdp._{8,5 mm} 180—185°.

Die völlig reine Substanz ist ein farbloses Öl, das in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht, in Wasser, Säuren und Laugen schwer löslich ist.

0,0278 g Subst.: 0,0584 g CO_2 , 0,0161 g H_2O .

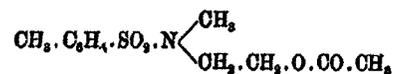
$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{NS}$	Ber. C 52,40	H 6,55
	Gef. „ 52,39	„ 6,48

b) Zu einer Lösung von 3,8 g Monomethylamino-äthanol in 25 ccm 2 n-Natronlauge wurden 9,5 g gepulvertes p-Toluol-

sulfonsäure-chlorid gefügt. Das Gemisch wurde 8 Stunden unter häufigem Umschwenken auf dem siedenden Wasserbade erhitzt und schließlich nach Zugabe von weiteren 10 ccm Natronlauge 20 Minuten aufgekocht. Das abgeschiedene Öl wurde nach dem Erkalten der Lösung wie unter 8a) aufgearbeitet. Ausbeute: 9 g = 80% d. Th.

c) Im Einschmelzrohr wurde ein Gemisch von 5 g Kaliumhydroxyd, 9 g p-Toluolsulfonsäure-methylamid, 6 g Äthylenchlorhydrin und 15 ccm Alkohol 8 Stunden auf 170° erhitzt. Der Rohrinhalt wurde mit 250 ccm Wasser und 50 ccm 2n-Natronlauge aufgenommen und das abgeschiedene Öl wie unter 8a) aufgearbeitet. Es wurden 10 g = 90% d. Th. eines farblosen Öles vom Sdp._{20 mm} 250° erhalten.

9. p-Toluolsulfonsäure-N-methyl-N-(β-acetoxy-äthyl)-amid,



Eine Lösung von 5 g des nach 8a und 8b dargestellten Amids in 200 ccm Essigsäureanhydrid wurde 3 Stunden zum Sieden erhitzt. Das überschüssige Essigsäureanhydrid wurde bei Unterdruck eingedampft, der Rückstand mit 50 ccm Wasser 15 Minuten aufgekocht und in Chloroform aufgenommen. Nach Trocknen und Abdestillieren des Chloroforms hinterblieb ein erstarrendes Öl, das im Vakuum destilliert und aus tiefsiedendem Ligroin umgelöst wurde. Es wurden 4 g seidige Nadeln vom Sdp._{0,8 mm} 150° und vom Schmp. 58° erhalten, die sehr leicht in Äthanol, Methanol, Benzol und Chloroform, wenig in Ligroin, kaum in Wasser löslich waren. Die Acetylverbindung des nach 8c) dargestellten Amids schmolz allein und mit dem eben beschriebenen Produkt gemischt bei 58°.

3,852 mg Subst.: 0,150 ccm N (20°, 746 mm korr.).

C₁₉H₁₇O₄NS Ber. N 5,16 Gef. N 5,12

10. p-Dimethylamino-phenol, HO.C₆H₄.N(CH₃)₂

25 g Dimethyl-anisidin¹⁴⁾ wurden in 150 g Eisessig gelöst und mit 250 ccm Bromwasserstoffsäure (D = 1,49) in einem Rundkolben mit eingeschlifftem Rückflußkühler 4 Stunden ge-

kocht. Das klare Reaktionsgemisch wurde bei Unterdruck bis fast zur Trockne eingedampft, der hellbraune Rückstand in 300 ccm Wasser gelöst und durch Aufkochen mit Tierkohle entfärbt. Nach Überschichtung mit 100 ccm Äther wurde mit 20 g Krystallsoda alkalisch gemacht, der Äther abgehoben und die wäßrige Flüssigkeit erschöpfend ausgeäthert. Der Ätherrückstand wurde portionsweise aus 1 Liter über 100°-siedendem Ligroin umgelöst. Ausbeute 17,5 g (= 77 % d. Th.). Farblose Nadeln vom Schmp. 76°. Sehr leicht in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol, wenig in niedrigsiedendem Ligroin löslich.

11. p-Toluolsulfonsäure-p-dimethylamino-phenylester,
 $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_3\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$

4 g p-Toluolsulfonsäurechlorid wurden in 5 ccm Pyridin gelöst und mit einer Lösung von 3 g p-Oxydimethylanilin in 10 ccm Pyridin versetzt. Als nach 5—10 Minuten Reaktion eingetreten war, wurde die 8 fache Menge Wasser zugesetzt, wobei ein gelblicher, krystalliner Niederschlag ausfiel. Er wurde abgesogen und aus Alkohol umgelöst. Farblose Nadeln vom Schmp. 130°. Leicht in Alkohol und Aceton, wenig in Ligroin, kaum in Wasser löslich.

3,242 mg Subst.: 0,1460 ccm N (20°, 740,6 mm, korr.).

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{NS}$ Ber. N 4,8 Gef. N 5,1

Das Hydrochlorid schmilzt bei 188°.

Pikrat: Gelbe Nadeln vom Schmp. 146°.

3,342 mg Subst.: 0,8116 ccm N (20°, 750,6 mm, korr.).

$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_4\text{S}$ Ber. N 10,75 Gef. N 10,73

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sagen wir für die Unterstützung unserer Arbeiten unseren aufrichtigen Dank.

Mitteilung aus dem Laboratorium für organische Chemie
der Universität Cluj

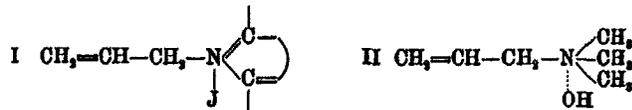
Synthesen in der Homoneurinreihe, II.¹⁾

Homoneurine der Chinaalkaloide

Von Eugen Macovski und Alexandru Silberg

(Eingegangen am 1. November 1932)

Durch die Anlagerung von Allyljodid an Pyridin, Chinolin, Isochinolin usw. kann man eine Reihe von Verbindungen darstellen¹⁾ [die allgemeine Formel (I)], welche mit dem Homoneurin [Allyl-trimethyl-ammonium-hydroxyd (II)] verwandt sind und deshalb als heterocyclische Homoneurine betrachtet werden können.



Der Valenzfeldbau der Stickstoffatome dieser Verbindungen (III) ist aber von jenem des Homoneurinstickstoffatoms (IV) etwas verschieden; dieses hat einen Einfluß auf das physiologische Verhalten der heterocyclischen Homoneurine.²⁾

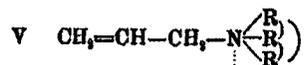


Wenn wir die Struktur der Chinaalkaloide in Betracht nehmen, so können wir leicht erkennen, daß die Anlagerung von Allylhalogeniden zu zwei verschieden gebauten „Homoneurinkonstellationen“ führen kann: die eine entsteht am Chinolinkern, vom schon bekannten Typus (I oder III), die andere

¹⁾ I. Mitteilung: E. Macovski u. E. Ramontianu, dies. Journ. [2] 135, 137 (1932).

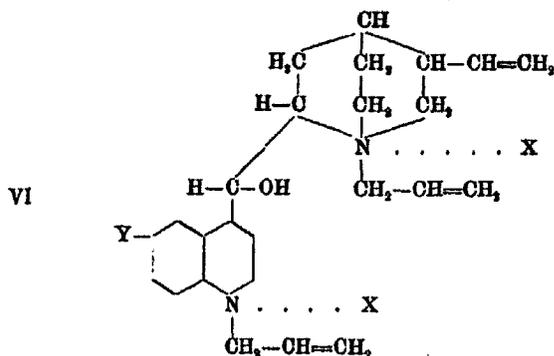
²⁾ Die Ergebnisse der physiologischen Forschung werden bald von Herrn Prof. I. Nitzescu veröffentlicht.

am Chinuclidinkern vom Typus V; die letzte Gruppierung steht der wahren Homoneurinstruktur (IV) recht nahe.



Es ist zu erwarten, daß durch den Allylhalogenidüberschuß die gleichzeitige Bildung beider Homoneurinstrukturen (I und V) bewirkt wird, und daß der gegenseitige Einfluß der einzelnen physiologisch-wirksamen Bestandteile (die beiden verschiedenen Homoneurinkonstellationen und die intime Struktur des betreffenden Alkaloide) das physiologische Verhalten dieser Di-homoneurin-derivate bestimmen kann.

Tatsächlich führt die Einwirkung des Überschusses von Allyljodid auf Chinin, Chinidin, Cinchonin und Cinchonidin zu den betreffenden Di-homoneurin-jodiden (VI; X=J; für Chinin und Chinidin Y=O.CH₃; für Cinchonin und Cinchonidin Y=H). Das sind gelbe, schön kristallisierbare Verbindungen,



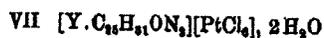
die in ihren Eigenschaften mit den früher beschriebenen heterocyclischen Homoneuriniodiden¹⁾ gut übereinstimmen; nur ist die Löslichkeit der Chinaalkaloidhomoneuriniodide in kaltem Wasser so gering, daß die Verwendung dieser Derivate für Injektionen (wichtig für die physiologische Forschung!) auf gewisse Schwierigkeit stößt.

Deshalb haben wir uns entschlossen, die entsprechenden Di-homoneurinbromide, die durch die Anlagerung von Allyl-

¹⁾ Vgl. Ann. 1, S. 237.

bromid an Chinaalkaloide leicht zugänglich sind (VI; X=Br), herzustellen. Es sei hier erwähnt, daß Cinchonin etwas schwerer ein Di-homoneurin-bromid zu geben vermag; die Synthese haben wir in zugeschmolzenem Röhrchen durchgeführt, da sich sonst fast ausschließlich ein Cinchonin-mono-homoneurin-bromid bildet. Die Bromide der Chinaalkaloid-dihomoneurine sind weiße, krystallinische Stoffe, die sich in kaltem Wasser leicht lösen.¹⁾

Um alle diese Chinaalkaloid-di-homoneurine noch besser zu charakterisieren, wurden ihre Hexachloroplatinkomplexe dargestellt. Dazu verwandelt man mit Hilfe von frisch gefälltem AgCl, die Jodderivate in die betreffenden Chloride und fügt zu deren wäßriger Lösung H_2PtCl_6 bei (vgl. Versuchsteil). Die Hexachloroplatinkomplexe sind gelblich-rosa gefärbte, krystallinische Verbindungen, die in heißem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer und in Alkohol und Äther gar nicht löslich sind. Die Analysen stimmen mit der allgemeinen Formel (VII) ziemlich überein.



Durch die Anlagerung von Allylhalogeniden an Chinaalkaloide werden die spezifischen Fluoreszenzerscheinungen nicht gehemmt. Z. B. fluoresciert eine wäßrige, mit viel Schwefelsäure versetzte Lösung von Chinin-dihomoneurin-bromid genau wie eine wäßrige Lösung von Chinin-sulfat.²⁾

Die Thaleiochinreaktion³⁾ aber ist bei Chinin- und Chinidin-dihomoneurin-bromiden negativ. Dies steht im Einklang mit der von Tito Pavolini aufgestellten Hypothese⁴⁾, nach welcher „die Anlagerung des Halogens an N im Chinolinring“ als erste

¹⁾ Herr Prof. I. Nitzescu hat schon das Studium des physiologischen Verhaltens dieser Chinaalkaloidhomoneurine in Angriff genommen.

²⁾ Nach Sikhibhushan Dutt [Journ. Indian. chem. Soc. 7, 505 (1930)] verlieren viele fluoreszierenden Stoffe (Chinin auch!) die Fluoreszenz, wenn man sie einer gründlichen Reinigung unterwirft.

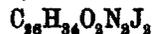
³⁾ Grünfärbung auf Zugabe von Cl- bzw. Br-Wasser und NH_4OH zur wäßrigen Alkaloidlösung. Vgl. Brandes, Arch. d. Pharm. 13, 85 (1825); André, Ann. de Chim. et de Phys. (II) 71, 195 (1839); Brandes u. Leber, Ann. Chem. Pharm. 32, 270 (1839); Flückiger, Ztschr. f. anal. Chem. 11, 318 (1872).

⁴⁾ Tito Pavolini, Boll. chim. farmac. 70, 795 (1981).

Stufe der Reaktion angesehen wird. Tatsächlich ist das quaternäre Ammoniumstickstoffatom für eine neue, im Sinne von Pavolinis Hypothese verlaufende Halogenanlagerung unzugänglich, was vielleicht die negative Thaleiochinreaktion bei Chinaalkaloid-homoneurinen bedingt.

Versuchstell

Chinin-dihomoneurin-jodid (Chinin-di-jodallylat),



1 g Chinin (freie Base) und 2 g Allyljodid. Die Mischung beginnt sich bald zu erwärmen; wenn nicht — so erwärmt man auf dem Wasserbade bis zum Beginn der Reaktion.

Das rohe Reaktionsprodukt wird erst aus Alkohol (95%), dann aus heißem Wasser umkrystallisiert. Prismatische, gelbe Nadeln. Schmp. 160° u. Zers.

0,1241 g Subst. verbrauchen 7,51 ccm 0,05 n-AgNO₃.

$C_{28}H_{34}O_2N_2J_2$ Ber. J 38,45 Gef. J 38,40

Chinin-dihomoneurin-hexachloroplatinat,



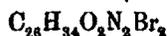
0,3—0,5 g Chinin-dihomoneurin-jodid werden in heißem Wasser gelöst und mit überschüssigem, frisch gefälltem AgCl einige Zeit gekocht, bis eine kleine abfiltrierte Probe der Flüssigkeit keine Jodreaktion (K₂Cr₂O₇, H₂SO₄, Stärke) mehr gibt. Dann wird vom Halogensilber abfiltriert und zu dem Filtrat, welches das Chinin-dihomoneurin-chlorid enthält, wäßrige H₂PtCl₆-Lösung hinzugefügt: der Hexachloroplatinatkomplex fällt sofort aus.

Gelb-rosa, fein krystallinisches Pulver; wird bei 220° schwarz.

0,1097 g Subst.: 0,0252 g Pt.

$C_{28}H_{34}O_2N_2PtCl_6 \cdot 2H_2O$ Ber. Pt 22,96 Gef. Pt 22,97

Chinin-dihomoneurin-bromid (Chinin-di-bromallylat),



Eine Mischung von 1 g Chinin (freie Base) und 2—3 g Allylbromid wird bis zum Beginn der Reaktion vorsichtig er-

wärmt. Dann gießt man das unverbrauchte Allylbromid ab und krystallisiert das Reaktionsprodukt 2—3 mal aus Alkohol um (95% oder besser „absolut“).

Weißer Krystalle; Schmp. bei 159—160° unter Gelbfärbung. Die Substanz wird bei dem Erwärmen gelblich-grün, verliert die Farbe aber nach dem Abkühlen. Eine verdünnte wäßrige Lösung gibt nach Zugabe von Bromwasser und nachträglichem Übersättigen mit konz. NH_4OH keine grüne Färbung (negative Thaleiochinreaktion).¹⁾

0,0874 g Subst. verbrauchen 6,20 ccm 0,05 n- AgNO_3 .

$\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{O}_3\text{N}_2\text{Br}_2$ Ber. Br 28,28 Gef. Br 28,85

Oft erhält man ein wasserhaltiges Produkt, das ungefähr bei 152—155° schmilzt und $2\text{H}_2\text{O}$ Krystallisationswasser zu enthalten scheint.

0,1380 g Subst. verbrauchen 21,86 ccm 0,02 n- AgNO_3 .

$\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{O}_3\text{N}_2\text{Br}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Ber. Br 26,55 Gef. Br 26,26

Chinidin-dihomoneurin-jodid (Chinidin-di-jodallylat),

$\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{O}_3\text{N}_2\text{J}_2$

2 g Chinidin (freie Base) und 4 g Allyljodid werden bis zum Beginn der Reaktion vorsichtig erwärmt. Das Reaktionsprodukt wird aus Alkohol (95%) 3—4 mal umkrystallisiert.

Der in Alkohol schwerer lösliche Teil — grünlich-gelbe Krystalle — schmilzt bei 155—156° u. Zers. (die Schmelze ist rot gefärbt), und ist das Chinidin-dihomoneurin-jodid, das mit $1\frac{1}{2}$ Mol. Wasser krystallisiert.²⁾ In warmem Wasser ist diese Verbindung ziemlich leicht löslich.

0,1042 g Subst. verbrauchen 15,17 ccm 0,02 n- AgNO_3 .

$\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{O}_3\text{N}_2\text{J}_2 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ Ber. J 36,94 Gef. J 36,98

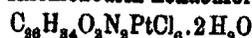
Der Alkohol (Filtrat) hinterläßt nach dem Verdunsten eine kleine Menge von rot-braunen Nadeln, die in reinem Zustand bei 235° schmelzen. Diese, in warmem Wasser recht schwerlösliche Verbindung, ist wahrscheinlich das Chinidin-

¹⁾ Die Ausführung der Reaktion — vgl. L. Rosenthaler, „Der Nachweis organischer Verbindungen“. Stuttgart, 1914, S. 788.

²⁾ Chinidin-di-jodmethylat und Chinidin-di-jodäthylat krystallisieren aus Alkohol auch mit $1\frac{1}{2}$ Mol. Wasser. — Vgl.: A. d. Claus, Ann. Chem. 269, 285 u. 286 (1892).

mono-homoneurin-jodid; wegen Mangel an Material konnten wir es nicht näher untersuchen.

Chinidin-dihomoneurin-hexachloroplatinat,



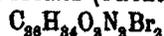
Für die Darstellung dieser Verbindung benutzt man das bei 155—156° schmelzende Chinidin-dihomoneurin-jodid, und verfährt genau wie oben.

Gelblich-rosa krystallinisches Pulver.

0,1814 g Subst.: 0,0804 g Pt.

$C_{28}H_{34}O_3N_2PtCl_6 \cdot 2H_2O$ Ber. Pt 22,96 Gef. Pt 23,15

Chinidin-dihomoneurin-bromid (Chinidin-di-bromallylat),

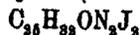


Man verfährt genau wie bei der Darstellung des entsprechenden Chinin-dihomoneurins. Das Reaktionsprodukt wird mehrere Male mit kaltem Aceton, das die Verunreinigungen auflöst, ausgewaschen. Es bleibt ein weißes Pulver mit dem Schmp. 152° u. Zers. zurück. Wegen Mangel an Material konnten wir diese Verbindung keiner weitgehenden Reinigung unterwerfen; das erklärt die zu niedrigen Analysenzahlen.

0,1204 g Subst. verbrauchen 20,58 ccm 0,02 n-AgNO₃.

$C_{28}H_{34}O_3N_2Br_2$ Ber. Br 28,28 Gef. Br 27,25

Cinchonin-dihomoneurin-jodid (Cinchonin-di-jodallylat),



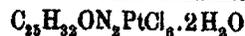
Man verfährt genau wie bei der Darstellung der entsprechenden Chinin-dihomoneurin-Verbindung.

Gelbe Krystalle aus Alkohol (95%), die bei 248—250° u. Zers. schmelzen; gegen 205—210° tritt eine partielle Entfärbung auf.

0,1093 g Subst. verbrauchen 6,96 ccm 0,05 n-AgNO₃.

$C_{25}H_{29}ON_2J_2$ Ber. J 40,28 Gef. J 40,41

Cinchonin-dihomoneurin-hexachloroplatinat,



Darstellung wie die der entsprechenden Chinin-dihomoneurin-Verbindung.

Rosa-gelbliches, krystallinisches Pulver; gegen 220° entfärbt es sich teilweise und gegen 235—240° wird es schwarz.

0,0818 g Subst.: 0,0195 g Pt.

$C_{26}H_{33}ON_2PtCl_6 \cdot 2H_2O$ Ber. Pt 28,80 Gef. Pt 28,99

Cinchonin-monomoneurin-bromid (Cinchonin-mono-bromallylat), $C_{29}H_{37}ON_2Br$

Man verfährt genau wie bei der Darstellung des Chinin-dihomoneurin-bromids. Die Reaktion scheint etwas träger zu sein. Das Umkrystallisieren aus Alkohol gelingt schwer; es ist besser, trocknes Aceton zu verwenden. Feines, weißes Pulver, Schmp. 240—241° u. Zers.

0,0992 g Subst. verbrauchen 12,04 ccm 0,02 n-AgNO₃.

$C_{29}H_{37}ON_2Br$ Ber. Br 19,25 Gef. Br 19,41

Cinchonin-dihomoneurin-bromid (Cinchonin-di-bromallylat), $C_{32}H_{39}ON_2Br_2$

1 g Cinchonin (freie Base) und 2 g Allylbromid werden in einem zugeschmolzenen Reagenzrohr 2—4 Stunden lang im Wasserbade erhitzt. Nach dem Abkühlen wäscht man das Reaktionsprodukt mit siedendem Aceton mehrere Male aus. Die zurückgebliebene, weiße Substanz ist in Aceton schwer und im Wasser leicht löslich. Schmelzpunkt gegen 222° u. Zers. (die Substanz ist noch unrein).

0,1494 g Subst. verbrauchen 25,92 ccm 0,02 n-AgNO₃.

$C_{32}H_{39}ON_2Br_2$ Ber. Br 29,81 Gef. Br 27,78

Cinchonidin-dihomoneurin-jodid (Cinchonidin-di-jodallylat), $C_{35}H_{39}ON_2J_2$

Darstellung — wie die der entsprechenden Chinin-dihomoneurin-Verbindung. Gelbe, krystallinische Substanz aus Alkohol (95%). Schmp. 238—239° u. Zers.

0,1438 g Subst. verbrauchen 9,24 ccm 0,05 n-AgNO₃.

$C_{35}H_{39}ON_2J_2$ Ber. J 40,28 Gef. J 40,78

Cinchonidin-dihomoneurin-hexachloroplatinat, $C_{25}H_{22}ON_2PtCl_6 \cdot 2H_2O$

Man verfährt wie bei der Darstellung der entsprechenden Chinin-dihomoneurin-Verbindung. Gelblich-rosafarbiges, krystalli-

nisches Pulver; gegen 225° beginnt es unter Schwarzfärbung zu zersetzen.

0,1187 g Subst.: 0,0285 g Pt.

$C_{26}H_{31}ON_3PtCl_6 \cdot 2H_2O$ Ber. Pt 23,80 Gef. Pt 24,01

Cinchonidin-dihomoneurin-bromid (Cinchonidin-di-brom-allylat), $C_{26}H_{33}ON_3Br_2$

Diese Verbindung stellt man wie das entsprechende Chinin-dihomoneurin her. Das Reaktionsprodukt wird mit heißem wasserfreiem Aceton gewaschen, dann aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Weiße Krystalle; Schmp. 225° u. Zers.

0,0994 g Subst. verbrauchen 18,55 ccm 0,02 n-AgNO₃.

$C_{26}H_{33}ON_3Br_2$ Ber. Br 29,81 Gef. Br 28,88

Mittellung aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin

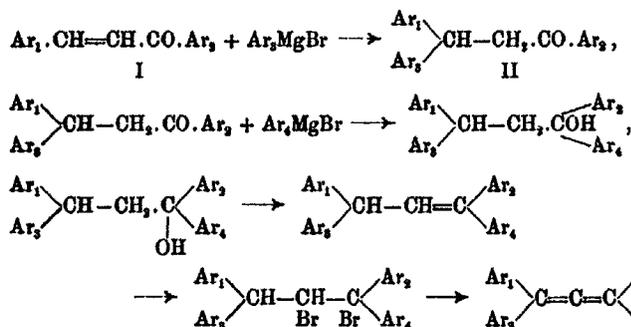
**Synthetische Versuche in der Reihe des
Tetraphenylallens**Von **Ernst Bergmann, Hellmut Hoffmann
und Hermann Meyer**

(Eingegangen am 2. November 1932)

Mit dem Ziel, den räumlichen Bau des Allensystems zu bestimmen, haben wir das 1-Chlor-tetraphenylallen und das 1,8-Di-p-bromphenyl-1,8-diphenyl-allen synthetisiert und ihre Dipolmomente gemessen, worüber an anderer Stelle berichtet wird.¹⁾ In diesem Zusammenhang haben wir eine große Reihe synthetischer Versuche unternommen, die nur zum kleinsten Teile ganz bis zum Ziel geführt haben. Über unsere präparativen Erfahrungen dabei, die in mancher Hinsicht Interessantes bieten, soll in der vorliegenden Arbeit kurz berichtet werden.

An Methoden zur Darstellung von Tetraarylallenen stehen drei zur Verfügung.

1. Die erste, die nach dem Schema:

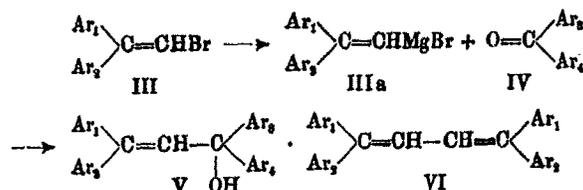


durch zweimalige Behandlung eines Chalkons mit Grignard-schen Reagenzien zu einem Tetraaryl-propylalkohol und von

¹⁾ Bergmann u. Meyer, wird demnächst publiziert.

da in normaler Weise zum Allen führt, ist von Vorländer und Siebert³⁾ ausgearbeitet worden und hat auch bei den obengenannten beiden halogenierten Allenen zum Ziele geführt. In anderen Fällen waren wir jedoch weniger erfolgreich. So ließ sich zwar Benzal-p-bromacetophenon (I, Ar₁ = C₆H₅, Ar₂ = C₆H₄Br) mit Phenylmagnesiumbromid in 1,1-Diphenyl-3-(p-bromphenyl)-propanon-(3) (II, Ar₁ = Ar₂ = C₆H₅, Ar₃ = C₆H₄Br) verwandeln, aber die weitere Grignardierung dieses Ketons und des analogen 1,3-Di-(p-bromphenyl)-1-phenyl-propanons-(3) (II, Ar₁ = C₆H₅, Ar₂ = Ar₃ = C₆H₄Br)¹⁾ mit p-Bromphenylmagnesiumbromid ergab keine kristallisierten Produkte. Dasselbe war bei der Umsetzung des aus p-Brombenzaldehyd und p-Bromacetophenon leicht zugänglichen²⁾ p-Brombenzal-p-bromacetophenons (I, Ar₁ = Ar₂ = C₆H₄Br) mit p-Bromphenylmagnesiumbromid schon bei der ersten Stufe der Fall.

2. Von K. Ziegler⁴⁾ ist in der Umsetzung von Diarylvinylmagnesiumbromiden mit Diarylketonen ein schöner Weg zur Darstellung von Tetraaryllallylalkoholen angegeben worden:



Er ist deswegen recht einfach, weil sowohl die Beschaffung der Ausgangsmaterialien als die Dehydratisierung (schon durch einfaches Erhitzen) des Reaktionsproduktes im allgemeinen glatt durchzuführen ist. Unsere Versuche haben allerdings — in Übereinstimmung übrigens mit Angaben von Hurd und Webb⁵⁾ — gezeigt, daß die Brauchbarkeit dieser zweiten

³⁾ Ber. 39, 1024 (1906); vgl. Schlenk u. Bergmann, Ann. Chem. 463, 234 (1928).

²⁾ Diese Verbindung ist nach Abschluß unserer Versuche auf demselben Wege auch von A. H. Blatt, Journ. Amer. chem. Soc. 53, 1139 (1931) dargestellt worden.

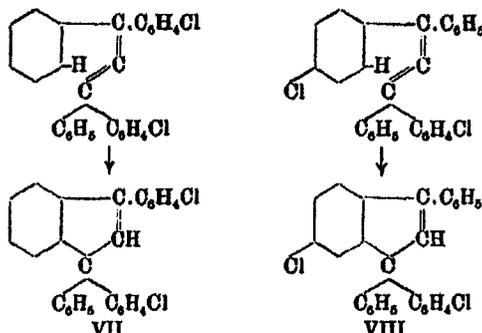
⁴⁾ Ann. Chem. 434, 34 (1925). — Vgl. Ziegler u. Sauerlich, Ber. 63, 1851 (1930).

⁵⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 49, 546 (1927).

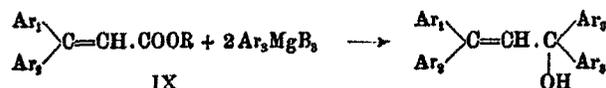
Methode im wesentlichen auf Kohlenwasserstoffradikale beschränkt ist, während Verbindungen mit halogenierten Resten nicht oder nur sehr schwierig darzustellen waren. So konnten wir Diphenylvinylmagnesiumbromid (IIIa, $Ar_1 = Ar_2 = C_6H_5$) sehr leicht mit Di-p-tolyketon (IV, $Ar_3 = Ar_4 = C_6H_4 \cdot CH_3$) und ebenso mit Fluorenon ($IV, Ar_3 + Ar_4 = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}$) zu den entsprechenden

Allylalkoholen umsetzen und aus dem 3,3-Diphenyl-1-biphenylallylalkohol auch durch Behandeln mit Eisessig oder Acetylchlorid des 1,1-Diphenyl-3-biphenylallen herstellen, aber bei den Versuchen zur Darstellung halogener Allene störten zwei Eigenarten der in Rede stehenden Methode stets die Gewinnung der Tetraarylallylalkohole bzw. Tetraaryllene. Das ist erstens die Tatsache, daß die Diarylvinylbromide stets in mehr oder weniger großem Ausmaße der Würtzischen Synthese unterliegen und 1,1,4,4-Tetraarylbutadiene-(1,3) (VI) liefern, und zweitens die leichte Disproportionierbarkeit der Tetraarylallylalkohole. So zerfiel das an seiner charakteristischen Schwefelsäurereaktion (zuerst intensiv braunviolett, dann rotgelb) als Tetraarylallylalkohol kenntliche Kondensationsprodukt aus Diphenylvinylmagnesiumbromid (IIIa, $Ar_1 = Ar_2 = C_6H_5$) und p-Brombenzophenon (IV, $Ar_3 = C_6H_5$, $Ar_4 = C_6H_4 \cdot Br$) beim Erwärmen (im Versuch der Wasserabspaltung) allmählich in p-Chlorbenzophenon und as. Diphenyläthylen, wobei naturgemäß die Fähigkeit zu der geschilderten Farbreaktion verschwand. Von Erfolg waren auf diesem Wege nur die folgenden Umsetzungen gekrönt: Aus Diphenylvinylmagnesiumbromid und p,p'-Dichlor- sowie p,p'-Dibrombenzophenon ließen sich in mäßiger Ausbeute der 3,3-Diphenyl-1,1-di-(p-chlorphenyl)- bzw. 1,1-di-(p-bromphenyl)-allylalkohol (V, $Ar_1 = Ar_2 = C_6H_5$, $Ar_3 = Ar_4 = C_6H_4 \cdot Cl$ bzw. $C_6H_4 \cdot Br$) herstellen — sie konnten auch durch Dehydratisierung in 1,1-Di-phenyl-3,3-di-(p-chlorphenyl)- bzw. 3,3-di-(p-bromphenyl)-allen übergeführt werden —, aber p-Bromphenyl-phenyl-vinylbromid (III, $Ar_1 = C_6H_5$, $Ar_2 = C_6H_4 \cdot Br$) reagierte mit Magnesium nicht, und aus p-Chlorphenyl-phenylvinylbromid (III, $Ar_1 = C_6H_5$, $Ar_2 = C_6H_4 \cdot Cl$) entstand bei der Grignardierung und Umsetzung mit p-Chlorbenzophenon vorwiegend 1,4-Di-phenyl-1,4-di-p-chlorphenyl-butadien-(1,3) (VI,

$Ar_1 = Ar_3 = C_6H_5$, $Ar_2 = Ar_4 = C_6H_4Cl$), und der gleichzeitig gebildete 1,3-Di-p-chlorphenyl-1,3-diphenyl-allylalkohol (V, $Ar_1 = Ar_3 = C_6H_5$, $Ar_2 = Ar_4 = C_6H_4Cl$) konnte weder als solcher noch in Form des zugehörigen Tetraaryllallens kristallisiert erhalten werden. Seine Bildung mußte durch die Überführung in ein wohlkristallisiertes Isomeres der Indenreihe mittels konz. Säure bewiesen werden, eine Reaktion, die theoretisch nach folgendem Schema zum 1,3-Di-p-chlorphenyl-1-phenyl-inden (VII) oder zum 1,3-Di-phenyl-1-p-chlorphenyl-6-chlor-inden (VIII) führen kann:



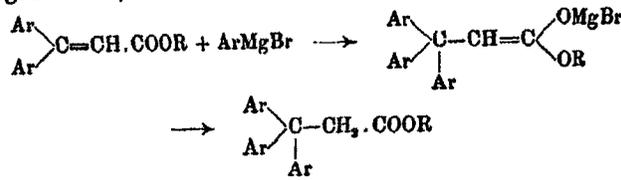
3. Die dritte in Betracht kommende Methode, die ebenfalls Tetraaryllallylalkohole liefert, besteht in der Einwirkung von Grignardschen Verbindungen auf β -Aryl-zimtester⁹⁾:



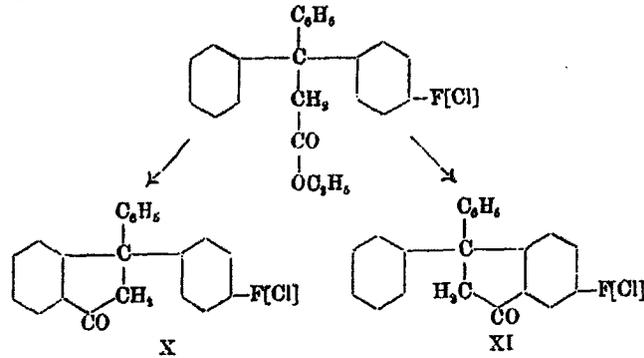
Sie führt, wie die Formulierung zeigt, höchstens zu Allenen mit drei verschiedenen Arylresten. Diese Methode hatte sich im Fall des β -Phenylzimtesters, der mit Phenylmagnesiumbromid umgesetzt wurde, ausgezeichnet bewährt. In den zahlreichen, nunmehr von uns untersuchten Fällen entstanden zwar die Tetraaryllallylalkohole, aber ihre Bildung konnte nur an der intensiven Farbreaktion der Rohprodukte mit konz. Schwefelsäure konstatiert werden; isolieren ließen sie sich in keinem Falle. Wenn nämlich überhaupt etwas Brauchbares aus den stets öligen Reaktionsgemischen herausgeleitet werden konnte,

⁹⁾ Schlenk u. Bergmann, Ann. Chem. 463, 237 (1928).

waren es Produkte einer anderen Reaktion. Bei der Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf β -p-Fluorphenyl- und β -p-Chlorphenyl-zimtester (IX, $\text{Ar}_1 = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{Ar}_2 = \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Cl}$ bzw. $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{F}$) entstand eine Verbindung $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{OF}$ bzw. $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{OCl}$; also war nur Aufnahme eines Mol. Grignard-Verbindung und Abspaltung von Alkohol eingetreten. Offensichtlich hatten die α, β -ungesättigten Ester statt — wie erwartet — in 1,2-Stellung die Grignardsche Verbindung in 1,4 aufgenommen und Triarylpropionester gebildet⁷⁾, die im Verlauf der Aufarbeitung sich unter Abspaltung von Alkohol zu 3,3-Diarylhydrindonen umgewandelt⁸⁾ hatten:



Je nachdem, ob ein unsubstituiertes Phenyl oder das halogenierte Phenyl an der Ringbildung sich beteiligt hat, können die gefundenen Verbindungen die Formel eines 3-Phenyl-3-p-fluorphenyl- bzw. 3-p-chlorphenyl-hydrindons-(1) oder eines 3,3-Diphenyl-6-chlor- bzw. 6-fluor-hydrindons-(1) (X oder XI) besitzen.



⁷⁾ Solche 1,4-Addition ist in ähnlichen Fällen längst bekannt. Vgl. Houben-Weyl, Bd. IV, 840 (1924).

⁸⁾ Vgl. die Gewinnung von 3,3-Diphenylhydrindon, Meureu und Mitarbeiter, Bull. Soc. chim. [4] 43, 1887 [1928]; Gagnon, Ann. Chem. [10] 12, 296 (1929); Bergmann u. Weiß, Ann. Chem. 480, 57 (1930).

Zur Darstellung der β -Arylzimtester wurde die Kondensation von Diarylketonen mit Zink und Bromessigester und anschließende Wasserabspaltung benutzt. Von Ketonen wurden die folgenden verwendet: p-Fluorbenzophenon, p-Chlorbenzophenon, p-Brombenzophenon, p-Jodbenzophenon, p,p'-Difluorbenzophenon, p,p'-Dichlorbenzophenon, p,p'-Dibrombenzophenon, p,p'-Dimethylbenzophenon, Desoxybenzoin und Xanthon. Keine Reaktion trat mit Xanthon ein⁹⁾, und auch der Versuch mit p,p'-Difluorbenzophenon lieferte das Keton zurück. Hier glauben wir jedoch, daß Reaktion eingetreten war — zumal das p-Fluorbenzophenon besonders stürmisch mit Zink und Bromessigester reagierte — und daß nur die leichte Disproportionierung des gebildeten β,β -Di-p-fluor-hydracrylsäureesters seine Isolierung verhinderte. Denn auch der β,β -Di-p-brom-hydracrylsäureester disproportioniert sich so leicht zu Di-p-brombenzophenon und Essigester, daß seine Darstellung nur unter ganz bestimmten Bedingungen gelingt. Dieselbe Beobachtung haben wir auch im Fall des p,p'-Dimethylbenzophenons gemacht, das so leicht aus dem Di-p-tolyl-hydracrylsäureester zurückgebildet wird, daß sogar die Wasserabspaltung aus letzterem zunächst große Schwierigkeiten verursachte.

Diese Wasserabspaltung zum entsprechenden β -Arylzimtester führten wir sonst stets durch Erhitzen mit 85 Prozent Ameisensäure auf 150° durch. Aus dem β,β -Di-p-tolyl-hydracrylsäureester entstand auf diesem Wege nur eine geringe Menge β -p-Tolyl-p-methylzimtsäure (neben viel p,p'-Dimethylbenzophenon), und auch das Erhitzen mit Kaliumbisulfat oder mit Phosphorpentoxyd in Benzol führte nur zur Disproportionierung. Behandlung mit warmer alkoholischer Natronlauge¹⁰⁾ bewirkte zwar Verseifung, aber keine Dehydratisierung, und erst die Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf die mit Natrium-

⁹⁾ γ -Pyrone und ähnliche Verbindungen, sowie ihre Benzoderivate zeichnen sich häufig durch besondere Reaktionsträgheit der Carbonylgruppe aus. Vgl. z. B. Feist, Ann. Chem. 257, 278 (1890); Spiegler, Ber. 17, 808 (1884); Meyer-Jacobsohn, 2. Bd., 3. Teil, S. 701, 854 (Berlin u. Leipzig 1929).

¹⁰⁾ Ein ähnliches Verfahren zu ähnlichem Zweck haben kürzlich Kuhn u. Hoffer [Ber. 65, 651 (1932)] mit Erfolg benutzt.

sulfat versetzte alkoholisch-benzolische Lösung des Oxyesters führte zum Ziel.^{10a)}

Die verwendeten Ketone waren sämtlich schon bekannt, mit Ausnahme des p-Fluor- und des p,p'-Difluor-benzophenons.¹¹⁾ Ersteres stellten wir aus Benzoylchlorid und Fluorbenzol, letzteres aus Tetrachlorkohlenstoff und Fluorbenzol mittels Aluminiumchlorid dar. In letzterem Fall entstand primär natürlich das Di-p-fluor-benzophenonchlorid, das in rohem Zustand mit konz. Schwefelsäure versift wurde. Von beiden Ketonen wurde das Phenylhydrazon, von ersterem auch das Oxim dargestellt. Das Oxim des p-Fluorbenzophenons (XII) gab bei der Beckmannschen Umlagerung unter Wanderung des halogenierten Restes Benz-p-fluoranilid (XIII), das auch aus p-Fluoranilin und Benzoylchlorid aufgebaut werden konnte, war also im Sinne der Meisenheimerschen Anschauungen die syn-Phenylform.¹²⁾

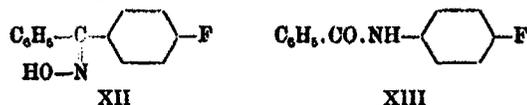
Zusammenfassend läßt sich sagen, daß auch bei unseren Versuchen — unbeschadet des Interesses, das einige Teilergebnisse verdienen — die mangelnde Krystallisationsfähigkeit der Allene und ihrer Derivate sich sehr bemerkbar gemacht hat,

^{10a)} Vgl. de Fazi, R. A. L. [5] 24 I, 441 (1915). Gazz. chim. ital. 45 (1), 555 (1915).

¹¹⁾ In Übereinstimmung mit den Angaben von Koopal [R. 34, 154 (1915)] läßt sich p-Jodbenzophenon sehr bequem, wenn auch nicht in besonders guter Ausbeute, aus Benzoylchlorid und Jodbenzol darstellen. Es ist übrigens interessant, daß die Reaktionsgeschwindigkeit bei dieser Umsetzung in der Reihe Jodbenzol-Brombenzol-Chlorbenzol-Fluorbenzol beträchtlich zunimmt.

¹²⁾ Bei den anderen p-Halogenbenzophenonen liegen die Verhältnisse unseres Erachtens noch nicht klar. In der Reihe p-Chlor-, p-Brom-, p-Jodbenzophenon sind zwar die niedrigschmelzenden Isomeren isoliert worden; sie zeichnen sich aber durch steigende Tendenz zur Umlagerung in die höherschmelzenden aus. (Auch die weiter unten mitgeteilten Versuchsbeschreibungen deuten auf die Bildung eines zweiten Oxims, das wir aber nicht isolieren konnten.) Die stabilen Oxime der genannten drei Halogenbenzophenone sind nach dem Verlauf der Beckmannschen Umlagerung die anti-Phenylformen. Nur beim niedrigschmelzenden p-Chlorbenzophenonoxim ist wenigstens teilweise Umlagerung in das XIII entsprechende Benz-p-chloranilid — also ohne vorherige Isomerisierung — beobachtet worden. Demuth u. Dittrich, Ber. 23, 8810 (1890); Wegerhoff, Ann. Chem. 252, 7 (1889); Hantzsch, Ber. 24, 56 (1891); Schäfer, Ann. Chem. 264, 156 (1891); Hoffmann, Ann. Chem. 264, 138 (1891).

die bisher die Beantwortung der Frage nach dem räumlichen Bau des Allensystems verhinderte.



Beschreibung der Versuche

1,1-Diphenyl-3-(p-bromphenyl)-propanen-(3),

(II, Ar₁ = Ar₂ = C₆H₅; Ar₃ = C₆H₄Br)

83 g Benzal-p-bromacetophenon (I; Ar₁ = C₆H₅; Ar₂ = C₆H₄Br)¹⁾ wurden mit 9 g Magnesium und 58 g Brombenzol grignardiert. Die übliche Aufarbeitung lieferte ein grauweißes Pulver, das aus Propylalkohol umkrystallisiert wurde. Farblose Täfelchen vom Schmp. 137—139°. Ausbeute: 80 g.

0,1041 g Subst.: 0,2633 g CO₂, 0,0446 g H₂O.

C ₂₁ H ₁₇ OBr	Ber. C 69,0	H 4,7
„ „	Gef. „ 69,0	„ 4,8

p-Brombenzal-p-bromacetophenon (I, Ar₁ = Ar₂ = C₆H₄Br)

In ein eisgekühltes Gemisch von 34,4 g p-Bromacetophenon¹⁾, 32 g p-Brombenzaldehyd¹³⁾ und 7 ccm Alkohol wird eine gleichfalls vorher eisgekühlte Mischung von 1 g Atzkali mit 5 ccm Methyl- und 8 ccm Äthylalkohol portionsweise unter Schütteln eingetragen. Die dunkle Lösung erstarrt unter Erwärmung zu einem Krystallbrei, der abgesaugt, gründlich mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Toluol umkrystallisiert wird. Nadeln vom Schmp. 185—186°. Ausbeute: 35 g.

0,1340 g Subst.: 0,2412 g CO₂, 0,0341 g H₂O.

C ₁₈ H ₁₀ OBr ₂	Ber. C 49,2	H 2,7
„ „	Gef. „ 49,1	„ 2,8

1,1-Di-tolyl-3,3-diphenyl-allylalkohol,

(V, Ar₁ = Ar₂ = C₆H₅, Ar₃ = Ar₄ = C₆H₄·CH₃)

Zur Grignardlösung¹⁴⁾ aus 5 g Magnesium und 26 g Diphenylvinylbromid¹⁵⁾ wurden 17 g festes, feingepulvertes Di-

¹³⁾ Zur Darstellung vgl. Bergmann, Ber. 64, 1483 (1931).

¹⁴⁾ Vgl. K Ziegler, Ann. Chem. 434, 56 (1923).

¹⁵⁾ Darstellung nach Lipp, Ber. 56, 567 (1923).

tolylketon gegeben. Es wurde 2 Stunden gekocht und am nächsten Tag mit Eis und Salmiak zersetzt. Beim Aufarbeiten wurde ein Krystallgemisch aus Tetraphenylbutadien und dem gesuchten Carbinol erhalten, das durch fraktionierte Krystallisation aus Methyläthylketon getrennt wurde, da die üblichen Lösungsmittel keine Trennung gestatteten. Das gepulverte Produkt wurde in ziemlich viel siedendem Lösungsmittel gelöst und im Dewargefäß langsam erkalten gelassen. Dabei schied sich fast alles Tetraphenylbutadien ab. Die Lösung wurde durch Eindampfen stark konzentriert, wobei das Carbinol in schön ausgebildeten, farblosen Würfeln auskrystallisierte, die sich durch Auslesen vollständig von dem Nebenprodukt befreien ließen. Umkrystallisieren aus Benzin. Schmp. 149 bis 150° (ab 150° Gasentwicklung).

4,625 mg Subst.: 15,127 mg CO₂, 2,81 mg H₂O. — 0,288, 0,270 mg Subst.: 2,765, 3,016 mg Campher = 11,0, 9,5°.

C ₂₀ H ₁₆ O	Ber. C 89,2	H 6,7	Mol.-Gew. 390
	Gef. „ 89,2	„ 6,8	„ 372, 377

1-Biphenylen-3,3-diphenyl-allylalkohol (entspr. V)

Aus 5 g Magnesium und 26 g Diphenylvinylbromid wurde die Grignardlösung bereitet und nach 2 stündigem Kochen vom überschüssigen Magnesium abgegossen. Bei der Zugabe von 14,6 g feingepulvertem Fluorencn trat unter Aufsieden des Äthers heftige Reaktion ein. Es wurde wenig Äther nachgefüllt und 1 Stunde gekocht. Beim Zersetzen mit Eis und Salmiak am folgenden Tage schied sich die Hauptmenge des gebildeten, in Äther ziemlich schwer löslichen (es ist daher gut, in möglichst konz. Ätherlösung zu arbeiten) Tetraphenylbutadiens aus. Die abfiltrierte Ätherlösung ergab nach dem Trocknen und Eindampfen ein gelbes Öl, das mit wenig Eisessig versetzt und in den Eisschrank gestellt wurde. Nach einiger Zeit hatte sich das übrige Tetraphenylbutadien völlig ausgeschieden; es wurde abgesaugt und nochmals etwas Eisessig zugesetzt. Nach ganz kurzer Zeit schieden sich nun schöne, farblose rhombische Tafeln aus (13,5 g), die abgesaugt und mehrmals aus Petroläther umkrystallisiert wurden. Ausbeute an reinem Produkt 11 g. Schmelzpunkt (unter Gasentwicklung) 118—121°. Aus der zurückbleibenden, immer

noch beträchtlichen Menge Öles konnten keine Krystalle weiter isoliert werden. Das Produkt gab mit konz. Schwefelsäure eine rötlichbraune Färbung.

0,1598 g Subst.: 0,5070 g CO₂, 0,0811 g H₂O. — 0,272, 0,274 mg Subst.: 2,955, 2,745 mg Campher = 9,5, 10,2°.

C ₂₇ H ₂₀ O	Ber. C 90,0	H 5,5	Mol.-Gew. 360
	Gef. „ 89,9	„ 5,9	„ 358, 362

1-Biphenyl-3,3-diphenylallen

1. Man erhitzt das Carbinol mit Eisessig kurz zum Sieden, fällt mit Wasser aus, trocknet und krystallisiert aus Benzin um. Farblose, derbe Prismen vom Schmp. 139—140°. Ausbeute: quantitativ.

2. 1 g Carbinol wird mit 10 cem Acetylchlorid, bei dessen Zugabe eine intensive, aber sehr vergängliche Dunkelgrünfärbung auftritt, 3 Stunden gekocht. Beim Abdestillieren hinterläßt die Lösung das reine Allen, das beim Reiben mit dem Glasstab sofort krystallisiert. Mischprobe!

4,900 mg Subst.: 17,010 mg CO₂, 2,28 mg H₂O. — 0,173 mg Subst.: 1,915 mg Campher = 10,9°.

C ₂₇ H ₁₈	Ber. C 94,7	H 5,3	Mol.-Gew. 342
	Gef. „ 94,7	„ 5,2	„ 332

3,3-Diphenyl-1,1-di-p-bromphenyl-allylalkohol,

(V, Ar₁ = Ar₂ = C₆H₅, Ar₃ = Ar₄ = C₆H₄Br)

Das in der üblichen Weise erhaltene Reaktionsgemisch aus 2,5 g Magnesium, 26 g Diphenylvinylbromid und 27,2 g p,p'-Dibrombenzophenon lieferte beim Zersetzen mit Eis und Salmiak als festes Produkt Tetraphenylbutadien (Schmp. 200°) und als Rückstand der ätherischen Lösung ein Gemisch von Tetraphenylbutadien (Nadeln), p,p'-Dibrombenzophenon (Blättern) und den halbkugeligen Drusen des Allylalkohols, das nach dem Umkrystallisieren aus Benzin mechanisch zerlegt werden konnte. Die Drusen schmolzen trotz mehrmaliger Krystallisation aus Benzin infolge spontaner Wasserabspaltung nicht scharf: Meniskusbildung bei 91—92°, klare Schmelze bei 110°, etwa dem Schmelzpunkt des entsprechenden Allens.

4,550 mg Subst.: 10,280 mg CO₂, 1,76 mg H₂O. — 3,448 mg Subst.:
1,057 mg Br.

C ₂₇ H ₂₀ OBr ₂	Ber. C 82,3	H 4,0	Br 80,8
	Gef. „ 81,8	„ 4,8	„ 80,7

1,1-Di-p-bromphenyl-3,3-diphenyl-allen

Der vorstehend beschriebene Allylkohol wurde 15 Minuten im Ölbad auf 130° erhitzt. Das Produkt krystallisierte beim Anreiben mit Aceton. Aus Methylalkohol farblose Nadeln vom Schmp. 112—114°. Ausbeute: höchstens 50% des angesetzten Allylkohols.

3,282 mg Subst.: 7,725 mg CO₂, 1,16 mg H₂O. — 2,188 mg Subst.:
0,670 mg Br.

C ₂₇ H ₁₈ Br ₂	Ber. C 64,5	H 3,6	Br 81,9
	Gef. „ 64,2	„ 4,0	„ 81,4

3,3-Diphenyl-1,1-di-p-chlorphenyl-allylkohol,

(V, Ar₁ = Ar₂ = C₆H₅, Ar₃ = Ar₄ = C₆H₄Cl)

und 1,1-Di-p-chlorphenyl-3,3-diphenyl-allen

2,6 g Magnesium, 26 g Diphenylvinylbromid und 20,5 g p,p'-Dichlorbenzophenon wurden wie oben kondensiert. Aus der ätherischen Lösung hinterblieben Krystalle, die starke Allenreaktion zeigten und mit viel Petroläther angerieben wurden. Unlöslich blieb dabei p,p'-Dichlorbenzophenon und etwas Tetraphenylbutadien, aus dem Petroläther schied sich nach dem Einengen beim Reiben der 1,1-Di-p-chlorphenyl-3,3-diphenyl-allylkohol ab, der, aus Benzin umkrystallisiert, bei 85° schmolz. Ausbeute: 4 g.

4,771 mg Subst.: 13,260 mg CO₂, 2,36 mg H₂O.

C ₂₇ H ₂₀ OCl ₂	Ber. C 75,2	H 4,7
	Gef. „ 75,8	„ 5,5

Das Allen wurde durch 3 $\frac{1}{2}$ stündiges Erhitzen von 2 g des beschriebenen Allylkohols auf 130—150° gewonnen. Es trat deutlich Wasserabspaltung ein. Das Rohprodukt krystallisierte beim Stehen seiner acetonischen Lösung in mäßiger Ausbeute. Aus Methylalkohol zu Drusen vereinigte Nadeln vom Schmelzpunkt 93—95°.

4,960 mg Subst.: 14,165 mg CO₂, 2,04 mg H₂O.

C ₂₇ H ₁₆ Cl ₂	Ber. C 78,4	H 4,4
	Gef. „ 77,9	„ 4,6

p-Chlordiphenylbromid und p-Chlorbenzophenon

5 g Magnesium wurden mit Bromäthyl angeätzt und mit 28,7 g hochschmelzendem p-Chlordiphenylvinylbromid¹⁰⁾ zur Reaktion gebracht. Nach dem Aufhören der lebhaften Umsetzung wurde noch 2 1/2 Stunden am Wasserbad gekocht, vom überschüssigen Metall abgegossen und 11,7 g p-Chlorbenzophenon (50% d. Th.) hinzugefügt. Die Reaktion war sehr heftig. Das Reaktionsgemisch wurde noch 1 Stunde im Kochen erhalten und über Nacht stehengelassen. Am anderen Tage wurde die ätherische Lösung mit Eis und Chlorammonium zersetzt. Diese ließ man 2 Tage stehen. Der unlösliche Anteil (1,2 g) wurde isoliert und aus Amylalkohol umkrystallisiert. Gelblichgrüne Nadeln vom Schmp. 230°, die durch Analyse als 1,4-Dichlorphenyl-1,4-diphenylbutadien erwiesen wurden (VI, Ar₁ = Ar₂ = C₆H₅, Ar₃ = Ar₄ = C₆H₄.Cl).

4,918 mg Subst.: 14,160 mg CO₂, 2,18 mg H₂O. — 3,454 mg Subst.: 0,587 mg Chlor.

C ₂₀ H ₁₀ Cl ₂	Ber. C 78,7	H 4,7	Cl 16,6
	Gef. „ 78,5	„ 4,8	„ 15,6

Die ätherische Lösung wurde getrocknet und eingedampft und der ölige Rückstand mit Aceton angerieben, was nach einigem Stehen zu weiteren 0,5 g des öligen Butadienderivates führte. Ein Allenderivat konnte trotz der intensiven Schwefelsäurereaktion des Rohproduktes nicht isoliert werden; daß ein Allenabkömmling entstanden war, bewies die Umlagerung zu 1,3-Diphenyl-1-p-chlorphenyl-6-chlorinden (VIII) oder 1,3-Di-p-chlorphenyl-1-phenylinden (VII): Das schmierige hellbraune Rohprodukt wurde in der hinreichenden Menge Eisessig gelöst und 6 Stunden lang mit Chlorwasserstoffgas behandelt. Dann wurde in 2 Liter Wasser gegossen und mit Benzol extrahiert, entsäuert, eingedampft und der harzige Rückstand mit Eisessig zur Krystallisation gebracht. Ausbeute: 9 g. Aus Propylalkohol schwach gelbliche Krystalle vom Schmp. 139°.

4,684 mg Subst.: 13,270 mg CO₂, 1,88 mg H₂O.

C ₂₇ H ₁₆ Cl ₂	Ber. C 78,4	H 4,4
	Gef. „ 78,1	„ 4,5

¹⁰⁾ Darstellung nach Bergmann, Engel u. Meyer, Ber. 65, 446 (1932).

p-Fluorbenzophenon

108 g Fluorbenzol¹⁷⁾ (etwas mehr als die berechnete Menge) wurden mit 140 g Benzoylchlorid (1 Mol.) gemischt. Innerhalb von 8 Stunden wurden 133 g Aluminiumchlorid in Portionen hinzugegeben, wobei heftige Reaktion eintrat. Darauf wurde 4 Stunden auf dem Wasserbad gekocht und am anderen Tage mit Eis und konz. Salzsäure zersetzt, mit Benzol aufgenommen, entsäuert und mit Natriumsulfat getrocknet. Das beim Abdampfen des Benzols hinterbleibende, in der Kälte erstarrte Produkt wurde im Säbelkolben der Vakuumdestillation unterworfen. Es destillierte bei 159–161° und 13 mm Druck über und erstarrte zu Nadeln vom Schmp. 45–47°. Ausbeute 134 g (64% d. Th.).

0,1417 g Subst.: 0,4027 g CO₂, 0,0592 g H₂O.

C ₁₃ H ₉ OF	Ber. C 78,0	H 4,5
	Gef. „ 77,5	„ 4,7

p-Fluorbenzophenon-phenylhydrazon

4 g p-Fluorbenzophenon wurden mit 2,16 g Phenylhydrazin und 50 ccm Alkohol auf dem Wasserbad 5 Stunden zum Kochen erhitzt und dann über Nacht in den Eisschrank gestellt. Es krystallisierte ein Teil des Hydrazons aus, der Rest konnte durch Einengen der Mutterlauge gewonnen werden. Aus Äthylalkohol farblose Nadeln vom Schmp. 105°. Ausbeute: 2,9 g.

0,0856 g Subst.: 0,2470 g CO₂, 0,0892 g H₂O.

C ₁₉ H ₁₆ N ₂ F	Ber. C 78,6	H 5,2
	Gef. „ 78,7	„ 5,1

p-Fluorbenzophenonoxim (XII)

5,5 g Fluorbenzophenon wurden mit 6 g Hydroxylaminchlorhydrat in einer Mischung von 65 ccm absolutem Alkohol und 40 ccm Wasser gelöst und nach Zusatz einer Lösung von 10 g Natriumhydroxyd in 15 ccm Wasser 1 Stunde am Rückflußkühler gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde dann mit viel Wasser zersetzt und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei sofort das Oxim in fein krystallisierter Form ausfiel. Nach mehrstündigem Stehen wurde abgesaugt, mit Wasser ge-

¹⁷⁾ Schiemann u. Balz, Ber. 60, 1188 (1927).

waschen und getrocknet. Aus Essigsäure glänzende Blättchen, die nicht ganz scharf bei 135° schmolzen.

0,0606 g Subst.: 0,1620 g CO₂, 0,0275 g H₂O.

C ₁₃ H ₁₀ ONF	Ber. C 72,6	H 4,7
	Gef. „ 72,9	„ 5,1

Beckmannsche Umlagerung des p-Fluorbenzophenonoxims

2 g Fluorbenzophenonoxim wurden in 30 ccm absolutem Äther gelöst und 3 g fein gepulvertes Phosphorpentachlorid zugegeben. Unter heftiger Reaktion fand die Umwandlung statt. Der Äther wurde abdestilliert und der ölige Rückstand in einer Reibschale mit zerstoßenem Eis zerrieben. Dabei wandelte sich das Öl in ein festes, körniges Produkt um, welches fein gepulvert, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet wurde. Aus Alkohol zu Sternen vereinigte Nadeln vom Schmelzpunkt 178°; Ausbeute 1 g. Das so erhaltene Produkt ist, wie die Synthese gezeigt hat, Benzoesäure-p-fluoranilid, aber offenbar nicht ganz rein, da es zu tief schmilzt.

0,0892 g Subst.: 0,2845 g CO₂, 0,0371 g H₂O.

C ₁₃ H ₁₀ ONF	Ber. C 72,6	H 4,7
	Gef. „ 72,5	„ 4,7

Synthese des Benzoesäure-p-fluoranilids (XIII)

1,4 g Fluoranilin¹⁴⁾ wurden in einer Stöpselflasche mit 1,8 g Benzoylchlorid versetzt; unter sehr starker Erwärmung entstand sofort ein festes weißes Produkt. Nach dem Erkalten wurden 27 ccm absoluter Äther und 3 g fein gepulvertes Kaliumcarbonat hinzugegeben. Dann wurde etwa 24 Stunden auf der Maschine geschüttelt, der Äther auf dem Wasserbade abgedampft und der Rückstand abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Aus Alkohol Nadeln vom Schmp. 187°. Ausbeute: 1,8 g. Mischprobe.

p-Jodbenzophenon

In eine am Wasserbad erwärmte Mischung von 42,5 g Jodbenzol und 28 g Benzoylchlorid werden 26,6 g Aluminium-

¹⁴⁾ Darstellung nach Schiemann u. Pillarsky, Ber. 62, 3041 (1929).

chlorid eingetragen. Man erhitzt noch 4 Stunden, zersetzt und extrahiert mit Benzol. Der erstarrte Abdampfrückstand wird durch Anreiben mit Methanol gereinigt. Schmp. 100 bis 101°. Ausbeute: 18 g.

p,p'-Difluorbenzophenon

In eine Mischung von 50 ccm Fluorbenzol, 25 ccm Tetrachlorkohlenstoff und 200 ccm Schwefelkohlenstoff trägt man allmählich 80 g Aluminiumchlorid ein, die sich sehr lebhaft umsetzen. Dann wird 8 Tage stehengelassen, mit Eis und rauchender Salzsäure zersetzt, abgedampft und der Rückstand 3 Tage mit 200 ccm konz. Schwefelsäure stehengelassen. Man gießt auf Eis, saugt scharf ab und kristallisiert aus Alkohol um. Farblose Blätter vom Schmp. 109°. Ausbeute: 18,8 g.

0,1280 g Subst.: 0,3286 g CO₂, 0,0428 g H₂O.

C ₁₅ H ₆ OF ₂	Ber. C 71,6	H 3,7
	Gef. „ 71,8	„ 3,9

Phenylhydrazon: 2 g Keton und 1,1 g Phenylhydrazin werden mit 20 ccm Alkohol am Wasserbad 5 Stunden gekocht. Beim Stehen kristallisiert das Produkt (2,6 g) aus. Aus Propylalkohol hexagonale Stäbchen vom Schmp. 146—147°.

0,1312 g Subst.: 0,3556 g CO₂, 0,0566 g H₂O.

C ₁₉ H ₁₄ N ₂ F ₂	Ber. C 74,0	H 4,5
	Gef. „ 73,9	„ 4,8

β-p-Fluorphenyl-β-phenyl-hydracrylsäureester

In einem Literkolben wurden 20 g Zinkfitter (fein; Kahlbaum) mit 80 g p-Fluorbenzophenon und 50 g Bromessigester in 180 g Benzol bis zum Einsetzen der heftigen Reaktion und nach ihrem Aufhören noch 3 Stunden am Wasserbad erhitzt. Am anderen Tag wurde mit Eis und verdünnter Schwefelsäure zersetzt, nach Zusatz von etwas Benzol abgetrennt, getrocknet und eingedampft. Aus Methylalkohol Nadeln vom Schmp. 86°. Ausbeute: 21 g.

0,0984 g Subst.: 0,2574 g CO₂, 0,0516 g H₂O.

C ₁₇ H ₁₁ O ₂ F	Ber. C 71,5	H 5,9
	Gef. „ 71,3	„ 5,9

β -p-Fluorphenyl-zimtsäure-äthylester

29 g des vorstehend beschriebenen Oxyesters wurden mit 87 ccm 85prozent. Ameisensäure 3 Stunden im Ölbad auf 150° erhitzt. Man goß in Wasser, ätherte aus, entsäuerte, trocknete mit Natriumsulfat, dampfte ab und destillierte im Vakuum. Kp., 193—194°. Nadeln vom Schmp. 61°. Ausbeute: 16 g.

0,1794 g Subst.: 0,4978 g CO₂, 0,0867 g H₂O.

C ₁₇ H ₁₅ O ₂ F	Ber. C 75,6	H 5,6
	Gef. „ 75,6	„ 5,4

**3-Phenyl-3-p-fluorphenyl-hydrindon-(1) (X) oder
3,3-Diphenyl-6-fluorhydrindon-(1) (XI)**

Zu der aus 5,7 g Magnesium und 40 g Brombenzol dargestellten Grignardlösung (4 Mol.) wurden 16 g β -p-Fluorphenyl-zimtsäureäthylester gegeben. Die Reaktion war nicht besonders lebhaft; 2 Stunden wurde das Reaktionsgemisch noch auf dem Wasserbade im Kochen erhalten und am anderen Tage mit Eis und verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Die ätherische Schicht wurde von der wäßrigen getrennt, neutralisiert und mit Natriumsulfat getrocknet. Dann wurde der Äther aus dem Wasserbade abdestilliert; es hinterblieb eine klare, flüssige Masse, die eine kräftige Allenreaktion zeigte. Da angenommen wurde, daß p-Fluor-tetraphenyl-allylalkohol vorlag, wurde das Produkt 1 Stunde im Ölbad auf 150° erhitzt. In der Tat trat deutliche Wasserabspaltung ein, jedoch konnte auch aus dem so erhaltenen Präparat nichts Krystallisiertes gewonnen werden. Es wurde daher der Vakuumdestillation unterworfen. Zunächst ging (10—11 mm Druck, 121—126°) etwas Biphenyl über, das am Schmelzpunkt und Geruch erkannt wurde; dann zwei Fraktionen bei 130—180° und 185—190°, die starke Allenreaktion zeigten, aber nicht zum Krystallisieren zu bringen waren. Im Kolben hinterblieb ein harter, schwarzer Rest, der beim Stehen mit Aceton krystallisierte. Aus Alkohol bräunliche Prismen (1,7 g), die bei 120—122° schmolzen und der Analyse nach eines der oben bezeichneten Hydrindone waren.

4,980 mg, 0,0901 g Subst.: 15,230 mg, 0,2755 g CO₂, 2,18 mg, 0,0419 g H₂O.

C ₂₁ H ₁₅ OF	Ber. C 83,4	H 5,0
	Gef. „ 83,4, 83,4	„ 4,9, 5,2

β -p-Chlorphenyl- β -phenyl-hydracrylsäureäthylester

10 g Zinkfitter. 27 g p-Chlorbenzophenon. 25 g Bromessigester. 63 g Benzol. Aus Benzin Schmp. 69°. Ausbeute: 25,5 g.

0,1428 g Subst.: 0,3507 g CO₂, 0,0707 g H₂O.

C ₁₇ H ₁₇ O ₂ Cl	Ber. C 67,1	H 5,6
	Gef. „ 67,2	„ 5,6

 β -p-Chlorphenyl-zimtsäureäthylester

Aus 35,5 g Oxyester und 106,5 g 85 prozent. Ameisensäure wurden 20 g vom Sdp.₁₃ 210—212° gewonnen.

0,0725 g Subst.: 0,1889 g CO₂, 0,0337 g H₂O.

C ₁₇ H ₁₅ O ₂ Cl	Ber. C 71,3	H 5,2
	Gef. „ 71,1	„ 5,2

**3-Phenyl-3-p-chlorphenyl-hydrindon-(1) (X) oder
3,3-Diphenyl-6-chlor-hydrindon-(1) (XI)**

25 g des vorstehend beschriebenen Esters wurden mit 6 g Magnesium und 38,7 g Brombenzol grignardiert. Beim Zersetzen mit Eis und verdünnter Schwefelsäure schieden sich spontan 7 g des Reaktionsproduktes aus; durch Abdampfen des Äthers und Vakuumdestillation (Sdp.₁₃ 217—218°) konnten nur noch 0,4 g erhalten werden. Mehrmaliges Umkrystallisieren aus Methylalkohol und Benzin lieferte weiße Nadeln vom Schmp. 111—112°.

4,882 mg Subst.: 14,110 mg CO₂, 2,05 mg H₂O. — 0,363, 0,349 mg Subst.: 4,430, 3,620 mg Campher = 10,3, 12,0°.

C ₂₁ H ₁₆ OCl	Ber. C 79,2	H 4,7	Mol.-Gew. 318
	Gef. „ 78,8	„ 4,7	„ 318, 321

 β,β -Di-p-chlorphenyl-hydracrylsäureäthylester

5 g Zinkfitter. 15,7 g Dichlorbenzophenon.¹⁹⁾ 12,5 g Bromessigester. 32 g Benzol. Aus Methanol farblose Nadeln vom Schmp. 102°. Ausbeute: 6,5 g.

0,1319 g Subst.: 0,2916 g CO₂, 0,0551 g H₂O.

C ₁₇ H ₁₂ O ₂ Cl ₂	Ber. C 60,3	H 4,7
	Gef. „ 60,3	„ 4,7

¹⁹⁾ Zur Darstellung vgl. Bergmann u. Bondi, Ber. 64, 1469 (1931).

β -p-Chlorphenyl-p-chlor-zimtsäureäthylester

6,5 g Oxyester und 20 g Ameisensäure lieferten 2,3 g vom Schmp. 65°; aus Methylalkohol zu Drusen vereinigte Nadeln.

0,0684 g Subst.: 0,1486 g CO₂, 0,0266 g H₂O.

C ₁₇ H ₁₄ O ₂ Cl ₂	Ber. C 68,6	H 4,5
Gef. „	68,9	„ 4,7

 β -p-Bromphenyl- β -phenyl-hydracrylsäureäthylester

10 g Zinkfitter. 32,5 g p-Brombenzophenon.²⁰⁾ 25 g Bromessigester. 63 g Benzol. 20,4 g Ausbeute. Aus Methanol farblose Nadeln vom Schmp. 93°.

5,030 mg Subst.: 10,320 mg CO₂, 2,18 mg H₂O. — 3,287 mg Subst.: 0,749 mg Br.

C ₁₇ H ₁₇ O ₂ Br	Ber. C 58,4	H 4,9	Br 22,9
Gef. „	58,7	„ 4,9	„ 22,8

 β -p-Bromphenyl-zimtsäureäthylester

17 g Oxyester und 51 g Ameisensäure lieferten 8 g vom Sdp.₁₂ 220—222°.

4,589 mg Subst.: 10,355 mg CO₂ und 1,84 mg H₂O.

C ₁₇ H ₁₆ O ₂ Br	Ber. C 61,6	H 4,5
Gef. „	61,5	„ 4,5

 β,β -Di-p-bromphenyl-hydracrylsäureäthylester

5 g Zinkfitter. 25 g Dibrombenzophenon.²¹⁾ 12,5 g Bromessigester. 32 g Benzol. Nach dem Zersetzen wurde mit reichlich Benzol aufgenommen, getrocknet und im Vakuum eingedampft. Durch Umkrystallisieren aus Benzin, bei dem bei Gefahr der Bildung der charakteristischen, schwer löslichen Blättchen des Dibrombenzophenons zu langes und zu starkes Erwärmen vermieden werden muß, erhielt man farblose Nadeln vom Schmp. 111°.

3,332 mg Subst.: 1,239 mg Br.

C ₁₇ H ₁₆ O ₂ Br ₂	Ber. Br 37,4	Gef. Br 37,2
--	--------------	--------------

 β -p-Bromphenyl-p-brom-zimtsäureäthylester

21 g Oxyester und 63 g Ameisensäure lieferten 8 g Ester,

²⁰⁾ u. ²¹⁾ Vgl. Bergmann, Engel u. Meyer, Ber. 65, 455 (1932).

aus Methanol zu Drusen vereinigte Nadelbüschel vom Schmelzpunkt 80—81°.

3,270 mg Subst.: 1,288 mg Br.

$C_{17}H_{11}O_2Br_2$	Ber. Br 89,0	Gef. Br 89,4
-----------------------	--------------	--------------

β -p-Jodphenyl- β -phenyl-hydracrylsäureäthylester

5 g Zinkfitter. 18 g p-Jodbenzophenon. 12 g Bromessigester. 82 g Benzol. Aus Methylalkohol farblose Nadeln vom Schmp. 75°. Ausbeute: 13 g.

0,0921 g Subst.: 0,1722 g CO_2 , 0,0814 g H_2O .

$C_{17}H_{11}O_2J$	Ber. C 51,5	H 4,8
	Gef. „ 51,0	„ 4,0

β -p-Jodphenyl-zimtsäureäthylester

13 g Oxyester und 39 g Ameisensäure lieferten 5 g, aus Methylalkohol farblose Nadeln vom Schmp. 100—102°.

0,1124 g Subst.: 0,2221 g CO_2 , 0,0402 g H_2O .

$C_{17}H_{15}O_2J$	Ber. C 54,0	H 4,0
	Gef. „ 53,9	„ 4,0

β,β -Di-p-tolyl-hydracrylsäureester

40 g Zinkfitter. 104 g Di-p-tolylketon.²³⁾ 100 g Bromessigester. 800 ccm Benzol. Das Produkt kristallisierte beim Stehen zum größten Teil, es wurde durch Anreiben mit kaltem Petroläther und Absaugen isoliert und aus Benzin umkristallisiert, wobei langes oder starkes Erwärmen sorgfältig zu vermeiden ist. Prächtige Nadeln vom Schmp. 81—82°. Ausbeute: 65 g. Aus den Benzinmutterlaugen können noch etwa 25 g eines etwas unreineren Produkts gewonnen werden.

4,997 mg Subst.: 18,690 mg CO_2 , 3,13 mg H_2O . — 0,312 mg Subst.: 3,180 mg Campher = 13,8°.

$C_{10}H_{12}O_2$	Ber. C 76,5	H 7,4	Mol.-Gew. 298
	Gef. „ 76,4	„ 7,1	„ 284

β,β -Di-p-tolyl-acrylsäure

10 g des vorstehend beschriebenen Oxyesters wurden mit 30 g Ameisensäure 1 $\frac{1}{2}$ Stunde im Ölbad gekocht. Dann wurde

²³⁾ Zur Darstellung vgl. Bergmann u. Wagenberg, Ber. 63 2569 (1930).

in Wasser gegossen und mit verdünnter Natronlauge eben alkalisch gemacht, wobei sich neben dem bereits ausgeschiedenen Öl noch ein weißer Niederschlag abschied. Beim Ausäthern wurde das Öl vom Äther aufgenommen (Lösung A), während der Niederschlag ungelöst blieb. Er wurde abgesaugt, mit verdünnter Säure zersetzt und nun in Äther (Lösung B) aufgenommen. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels blieben farblose Krystalle (1 g), die mit Methylalkohol befeuchtetes Lackmuspapier röteten. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Eisessig schmolzen sie bei 168—170°. Es lag die β, β -Di-p-tolyl-acrylsäure in Form von abgeschrägten Prismen vor.

4,268 mg Subst.: 12,644 mg CO₂, 2,408 mg H₂O. — 0,140, 0,185 mg Subst.: 1,400, 1,785 mg Campher = 14,8, 16,2°.

C ₁₇ H ₁₆ O ₂	Ber. C 81,0	H 6,8	Mol.-Gew. 252
	Gef. „ 80,8	„ 6,8	„ 270, 255

Aus der ätherischen Lösung (A) wurde ein Öl erhalten, das nach der Destillation im Vakuum (Sdp.₇ 180—200°) erstarrte und durch Mischprobe als Ditolylketon erwiesen wurde. Ausbeute: 5 g.

β, β -Di-p-tolyl-hydracrylsäure

4 g Oxyester, in 5 ccm Methylalkohol gelöst, wurden mit der dreifachen theoretischen Menge methylalkoholischen Natrons (3,2 g NaOH und 25 ccm Methylalkohol) 3 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Dann wurde in viel Wasser gegossen und ausgeäthert. In einer großen Schale wurde die beim Abdampfen zurückbleibende noch wäbrig-methylalkoholische Flüssigkeit auf dem Dampfbad völlig vom Äther befreit und das ausgeschiedene Ditolylketon abgesaugt. Die Flüssigkeit schied beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure einen weißen Niederschlag ab, der abgesaugt und aus einem Gemisch von Benzin mit einigen Tropfen Alkohol umkrystallisiert wurde. Ausbeute 2 g. Die Substanz war sehr leicht löslich in Methylalkohol, Eisessig, Essigester und Aceton, sehr schwer löslich in Benzin. Farblose Nadeln, die bei 163—164° unter stürmischer Gasentwicklung schmolzen.

5,064 mg Subst.: 14,055 mg CO₂, 2,01 mg H₂O.

C ₁₇ H ₁₆ O ₂	Ber. C 75,6	H 6,8
	Gef. „ 75,7	„ 6,7

β -p-Tolyl-p-methyl-zimtsäureäthylester

5 g Oxyester wurden in einem Gemisch von 30 ccm Alkohol und 20 ccm Benzol gelöst und nach Zusatz von 20 g Natriumsulfat unter Kühlung mit Kältemischung 2 Stunden lang mit Chlorwasserstoffgas behandelt. Dann wurde mit viel Wasser versetzt, ausgeäthert, entsäuert, getrocknet, eingedampft und im Vakuum destilliert. Sdp.₇₁ 213°. Ausbeute: 4 g.

0,1837 g Subst.: 0,4010 g CO₂, 0,0847 g H₂O.

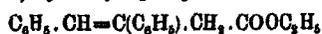
C ₁₇ H ₁₆ O ₂	Ber. C 81,4	H 7,1
	Gef. „ 81,8	„ 7,1

 β -Phenyl- β -benzyl-hydraerylsäureester

18 g Zinkfitter. 42 g Desoxybenzoin.²³⁾ 50 g Bromessigester. 100 ccm Benzol. Aus Petroläther zu Rosetten vereinigte Nadeln vom Schmp. 60–62°. Ausbeute: 44 g.

0,1014 g Subst.: 0,2828 g CO₂, 0,0643 g H₂O.

C ₁₈ H ₂₀ O ₂	Ber. C 76,1	H 7,0
	Gef. „ 76,0	„ 7,1

 β -Benzal- β -phenyl-propionsäureäthylester,

44 g Oxyester und 130 ccm Ameisensäure lieferten 32 g Ester vom Sdp.₁₆ 211°.

0,1485 g Subst.: 0,4282 g CO₂, 0,0885 g H₂O.

C ₁₆ H ₁₆ O ₂	Ber. C 81,2	H 6,7
	Gef. „ 81,0	„ 6,9

Daß der Ester die angegebene Struktur hat und nicht etwa β -Benzylzimtsäureester, (C₆H₅)(C₆H₅CH₂)C=CH.COOC₂H₅, ist, ergab die Verseifung: 50 g Ester wurden mit einer Auflösung von 18 g Ätzkali in 200 ccm Alkohol 8 Stunden gekocht. Beim Eingießen in Wasser fiel das schwer lösliche Kaliumsalz der zugehörigen Säure aus, aus dem letztere mit Schwefelsäure als bald krystallisierendes Öl in Freiheit gesetzt wurde. Anreiben mit 60 procent. Essigsäure, Absaugen und Umkrystallisieren aus Benzol lieferte 20 g Krystalle vom Schmp. 168°.

²³⁾ Darstellung nach Schlenk u. Bergmann, Ann. Chem. 479, 54 (1930).

wie er für β -Benzal- β -phenyl-propionsäure angegeben ist²⁴⁾, während β -Benzylzimsäure bei 130—131° schmilzt.²⁵⁾

0,1786 g Subst.: 0,5104 g CO₂, 0,0962 g H₂O.

C ₁₄ H ₁₄ O ₂	Ber. C 80,7	H 5,9
	Gef. „ 80,2	„ 6,2

²⁴⁾ Fichter u. Latzko, dies. Journ. [2] 74, 831 (1906); Ziegler, Crössmann, Kleiner u. Schäfer, Ann. Chem. 473, 1 u. zw. 27 (1929). Auch die von Ruhemann, Journ. Chem. Soc. 97, 459 (1910) als β -Benzylzimsäure beschriebene Substanz vom gleichen Schmelzpunkt dürfte β -Phenyl- β -benzal-propionsäure gewesen sein.

²⁵⁾ Fichter u. Latzko, a. a. O. Da β -Benzylzimsäure aus der (allylisomeren) β -Phenyl- β -benzal-zimsäure bei energischem Kochen mit Lauge entsteht, ist die Annahme unerlaubt, daß der obige ungesättigte Ester sich von der β -Benzylzimsäure ableite und bei der Verseifung Allylverschiebung eingetreten sei.

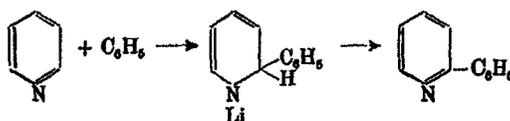
Mittellung aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin

Über die Alkylierung von Azomethinverbindungen

Von Ernst Bergmann und Walter Rosenthal

(Eingegangen am 2. November 1932)

I. Die Alkylierung der aromatischen Heterocyklen Pyridin, Chinolin, Isochinolin und Acridin war bis vor kurzem eine praktisch fast unlösbare Aufgabe. Freund und seine Mitarbeiter¹⁾ haben zwar festgestellt, daß Chinolin-, Isochinolin- und Acridin-jodalkylate mit Grignardschen Verbindungen 1,2-Dialkyl-1,2-dihydro-chinoline und -isochinoline bzw. 9,10-Dialkyl-9,10-dihydro-acridine liefern²⁾, aber erstens erhält man so nur Dihydroderivate, die nicht in die aromatischen Systeme umgewandelt werden können, zweitens ist die Methode auf das Pyridin nicht anwendbar. Neuerdings ist von Ziegler und Zeiser³⁾ sowie von Bergmann, Blum-Bergmann und Christiani⁴⁾ in der Einwirkung von lithiumorganischen Verbindungen auf die genannten Heterocyklen ein Alkylierungsverfahren gefunden worden, das entweder spontan oder auf einem einfach zu begehenden Umweg alkylierte aromatische Systeme liefert, z. B.



¹⁾ Ber. 87, 4686 (1904); 42, 1101 (1909).

²⁾ Wir selbst haben gefunden, daß sich z. B. Isochinolinjodmethylat durch das billigere Isochinolin-methosulfat bei diesen Synthesen ersetzen läßt, wenn man zugleich den Äther der verwendeten Grignardlösung — wir benutzten Phenylmagnesiumbromid — durch Benzol ersetzt und so die Reaktionstemperatur erhöht.

³⁾ Ber. 63, 1847 (1930); Ann. Chem. 485, 174 (1931).

⁴⁾ Ann. Chem. 483, 80 (1930).

Wir haben versucht, die immerhin nicht ganz einfach zugänglichen Lithiumalkyle durch Magnesiumdialkyle zu ersetzen, die ja durch Zusatz von Dioxan zu Grignardlösungen in verwendungsfähigem Zustand gewonnen werden können.⁵⁾ Dabei haben wir im Gegensatz zu einer allgemein verbreiteten Meinung festgestellt, daß Isochinolin schon durch Phenylmagnesiumbromid⁶⁾ in 1-Phenyl-1,2-dihydro-isochinolin übergeführt⁷⁾ wird, während sich Pyridin unter normalen Bedingungen beispielsweise gegen Propyl-magnesiumbromid völlig reaktionsträge verhielt — daß aber Benzyl-magnesiumchlorid entgegen allen Erwartungen sich sehr glatt mit Pyridin, Chinolin, Isochinolin und Acridin umsetzt — Zusatz von Dioxan, also Verwendung des halogenfreien Magnesium-dibenzyls, erhöht hier die Ausbeute —, was um so günstiger ist, als unter allen lithiumorganischen Verbindungen gerade Benzyl-lithium nur außerordentlich schwer zugänglich⁸⁾ ist.

Acridin gab mit Benzylmagnesiumchlorid 9,10-Dihydro-9-benzyl-acridin (I), Isochinolin 1,2-Dihydro-1-benzyl-isochinolin (II), das Isomere des längst bekannten⁹⁾ 3,4-Dihydro-1-benzyl-isochinolins; in beiden Fällen entstand nebenher durch spontane Dehydrierung¹⁰⁾ die entsprechende Benzyl-Verbindung, 9-Benzyl-acridin bzw. 1-Benzyl-isochinolin. Aus Pyridin wurde, den Erfahrungen Zieglers entsprechend, direkt 2-Benzylpyridin erhalten (III); doch halten wir es für möglich, daß außerdem auch Benzylierung der 4-Stellung eingetreten ist. Beim Chinolin jedenfalls konnten wir — wenn auch nicht in allen Versuchen — neben dem 2-Benzylchinolin (IV) auch die 4-Verbindung (V) als Pikrat fassen und außerdem 2,4-Diben-

⁵⁾ Schlenk u. Schlenk, Ber. 62, 920 (1929); Schlenk jun., Ber. 64, 784 (1931).

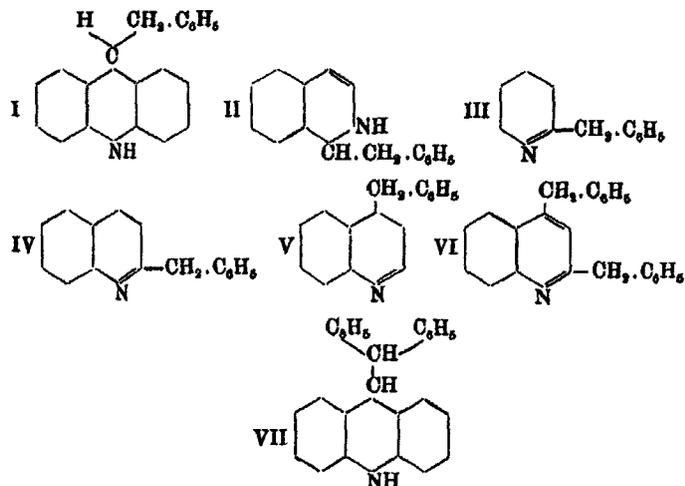
⁶⁾ Die Feststellung von Bergstrom u. Mc Allister, Journ. Amer. chem. Soc. 52, 2845 (1930), daß Pyridin, Chinolin und Isochinolin mit ätherischen Grignardlösungen erst bei 150—160° im Autoklaven reagieren, trifft somit nicht in allen Fällen zu.

⁷⁾ Bereits von Bergmann, Blum-Bergmann u. Christiani⁴⁾ ist übrigens festgestellt worden, daß Phenylmagnesiumbromid mit Acridin 9-Phenylacridin liefert.

⁸⁾ Vgl. Ziegler u. Dersch, Ber. 64, 448 (1931).

⁹⁾ Pictet u. Kay, Ber. 42, 1977 (1909); Decker, Kropp, Hoyer u. Becker, Ann. Chem. 395, 305 (1915).

zylchinolin (VI), dessen Bildung durch folgende Reaktionsreihe zu deuten ist: Primär entsteht durch Anlagerung von Benzylmagnesiumchlorid und Dehydrierung aus Chinolin 2-Benzylchinolin (IV), das neuerdings von der Magnesiumverbindung in 4-Stellung erfaßt wird¹⁰⁾; das gebildete Kondensationsprodukt dehydriert sich wiederum zu VI.



Es hat uns interessiert, auch das Verhalten natriumorganischer Verbindungen gegen die Heterocyclus kennen zu lernen. Überraschenderweise addierte sich Diphenylmethylnatrium nur an Acridin — nicht an Pyridin, Chinolin und Isochinolin — und lieferte das 9-Benzhydryl-9,10-dihydro-acridin (VII).

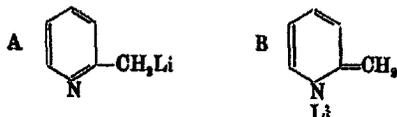
Diese Verbindung und das 9-Benzyl-9,10-dihydro-acridin (I) waren übrigens die einzigen Derivate des Dihydroacridins bei unseren Versuchen, die sich mit dem von Ziegler⁵⁾ vorgeschlagenen Quecksilberoxyd nicht dehydrieren ließen. Das hängt sicher damit zusammen, daß in diesen beiden Verbindungen die Alkylreste nicht aromatisch sind; denn 9-Naphthyl-, 9-p-Anisyl-, 9-o-Tolyl- und 9-m-Tolyl-9,10-dihydro-acridin ließen sich so glatt dehydrieren.

II. Die Einwirkung von Lithiumalkylen auf heterocyclische Basen erlaubt noch in einer anderen Weise Alkylierungen

¹⁰⁾ Daß Alkylierung bei diesen Versuchen nicht zweimal am gleichen Kohlenstoffatom einsetzt, entspricht der Erfahrung.⁵⁾

als durch die Addition an die Azomethindoppelbindung. α - (und sicher auch γ)-alkylsubstituierte Pyridine und Chinoline und ebenso 1-alkylierte Isochinoline und 9-alkylierte Acridine erleiden, wie Ziegler und Zeiser¹¹⁾ gezeigt haben, Substitution eines Wasserstoffatoms durch Lithium, das seinerseits mittels Alkylhalogeniden glatt durch die betreffenden Alkylreste ersetzt wird. Wir haben diese Möglichkeit zur Synthese des rac. Coniins ausgenutzt: Wir ließen auf α -Picolin nacheinander Lithiumphenyl und Äthylbromid einwirken und reduzierten das so gebildete Conyrin (α -Propylpyridin), das wir auch durch sein Pikrat identifizierten, mit Natrium und Alkohol.

Welche Formel die erwähnten Substitutionsprodukte besitzen, stand bisher nicht fest. Möglich ist, daß es sich um Kohlenstoff-Metallverbindungen vom Typ des Lithiumbenzyls (A) — möglich aber auch, daß es sich um tautomere Formen mit am Stickstoff gebundenem Lithium handelt (B):



Die schon erwähnte Bildung von C-Alkylderivaten¹¹⁾ läßt sich mit beiden Formeln vereinbaren, ebenso unsere Beobachtung, daß das Lithiumsubstitutionsprodukt des α -Picolins mit Benzoylchlorid das α -Phenacylpyridin liefert (VIII), das schon Scheuing und Winterhalder¹²⁾ durch Hydratisierung des α -Phenäthynyl-pyridins dargestellt haben, und daß die Einwirkung von Benzaldehyd das Phenyl-pyridomethyl-carbinol (IX) liefert.¹³⁾ Denn sogar die letztere Umsetzung kann von der Verbindung B erwartet werden, da ja auch die analog konstituierten

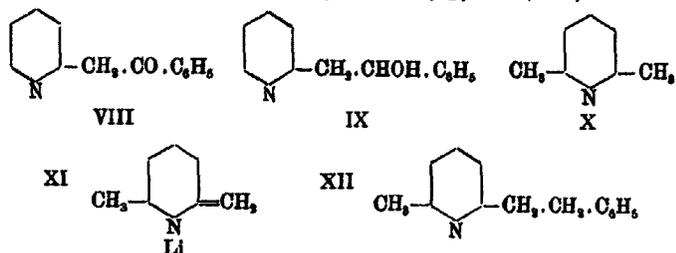
¹¹⁾ Vgl. Bergstrom, Journ. Amer. chem. Soc. 53, 1846, 3027, 4065 (1931). Die von diesem Forscher geschilderten Versuche, α -Picolin, Lutidin und 2,4,6-Trimethylpyridin über ihre Alkaliderivate zu alkylieren, sind unseres Erachtens nur deshalb negativ verlaufen, weil das Arbeiten in flüssigem Ammoniak die Reaktionstemperatur und damit die Reaktionsgeschwindigkeit zu sehr erniedrigt.

¹²⁾ Ann. Chem. 473, 126 (1930).

¹³⁾ Diese Substanz ist auf anderem Wege bereits von Löffler und Grunert, Ber. 40, 1842 (1907), dargestellt worden. Vgl. auch Scheuing u. Winterhalder, a. a. O.

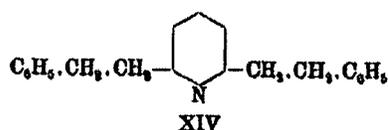
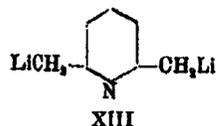
Enolate sich mit Benzaldehyd umsetzen. Allerdings sind unseres Wissens auf diesem Wege nur sehr selten Carbinole erhalten worden; gewöhnlich entstehen direkt die entsprechenden Benzalverbindungen.¹³⁾ Beweisender für Formel A scheint uns schon die Tatsache zu sein, daß nach Ziegler auch Benzophenon sich analog mit „Picolyllithium“ kondensiert — denn Enolate lassen sich mit aromatischen Ketonen normalerweise nicht kondensieren.¹⁴⁾ Als weiteres Argument kommt hinzu, daß die Formel A die — gewöhnlich gelbe bis braune — Farbe der fraglichen Lithiumverbindungen gut erklärt, während Verbindungen des Typus B kaum farbig sein dürften.

Durch folgende Überlegung glauben wir zugunsten der metallorganischen Formel A entscheiden zu können: Das 2,6-Lutidin (X) kann, wenn Formel B zutrifft, nur eine Mono-lithiumverbindung geben (XI), die von Benzylchlorid in 2-Methyl-6- β -phenäthyl-pyridin (XII) übergeführt werden würde. Gemäß Formel A hingegen kann sich vom 2,6-Lutidin (X) ein Dilithiumderivat (XIII) bzw. das 2,6-Di- β -phenäthylpyridin (XIV) ableiten.



¹³⁾ Daß primär Oxyverbindungen entstehen können, ist jedoch — insbesondere aus den Arbeiten über die Perkinsche Synthese — bekannt. Vgl. z. B. Riedel u. Straube, *Ann. Chem.* 337, 40 (1909); Braun, *Monatsh.* 17, 210 (1896) und neuerdings E. Müller, *Ann. Chem.* 491, 251 (1931).

¹⁴⁾ Nur vom Malonitril ist bekannt, daß es mit aromatischen Ketonen gut kondensierbar ist; Schenck u. Finken, *Ann. Chem.* 462, 287 (1928). Über die Versuche zur Umsetzung von Benzophenon mit Malonester, Phenylacetat oder Benzylcyanid und Natriumäthylat vgl. Stobbe u. Heun, *Ber.* 34, 1957 (1901); Stobbe u. Zeitschel, *Ber.* 34, 1963 (1901). Hingegen tritt mit Bernsteinsäurediäthylester und seinen Derivaten Kondensation ein. Stobbe u. Mitarbeiter, *Ann. Chem.* 282, 313 (1894); 303, 89 (1899); *Ber.* 28, 3193 (1895); 33, 3679 (1905); 39, 1070 (1906).



Letzteres ist der Fall. Die Analyse des erhaltenen Öls und die des Pikrats stimmten gut auf die Formel XIV eines Dehydronor-lobelans, das erst kürzlich in einer Patentschrift der Firma Boehringer¹⁶⁾ Erwähnung gefunden hat. Es mag abschließend noch erwähnt werden, daß schon bei der Einwirkung von 1 Mol. Lithiumphenyl und 1 Mol. Benzylchlorid auf Lutidin (X) — neben unverändertem Ausgangsmaterial — die Verbindung XIV erhalten werden konnte.

III. Wir haben schließlich zum Vergleich noch einige offenkettige Azomethinverbindungen auf ihr Verhalten gegen metallorganische Substanzen geprüft: Da Benzalanilin sich bereits mit Grignardschen Verbindungen glatt umsetzt¹⁶⁾, kann die Einwirkung von Lithiumalkylen nichts Neues bieten. Bemerkenswert ist hingegen, daß Benzophenonanil mit ätherischem Lithiumphenyl sehr glatt das Phenyl-*o*-diphenyl-anilino-methan (XV) liefert, das Gilman, Kirby und Kinney¹⁷⁾ bei Verwendung von Phenylmagnesiumbromid erst durch 10 stündiges Erhitzen in Äther-Toluol-Mischung auf 100° gewinnen konnten.

Es folgt aus dieser Beobachtung, daß wirklich das einzig reaktionsfähige System im Benzophenonanil die 1,4-Stellung ist und daß nicht etwa nur durch das lange Kochen im Versuch der amerikanischen Autoren eine relativ geringe Reaktionsfähigkeit des genannten Systems ausgenutzt worden ist. Wenn es auch auf den ersten Blick überraschend erscheinen mag, daß eine Benzoldoppelbindung mit einer solchen offenen Kette ein konjugiertes aktives System bildet, so mußte man doch eigentlich auf solche Beobachtungen auf Grund der Tatsache gefaßt sein, daß z. B. im Styrol die Molekularrefraktion auf eine Konjugation zwischen der olefinischen Doppelbindung und dem ungesättigten System des Kerns hinweist. Möglicherweise ist übrigens auch die Reaktion zwischen *asym.* Diphenyläthylen und Mallinsäureanhydrid, die Th. Wagner-

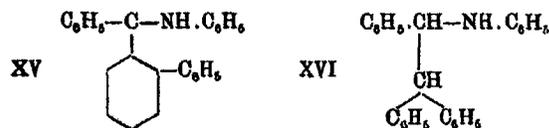
¹⁶⁾ Chem. Zentralbl. 1930, II, 303.

¹⁶⁾ M. Busch, Ber. 37, 2691 (1904). — Busch u. Rinck, Ber. 38, 1761 (1905).

¹⁷⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 51, 2252 (1929). Vgl. Kohler u. Nygaard, Journ. Amer. chem. Soc. 52, 4128 (1930); Gilman u. Diekey, Journ. Amer. chem. Soc. 52, 4573 (1930).

Jauregg¹⁶⁾ untersucht, aber noch nicht endgültig aufgeklärt hat, der oben erwähnten ganz ähnlich und bezieht die Kerndoppelbindung mit ein.¹⁷⁾

Im Gegensatz zum Lithiumphenyl reagieren Grignardsche Verbindungen unter normalen Umständen mit Benzophenon-anil nicht, nicht einmal das sonst sehr reaktionsfähige Benzylmagnesiumchlorid. Überraschender ist es schon, daß Diphenylmethylnatrium gleichfalls mit Benzophenon-anil nicht reagiert, während es mit Benzalanilin leicht 1,1,2-Triphenyl-2-anilino-äthan (XVI) liefert. Aber schon oben haben wir betont, daß sich Diphenylmethylnatrium keineswegs den Lithiumalkylen analog verhält, was vermutlich auf den verschiedenen Zustand der metallorganischen Bindungen¹⁸⁾ zurückgeht.



Versuche

Isochinolinmethosulfat und Phenylmagnesiumbromid

Das Methosulfat wird durch langsames Eintropfen der berechneten Menge Dimethylsulfat in eine gut gekühlte ätherische Lösung von Isochinolin dargestellt. Das ausgeschiedene Produkt kann aus Alkohol mit Äther umgefällt werden. Es bildet nach dem Abpressen auf Ton ein farbloses Krystallpulver vom Schmp. 116°.

Eine aus 9,4 g Brombenzol hergestellte Grignardlösung wurde eingedampft, der Rückstand mit Benzol aufgenommen und nach Zusatz von 5,1 g Isochinolin-methosulfat 3 Stunden gekocht. Bei der Zersetzung und Aufarbeitung resultierte ein Öl, das nach der Destillation (Sdp.₂₂ 210°) krystallisierte und nach dem Anreiben mit Methylalkohol für sich und im Gemisch mit 1-Phenyl-2-methyl-1,2-dihydro-isochinolin bei 58° schmolz.

¹⁶⁾ Ann. Chem. 491, 1 (1931).

¹⁷⁾ Vgl. die Versuche von Diels u. Alder, Ann. Chem. 450, 237 (1926), sowie von Ingold u. Weaver, Journ. Chem. Soc. 127, 378 (1925), mit Azodicarbonester, die zu ähnlichen Schlußfolgerungen führen.

¹⁸⁾ Vgl. dazu K. Ziegler, Crößmann, Kleiner u. Schäfer, (Ann. Chem. 473, 1 (1929).

Wir haben auch versucht, ob sich nicht Isochinolinchlorhydrat analog zu 1-Phenyl-1,2-dihydro-isoquinolin umsetzen ließe. Das ist jedoch nicht der Fall. Wir konnten nur Isochinolin isolieren (Siedepunkt₁₀, 118°; Pikrat vom Schmp. 222°). Das Isochinolinchlorhydrat, das wir durch Einleiten von HCl-Gas in ätherische Isochinolinlösung darstellten und aus Alkohol umkrystallisierten, schmilzt bei 198°.

0,8548 g Subst.: 21,1 ccm n/10-AgNO₃.

C₉H₉NCl Ber. HCl 22,0 Gef. HCl 21,7

Isochinolin und Phenylmagnesiumbromid

1,9 g Magnesium, 7,8 g Brombenzol und 5,2 g Isochinolin ergaben ein Öl, dessen Fraktionierung 3,6 g Isochinolin (Siedepunkt₁₀, 120°; Pikrat) und 2,8 g 1-Phenylisoquinolin (Siedepunkt₁₀, 198—202°) lieferte. Die zweite Fraktion krystallisierte nach mehrtägigem Stehen mit Benzin — wobei offenbar Dehydrierung eintrat oder weiterging — und zeigte nach dem Abpressen auf Ton und Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol den richtigen Schmp. 90° des 1-Phenylisoquinolins.

Bei einem zweiten Versuch, bei dem die Grignardlösung vor dem Zusatz der Base mit 15 ccm Dioxan versetzt wurde, erhielten wir 5 g rohes Phenyl-isoquinolin.

Pyridin und Benzylmagnesiumchlorid

Die Grignardlösung aus 2,4 g Magnesium und 12,7 g Benzylchlorid wurde in einer Schlenkröhre zunächst mit 15 ccm Dioxan, dann mit 6,4 g Pyridin versetzt und 24 Stunden geschüttelt. Die Aufarbeitung und Fraktionierung lieferte nach ansehnlichen Mengen Vorlauf eine Fraktion vom konstanten Sdp₁₀, 164°, die aus α-Benzylpyridin (III) bestand (1 g). Denn beim Versetzen der alkoholischen Lösung mit der berechneten Menge Pikrinsäure fiel ein Niederschlag, der nach zweimaliger Krystallisation aus Propylalkohol (nicht vorher!) den Schmelzpunkt 139° und die Zusammensetzung des α-Benzylpyridin-pikrats²¹⁾ besaß.

0,1807 g Subst.: 0,2588 g CO₂, 0,0438 g H₂O.

C ₁₃ H ₁₄ O ₇ N ₄	Ber. C 54,8	H 3,5
	Gef. „ 54,0	„ 3,8

²¹⁾ Tschitschibabin, Chem. Zentrabl. 1901, II, 127.

In diesem Fall lieferte die Unterlassung des Dioxanzusatzes kein wesentlich schlechteres Resultat.

Chinolin und Benzylmagnesiumchlorid

Eine Grignardlösung aus 12,5 g Benzylchlorid und 2,48 g Magnesium wurde mit 15 ccm Dioxan, sodann mit 10,3 g Chinolin versetzt und 2 Tage geschüttelt. Bei der üblichen Aufarbeitung resultierten als Hauptfraktion 6,5 g eines gelben Öles vom Siedepunkt₁₆ 219—221°. Das daraus erhaltene Pikrat wurde aus Propylalkohol, dann aus Toluol umkrystallisiert und zeigte einen Schmelzpunkt von 151°. Es war der Analyse nach das α -Benzylchinolinpikrat.

0,1205 g Subst.: 0,2599 g CO₂, 0,0410 g H₂O.

C ₂₂ H ₁₆ O ₇ N ₄	Ber. C 58,9	H 3,6
	Gef. „ 58,8	„ 3,8

Die gewöhnliche Grignardierung ergab nach dem Aufarbeiten bei der Destillation (20 mm) zunächst einen größeren Vorlauf von Toluol. Als Hauptfraktion destillierten 8 g eines bei 210—224° siedenden Öles. Es wurde mit Pikrinsäure angesetzt und das erhaltene Produkt vom Schmp. 148° (unscharf) aus Alkohol fraktioniert krystallisiert. Daraus wurden rein erhalten: 0,8 g des obigen Pikrats vom Schmp. 151° und 0,2 g eines bei 176° schmelzenden Pikrats, das zweifellos γ -Benzylchinolinpikrat war. Für dieses ist von Rabe und Pasternack als Schmp. 178° angegeben.²³⁾

Bei weiterer Fraktionierung stieg der Siedepunkt zunächst kontinuierlich, bis bei 280—300° der letzte Anteil als dickflüssiges gelbbraunes Öl (1,4 g) überging. Aus diesem wurden 1,2 g eines Pikrats erhalten. Umkrystallisation aus Toluol ergab granatrote vielgestaltige Prismen, die bei 193° schmolzen und beim Trocknen zu einem braunen Pulver zerfielen. Unter dem Mikroskop zeigte sich, daß die Eigenfarbe der Substanz nur gelb war.²⁴⁾ Es lag 2,4-Dibenzylchinolinpikrat vor.

0,1189 g Subst.: 0,2725 g CO₂, 0,0425 g H₂O.

C ₂₆ H ₂₀ O ₇ N ₄	Ber. C 62,8	H 4,0
	Gef. „ 62,5	„ 4,0

²³⁾ Ber. 46, 1029 (1912).

²³⁾ Bei einem Versuche konnten wir kein γ -Benzylchinolinpikrat isolieren.

²⁴⁾ Die Pikrate substituierter Chinoline sind gelb, die von substituierten 1,2-Dihydrochinolinen rot.

Isochinolin und Benzylmagnesiumchlorid

In derselben Weise wie im vorigen Versuch lieferte Magnesiumdibenzyl mit 10,3 g Isochinolin 11 g 1-Benzyl-1,2-dihydro-isochinolin, das ein bei 18 mm und 213—215° siedendes, an der Luft schnell rot werdendes Öl darstellte.

0,1550, 0,1645 g Subst.: 0,4939, 0,5260 g CO₂, 0,0928, 0,1016 g H₂O.

C ₁₆ H ₁₅ N	Ber. C 86,9	H 6,8
	Gef. „ 86,9, 87,2	„ 6,7, 6,9

Das Pikrat bildet, aus Toluol umkrystallisiert, prachtvolle Krystalle vom Schmp. 153°.

Ein ohne Zusatz von Dioxan ausgeführter gleicher Versuch lieferte nur 3,2 g eines ebenso siedenden Öles. Bei der Darstellung des Pikrats wurden jedoch neben den weichen Nadeln vom Schmp. 153° derbe grüngelbe Krystalle erhalten, die bei 176° schmolzen und der Analyse und dem Schmelzpunkt nach 1-Benzylisochinolinpikrat waren.²⁶⁾

0,1144 g Subst.: 0,2460 g CO₂, 0,0425 g H₂O.

C ₂₂ H ₁₆ O ₇ N ₄	Ber. C 58,9	H 3,6
	Gef. „ 58,7	„ 4,2

Acridin und Benzylmagnesiumchlorid

Eine in der gleichen Weise angesetzte und mit 15,6 g Acridin zur Reaktion gebrachte Magnesiumdibenzylösung ergab bei der Aufarbeitung ein gelbliches Pulver, das aus Propylalkohol umkrystallisiert wurde. Zuerst kamen 4 g farblose Nadeln, die der Analyse nach 9-Benzyl-9,10-dihydro-acridin (I) waren.

0,1416, 0,0650 g Subst.: 0,4595, 0,1786 g CO₂, 0,0822, 0,0288 g H₂O.

C ₁₆ H ₁₁ N	Ber. C 88,6	H 6,8
	Gef. „ 88,5, 88,6	„ 6,5, 5,9

Beim Eindampfen der Mutterlauge krystallisierten prächtige, citronengelbe Prismen, die bei 173° schmolzen, demnach also 9-Benzyl-acridin waren.²⁶⁾

²⁶⁾ Pictet u. Kay, Ber. 42, 1979 (1909).

²⁶⁾ Decker u. Hock, Ber. 37, 156 (1904).

Acridin und Diphenylmethylnatrium

Zu Diphenylmethylnatriumlösung aus 5 g Benzhydrolmethyläther wurden 4,1 g Acridin gegeben. Es trat Ausscheidung eines grünlichen Pulvers ein. Nach der Zersetzung mit Alkohol und Wasser schied sich zwischen den beiden Schichten ein weißes Pulver ab. Es wurde abfiltriert und die ätherische Lösung abgedampft. Aus dem Äther hinterblieben hellgelbe, durchsichtige Krystalle, die als Acridin identifiziert wurden, und ein hellgelbes Pulver, das durch Mischprobe als identisch erwiesen wurde mit dem in Äther unlöslichen Produkt. Die beiden Fraktionen wurden vereinigt (7 g) und nochmals aus Nitrobenzol und Acetophenon umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt lag schließlich bei 266° (VII).

0,1080 g Subst.: 0,3570 g CO₂, 0,0584 g H₂O.

C ₁₆ H ₁₁ N	Ber. C 89,9	H 8,1
Gef. „	90,1	„ 8,0

Synthese des Conyrins und rac. Coniins

In Lithiumphenyllösung aus 5,7 g Brombenzol und 1,5 g Lithiumschnitzel wurden 9,5 g α -Picolin gegeben. Nach dem Aufhören der Reaktion, bei der die Masse gelbbraun wurde, wurden 10 g Bromäthyl hinzugegeben, wobei Kühlung erforderlich war. Nachdem in üblicher Weise aufgearbeitet war, resultierte nach einem größeren Vorlauf bis 100° und einem kleineren weiteren Vorlauf als Hauptprodukt eine bei 165—168° siedende wasserklare Flüssigkeit in einer Ausbente von 10 g. Die Analyse zeigte das Vorliegen von Conyrin an.

0,2612 g Subst.: 0,7571 g CO₂, 0,2128 g H₂O.

C ₉ H ₁₁ N	Ber. C 79,3	H 9,1
Gef. „	79,0	„ 9,1

Das Pikrat krystallisierte aus Methylalkohol in Nadeln vom Schmp. 65°.

Zur Überführung in Coniin wurden 6 g Conyrin mit 23 g Natrium in 460 g Alkohol am Rückflußkühler gekocht.²⁷⁾ Nach

²⁷⁾ Vgl. dazu Ladenburg, Ber. 19, 440 (1886); Ann. Chem. 247, 80 (1888); Engler u. Bauer, Ber. 24, 2536 (1891); Ber. 27, 1775 (1894).

dem Verschwinden des Natriums wurde mit Wasser versetzt und der Alkohol abdestilliert, die wäßrige Lösung ausgeäthert und der Rückstand im Vakuum destilliert, wobei zwischen 166 und 168° (bei 758 mm) 3,4 g einer wasserhellen Flüssigkeit von charakteristischem Coniingeruch übergingen. In die ätherische Lösung wurde Salzsäuregas eingeleitet und auf dem Wasserbad abgedampft und verschlossen stehengelassen. Nach 2 Wochen krystallisierte das hygroskopische Chlorhydrat. Es schmolz bei 205° und wurde durch Mischprobe mit einem Sammlungspräparat identifiziert.

Phenylpyridomethylcarbinol (IX)

Zu einer Lithiumphenyllösung aus 15,7 g Brombenzol wurden 8,4 g Picolin gesetzt. In die entstehende rotbraune Lösung, in der sich ein geringer gelbbrauner Niederschlag abschied, wurden nach 2 Stunden 9,6 g Benzaldehyd gegeben, wobei heftige Reaktion eintrat, so daß gekühlt werden mußte. Nach eintägigem Schütteln wurde in der üblichen Weise aufgearbeitet. Beim Abdestillieren des Äthers krystallisierte ein Produkt, das nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Benzin in guter Ausbeute farblose Blättchen vom Schmp. 110° bildete.

0,1191 g Subst.: 0,8890 g CO₂, 0,0711 g H₂O. — 0,1177 g Subst.: 7,1 ccm N (21°, 780 mm).

C ₁₈ H ₁₈ ON	Ber. C 78,4	H 6,5	N 7,0
	Gef. „ 78,8	„ 6,7	„ 7,2

α-Phenacylpyridin (VIII)

Eine Lithiumphenyllösung aus $\frac{1}{10}$ Mol. Brombenzol wurde wie im vorangehenden Versuch zur Darstellung von Picolyllithium verwandt. Dann wurden langsam molare Mengen von Benzoylchlorid hinzugefügt. Die äußerst heftige Reaktion, die durch starke Kühlung gemäßigt wurde, führte zur Ausscheidung eines schweren gelbbraunen Niederschlags. Die mit Alkohol und Wasser aufgearbeitete Lösung ergab bei der Destillation einen großen Vorlauf; dann destillierte bei 18 mm zwischen 135—165° ein Produkt, das beim Erkalten sehr bald krystallisierte und durch Schmelzpunkt und Mischprobe als Benzoesäure identifiziert wurde. Endlich ging zwischen 185 und 195°

(1,4 g) ein Produkt über, das kristallisierte und nach dem Abpressen und Waschen mit wenig Petroläther die bereits von Scheuing und Winterhalder beschriebenen citronengelben Nadeln des α -Phenacylpyridins darstellte (Schmp. 59°). Das Produkt zersetzte sich in ganz kurzer Zeit zu einer bräunlichen klebrigen Masse.

2,6-Di- β -phenäthylpyridin

Zu einer aus 7,5 g Lutidin und einer Lithiumphenyllösung (aus 6 g Brombenzol und 0,8 g Lithium) hergestellten Lutidinlithiumlösung wurden 11,8 g Benzylchlorid gesetzt, wobei heftige Reaktion erfolgte. Im üblichen Gang der Aufarbeitung ging das Produkt ziemlich kontinuierlich (im Vakuum von 20 mm) zwischen 140 und 280° über. Es wurden die zwischen 230 und 280° siedenden Anteile abgesondert und aus ihnen eine bei 230—240° konstant siedende Fraktion gewonnen. Die Analyse zeigte das Vorliegen von 2,6-Di- β -phenäthylpyridin an.

0,1858 g Subst.: 0,4262 g CO₂, 0,0892 g H₂O.

C ₂₁ H ₂₁ N	Ber. C 87,8	H 7,3
	Gef. „ 87,7	„ 7,4

Zur näheren Charakterisierung wurde aus der zwischen 230—280° siedenden Fraktion das Pikrat hergestellt. Aus dem so gewonnenen Präparat konnte durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol ein bei 137—138° scharf schmelzender, in langen viereckigen Prismen krystallisierender Körper gewonnen werden, der der obigen Base entsprach (außerdem wurden noch Nadeln und Blätter beobachtet, die etwas höher schmolzen, aber nicht rein isoliert werden konnten).

0,1161 g Subst.: 0,2666 g CO₂, 0,0505 g H₂O.

C ₂₇ H ₂₇ O ₄ N ₄	Ber. C 60,3	H 4,5
	Gef. „ 62,6	„ 4,9

Phenyl-o-biphenylanilinomethan (XV)

7,9 g Brombenzol wurden in der Schlenkröhre mit 0,8 g Lithiumschnitzeln umgesetzt. Dann wurden 14,3 g Benzophenonanil zugesetzt. Im Gang der üblichen Aufarbeitung wurden 12,4 g krystallisiertes Produkt erhalten, das nach zwei-

maligem Umkrystallisieren aus Propylalkohol den Schmp. 144° zeigte.

Das Chlorhydrat, durch Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung der Base erhalten, bildete Krystalle vom Schmp. 186°, wie ihn auch Gilman und Mitarbeiter angeben.¹⁷⁾

1,1,2-Triphenyl-2-anilinoäthan (XVI)

Aus 5 g Benzhydrolmethyläther wurde mit Natriumpulver Diphenylmethylnatrium hergestellt. Dem wurden 4,1 g Benzalanilin zugesetzt und die Masse 12 Stunden sich selbst überlassen, wobei das Reaktionsprodukt in farblosen Krystallen ausfiel. Nach der üblichen Aufarbeitung wurden 7,5 g eines gut krystallisierten Rückstandes erhalten, der, aus Amylalkohol umkrystallisiert, den Schmp. 164—166° zeigte. Reine Ausbeute: 5,4 g.

0,1870 g Subst.: 0,4474 g CO₂, 0,0816 g H₂O.

C ₂₆ H ₂₃ N	Ber. C 89,4	H 6,6
	Gef. „ 89,1	„ 6,7

Dehydrierung von Dihydroacridinen

9-*a*-Naphthylacridin

1,5 g 9-Naphthyl-9,10-dihydroacridin wurden mit 2,2 g gefälltem Quecksilberoxyd in 30 ccm Alkohol 2 Stunden gekocht. Die siedend filtrierte Lösung schied beim Erkalten das gewünschte Produkt ab, welches abgesaugt und aus Propylalkohol umkrystallisiert wurde. Schmp. 242°.

0,0618 g Subst.: 0,2058 g CO₂, 0,0293 g H₂O.

C ₂₃ H ₁₈ N	Ber. C 90,4	H 4,0
	Gef. „ 90,6	„ 5,3

9-Anisylacridin

Diese Verbindung wurde dem 9-Naphthylacridin analog dargestellt. Aus Propylalkohol glitzernde Blätter vom Schmelzpunkt 213°.

0,0686 g Subst.: 0,2115 g CO₂, 0,0302 g H₂O.

C ₂₀ H ₁₅ ON	Ber. C 84,2	H 5,3
	Gef. „ 84,1	„ 4,9

9-o-Tolyacridin

Darstellung wie oben. Aus Amylalkohol herrliche gelbgrüne Nadeln vom Schmp. 207°.

0,0882 g Subst.: 0,2188 g CO₂, 0,0840 g H₂O.

C ₂₀ H ₁₅ N	Ber. C 89,2	H 5,6
Gef. „	89,0	„ 5,6

9-m-Tolyacridin

Darstellung wie oben. Aus Propylalkohol prächtige Stäbe vom Schmp. 159—160°.

0,2319 g Subst.: 0,7610 g CO₂, 0,1188 g H₂O.

C ₂₀ H ₁₅ N	Ber. C 89,2	H 5,6
Gef. „	89,5	„ 5,5

Über die α -Brom-n-buttersäure

(I. Mitteilung)

Ihre Darstellung, Reinheit und Hydrolyse-
geschwindigkeit

Von R. Ahlberg

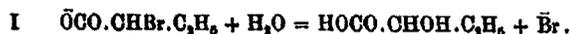
Mit einer Figur

(Eingegangen am 21. September 1932)

Das mehrjährige Studium eines Derivates der n-Buttersäure hat dazu geführt, die α -Brom-n-buttersäure auf ihre Reinheit näher zu prüfen. Der erste Teil dieser Untersuchung ist schon veröffentlicht worden¹⁾ und enthält in Kürze folgendes:

Es wurde teils mit Präparaten gearbeitet, die aus einer von Schuchardt bezogenen „Acid. butyric. pur. norm.“ dargestellt worden waren, teils mit einem Präparate, das direkt von der Firma Schuchardt eingekauft und durch zweimal wiederholtes Vakuumdestillieren gereinigt worden war.

Die Prüfung auf Reinheit wurde mittels „kinetischer Analyse“ ausgeführt. Die α -brombuttersauren Salze zerfallen nämlich in wäßriger Lösung nach der Gleichung



Durch die nach der Formel gebildete freie Oxysäure wird ein Teil der Brombuttersäure in Freiheit gesetzt, was natürlich die Reaktionsgeschwindigkeit herabdrückt; wenn die Lösung aber genügend oft neutralisiert wird, kann die Hydrolyse als eine scheinbar monomolekular verlaufende Reaktion verfolgt werden. Die Menge von Base, die bei jeder Neutralisation verbraucht wird, gibt das Fortschreiten der Reaktion an. Die bei den Neutralisationen eintretende Volumenveränderung der Lösung und die bedeutenden Konzentrationsänderungen der

¹⁾ Svensk Kem. Tidskr. 43, 69 (1931); Chem. Zentralbl. 1931, II, 84.

verschiedenen Ionen üben keinen für die Untersuchung störenden Einfluß aus.

Wenn die angewandte Säure rein wäre, würde sich bei der kinetisch verfolgten Hydrolyse eine Konstante der Reaktion ergeben, wie etwa die Tab. 4—7 angibt. Es wurden aber ganz andere Resultate erhalten. Im Anfang der Reaktion wurde für jede Neutralisation viel mehr Bariumhydroxyd verbraucht als erwartet, und erst nach etwa 12 Stunden, wenn bei 25° gearbeitet wurde, wurden die der Reaktionsformel I entsprechenden normalen Quantitäten Base verbraucht. Dieses Verhältnis wird ersichtlich z. B. in der Tab. 1, die bei später ausgeführten Versuchen erhalten worden ist. Hier ist der Verbrauch von Base (in ccm etwa $n/10$ -Bariumhydroxyd unter „C“ angeführt) während den ersten 600 Minuten fünfmal so groß als während den nächstfolgenden. Einzelheiten des Versuches und der Tabelle sind unten im experimentellen Teil zu finden.

Die Annahme, daß diese anfänglich scheinbar so große Reaktionsgeschwindigkeit die Folge einer Verunreinigung ist, die in neutraler Lösung viel schneller zerfällt als die brombuttersauren Salze, erwies sich als richtig. Diese unbeständige Verunreinigung ist ein einheitlicher Körper mit einer etwa 500mal größeren Zerfallsgeschwindigkeit als die des Hauptmaterials, was aus den Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 der beiden Reaktionen hervorgeht.

Bei dem von Schuchardt erhaltenen und dann gereinigten Präparat betrug die Verunreinigung 9%, und bei den verschiedenen Präparaten, die aus Schuchardtscher Buttersäure bereitet worden waren, etwa 5—7%, in Äquivalenten der bei dem Zerfall gebildeten Säure gerechnet.

Da die α -Brombuttersäure als eins der wichtigeren Präparate der organischen Chemie anzusehen ist, und da trotzdem nichts über die gefundene Verunreinigung früher veröffentlicht worden ist, lag der Schluß nahe, daß diese Verunreinigung sein Dasein einem Zufall zu verdanken hatte. Diese Auffassung schien auch durch folgendes bestätigt. Bei genauerem Studium der Arbeit von Senter²⁾ wurde gefunden, daß das von ihm angewandte Präparat etwa 5% der erwähnten Verunreinigung

²⁾ Journ. Chem. Soc. 95, 1831 (1909).

enthalten haben mußte³⁾, andererseits konnte aber festgestellt werden, daß die von Holmberg⁴⁾ benutzten Präparate nachweisbare Mengen davon nicht enthalten haben; dasselbe gilt auch für ein von Backer verwendetes Präparat.⁵⁾

Die gefundene Verunreinigung der α -Brombuttersäure kann entweder bei der Synthese des Präparates durch eine Nebenreaktion⁶⁾ aus den Buttersäuremolekülen gebildet werden, oder sie kann von Verunreinigungen der Buttersäure herrühren. Im ersten Falle müßten alle in derselben Weise bereiteten Präparate der α -Brombuttersäure sie enthalten, im zweiten Falle könnte eine reinere Buttersäure reine Brombuttersäure geben.

Nun hat zwar E. Fischer gefunden⁷⁾, daß käufliche Gärungsbuttersäure und „ganz reine Normalbuttersäure“ bei der Bromierung genau dasselbe Produkt geben; er hat aber keine genaue chemische Untersuchung der erhaltenen Präparate vorgenommen, und durch den Siedepunkt läßt sich die Verunreinigung nicht nachweisen.

Die Untersuchung wurde auf Grund obenstehender Überlegung in folgender Weise fortgesetzt.

1. Das Ausgangsmaterial, die Schuchardtsche „Acid. butyric. pur. norm.“ wurde mit einer Perlenkolonne rektifiziert, und eine Fraktion vom Sdp. 160—164° für eine neue Synthese benutzt. — Die so erhaltene Brombuttersäure war aber ungefähr ebenso wie die früheren Präparate verunreinigt.

2. Die angewandte Hell-Volhardsche Bromierungsmethode wurde in verschiedenen Einzelheiten variiert, aber erfolglos.

3. Die unreine Brombuttersäure wurde im Vakuum mit Kolonne fraktioniert. Auf diesem Wege konnte eine Anreicherung der Verunreinigung in der ersten Fraktion erreicht werden, die letzte war aber nicht frei davon.

Nachdem durch diese Versuche festgelegt worden war,

³⁾ Die großen Schwankungen der Geschwindigkeitskonstante gestatten keine genauere Feststellung der Menge der Verunreinigung.

⁴⁾ Ztschr. Physikal. Chem. 80, 590 (1912); 84, 451 (1918).

⁵⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas 49, 182, 185 (1930).

⁶⁾ Die Zerfallsreaktion der Verunreinigung hat die Geschwindigkeitskonstante $8 \cdot 10^{-3}$ bei 25°, während für die β -Brombuttersäure die Geschwindigkeitskonstante $k = 9 \cdot 10^{-3}$ bei 88° gefunden ist. Ber. 46, 1262 (1915).

⁷⁾ Ber. 33, 2887 (1900).

daß mit dem angegebenen Ausgangsmaterial eine reine Brombuttersäure nicht direkt erhältlich ist, wurde folgende Methode für ihre Reinigung versucht.

4. Das unreine Präparat wurde mit Sodalösung bei Zimmertemperatur neutralisiert und während 3—4 Tagen sich selbst überlassen. Hierdurch wurde die Verunreinigung zerstört. Danach wurde sauer gemacht, die Säure mit Äther aufgenommen und destilliert. Das so erhaltene Produkt gab bei der kinetischen Analyse keine Andeutung einer Verunreinigung.

5. α -Brombuttersäure wurde aus „Buttersäure normal Kahlbaum“ dargestellt. Es wurde ein Produkt erhalten, das frei von der fraglichen Verunreinigung war. Hierdurch war also festgelegt worden, daß das Nebenprodukt von Verunreinigungen des Ausgangsmaterials herrührt.

6. Von Kahlbaum bezogene „Acid. butyric. norm. depurat.“ („Buttersäure normal gereinigt“) wurde mit verschiedenen Abänderungen der Bromierungsmethode in Brombuttersäure übergeführt. Alle Präparate hatten dieselbe Zerfallsgeschwindigkeit wie die unter „5“ erhaltene.

7. Es wurde nun an den genannten Lieferanten der Buttersäure geschrieben und die erhaltenen Resultate angedeutet, um eine Erklärung zu finden. Von Kahlbaum wurde mitgeteilt, daß alle ihre Buttersäurepräparate nicht durch Gärung, sondern auf synthetischem Wege dargestellt werden. Von Schuchardt wurde dieselbe Antwort erhalten, doch wurde es für möglich gehalten, daß die für diese Untersuchung angewandte Buttersäure, die schon vor einigen Jahren geliefert war, eine Gärungsbuttersäure sei, weil früher Gärungsbuttersäure verkauft wurde. Von den gegenwärtig (Juli 1932) von Schuchardt geführten Präparaten wurden inzwischen Proben gesandt, und es zeigte sich tatsächlich, daß schon das billige Präparat „Acid. butyric. abs. normal“ frei von der früher in anderen Präparaten gefundenen Verunreinigung war.

Hiernach bleibt nur die Möglichkeit übrig, daß die unbeständige Verunreinigung der α -Brombuttersäure nur dann auftritt, wenn als Ausgangsmaterial Gärungsbuttersäure angewandt wird.

8. Nachdem sich die Gärungsbuttersäure als Ausgangsmaterial weniger geeignet gezeigt hatte, galt es festzustellen,

ob die billigeren Präparate von synthetischer Buttersäure bei der Darstellung von Brombuttersäure als mit den reineren Buttersäurepräparaten gleichwertig gelten könnten. Zuverlässig läßt sich diese Frage beantworten durch die Bestimmung des spezifischen Gewichts der aus verschiedenen Präparaten hergestellten Brombuttersäuren.

Gemäß der Darstellungsweise der synthetischen Buttersäure können nämlich nur Essigsäure und Capronsäure als wesentliche Verunreinigungen erwartet werden⁹⁾ und in der Brombuttersäure somit Bromessigsäure, α -Bromcapronsäure und Dibrombuttersäure. Nach Perkin⁹⁾ besitzt α -Brombuttersäure $D_{4}^{20} = 1,5723$, Monobromessigsäure $D_{4}^{20} = 1,9385$.

Die Dichtemessungen zeigen, daß ein weniger gereinigtes Präparat, wie die Kahlbaumsche „Buttersäure normal gereinigt“ nur dann als genügend rein angesehen werden kann, wenn die Brombuttersäure zu Synthesen dienen soll, während für jedes genauere Studium der Brombuttersäure nur sorgfältig hergestellte Präparate aus reiner Buttersäure benutzt werden können.

9. Die mitgeteilten Versuche sind auch für folgende Schlußfolgerung ausgenutzt worden. Da die kinetischen Versuche bei zwei verschiedenen Temperaturen ausgeführt wurden, läßt sich daraus die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur bestimmen. Durch Vergleich der Tab. 4 mit 6 und 7 ergibt sich, daß zwischen 25—45° eine Temperaturerhöhung von 10° die Reaktionsgeschwindigkeit im Mittel 5,53 mal vervielfacht.

Durch Vergleich der von Senter²⁾ bei 52,4° und von Simpson¹¹⁾ bei 70° ausgeführten Hydrolyseversuche kann geschlossen werden, daß auch zwischen diesen Temperaturgrenzen die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit die gleiche Größenordnung besitzt. Wegen des ausgeprägten „Ganges“ in den Reaktionskonstanten dieser Versuche kann kein bestimmterer Wert angegeben werden.¹²⁾

⁹⁾ Vorausgesetzt, daß das synthetische Produkt von allen Verbindungen, die nicht Säuren waren, befreit worden ist (z. B. nach dem in dem Chem. Zentralbl. 1928, II, 292 angegebenen Verfahren).

²⁾ Chem. Soc. London 65, 429 (1894).

¹¹⁾ Amer. chem. Soc. 40, 679 (1918).

¹²⁾ So wurden während der ersten Viertelstunde des Versuches von Simpson 80% der vorhandenen Brombuttersäure hydrolysiert und

Diese Größe des Temperaturkoeffizienten der Reaktionsgeschwindigkeit ist für monomolekulare oder scheinbar monomolekulare Reaktionen nicht ungewöhnlich.¹⁸⁾ Für synthetische Arbeiten ist sie aber von Interesse, weil bei bimolekularen Reaktionen der Temperaturkoeffizient gewöhnlich bedeutend niedriger ist.¹⁹⁾ Bei einer Synthese mit Brombuttersäure als Ausgangsmaterial kann also eine Temperaturerhöhung die Ausbeute verschlechtern.

Obwohl das Hell-Volhardsche Bromierungsverfahren allgemein benutzt wird, wenn man α -bromsubstituierte Carbonsäuren braucht, habe ich im experimentellen Teil die Ausführung der Methode in Einzelheiten angegeben. Dies ist um so mehr berechtigt, als der Reinheitsgrad des obenerwähnten Präparates von Schuchardt und der des Präparates von Kahlbaum, bei der in Fußnote 4 erwähnten Untersuchung zeigten, daß diese Präparate kaum nach der Hell-Volhardschen Methode hergestellt sein dürften. Die Hell-Volhardsche Methode gibt nämlich in einer Ausbeute von mehr als 90% d. Th. eine Säure, die konstant siedet.

Beschreibung der Versuche

1—3. Es wurde früher gefunden, daß ein Präparat, das von Schuchardt unter der Bezeichnung „Acid. butyric. pur. norm.“ gekauft worden war, und das Äquivalentgewicht 85,0^{10a)} hatte, nur unreine Brombuttersäuren ergab. Jene Buttersäure wurde nun mit einer Perlenkolonne redestilliert. Durch wiederholtes Fraktionieren wurden 34% der Säure als Vorlauf abgeschieden und 55% als Hauptfraktion aufgefangen. Von dieser Fraktion hatten die ersten Tropfen, die bei 160° übergingen, während der letzten vier Viertelstunden im Mittel nur 5% der noch vorhandenen. — Für α -bromisobuttersäure Salze ist der Temperaturkoeffizient zwischen 35 und 25° von Simpson zu 4,75—3,12 bestimmt worden, je nachdem der Anfang oder das Ende der kinetischen Reihen verglichen werden.

¹⁸⁾ Ztschr. physik. Chem. 67, 174 (1909).

^{10a—1)} Um Raum zu sparen, sind im Texte durchgehend nur die Resultate der Äquivalentgewichtsbestimmungen angeführt worden, während die Daten bei der Ausführung auf der S. 292 unter den Bezeichnungen 10a bis 10t zusammengestellt sind. Alle Bestimmungen sind mit Phenolphthalein ausgeführt worden, und wenn es sich um Brombuttersäure handelte, wurde nicht allzu langsam gearbeitet.

das Äquivalentgewicht 85,5^{10b}) und die letzten Kubikzentimeter mit dem Sdp. 164° das Äquivalentgewicht von 89,7.^{10c}) Die ganze Fraktion hatte das Äquivalentgewicht 88,4^{10a}) (ber. 88,1).

Mit diesem gereinigten Präparat als Ausgangsmaterial wurde aufs neue α -Brombuttersäure nach verschiedenen Arbeitsweisen hergestellt. Es wurde unter anderem a) genau nach dem auf S. 302—304 angegebenen Verfahren gearbeitet; oder mit geringen Abänderungen: b) es wurde die nach Formel II, S. 301, berechnete Menge Phosphor, und zwar gelber anstatt roter angewandt (15,5 g für 192 g Buttersäure), und die Brommenge entsprechend vermehrt (von 100 auf 146 ccm); c) das nach „a“ oder „b“ erhaltene Brombuttersäurebromid wurde in der Weise zersetzt, daß es portionenweise in heißes Wasser gegossen wurde.¹⁴⁾ In allen Fällen wurde eine in ungefähr dem gleichen Grade (4,5—6%) verunreinigte Brombuttersäure erhalten, was durch kinetische Analyse festgestellt wurde. Sämtliche Präparate hatten bei verschiedenen Drucken Siedepunkte, die mit den im Beilstein angegebenen übereinstimmten.

Von sämtlichen kinetischen Analysen der Säurepräparate unter Punkt 1—3 sollen als Beispiele nur drei Tabellen angeführt werden, die aber so gewählt sind, daß sie gleichzeitig das Resultat der drei Punkte beleuchten.

Das Säurepräparat für Tab. 1 und 2 wurde nach der auf S. 302—304 angegebenen Methode dargestellt, doch mit folgenden Abweichungen. Es wurde gelber anstatt roter Phosphor angewandt; ferner wurde nach Beendigung der Reaktion zwischen Wasser und Säurebromid abgekühlt, die Reaktionsmasse mit Wasser gewaschen und dann in Äther aufgenommen. Nach dem Abdestillieren des größten Teils des Äthers wurde im Vakuum destilliert. Es gingen einige Vortropfen bei niedriger Temperatur über, wonach die Temperatur sehr schnell bis etwa 90—95° stieg. Schon bei 104° und 10 mm (also etwas zu früh) wurde die Vorlage gewechselt und ungefähr ein Drittel der Säure bis 107° bei 10 mm als „Fraktion I“ aufgefangen. Nun wurde wieder die Vorlage gewechselt und die übrigen

¹⁴⁾ Ber. 33, 2387 (1900). Vgl. Beilstein IV. Aufl.

zwei Drittel der Säure unter $107\text{--}110^\circ$ bei 10 mm und etwas erhöhter Geschwindigkeit überdestilliert, „Fraktion II“.

Fraktion I hatte das Äquivalentgewicht $161,8^{10e)}$ und Fraktion II $166,4^{10f)}$

Mit einer 2 dm hohen Perlenkolonne wurde nun zuerst die Fraktion I redestilliert. Hierbei gingen bei 11 mm und $60\text{--}70^\circ$ etwa 2 ccm (von 50 g Säure) über, wonach die Temperatur erst schnell auf 90° und dann langsamer auf 102° stieg. Hier begann die Substanz lebhafter überzugehen und nach 1 ccm wurde die Vorlage gewechselt. Mit dem Siedepunkt, $105\text{--}107^\circ$ und konstanter Geschwindigkeit wurde nun alles überdestilliert. Die so gereinigte Fraktion I hatte das Äquivalentgewicht $164,7^{10g)}$

Ihr Gehalt an unbeständiger Verunreinigung wurde nach Tab. I bestimmt. Es wurde 0,0100 mol. Säure abgewogen, bei Zimmertemperatur mit etwa 25 ccm 0,4 n-Bariumhydroxydlösung genau neutralisiert, die Salzlösung in den Thermostaten bei $25,0^\circ$ eingesetzt und die bei den Reaktionen gebildeten freien Säuren von Zeit zu Zeit aufs neue neutralisiert. Die so erhaltenen Daten sind in der Tab. I zusammengestellt. (Bezeichnungen und mathematische Behandlung sind vor der Tabelle angegeben.) Wie ersichtlich, war der Gesamtverbrauch an 0,1015 n-Bariumhydroxyd 95,01 ccm. Von dieser Menge wurden 5,50 ccm oder 5,8% von den Zerfallsprodukten der Verunreinigung neutralisiert, was allerdings vielleicht damit nicht identisch ist, daß diese Verunreinigung 5,8% der Säuremenge ausmachte, in Äquivalenten gerechnet. Der Kürze halber wird es aber so angegeben.

Die Fraktion II wurde mit derselben Perlenkolonne im Vakuum redestilliert. Hierbei wurde soweit wie möglich unter konstanter Wärmezufuhr die ganze Säuremenge mit gleichmäßiger, geringer Geschwindigkeit überdestilliert.¹⁵⁾ Abgesehen von einigen bei $104,5\text{--}106^\circ$ und 11 mm erhaltenen

¹⁵⁾ Durch Verstärkung der Destillationsgeschwindigkeit kann der Siedepunkt unschwer ohne Änderung des von dem Manometer angegebenen Druckes um etwa 5° erhöht werden, wenn mit einem Abflußrohr von 5–6 mm inneren Durchmesser gearbeitet wird. Es wurde nämlich der Druck in der Vorlage und nicht im Destillierkolben gemessen.

Vortropfen konnte die ganze Säuremenge mit einer Temperatursteigerung von vielleicht 2° überdestilliert werden. Trotzdem wurde das Destillat in drei gleich großen Fraktionen aufgenommen, die mit IIa, IIb und IIc bezeichnet wurden.

IIa:	Sdp. 105—106° bei 11 mm	Äquivalentgewicht 166,2 ^{10b)}
IIb:	„ 107—108° „ 11 mm	„ 166,7 ^{10a)}
IIc:	„ 111° bei 14 mm bis 110° bei 18 mm	„ 168,0 ^{10b)}

Der Gehalt an Verunreinigung wurde in jeder Fraktion kinetisch bestimmt. Es wurde genau so wie bei Fraktion I (Tab. 1) gearbeitet. Die anwesende Verunreinigung verbrauchte folgende Mengen von 0,1012 n-Bariumhydroxydlösung:

IIa:	6,08 ccm entsprechend 6,1%	Reaktionskonstante 75 · 10 ⁻⁴
IIb:	8,51 „ „ 8,5%	„ 78 · 10 ⁻⁴
IIc:	1,15 „ „ 1,2%	„ 80 · 10 ⁻⁴

Von den Versuchen verdient nur der der dritten Fraktion IIc in abgekürzter Tabelle angeführt zu werden (Tab. 2). Die hier vorhandene Menge von Verunreinigung ist nämlich so gering, daß das Resultat der Untersuchung weniger sicher erscheint. Die Tabelle gibt zugleich einen Aufschluß über die Genauigkeit der Analysenmethode.

Während Fraktion I 5,8% Verunreinigung enthielt, ist der Mittelwert der Fraktionen IIa—IIc 3,6%. Bei jeder Destillation reichert sich also die Verunreinigung in der ersten Fraktion an, ohne daß doch als letztes Destillat ein reines Präparat erhalten werden könnte.

Die Geschwindigkeitskonstante k_1 für den Zerfall der Verunreinigung in der Fraktion I ist etwa $73 \cdot 10^{-4}$ und steigt dann bei den Fraktionen IIa—IIc der Reihe nach an; das könnte allerdings auf „Analysefehler“ zurückzuführen sein.

Die Geschwindigkeitskonstante k_2 für die Hydrolyse des brombuttersauren Salzes nach Formel I zeigt in Tabelle 1 zu Anfang einen langsam sinkenden Wert, der dann aber wieder steigt. Dies wurde nur bei diesem einen Versuch gefunden. Bei allen anderen zeigt k_2 einen sinkenden Wert, wie z. B. aus der abgekürzten Tab. 3 ersichtlich ist. Die Säure für diese Tabelle wurde nach dem auf S. 302—304 angegebenen Verfahren dargestellt, jedoch mit der unter „a“, S. 288, angegebenen Abänderung.

4. Unter Punkt 4—6 (S. 285) sind nur Säurepräparate erhalten worden, die von dem unbeständigen Begleitstoff frei waren. Die kinetischen Versuche verliefen auch im übrigen untereinander so ähnlich, daß sie nur so weit angeführt wurden, als sie gleichzeitig anderen Zwecken dienen.

5. α -Brombuttersäure aus „Buttersäure normal Kahlbaum“ wurde nach dem auf S. 302—304 beschriebenen Verfahren dargestellt. Das Präparat hatte das Äquivalentgewicht 166,8¹⁰¹⁾ und einen Bromgehalt von 48,23^{10m)} (ber. 47,86). Von den Zersetzungsversuchen ist einer, der bei 45,0° ausgeführt wurde, in Tab. 7 angeführt.

6. α -Brombuttersäure aus Kahlbaums „Buttersäure normal gereinigt“. Hier wurden verschiedene Präparate, wie unter Punkt 1—3, S. 288, durch kleine Abänderungen in der Darstellungsmethode erhalten. In keinem konnte der unbeständige Begleitstoff nachgewiesen werden. Aus der Zahl der Versuche sind die Tab. 4—6 angeführt worden, von denen 4 und 5 bei 25,0°, 6 dagegen bei 45,0° ausgeführt wurden. Bei allen drei Reihen wurde ein Säurepräparat benutzt, das nach der Methode S. 302—304 dargestellt worden war, und das Äquivalentgewicht 166,5¹⁰ⁿ⁾ sowie den Bromgehalt 47,96^{10p)} (ber. 47,86) hatte. Bei sämtlichen Präparaten konnten unmittelbar nach dem Lösen in Wasser Bromidionen nicht nachgewiesen werden.

Die neue Schuchardtsche „Acid. butyric. abs. norm.“ (garantiert synthetische Buttersäure, von Schuchardt nicht gereinigt) wurde mit Kolonne destilliert. Die Säure fing an, erst bei 163° überzugehen und von 109 g Säure wurden 10 g als erste Fraktion mit dem Sdp. 163—164° und 89 g als zweite Fraktion mit dem Sdp. 164° aufgenommen. In dem Destillierkolben und aus der Kolonne wurden 9 g gesammelt. Die erste Fraktion hatte das Äquivalentgewicht 89,6^{10r)}, die zweite 88,4^{10s)} und der Rest (der doch von dem Kork etwas verunreinigt sein konnte), 89,6^{10t)}. Alle drei Portionen wurden zusammengeschlagen und daraus α -Brombuttersäure gemacht. In dem so erhaltenen Präparate konnte die unbeständige Verunreinigung nicht nachgewiesen werden.

Äquivalentgewichtsbestimmungen und Analyse.

	Abgewogene Substanzmenge	Verbrauchte Menge Bariumhydroxyd	Gefundene Äquivalentgew.
10a)	0,1848 g	15,81 ccm	0,1012-n 85,0
10b)	0,1498	17,88	„ 85,5
10c)	0,0705	7,78	„ 89,7
10d)	0,1015, 0,1800 g	11,88, 14,56 ccm	„ 88,8, 88,4
10e)	0,1424 g	8,70 ccm	„ 161,8
10f)	0,1484	8,52	„ 168,4
10g)	0,1740	10,44	„ 164,7
10h)	0,1480	8,80	„ 166,2
10i)	0,1950	11,56	„ 166,7
10k)	0,1852	7,95	„ 168,0
10l)	0,2118	12,47	„ 166,8
10n)	0,2288, 0,2406 g	13,48, 14,20 ccm	„ 166,8 168,4
10r)	0,1289, 0,1476	14,80, 16,87	0,1006-n 89,6 89,8
10s)	0,1188, 0,1453	12,78, 16,88	„ 88,50, 88,2
	0,1080 g	12,11 ccm	0,1002-n 88,8
10t)	0,1247, 0,1065 g	13,87, 11,75 ccm	0,1006-n 89,4, 89,9
10m)	0,2574, 0,2910 g	Säure verbrauchten nach Erhitzen mit Alkali 15,59, 17,68 ccm	0,0994 n-AgNO ₃ -Lösung. Bromgehalt: gef. 48,15, 48,80; ber. 47,88.
10p)	0,8003, 0,2694 g	Säure verbrauchten nach Erhitzen mit Alkali 17,88, 15,78 ccm	0,0994 n-AgNO ₃ -Lösung. Bromgehalt: gef. 47,72, 48,20; ber. 47,88.

Die kinetischen Versuche sind folgendermaßen ausgeführt worden:

0,01 mol. Brombuttersäure wurden mit 0,4 normaler Bariumhydroxydlösung neutralisiert, wobei die Temperatur von etwa 18 auf etwa 23° stieg. Der Kolben mit der Salslösung wurde dann bis zum oberen Teil des Halses in den Thermostaten eingesetzt. Die Temperatur war für die Versuche in den Tab. 1—5 25,0° C und für die der Tab. 6—7 45,0° C. — Nach etwa 20 Minuten wurde die warm gewordene Lösung, ohne sie aus dem Thermostaten herauszunehmen, mit n/10-Bariumhydroxyd genau neutralisiert. Je nach der Geschwindigkeit der Reaktion wurde nach kürzerer oder längerer Zeit die Lösung aufs neue mit derselben Bariumhydroxydlösung neutralisiert; wenn auf diese Weise eine Reihe von Bestimmungen gemacht worden waren, wurde die Reaktion auf dem Wasserbade zu Ende geführt, um den Gesamtverbrauch von Bariumhydroxyd bei vollständiger Hydrolyse zu bestimmen.

Um jeden „Gang“ in den Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen zu entdecken, sind die Werte von k_1 und k_2 immer aus je zwei aufeinanderfolgenden Bestimmungen berechnet worden, also z. B. k_1 nach der Formel

$$k_2 = \frac{1}{Z_{n+1} - Z_n} \cdot \ln \frac{(a_2 - x_2)_n}{(a_2 - x_2)_{n+1}},$$

wo Index n und $n + 1$ der Ordnungsnummern je zwei aufeinanderfolgende Beobachtungen bezeichnen.

Die Tabellen wurden folgendermaßen aufgestellt:

- Z: die Zeit in Minuten gerechnet, von der ersten Neutralisation nach dem Erwärmen bis zu der nebenstehenden Bestimmung;
- z : die Zeit zwischen je zwei aufeinanderfolgende Bestimmungen $= Z_{n+1} - Z_n$;
- C: die Menge 0,1012 oder 0,1015 n-Bariumhydroxydlösung, die für jede Bestimmung verbraucht wurden. — Die erste in Parenthesen angeführte Zahl gibt die Menge an, die während des Erwärmens verbraucht wurde. Die für $Z = \infty$ angeführte Zahl ist durch Erwärmen auf dem Wasserbade bis Ende der Reaktion erhalten worden;
- $a_1 - a_2$: die Menge von α -brombuttersaurem Salz, die bei der angegebenen Zeit noch vorhanden war, ausgedrückt in Kubikzentimetern 0,10 n-Bariumhydroxydlösung, die später nötig waren, um das noch vorhandene brombuttersaure Salz in neutrale Hydrolyseprodukte überzuführen. Die Zahlen sind erhalten durch Zusammenzählung der nach angegebener Zeit erhaltenen C-Werte;
- k_2 : die Reaktionskonstante der Hydrolyse. Die verschiedenen k_2 -Werte sind von unten nur so weit nach oben in den Tabellen ausgerechnet, als keine größere Veränderung ihrer Werte auftrat (Tab. 1—3). — Aus den drei obersten erhaltenen k_2 -Werten wurde dann berechnet, welche Größe C gehabt haben würde, wenn die Hydrolyse von Anfang an nach dieser Geschwindigkeitskonstante verlaufen wäre;
- c_2 : gibt die so gefundenen Zahlen an¹⁰⁾;

¹⁰⁾ In Wirklichkeit wurde der gefundene Wert von k_2 nicht unmittelbar angewandt. Er wurde erst in zwei Hinsichten korrigiert. Der Mittelwert der drei ersten Werte von k_2 — z. B. in Tab. 1: $174 \cdot 10^{-7}$ — kann nur für die Ablesungszeit 4327—7130 gültig sein, denn es ist ein deutlicher Gang in den k_2 -Werten vorhanden, der in diesem Teil der Tabelle schätzungsweise zu etwa $\frac{1}{2}\%$ Verminderung angesetzt werden kann für jede 4 ccm verbrauchter Lauge. — Die nach Formel (I) bei der Reaktion gebildete freie Oxysäure setzt im Anfang des Versuches, wo nur wenig Oxysäure vorhanden ist, etwa die gleiche Menge α -Brombuttersäure in Freiheit. Nun kann hier die freie Brombuttersäure als beständig betrachtet werden, und die ersten k_2 -Werte sind darum zu niedrig. In der Tab. 1 um etwa 2%. — Der angegebene Mittelwert $174 \cdot 10^{-7}$ ist darum insgesamt um 8% zu $179 \cdot 10^{-7}$ vergrößert worden, und erst dann für Berechnung der Menge Base angewandt, die während des ersten Teils der Tabelle von der Reaktion Formel (I) verbraucht wurde. — Diese Korrekturen sind natürlich nur ungefähre und z. B. für die Zeit 587—1452 auf 2,5% vermindert. — Die zweite Korrektur setzt voraus, daß die Oxysäure nicht wesentlich schwächer ist als die Brombuttersäure. — Ein Vergleich der Tab. 4 und 5 bestätigt die Richtigkeit dieser Korrektur.

a_1 : ($= U - a_0$) die bei dem Zerfalle der Verunreinigung verbrauchte Menge Bariumhydroxyd;

$a_1 - x_1$: in derselben Weise wie $a_1 - x_1$ erhalten $\left(= \sum_{t=1}^{t=\infty} a_t \right)$; gibt die

in der Lösung bei angegebener Zeit noch vorhandene Menge unzerlegter Verunreinigung an, in cem 0,10 n-Bariumhydroxydlösung gemessen;

k_1 : die Geschwindigkeitskonstante des monomolekular verlaufenden Zerfalls der Verunreinigung.

Über jeder Tabelle sind angegeben worden:

n : die Normalität der angewandten Bariumhydroxydlösung;

$\frac{m}{1000} \cdot (a_1 + a_2)$: die Anzahl g-Äquivalente Bariumhydroxyd, die für die Neutralisation aller bei dem Versuche gebildete Säuren verbraucht wurde (also auch während des Erwärmens auf die Versuchstemperatur);

m : das Äquivalentgewicht des Säurepräparats;

$\frac{g}{m}$: die bei dem Versuch angewandte g-Äquivalente Säure.

Vgl. folgende Tab. 1—7.

Die in Säuremustern unter 1—3 (S. 284) enthaltene Begleitsubstanz ist durch ihre große Zerfallsgeschwindigkeit gekennzeichnet. Da sie nur als Verunreinigung ein Interesse verdient, und durch geeignete Wahl des Ausgangsmaterials vermieden werden kann, ist kein Versuch gemacht worden, ihre Zusammensetzung genauer festzustellen. Versuche in dieser Richtung scheinen auch ziemlich aussichtslos zu sein, denn die genannte Verunreinigung ist in jenen Präparaten wahrscheinlich nicht als einzige vorhanden. Das Äquivalentgewicht des unreinen Säurepräparates wurde im allgemeinen zu niedrig gefunden; es kann aber auch zu hoch liegen, wie bei der gereinigten Schuchardtschen Brombuttersäure, deren Äquivalentgewicht zu 169,5 anstatt 167 gefunden wurde.¹⁾ Die Verunreinigung zerfällt in neutraler Lösung monomolekular unter Säurebildung, aber möglicherweise auch noch in anderer Weise. Wie viele neue Säureäquivalente von jedem Äquivalent Verunreinigung gebildet wird, ist also nicht bekannt. In dem destillierten Säurepräparat ist die Begleitsubstanz unbegrenzt lange haltbar; ihre Menge wurde unverändert gefunden in einem Falle, wo nach mehr als einem Jahre die Analyse wiederholt wurde.

Tabelle 1

$$t = 25,0^\circ. \quad \frac{n}{1000} (a_1 + a_2) = \frac{0,1015}{1000} (5,51 + 89,50) = 0,00965;$$

$$\frac{g}{m} = \frac{1,8655}{164,7} = 0,0101.$$

$Z^{1)}$	C	a_1	a_2	x	$a_1 - x_1$	$a_2 - x_2$	$k_1 \cdot 10^4$	$k_2 \cdot 10^7$
0	(0,87)	(0,84)	(0,08)		(5,51)	(89,50)		
20,0	0,70	0,87	0,08	20,0	4,87		77	
37,8	0,58	0,50	0,08	17,8	4,00		75	
56,2	0,47	0,44	0,08	18,4	3,50		78	
86,9	0,64	0,59	0,05	30,7	3,06		70	
118,2	0,48	0,44	0,04	26,8	2,47		75	
150,9	0,54	0,48	0,06	37,7	2,08		72	
198,9	0,48	0,41	0,07	48,0	1,55		71	
270,1	0,61	0,49	0,12	78,2	1,14		74	
374,3	0,52	0,35	0,17	104,5	0,65		74	
587,6	0,59	0,25	0,34	218,0	0,80			
1462	1,42	0,05	1,37	864	0,05			
4827	4,26			2875	0,00	87,16		174
7130	8,96			2808		82,90		175
10058	3,89			2928		78,94		178
10648	0,75			585		75,05		172
12969	2,89			2926		74,80		171
15719	3,28			2750		71,41		171
18875	3,84			2956		68,18		170
21590	3,11			2915		64,79		169
24457	2,93			2867		61,68		170
27448	2,87			2891		58,75		167
30499	2,79			3051		55,88		168
36142	4,81			5648		53,09		168
39030	2,32			2892		48,28		170
44979	4,38			5945		45,96		169
47740	1,91			2761		41,58		170
57524	6,11			3784		39,67		171
60619	1,74			3095		38,56		172
∞	31,82			∞		31,82		
						0,00		
Mittelwert:							78	171

¹⁾ Die Zeit in Minuten anzugeben, ist für den Zerfall der brombuttersauren Salze unzuweckmäßig, wird aber durch den schnellen Zerfall der Verunreinigung hervorgerufen.

Tabelle 2

$$t = 26,0^\circ, \quad \frac{n}{1000} (a_1 + a_2) = \frac{0,1012}{1000} (1,15 + 95,82) = 0,00981;$$

$$\frac{y}{m} = \frac{1,8852}{188,0} = 0,0100.$$

Z	G	c ₁	c ₂	x	a ₁ - x ₁	a ₂ - x ₂	k ₁ · 10 ⁴	k ₂ · 10 ⁷
0	(0,18)	(0,10)	(0,08)		(1,15)	(95,82)		
28	0,24	0,20	0,04	28	1,05		92	
55	0,28	0,22	0,06	32	0,85		94	
92	0,28	0,16	0,07	37	0,68		79	
186	0,19	0,11	0,08	44	0,47		61	
197	0,25	0,14	0,11	61	0,8		81	
305	0,31	0,12	0,19	108	0,22		78	
376	0,17	0,04	0,18	71	0,10		(78)	
627	0,49	0,04	0,45	251	0,06			
1522	1,60	0,02	1,58	895	0,02			
2847	2,30	0,00	2,30	1825	0,00	93,08		189
4817	2,44			1470		90,78		185
5822	2,45			1505		88,34		187
Mittelwert:							80	

Tabelle 3

z	—	15,18 ¹⁵⁾	1330	1448	1522	1410	1445	1698	2332
a ₂ - x ₂	95,82	95,12	88,39	86,81	84,10	81,83	79,78	77,71	75,88
k ₂ · 10 ⁷	—	—	179	179	180	180	182	179	179
z	1494	2390	1205	3090	1365	2995	4295	
a ₂ - x ₂	71,66	69,80	...	42,77	40,72	39,90	37,90	37,03	35,24
k ₂ · 10 ⁷	176			170	169	166	170	165	164

8. Im letzten Stadium der Untersuchung war die Frage noch von Interesse, ob die billigere Kahlbaumsche „Buttersäure gereinigt“ auch nicht etwa andere Verunreinigungen ent-

¹⁵⁾ Die Zeit von 1518 Minuten ist eine Summe von 9 Zeitintervallen, unter denen insgesamt 4,33 ccm Base von der Verunreinigung und 2,40 ccm von der Hauptsubstanz verbraucht wurden.

Tabelle 4

 $t = 25,0^\circ$.

$$\frac{n}{1000} \cdot a = \frac{0,1015}{1000} \cdot 98,48 = 0,0100.$$

$$\frac{g}{m} = \frac{1,680}{166,5} = 0,0101.$$

x	C	$a_1 - x_2$	$k_2 \cdot 10^7$
0	(0,04)	98,89	
588	1,08	97,86	180
872	1,54	96,82	188
2867	4,70	91,12	175
2905	4,84	86,78	174
2928	4,80	82,48	174
2918	3,97	78,51	169
2754	3,59	74,92	170
11728 ¹⁹⁾	13,87	61,55	168
11600	10,87	50,68	168
18480	13,51	37,17	168
17275	9,88	27,84	168
∞	27,84		

Tabelle 5

 $t = 25,0^\circ$.

$$\frac{n}{1000} \cdot a = \frac{0,1015}{1000} \cdot 98,54 = 0,0100.$$

$$\frac{g}{m} = \frac{1,680}{166,5} = 0,01015.$$

x	C	$a_1 - x_2$	$k_2 \cdot 10^7$
0	(0,04)	98,50	
881	1,49	97,01	188
612	1,10	95,91	187
755	1,32	94,59	188
687	1,18	93,41	188
745	1,24	92,17	179
685	1,04	91,18	179
861	1,37	89,76	176
637	1,08	88,78	181
2924 ¹⁹⁾	4,84	84,39	172
2817	3,97	80,42	171
2815	3,79	76,68	171
∞	76,68		

hielt, die in die Brombuttersäure übergingen. Es wurden darum die beiden Versuche 6 und 7 weiter als die anderen verfolgt. Soweit die Tab. 6 und 7 es zeigen können, besitzen die beiden zugehörigen Substanzen (6: Säure aus „Buttersäure normal gereinigt“; 7: Säure aus „Buttersäure normal, Kahlbaum“) denselben Reinheitsgrad. Jedenfalls kann nicht gesagt werden, welche die reinere ist; auch Äquivalentgewicht und Bromgehalt sind gleich.

Aus dem Vergleich der Zahlen über den Tab. 4—7 geht hervor, daß innerhalb der Versuchsfehler für jedes Äquivalent Brombuttersäure (g/m) bei der Hydrolyse genau ein Äquivalent neue Säure ($a \cdot n/1000$) gebildet wurde. Die bezüglichen Präparate sollten somit nur Produkte enthalten, die in neutraler Lösung unter Säureabspaltung zerfallen.

¹⁹⁾ Von hier ab sind die Angaben durch Zusammenführen von vier Beobachtungen gebildet.

Tabelle 6

 $t = 45,0^\circ$.

$$\frac{n}{1000} \cdot a = \frac{0,1015}{1000} \cdot 100,07 = 0,01016.$$

$$\frac{g}{m} = \frac{1,882}{186,5} = 0,01010.$$

x	C	$a_2 - a_1$	$k_2 \cdot 10^6$
0	(1,05)	(100,07)	
86,5	4,38	99,02	528
94,5	4,60	94,64	525
100	4,60	90,04	525
95,5	4,17	85,44	524
90,5	3,81	81,27	521
81,5	3,23	77,46	516
100,5	3,90	74,23	529
664	19,95	70,88	(502)
176	4,40	50,38	519
217	4,88	45,98	517
225	4,53	41,10	519
188	3,81	36,57	505
675	9,56	32,26	502
388	3,69	28,70	501
298	2,21	20,01	502
908	6,35	17,30	486
664	3,11	11,45	477
834	2,68	8,34	465
∞	5,66	5,66	

Tabelle 7

 $t = 45,0^\circ$.

$$\frac{n}{1000} \cdot a = \frac{0,1015}{1000} \cdot 99,76 = 0,01013.$$

$$\frac{g}{m} = \frac{1,676}{186,8} = 0,01005.$$

x	C	$a_2 - a_1$	$k_2 \cdot 10^6$
0	(1,09)	(99,76)	
87,5	4,52	98,67	536
93,5	4,56	94,15	534
95	4,34	89,59	528
100,5	4,41	85,25	528
88,5	3,50	80,84	520
86	3,38	77,34	519
102,5	3,84	78,96	520
665	20,03	70,12	(506)
176	4,35	50,09	516
218	4,70	45,74	509
229	4,51	41,04	508
185	3,36	36,53	521
680	9,64	33,17	505
387	3,69	28,53	506
228	2,20	19,34	515
910	6,44	17,64	499
658	3,14	11,20	500
840	2,68	8,06	481
∞	5,38	5,38	

Die Reaktionskonstanten sämtlicher Tabellen, mit Ausnahme der Tab. 1, weisen einen langsam sinkenden Wert auf. In den Tab. 6 und 7 liegt der Endwert von k_2 sogar um 12% niedriger als der Anfangswert. Ein solcher Gang des Konstanten kann freilich durch Anwesenheit von etwa $\frac{1}{2}$ % wesentlich beständiger, aber unter Säurebildung doch zerfallender Substanz erklärt werden. Die richtige Erklärung liegt jedoch wahrscheinlich darin, daß die Bedingungen während des Versuches sich erheblich ändern. So ist die Reaktionslösung auf mehr als ihr dreifaches Volumen vermehrt, und die Konzentration der reagierenden Substanz auf $\frac{2}{100}$ des ursprünglichen vermindert worden. Unter solchen Umständen und unter Berücksichtigung des Umstandes, daß die reagierende

Substanz ein Elektrolyt ist, muß der Gang in den Reaktionskonstanten sogar als unerwartet klein angesehen werden.

Eine zweite Variation der Reaktionskonstanten der Tab. 1—7 wird von der folgenden Tatsache verursacht. Wie oben angeführt, zerfällt eine neutrale Salzlösung der α -Brombuttersäure schneller als eine saure. Nun wird die Lösung aber sogleich nach dem Neutralisieren wieder sauer und müßte darum eigentlich ständig wieder neutralisiert werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit scheint inzwischen von der Wasserstoffionenkonzentration hauptsächlich dadurch abzuhängen, daß die in saurer Lösung freigemachte Brombuttersäure ziemlich beständig ist.²⁰⁾ Wenn somit eine Salzlösung von 0,01 Mol. bei einer der ersten Neutralisationen 4,70 ccm 0,10 n-Bariumhydroxyd verbraucht (Tab. 4), so hat diese Lösung während der entsprechender Zeit im Mittel 2,8 % ihrer Salmenge als freie Säure gehabt, sie muß also eine entsprechend kleinere Reaktionskonstante aufweisen. Die Tab. 4 und 5, die für ihre zwei ersten Ablösungen ungefähr denselben Wert von k_2 aufweisen, zeigen für die nächstfolgenden Werte den angedeuteten Unterschied; bald erreichen aber die Reaktionskonstanten der beiden Tabellen für die entsprechenden Konzentrationen denselben Wert, und zwar dann, wenn ungefähr 10 % der organischen Säuremenge als Oxyssäure vorhanden ist (vgl. Fußnote 16).

Für die Brombuttersäurepräparate, die aus synthetischer Buttersäure gewonnen sind, geben die Bestimmungen des spezifischen Gewichtes viel genauere Auskunft über die Reinheit. In den Tab. 8 und 9 sind die Resultate von zwei solchen Messungsreihen angeführt worden. Das Material für die Tab. 8 ist aus „Buttersäure normal, Kahlbaum“, und das für Tab. 9 aus Kahlbaumscher „Buttersäure normal gereinigt“, nach der S. 802 beschriebenen Methode hergestellt worden. Die Säuren wurden mit Perlenkolonne destilliert und in mehreren Fraktionen aufgefangen.

In den Tab. 8—9 bedeuten:

- n : die Nummer der Fraktion bei der Destillation,
- m : das Gewicht der Fraktion in Gramm,
- D_{15}^4 : die bei 15° gefundene Dichte auf Wasser von derselben Temperatur bezogen und
- A : das gefundene Äquivalentgewicht.

Zu der Tab. 8 ist noch zu bemerken, daß die Fraktion I den Sdp. 110—112° bei 15 mm hatte, während sämtliche folgende Fraktionen bei 112—113° und 15 mm übergingen.

²⁰⁾ Vgl. auch die zitierten Abhandlungen, wo auch größere Wasserstoffionenkonzentrationen vorkommen.

Tabelle 8

n	m	D ₁₅ ²⁰	\bar{A}
1	8,0	1,5570	164,9
2	18,0	1,5708	166,5
3	18,5	1,5780	167,1
4	60,5	1,5788	167,4
5	88,0	1,5744	167,0
6	13,5	1,5752	167,7

Tabelle 9

n	m	D ₁₅ ²⁰	\bar{A}
1	44,5	1,5759	165,2
2	40,0	1,5794	166,4
3	74,5	1,5784	166,8
4	84,0	1,5758	167,1
5	55,5	1,5784	167,8

Die Fraktion I ist also als Vorlauf anzusehen. Sie roch auch nach Buttersäure, deren Anwesenheit sich fernerhin durch Dichte und Äquivalentgewicht bemerkbar machte. Bromwasserstoff konnte dagegen auch nicht in Spuren nachgewiesen werden. Während Perkin⁹⁾ für die α -Brombuttersäure $D_{15}^{20} = 1,5723$ angibt, wurde hier für die Hauptmenge der Säure etwa 1,5788 gefunden. Die Dichte, und wahrscheinlich auch das Äquivalentgewicht, steigen regelmäßig bei der Destillation, was eine natürliche Erklärung für die Annahme bildet, daß anfangs unveränderte Buttersäure, später Dibrombuttersäure als Verunreinigung mit übergehen.

Anders liegt die Sache bei der Tab. 9. Hier sind sämtliche Dichten höher und wechseln unregelmäßig. All das läßt sich gut durch die Annahme erklären, daß außer Buttersäure und Dibrombuttersäure auch Bromessigsäure anwesend ist (vgl. unter 8, S. 286), und daß diese schwieriger als Buttersäure entfernt werden kann. Erst das vierte Destillat scheint ziemlich frei davon zu sein.

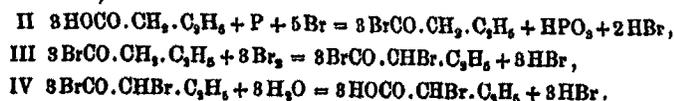
9. Der Einfluß der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrolyse ist durch den Vergleich folgender Teile der Tab. 4, 6 und 7 bestimmt worden.

Tab.	Temp.	(a - x)	$k_2 \cdot 10^6$	(a - x)	$k_2 \cdot 10^6$
4	25°	96-75	17,2	51-37	16,8
6	45°	99-70	526	50-37	518
7	45°	99-70	527	50-37	511
$\sqrt{k_{45}/k_{25}}$			5,58		5,58

In dem Temperaturgebiet 25—45°C ist somit im Mittel der Temperaturkoeffizient der Reaktionsgeschwindigkeit 5,58.

**Darstellung der α -Brombuttersäure nach der
Hell-Volhardschen Methode**

Die Methode gründet sich bekanntlich auf die drei Reaktionen:²¹⁾



Nach diesen Formeln werden für 3 Mol. (264 g) Buttersäure 1 Atom (31 g) Phosphor und 11 Atome Brom (880 g = 275 ccm) verbraucht. Schon Hell und sein Schüler Gantter²²⁾ fanden bei der Darstellung der Dibromkorksäure, daß die Phosphormenge auf weniger als 0,05 % der Säuremenge vermindert werden konnte, und daß es somit genügt, einen Teil der Säure in Reaktion mit Phosphorbromid zu bringen. Sowohl gelber als roter Phosphor wurden damals benutzt.²³⁾

Die obenerwähnten Abänderungen der Darstellungsweise der bromsubstituierten Verbindung sind somit nichts Neues; sie sind aber, ebenso wie andere Abänderungen bei der Synthese der α -Brombuttersäure, von mir genauer verglichen worden. Hierbei hat es sich gezeigt, daß es ganz gleich ist, ob gelber oder roter Phosphor angewandt wird und ob die nach Formel (II) berechnete Phosphor- und Brommenge angewandt wird oder statt dessen z. B. nur ein Drittel davon. — Im letzten Falle wird an diesen Substanzen und auch an Zeit gespart. — Für die Reinheit des Produktes ist auch gleichgültig, ob der bromsubstituierte Säurebromid zum Zerlegen (Formel IV) „langsam in viel warmes Wasser gegossen wird“²⁴⁾ oder mit etwa der berechneten Menge Wasser in den Reaktionskolben versetzt wird. Der Ausbeute nach ist die letzte Methode vorzuziehen, dies um so mehr, als es nicht nötig ist, die so erhaltene Säure mit Wasser zu waschen, um den Bromwasserstoff zu entfernen.

Die angeführten Variablen wurden alle je für sich bei Synthesen aus Kahlbaumscher „Buttersäure gereinigt“ in

²¹⁾ Über Reaktionsmechanismus vgl. z. B. Ber. 45, 2162 (1912) und Chem. Soc. London 121, 1161 (1922).

²²⁾ Ber. 15, 142 (1882).

²³⁾ Vgl. Zelinski, Ber. 20, 2026 (1887).

²⁴⁾ Beilstein IV. Aufl.; Ber. 33, 2387 (1900).

Anwendung gebracht. Nachdem oben bereits die Resultate mitgeteilt worden sind, sei im folgenden noch die bequemste Arbeitsmethode mitgeteilt.

Für die Synthese benutzt man praktischerweise einen Claisenkolben, dessen Abführungsrohr abgeschmolzen worden ist. In den gebogenen Schenkel des Kolbens wird ein gut wirkender Rückflußkühler eingesetzt, was je nach der Größe des Kolbens mittels eines Gummistöpsels oder eines doppelt

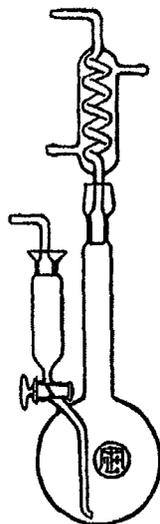


Fig. 1

gelegten Gummischlauchs geschehen kann. In den für die Siedecapillare bestimmten Schenkel wird ein Tropftrichter mit einem bis in die Flüssigkeit reichenden Rohr eingesetzt. — Im Handel gibt es fertige Apparate mit Glasschliffen, die als Bromierungsgefäße sehr geeignet sind. Es sind das Varianten des „Corleisschen Lösekolben für Kohlenstoffbestimmung in Eisen“. Die Fig. 1 zeigt eine der bequemsten Modelle an.²⁰⁾

In dem Kolben werden 4,6 g roter Phosphor (80% der aus der Formel II berechneten Menge) mit 182 g (1,5 Mol.) Buttersäure übergossen. (Wenn gelber Phosphor angewandt wird, muß man erst die Buttersäure und dann den Phosphor einführen. Weiter ist es in diesem Falle für eine ruhige Bromwasserstoffentwicklung vorteilhaft, einige höchstens erbsengroße Scherben von unglasiertem Steingut oder dergleichen, mit ein wenig Blei-

draht umwickelt, in die Säure zu legen.) Der Kolben wird nun über einem Glycerinbad befestigt, von dem Kühler mit Glasleitung nach einem Absorptionsgefäß für das entweichende Bromwasserstoffgas versehen und das Kühlwasser angestellt. Brom (insgesamt 100—102 ccm, also 7—9% Überschuß für die angewandte Phosphormenge) wird nun aus dem Tropftrichter ziemlich langsam zufließen gelassen. Schon nach dem Zuführen von einigen Kubikzentimetern setzt eine ruhige Bromwasser-

²⁰⁾ Der Druckstock der Fig. 1 ist freundlichst von der Firma Franz Hegershoff, Leipzig, überlassen worden.

stoffentwicklung ein, die aber bald nachläßt. Die Bromzufuhr wird abgebrochen, sobald die Gasschicht über der Säure durch Brom wesentlich gefärbt ist. Das Glycerinbad wird nun so weit gehoben, daß eben der unterste Teil des Kolbens in das Glycerin eintaucht und das Glycerin bis etwa 120° erhitzt. Brom wird nun wieder zugesetzt, aber nur in demselben Maße, als es verbraucht wird, so daß das abgehende Gas nur schwach gefärbt ist. Unter diesen Bedingungen wird ein kräftiger Gasstrom erhalten. Durch langsames Erhöhen der Temperatur des Bades auf 140° und gleichzeitig verminderten Anspruch auf Farblosigkeit des entweichenden Gases kann diese Bromierungsgeschwindigkeit während des größten Teils des Versuches beibehalten werden. Gegen Ende des Versuches wird die Gasentwicklung langsamer und der Bromüberschuß in der Lösung muß größer gehalten werden. Um eine möglichst vollständige Bromierung zu erreichen, muß nach dem Zusetzen der letzten Brommenge noch 10—15 Minuten erhitzt werden. Sollte das Gas über die Flüssigkeit während dieser Zeit nicht von Brom ziemlich kräftig gefärbt sein, muß noch etwas Brom zugefügt werden.²⁶⁾ Die Temperatur in der Reaktionsflüssigkeit beträgt 100 — 115° bei 140° im Bade.

Nach dem Bromieren wird das Bad entfernt und 12 ccm Wasser werden in kleinen Portionen und unter zeitweiligem Umschwenken zugesetzt. Man muß darauf achten, daß die ersten Portionen wirklich eine Gasentwicklung hervorrufen. Diese kann nämlich sonst später beinahe explosionsartig eintreffen. Nach dem Zusetzen des Wassers wird das Bad wieder gehoben und einige Minuten bei 140° gehalten. Die Zerlegung des Säurebromide geht in einigen Minuten vor sich, und die ganze Synthese verläuft bis hierher in weniger als $1\frac{1}{2}$ Stunden.

Die Hauptmenge der Reaktionsmasse wird direkt in den Destillierkolben übergeführt, der Rest mit der am Boden liegenden Phosphorsäure aber erst in einen Scheidetrichter, um die Phosphorsäure abzutrennen. Beim Evakuieren entweichen

²⁶⁾ Hierbei werden doch kleine Mengen von einer Dibrombuttersäure gebildet (vgl. S. 800). Beim Erhitzen auf dem Wasserbade von 20 g Buttersäure mit Brom in 80prozent. Überschuß und Phosphor während 20 Stunden wurden neben der Monobrombuttersäure nur etwa 5 % Dibrombuttersäure gebildet. Ber. 24, 2220 (1891).

Mengen von Bromwasserstoff und beim Destillieren erhält man nur einige Tropfen Vorlauf. Die Hauptmenge geht z. B. mit 13 mm Hg bei 108—110° über, wenn mit mäßiger Geschwindigkeit destilliert wird. Die Ausbeute liegt immer über 90% der auf Buttersäure berechneten. Beim Redestillieren wird ein Produkt von ganz konstantem Siedepunkte erhalten. Sdp.₁₃ 108°, Sdp.₁₄ 110°. Über die Reinheit des mit Perlenkolonne destillierten Produktes vgl. unter Punkt 8, S. 299—300.

Zusammenfassung

Die käufliche Buttersäure wird gegenwärtig in verschiedener Weise hergestellt: direkt durch Gärung, durch Oxydation eines bei der Gärung erhaltenen Butylalkohols und aus Acetylen. Zur Darstellung von α -Brombuttersäure eignet sich die durch Destillation gereinigte Gärungsbuttersäure nicht; dies im Gegensatz zu den Angaben von E. Fischer.¹⁾ Man erhält nämlich ein unreines Präparat, das unter anderem mehrere Prozente einer in neutraler und alkalischer Lösung unbeständigen Verbindung enthält.

Schon die billigen, nur durch Destillation gereinigten Präparate der synthetischen Buttersäure (aus Acetylen) geben eine Brombuttersäure, die reiner ist und keine unbeständige Verunreinigung enthält.

Vollkommen reine Brombuttersäure kann jedoch nur aus den reinsten Buttersäurepräparaten durch sorgfältige Arbeit gewonnen werden.

Die bequemste Ausführung der Synthese von α -Brombuttersäure ist auf den S. 302—304 angegeben worden.

Die in neutraler wässriger Lösung scheinbar monomolekular verlaufende Hydrolyse der brombuttersauren Salze ist von der Konzentration innerhalb weiter Grenzen ziemlich unabhängig. Die Reaktion hat aber den recht großen Temperaturkoeffizienten 5,53.

Als II. Mitteilung wird „die Zerlegung der racem-Brombuttersäure“ folgen.

Örebro (Schweden), September 1932.

Mitteilung aus dem Laboratorium für quantitative Analyse des Odessaer
Chemisch-Technologischen Instituts

Dielektrische Eigenschaften der ätherischen Öle im Zusammenhang mit deren Konstitution und ihren Bestandteilen

Von T. G. Kowalew und W. W. Illarionow

(Eingegangen am 7. Oktober 1932)

Das Studium der dielektrischen Konstanten organischer Stoffe ist an sich nicht neu, bewegt sich aber immer noch vorwiegend in den Grenzen von physikalisch-chemischen Arbeiten und kommt praktisch nicht zur Anwendung. Indes zeugt sogar das nicht gerade sehr große, von Walden¹⁾ und anderen Forschern gesammelte Material von einer beständigen Abhängigkeit zwischen der Größe der dielektrischen Konstante und der Konstitution des Stoffes. Dobrosserdow²⁾ hat an Hand eigenen Materials, sowie des von anderen früheren Forschern, die Begriffe von der besagten Abhängigkeit präzisiert. Er zeigte z. B., daß alle Verbindungen sich ihrer chemischen Funktion nach in eine Reihe mit zunehmenden *DE* anordnen lassen.

So stellen Stoffe mit *DE* von 1—2,5 verschiedene Kohlenwasserstoffe dar.

- Mit *DE* von 2,5—6: Säuren, Äther, Aniline, Halogenderivate des Benzols und dessen Homologen mit einem Halogen im Kern.
- „ „ „ 6—12: Phenole, Mercaptane, Ester organischer Säuren, Haloidderivate von Säuren usw.
- „ „ „ 12—35: Alkohole, Aldehyde, Ketone, Haloidanhydride usw.
- „ „ „ 35—60: HCOOH, Äthylenglykol, Malon- und Citraconanhydrid usw.
- „ „ „ 60—100: H₂O, (OH)₂, HCN, H₂SO₄, R-CONH₂.

¹⁾ Ztschr. f. physik. Chem. 46, 103 (1903).

²⁾ Z. russ. ch. O. 41, 1146, 1385 (1909); 43, 73 (1911); 44, 622 (1912).

Diese Gruppierung ist sehr unvollkommen, da häufig gewisse Gruppen Zwischenwerte aufweisen, es kann jedoch die Tabelle zu Orientierungszwecken dienen. So werden die Monohalogensubstitutionsprodukte der aliphatischen Kohlenwasserstoffe von Dobrosserdow in die dritte Gruppe eingeordnet, während die *DE*-Werte derselben zwischen 4,5 und 9,5 schwanken.

Wir wollen hier einige allgemeine, unseren Untersuchungen zugrunde gelegte Sätze der Arbeit von Dobrosserdow anführen, die nebenbei gesagt zum Teil schon in den Arbeiten von Walden und Drude¹⁾ zu finden sind.

- I. Die *DE*-Werte homologer Reihen sinken mit der Zunahme des Molekulargewichts.
- II. Das Vorhandensein von aktiven Elementen (Cl, Br, J) und Funktionen (NO₂, NH₂, ON, OH usw.) steigert den *DE*-Wert.
- III. Jeder Funktion, jedem Element, enthalten in dem Molekel des Stoffes, ist eine besonders Veränderung des *DE*-Wertes eigen.
- IV. Die Lage der doppelten Bindung des eingeführten Elements der Gruppe spielt eine Rolle bei der Veränderung des *DE*-Wertes.
- V. Je größer die *DE* für die betreffende Homologenreihe ist, um so stärker ist der Einfluß des ungesättigten Zustandes.
- VI. Gleichzeitiges Vorhandensein von mehreren gleichen und in manchen Fällen sogar verschiedenen Gruppen paralyisiert den Einfluß oft, oder hebt ihn mitunter restlos auf, und dgl. mehr.

Hinsichtlich des ersten Punkts sei darauf hingewiesen, daß die von Landolt und Jahn²⁾ untersuchten Kohlenwasserstoffe demselben nicht gehorchen, was auch von Dobrosserdow hervorgehoben wird.

Das Fehlen von Arbeiten, welche die für die Erkenntnis der ätherischen Öle höchst wichtigen dielektrischen Eigenschaften derselben beleuchten, sowie das Fehlen von Daten systematischer Untersuchungen über Veränderungen der physikalischen Eigenschaften dieser Öle unter dem Einfluß von Licht, Luft und Feuchtigkeit veranlaßten uns vorliegende Arbeit in Angriff zu nehmen. Es muß hier jedoch bemerkt werden, daß bereits Semmler³⁾ die Wichtigkeit dieser Konstante für das

¹⁾ P. Walden, a. a. O.; P. Drude, *Ztschr. f. physik. Chem.* 23, 267 (1897).

²⁾ Ebenda 10, 289 (1892).

³⁾ Semmler, „Ätherische Öle usw.“ 1. Bd. (1906).

Studium einzelner aromatischer Verbindungen hervorhebt, dabei aber die ätherischen Öle mit keinem Worte erwähnt.

Gegenwärtig kommen bei der Identifizierung von ätherischen Ölen in der Hauptsache folgende physikalische Konstanten zur Verwendung: spezifisches Gewicht, optisches Drehungsvermögen und Lichtbrechungsindex. Bei genauer Betrachtung fallen sofort die großen Schwankungen der Werte des Drehungsvermögens auf. Es liegen im Schrifttum z. B. für Pfefferminzöl (Mentha. piper. L.) Daten von -5° ¹⁾ bis $-66,28^{\circ}$ ²⁾ vor. In den Werken von Semmler³⁾, Flavitzki⁴⁾, Charabot⁵⁾ ist deutlich gezeigt, daß solche auffälligen Schwankungen nicht allein bei ätherischen Ölen, sondern auch bei zahlreichen aromatischen Individuen beobachtet werden. Derartige Werte sind natürlich von den verschiedenen Verhältnissen der optischen Isomeren abhängig.

Das Gesagte legt den Schluß nahe, daß diese Konstante nicht als charakteristisch für alle Öle angesehen werden darf. Es kann ihr natürlich eine gewisse Bedeutung nicht ganz abgestritten werden; sie kommt jedoch nur in Gemeinschaft mit anderen bekannten konstanten Werten zur Geltung. Das spez. Gewicht ist in dieser Hinsicht von etwas größerer Bedeutung, jedoch erschweren dessen geringe Grenzen, annähernd 0,8—1,15 die Möglichkeit einer genaueren Beurteilung. Ebenso ist der Brechungsindex nicht wertvoller als das spez. Gewicht, um so mehr als die Berechnung der Molekularrefraktion hier unmöglich ist.

Auf Grund des Besagten bei unseren Beobachtungen über die Veränderung der Eigenschaften der Öle verzichteten wir auf die Bestimmung des optischen Drehungsvermögens und der anderen physikalischen Eigenschaften; außer der *DE* (mittels des Apparates von Nernst) wurden die Ermittlungen

¹⁾ G. Cohn, „Die Riechstoffe“ (1904); Tschirch, Nach Verweisungen von Wulf, „Ätherische Öle“ 1930 (russisch).

²⁾ Ssobolewskaja, Abhand. des Chem.-Pharm. wissenschaft. Forschungsinst. N. 19 (1928).

³⁾ Semmler, „Ätherische Öle usw.“ (1906).

⁴⁾ „Über einige Eigenschaften der Terpene usw.“ Einzelausgabe. Kasan 1880 (russisch).

⁵⁾ Les parfums artificiels (1899).

des spez. Gewichts (pyknometrisch) und des Brechungsindex vorgenommen.

Untersucht wurden 12 Öle, jedes in 2 Proben, aufbewahrt in Erlenmeyerkölbchen vom gleichen Typus. Die Hälfte der Proben, je eine Probe von jedem Öl, wurde der Einwirkung von Sonnenlicht unter freiem Luftzutritt innerhalb 8 Monaten ausgesetzt. Zum Schutz gegen Staub kamen auf die Kölbchenflaschenhalse Filtrierpapierstücke. Auf die andere Hälfte der Proben ließen wir Sonnenstrahlen in Gegenwart von etwas Feuchtigkeit unter geringem Luftzutritt wirken, zu welchem Zwecke die Kölbchen mit Korken geschlossen, die mit Paraffin zugeworfen wurden. In Zeiträumen von 30, 60 und 90 Tagen wurden sämtliche Proben wieder untersucht. Das Öl in den Kölbchen wurde täglich, durch behutsames Schütteln bis 20 mal, gemischt.

Zu unseren Untersuchungen übergehend erachten wir es für notwendig, auf den Umstand hinzuweisen, daß die Größe DE der flüssigen Substanzen mit der Temperaturerhöhung abnimmt, und insofern, als unsere Messungen bei verschiedenen Temperaturen vorgenommen wurden, blieb diese Bedingung nicht ohne jede Einwirkung auf die erhaltenen Resultate. Doch ergibt sich aus den Untersuchungen von Walden¹⁾, Nernst²⁾ u. a., daß mit der Abnahme der DE -Werte der Stoffe die Temperaturkoeffizienten sich rasch vermindern, was hier sehr wichtig ist, da wie wir weiter unten sehen werden, die DE -Werte der ätherischen Öle nicht besonders groß sind.

Nachstehend unsere Untersuchungsergebnisse.

I. Russisches Anisöl (*Pimpinella anisum* L.)

$$d_{40}^{18,75^{\circ}} = 0,98258, \quad n_D = 1,55283.$$

Die gewöhnliche, durchschnittliche Zusammensetzung des Anisöls ist diese: Anethol bis 90%, Anisaldehyd, Anissäure, Fenchon bis 1% usw. Anethol ist der Hauptbestandteil; das ist eine cyclische Verbindung mit dem Charakter eines einfachen Äthers. Die DE -Werte der einfachen Äther sind nicht groß. So sind die DE -Werte der Benzolabkömmlinge:

¹⁾ Ztschr. f. physik. Chem. 70, 569 (1910).

²⁾ Ebenda 14, 622 (1894).

Phenyläther, $(C_6H_5)_2O$ unterkühlt $\epsilon_{60} = 3,9$ (Dobrosserdow);Anisol, $C_6H_5OCH_3$, $\epsilon_{180} = 3,55$ (Mathews)und $\epsilon_{200} = 4,29$ (Philip und Haynes);Kresolmethyläther: o -: $\epsilon_{60}^{19,5^\circ} = 3,3$; m -: $\epsilon_{60}^{19,5^\circ} = 3,32$ und p -: $\epsilon_{60}^{19,5^\circ} = 3,65$ (Dobrosserdow).

Daraufhin darf der DE -Wert für Anethol annähernd $= 3,5$ und für Anisol etwas höher vorausgesetzt werden. In der Tat ist

$$\epsilon_{150} = 3,692.$$

Nach Cahours¹⁾ wird durch Einwirkung mineralischer Oxydationsmittel auf Anethol Anissäure erhalten. Ein analoger Prozeß ist bei Oxydierung mit Luft zu erwarten. Es ist daher voranzusetzen, daß im Zusammenhang mit dem Übergang des Anethols in Aldehyd der DE -Wert anfangs zunehmen wird, da die dielektrischen Konstanten der Aldehyde hoch sind (vgl. Dobrosserdows Tabelle). So ist nach Walden die DE des Anisaldehyds bei $20^\circ = 15,5$. Weiterhin muß der DE -Wert mit dem Übergang des Aldehyds in Säure sich vermindern, da die DE bei den Säuren, infolge von Lähmung der Wirkung durch das gleichzeitige Vorhandensein der zwei aktiven Gruppen CO und OH, geringer als bei den entsprechenden Aldehyden ist.

Das spez. Gewicht soll zunehmen, da es im Gegenteil bei Säuren größer als bei Aldehyden ist.

1. Probe (Einwirkung von Luft und Licht)

	ϵ	d	n_D bei 20°	Schiffs Reaktion	Veränd. d. Gew. d. Einwaage in %
Frisches Öl	$15^\circ 3,692$	$18,75^\circ_4 0,98258$	1,55283	Keine R.	—
Nach 1 Mon.	$16^\circ 4,727$	$16^\circ_4 1,0097$	1,49822	Sehr scharf ausgesprochen. R. Violett färbung	+ 0,71
„ 2 „	$21^\circ 3,004$	$21,6^\circ_4 1,0476$	1,49925	desgl.	+ 3
„ 3 „	$27^\circ 3,850$	$28^\circ_4 1,0826$	1,49925	Scharf ausgesprochen. bläuliche Färbung	+ 2,95

¹⁾ Semmler, „Ätherische Öle“, 3. Bd. (1906).

2. Probe (Einwirkung von Feuchtigkeit und Licht) 1,08% Wasser
zugefügt

	ϵ	d	n_D bei 20°	Schiffs Reaktion	Veränd. d. Gew. d. Einwaage in %
Frisches Öl	$16^{\circ} 3,808$	$16^{\circ} 4,0,98714$	1,55888	Deutliche R.	—
Nach 1 Mon.	$16^{\circ} 3,898$	$16,5^{\circ} 4,0,98810$	1,49945	Sehr deutl. R.	—
„ 2 „	$17^{\circ} 5,020$	$19,4^{\circ} 4,0,98757$	1,49872	Sehr scharf aus- gesproch. R.	—
„ 3 „	$23^{\circ} 4,742$	$23,4^{\circ} 4,0,9917$	1,49885	Deutliche R.	—

In Wirklichkeit sahen wir in der ersten Probe während unserer Untersuchungen nur Zunahme der DE , was im vollem Einklang mit den Veränderungen anderer Konstanten und Ergebnissen der Schiffschen Reaktion ist, des weiteren muß sie absinken. Die Untersuchungsergebnisse der zweiten Probe bestätigen das letztere.

II. Melissenöl (*Melissa officinalis* L.),

$$d_{4}^{18,60} = 0,91088, \quad n_D = 1,48775.$$

In der Regel weist es diese Zusammensetzung auf: Citronellal bis 42%, Citral, Geraniol, Linalool. All das sind Aldehyde und Alkohole mit C_{10} und offener Kette.

Bekanntlich nimmt der DE -Wert homologer Reihen mit der Zunahme des Molekulargewichts ab.

$$\text{Äthylalkohol } \epsilon_{73}^{14,5^{\circ}} = 26,8 \text{ (Turner);}$$

$$\text{Heptylalkohol, } C_7H_{14}OH \quad \epsilon_{73}^{21^{\circ}} = 4,1 \text{ (Drude); } 6,56 \text{ (Löwe).}$$

Außerdem ist zu bemerken, daß die Untersuchungsergebnisse der DE von Isomeren auf den geringsten Wert dieser Konstante bei tertiären Alkoholen hinweisen. Z. B.:

$$\text{Normaler Butylalkohol } \epsilon^{15^{\circ}} = 19,2 \text{ (Löwe);}$$

$$\text{Sekundärer „ „ } \epsilon^{19^{\circ}} = 15,5 \text{ (Löwe);}$$

$$\text{Tertiärer „ „ } \epsilon^{19^{\circ}} = 11,4 \text{ (Löwe).}$$

Geraniol und Linalool sind hochmolekulare Alkohole. Der letztere ist ein tertiärer. Folglich müssen deren DE -Werte

nicht hoch sein, annähernd 3,5. Es sei hier darauf hingewiesen, daß bei Alkoholen mit niedrigem Molekulargewicht die DE größer ist als bei den entsprechenden Aldehyden; mit der Zunahme des Molekulargewichts wird eine entgegengesetzte Erscheinung beobachtet. Daraufhin muß die DE des Citronellals und Citrals etwa 5—5,5 und die des Melissenöls 4,5 sein. In der Tat ist

$$\bar{e}^{15^{\circ}} = 4,889.$$

Als Folge der sich im Öl abspielenden Oxydationsvorgänge muß erst eine Zunahme der Anzahl der Aldehyde und dann deren Übergang in Säuren einsetzen. Die Oxydation von Linalool zu Säuren mit niedrigem Molekulargewicht muß ebenfalls positiven Einfluß auf den DE -Wert ausüben. Im großen und ganzen ist für die Veränderungen der DE und des spez. Gewichts das Bild zu erwarten, das wir bei Anisöl beobachteten.

1. Probe (Einwirkung von Luft und Licht)

	ρ	d	n_D bei 20°	Schiffs Reaktion	Veränd. d. Gew. d. Einwaage in %
Frisches Öl	15° 4,889	18,6° 40,91088	1,48775	Sehr schw. R. (?)	—
Nach 1 Mon.	12° 5,999	14,8° 40,99238	1,49127	Scharf ausge- sproch. R.	+ 1,08
„ 2 „	21° 7,288	21,2° 40,99905	1,49848	Sehr scharf ausge- sprochene R. Dunkelviolettfärbung	- 1,85
„ 3 „	27° 8,214	28,1° 40,9258	1,49675	desgl.	- 3,25

2. Probe (Einwirkung von Feuchtigkeit und Licht) 0,98% Wasser
zugefügt

Frisches Öl	16° 5,183	40,91884	1,48752	Schwache R.	—
Nach 1 Mon.	16° 4,985	40,91838	1,48750	desgl.	—
„ 2 „	17° 5,817	40,92204	1,48775	Scharf ausge- sproch. R.	—
„ 3 „	22° 4,711	40,91710	1,48865	desgl.	—

Beachtenswert ist die geringere Differenz zwischen den DE -Werten nach dem zweiten und dritten Monat bei der ersten Probe, was zweifellos auf Säurebildungsprozesse hinweist. Eine

leichtere Säurebildung ist auch in der zweiten Probe zu verzeichnen (vgl. Anisöl).

III. Pfefferminzöl, russisches (*Mentha piperita* L.),

$$d_4^{16,5^\circ} = 0,90712; \quad n_D = 1,46877.$$

Enthält gewöhnlich: Menthol 45–56%, dessen Ester 3,5 bis 7%, Menthon 20%. Menthol ist ein Alkohol, Menthon ist dessen Keton. Die *DE* des Menthols, als eines hochmolekularen Alkohols darf nicht hoch sein, die des Keton-Menthons ist bedeutend höher. So ist die *DE* des Menthons:

$$s_{60}^{19,5^\circ} = 9,60 \text{ (Dobrosserdow); } s_{\infty}^{16^\circ} = 8,78 \text{ (Mathews).}$$

Demnach muß der *DE*-Wert des Pfefferminzöls verhältnismäßig hoch sein, annähernd 5,5–6. In der Tat ist

$$s_{\infty}^{16^\circ} = 6,578.$$

Oxydiert geht Menthol in Menthon über¹⁾, das mit starken Oxydationsmitteln oxydiert, in eine Ketonsäure übergeht; Arth und Mehrländer²⁾ haben die Oxydation noch weiter fortführend als erste zweibasische Säure erhalten. In unseren Fällen hörte aller Wahrscheinlichkeit nach bei restlosem Übergang von Menthol in Menthon der Oxydationsprozeß für die Hauptmasse auf. Ein derartiger Vorgang muß die Veränderung des *DE*-Wertes in der Weise beeinflussen, daß dieser für beide Proben zunimmt. Könnten sich die Oxydationsprozesse weiter so abspielen, so würde eine zweibasische Säure entstehen. Wir nehmen immerhin an, der *DE*-Wert der Ketonsäure und der zweibasischen sei nicht allzu klein, da das Vorhandensein von COOH, einer bereits paralysierten Funktion die Wirkung der Ketongruppe nicht paralysiert, und auch in Gegenwart von zwei COOH-Funktionen die *DE* höchstwahrscheinlich steigen muß. Doch müßte im letzteren Falle das spez. Gewicht ziemlich stark zunehmen; dies trifft jedoch nicht zu.

¹⁾ Semmler, Ber. 25, 3515 (1892).

²⁾ Vgl. O. Manasse u. H. Pupe, ebenda 27, 1818 (1894).

1. Probe

	ϵ	d	n_D bei 20°	Schiffs Reaktion	Veränd. d. Gew. d. Einwaage in %
Frisches Öl	16° 6,578	16,8° 0,90712	1,46377	Keine R.	—
Nach 1 Mon.	12° 6,562	16° 0,91268	1,46458	„	-0,17
„ 2 „	21° 7,950	19,7° 0,9408	1,46715	Sehr scharf aus- gesproch. R.	+0,91
„ 8 „	27° 9,188	28,2° 0,95762	1,46985	desgl.	+0,02

2. Probe (Wasser -0,95 %)

Frisches Öl	17° 6,432	15,2° 0,91062	1,4634	Keine R.	—
Nach 1 Mon.	14° 6,489	16,4° 0,91099	1,46365	„	—
„ 2 „	17° 6,854	18,5° 0,91186	1,4642	Sehr schwache R.	—
„ 8 „	28° 6,807	27,6° 0,90264	1,4650	Keine R.	—

Diese Ergebnisse stimmen durchaus mit unserer Prognose überein.

IV. Lavendelöl (Lavandula vera DC.)

$$d_4^{15,6^\circ} = 0,89846; \quad n_D = 1,46548.$$

Die Zusammensetzung des englischen Lavendelöls ist annähernd diese: Cineol 23—32%, Linaloolester der Essigsäure, Linalool, Limonen, Sesquiterpene. Unter all diesen Verbindungen muß nur Cineol allein eine verhältnismäßig größere *DE* haben, da es eine Verbindung mit dem durch Sauerstoff geschlossenen Ring darstellt.

Furfurol $\epsilon_{73}^{20^\circ} = 39,4$ (Drude); Phthalid C_8H_6  $\epsilon_{73}^{75^\circ} = 36$ (Drude).

Die *DE* des Linalools und dessen Ester sind niedrig. So sind die *DE* der Ester (nach Dobrosserdow):

Propionsaures Methyl $\epsilon = 5,47$; Valeriansaures Methyl $\epsilon = 4,80$;
Buttersaures Isoamyl $\epsilon = 3,95$; Valeriansaures Isoamyl $\epsilon = 3,62$.

Limonen besitzt als ein Kohlenwasserstoff eine sehr niedrige *DE*. So ist nach Stewart $\epsilon_{75}^{20^\circ} = 2,36$.

Daraus folgt, daß *DE*-Wert dieses Öles dem des Melissenöles ähnlich sein kann. In der Tat ist

$$\underline{\underline{\epsilon_{75}^{17^\circ} = 5,212.}}$$

Cineol geht, mit Permanganat oxydiert, in Cineolsäure über; es ist auch hier zu erwarten, daß diese Reaktion, jedoch in nicht besonders scharf ausgesprochener Form, statthat. Das gleichzeitige Vorhandensein zweier schon gelähmter Gruppen (COOH) soll die Wirkung des Sauerstoffrings auf die *DE* nicht paralysieren. Demnach muß die *DE* der Cineolsäure nicht klein sein. Bei der Oxydierung und möglicherweise Zersetzung anderer Verbindungen entstehen ebenfalls Stoffe mit größerer *DE* und größerem spez. Gewicht. Demnach müssen diese Konstanten des Öls zunehmen.

1. Probe

	s	d	n_D bei 20°	Schiffs Reaktion	Veränd. d. Gew. d. Einwaage in %
Frisches Öl	17° 5,212	15,5° 0,89846	1,46543	Spuren	—
Nach 1 Mon.	22° 6,381	24,9° 0,9829	1,46373	Keine R.	+0,39
„ 2 „	10° 7,473	12,5° 0,97062	1,47087	Sehrschwache R.	+0,07
„ 3 „	17° 7,912	16° 0,98654	1,47340	Deutliche R.	-0,85

2. Probe (1,09% Wasser)

Frisches Öl	16° 5,412	17° 0,89350	1,46495	Keine R.	—
Nach 1 Mon.	22° 5,286	21° 0,8859	1,4653	Sehr deutliche R.	—
„ 2 „	14° 5,475	14° 0,89195	1,46628	Spuren	—
„ 3 „	14° 5,864	15,5° 0,89282	1,46682	Keine R.	—

V. Citronenöl, italienisches (*Citrus limonum* Risso)

$$d_{40}^{17,3} = 0,85916; \quad n_D = 1,47490.$$

Durchschnittliche Zusammensetzung der Citronenöle: Citral 3,8—5,6%, d-Limonen bis 90%, 1- α -Pinen, β -Pinen, 1-Camphen, Citronellal bis 4,4%, Octyl-, Nonyl-, Decyl- und Laurinaldehyd bis 1,2% usw.

Dieses Öl, sowie das nachstehend zu betrachtende Terpeninöl sind die einzigen, deren dielektrische Eigenschaften in der Literatur bekannt sind. So beträgt der *DE*-Wert des Citronen-

öls mit der Dichte 0,853 ^{21°}2,217 (Tomaszewski).¹⁾ Es ist jedoch dieser Wert unseres Erachtens zu klein und entspricht nicht der Wirklichkeit, da die dielektrischen Konstanten der Bestandteile dieses Öles höher sind. So besitzen nach Stewart²⁾

Limonen $\epsilon_{75}^{20^\circ} = 2,86$; d-Pinen $\epsilon_{75}^{20^\circ} = 2,60$; l-Pinen $\epsilon_{75}^{20^\circ} = 2,75$.
Dipenten $\epsilon_{75}^{20^\circ} = 2,80$; l-Pinen $\epsilon_{75}^{20^\circ} = 2,70$; d-l-Camphen $\epsilon_{75}^{20^\circ} = 2,75$.

Es ist ferner für die Aldehyde, deren Gesamtzahl 12% erreichen kann, der fragliche Wert erwähnenswertermaßen noch höher. Deshalb beträgt der mutmaßliche Wert der dielektrischen Konstante des Citronenöls ungefähr 8. In der Tat ist

$$\epsilon_{75}^{16^\circ} = 3,238.$$

Bei dem aufbewahrten Öl ist eine gewisse Polymerisation und folglich Abnahme des *DE*-Wertes zu erwarten, für die erste Probe aber kann dieser Wert bei Oxydierung der Seitenkette des Limonens im Gegenteil etwas steigen. In Wirklichkeit erwies sich das Ergebnis für die erste Probe auf den ersten Blick etwas eigenartig: die *DE* hatte bedeutend zugenommen. Es befindet sich jedoch diese Zunahme in voller Übereinstimmung mit den Wertveränderungen der anderen Konstanten und dem Ergebnis der Reaktion von Schiff. Daraus läßt sich auf eine sehr energische Oxydierung des Citronenöls schließen.

1. Probe

	ϵ	d	n_D bei 20°	Schiffs Reaktion	Veränd. d. Gew. d. Einwaage in %
Frisches Öl	$16^\circ 3,238$	$17,2^\circ_{40} 0,85016$	1,4749	Sehr schwache R.	—
Nach 1 Mon.	$12^\circ 2,999$	$14,2^\circ_{40} 0,87846$	1,47682	Sehr scharf aus- gesprochene R.	- 1,13
„ 2 „	$21^\circ 6,851$	$22,5^\circ_{40} 0,97672$	1,47935	desgl.	+ 0,58
„ 8 „	$27^\circ 9,326$	$27,7^\circ_{40} 1,0475$	1,49725	„	- 9,54

¹⁾ Die Daten über *DE* Terpentin- und Citronenöl sind uns lediglich nach Verweisungen von Charles B. Thwing, *Ztschr. f. physik. Chem.* 14, 286 (1894) sowie nach Landolt-Börnsteins, *Phys.-Chem. Tabellen* (1923) bekannt.

²⁾ *Chem. Zentralbl.* 1908, II, 497.

2. Probe (1,02% Wasser)

	ϵ	d	n_D bei 20°	Schiffs Reaktion	Veränd. d. Gew. d. Einwaage in %
Frisches Öl	17° 2,870	16,4° 0,86124	1,47500	Sehr schwache R.	—
Nach 1 Mon.	14° 3,059	17,5° 0,86118	1,47515	Schwache R.	—
„ 2 „	17° 2,954	18,6° 0,86182	1,47510	Deutliche R.	—
„ 8 „	28° 2,889	27,6° 0,86222	1,47585	Keine R.	—

VI. Terpentinöl, russisches, gereinigtes (*Pinus sylvestris*),

$$d_{40}^{19,76^\circ} = 0,86184; \quad n_D = 1,47526.$$

Hauptbestandteile der russischen Terpentinöle: α -Pinen, Dipenten, Terpeneol, Caren; von diesen ist Dipenten ein racemisches Gemisch von Limonenen, α -Terpeneol ein tertiärer Alkohol, Pinen und Caren ebenfalls wie Dipenten Kohlenwasserstoffe. Literarische Angaben über den DE -Wert der Terpentinöle:

$$\epsilon_{\sim} = 2,23 \text{ (Hopkinson); } \epsilon_{\sim} = 2,35 - 2,37 \text{ (Tomaszewski);}$$

$$\epsilon_{0,4} = 2,85; \quad \epsilon_{0,8} = 3,17 \text{ (Lampa).}$$

Von Thwing wird das Mittel der Angaben von 12 Autoren — 2,23 angeführt. Es legen aber die erwähnten Untersuchungen über die Bestandteile von Stewart, ferner Drudes Daten für Terpeneol, dessen DE bei 20° = 2,75 ist, die Annahme nahe, daß der Wert der fraglichen Konstante des Terpentinöls nahezu 2,5 beträgt. In der Tat ist

$$\epsilon_{\sim}^{26^\circ} = 2,555.$$

Pinen geht, durch Luftsauerstoff oxydiert, in den zweiwertigen Alkohol Sorbrerol (in Gegenwart von Wasser) über. Nach Dobrosserdow wird durch das gleichzeitige Vorhandensein zweier OH-Gruppen die fragliche Konstante nicht herabgesetzt; es ist nur das durch die zweite OH-Gruppe eingebrachte Inkrement herabgesetzt. Die Oxydation anderer Bestandteile, sowie die Bildung der in stehengelassenen Terpentinölen beobachteten Ameisensäure, müssen die DE vergrößern. Daraufhin ist eine der beim Citronenöl beobachteten durchaus analoge Veränderung dieser Konstante sowie die des spez. Gewichts zu erwarten.

1. Probe

	s	d	n_D bei 20°	Schiffs Reaktion	Veränd. d. Gew. der Einwaage in %
Frisches Öl	$20^{\circ} 2,555$	$18,7^{\circ} 0,86184$	1,47526	Keine R.	—
Nach 1 Mon.	$14^{\circ} 3,886$	$14,8^{\circ} 0,91486$	1,47995	Sehr schwache R.	+ 1,13
„ 2 „	$22^{\circ} 5,277$	$20,7^{\circ} 0,9402$	1,48462	Keine R.	+ 0,53
„ 3 „	$10^{\circ} 6,856$	$12^{\circ} 0,96912$	1,48895	„	+ 1,23

2. Probe (1,10% Wasser)

Frisches Öl	$20^{\circ} 2,632$	$14^{\circ} 0,86791$	1,47525	Keine R.	—
Nach 1 Mon.	$16^{\circ} 3,067$	$15,6^{\circ} 0,86746$	1,47523	„	—
„ 2 „	$19^{\circ} 2,505$	$21,5^{\circ} 0,8632$	1,47430	Schwache R.	—
„ 3 „	$16^{\circ} 2,465$	$12,6^{\circ} 0,87054$	1,47433	Keine R.	—

Es ist angebracht, hier darauf hinzuweisen, daß Landolt¹⁾ seinerzeit Untersuchungen über Veränderungen des spez. Gewichts und des optischen Drehungsvermögens dieses Öls nach monatelangem Stehen unter Luftzutritt anstellte. Er fand, daß die Dichte 0,8620 und das spez. Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -37,01^{\circ}$ in 0,8678 und $[\alpha]_D = -35,73^{\circ}$ übergingen.

Weiter sei hier bemerkt, daß die erste Probe nach 2 Monaten einen angenehmen aromatischen Geruch zeigte, der sich später noch verstärkte. Wir wollen darauf hinweisen, daß bereits Wiggers²⁾ bei Darstellung von Terpinhydrat durch Einwirkung auf das Terpentinöl von Salpetersäure und Alkohol in einer dem Sonnenlicht ausgesetzten Probe rasche Bildung von Krystallen beobachtete, die dann verschwanden, wobei das Öl einen an Hyazinthen erinnernden Geruch annahm.³⁾

VII. Italienisches Bergamottöl (Citrus bergamia Risso),

$$d_4^{19,50} = 0,83350; \quad n_D = 1,46732.$$

Gewöhnliche Zusammensetzung: d-Limonen, Essigester des l-Linalool, Linalool, Terpeneol, Bergapten, Dihydrocuminalkohol

¹⁾ Ann. Chem. 189, 311 (1877).

²⁾ Ann. Chem. 57, 247 (1846).

³⁾ Ein Geruch ist nach List dem Terpeneol eigen. Vgl. Wallach, „Terpene und Campher“, Leipzig (1909).

usw. Hauptbestandteile: Ester 34—45%, Kohlenwasserstoffe und hochmolekulare Alkohole, deren DE -Werte von uns oben bereits besprochen worden sind. Auf Grund der Kenntnis der letzteren muß der zu erwartende DE -Wert des Bergamottöls größer als der des Citronenöls, jedoch kleiner als der des Melissen- und Lavendelöls sein. In der Tat ist

$$\epsilon_{\sim}^{17^\circ} = 4,088.$$

Die Veränderungen dieser Konstante müssen, sowohl beim ersten als auch beim zweiten Fall nach der Seite der, möglicherweise verhältnismäßig beträchtlichen, Zunahme hin erfolgen, da die DE bei den Oxydationsprodukten höher ist, als bei den Stammprodukten. Zudem muß die Zerlegung des Esters unter Bildung von Essigsäure, mit $\epsilon = 6,25$ und Linalool mit ϵ etwa 4—45 ebenfalls diese Zunahme begünstigen. (Jedoch ist das Ausbleiben von Schiffs Reaktion zu beachten). Das trifft auch in der Tat zu, doch nicht so scharf ausgesprochen.

1. Probe

	ϵ	d	n_D bei 20°	Schiffs Reaktion	Veränd. d. Gew. d. Einwaage in %
Frisches Öl	$17^\circ 4,088$	$16,9^\circ_{40} 0,8835$	1,46782	Keine R.	—
Nach 1 Mon.	$22^\circ 4,282$	$21,9^\circ_{40} 0,8906$	1,46890	„	— 1,66
„ 2 „	$10^\circ 4,747$	$12^\circ_{40} 0,9006$	1,46935	„	— 6,14
„ 3 „	$17^\circ 4,696$	$16^\circ_{40} 0,9154$	1,47027	Spuren	— 5,85

2. Probe (1,15% Wasser)

Frisches Öl	$17^\circ 4,088$	$14^\circ_{40} 0,90315$	1,46782	Keine R.	—
Nach 1 Mon.	$22^\circ 4,123$	$22,7^\circ_{40} 0,8992$	1,46760	Deutliche R.	—
„ 2 „	$14^\circ 4,174$	$16^\circ_{40} 0,9062$	1,46802	Spuren	—
„ 3 „	$19^\circ 4,187$	$15,6^\circ_{40} 0,91086$	1,46865	Keine R.	—

Zu beachten ist der hohe Flüchtigkeitsgrad dieses Öls, der hier sicher eine Rolle spielt, da die DE der nicht flüchtigen Bestandteile wahrscheinlich niedriger ist als die der flüchtigen.

VIII. Terpentinöl, russisches, nicht gereinigtes (Pinus sylvestris),

$$d_{40}^{20,5^{\circ}} = 0,84454; \quad n_D = 1,47406.$$

Solches Terpentinöl muß sich kennzeichnen durch das Vorhandensein von harzigen Stoffen, hochsiedenden Kohlenwasserstoffen, sowie von Ameisensäure. Dessen DE muß etwas höher als die des gereinigten Öls sein. In der Tat

$$\epsilon_{\sim}^{28^{\circ}} = 2,683.$$

Weitere Veränderungen der Konstanten:

1. Probe

	ϵ	d	n_D bei 20°	Schiffs Reaktion	Veränd. d. Gew. d. Einwaage in %
Frisches Öl	$28^{\circ} 2,683$	$20,5^{\circ}_{40} 0,84454$	1,47406	Keine R.	—
Nach 1 Mon.	$21^{\circ} 2,442$	$14,5^{\circ}_{40} 0,85506$	1,46458	„	— 0,53
„ 2 „	$22^{\circ} 2,445$	$26,7^{\circ}_{40} 0,8499$	1,46515	Schwache R.	— 2,61
„ 3 „	$10^{\circ} 2,448$	$10^{\circ}_{40} 0,85792$	1,46625	Spuren	— 3,89

2. Probe (0,98% Wasser)

Frisches Öl	$20^{\circ} 2,451$	$14^{\circ}_{40} 0,85084$	1,46380	Keine R.	—
Nach 1 Mon.	$18^{\circ} 3,126$	$15,6^{\circ}_{40} 0,84984$	1,46410	„	—
„ 2 „	$19^{\circ} 2,309$	$21,5^{\circ}_{40} 0,8458$	1,46420	„	—
„ 3 „	$18^{\circ} 2,268$	$14^{\circ}_{40} 0,8515$	1,46358	„	—

Die Veränderungen aller Konstanten und die Ergebnisse der Schiffschen Reaktion, zeigen das Fehlen von Oxydationsprozessen und, wie es scheint, eine gewisse Polymerisation.

IX. Cassiaöl (Cinammomum cassia Bl.),

$$d_{40}^{17,5^{\circ}} = 1,0609; \quad n_D < 1,6.$$

Bei Besprechung sämtlicher obenerwähnter Öle sahen wir, daß im Zusammenhang mit den sich abspielenden Prozessen Verbindungen mit größerer DE als bei den Ausgangsprodukten entstehen, demzufolge die DE der Öle ebenfalls zunimmt. Eine entgegengesetzte Erscheinung müssen wir hier zu beobachten bekommen, da der Hauptbestandteil des Cassiaöls Zimtaldehyd ist (90%), der, oxydiert, in Zimtsäure übergeht.

Benzaldehyd $n_D^{18} = 14$ (Mathews); $n_D^{20} = 16,9$ (Drude);Cuminaldehyd $n_D^{16} = 10,88$ (Thwing);Salicylaldehyd $n_D^{20} = 18,9$ (Walden); $n_D^{17} = 17,9$ (Drude);Anisaldehyd $n_D^{20} = 15,5$ (Walden).

Demnach muß der *DE*-Wert des Zimtaldehyds etwa 14 betragen; er muß jedenfalls größer sein als der des Cuminaldehyds, dank dem Vorhandensein einer Doppelbindung in der Seitenkette, sowie der geringeren Substitution der *H*-Atome des Benzolkerns. Die *DE* des Öls soll ungefähr ebenso groß sein. Mittels des Nernstschen Apparates mit gewöhnlichem Nickeltrog läßt sich jedoch die *DE* des Zimtöls nicht bestimmen. Jedenfalls ist sie höher als 11.

1. Probe

	n_D	d_{40}	n_D bei 20°	Schiffs Reaktion	Veränd. d. Gew. d. Einwaage in %
Frisches Öl	—	$17,5^{\circ}_{40} 1,0609$	—	Scharf ausgesprochene R.	—
Nach 1 Mon.	—	$15,4^{\circ}_{40} 1,0765$	—	Sehr scharf ausgespr. R. m. ein Stich ins Braune	+ 0,50
„ 2 „	—	$22^{\circ}_{40} 1,1082$	Ungefähr 1,6	Sehr scharf ausgesprochene R.	+ 0,98
„ 8 „	$30^{\circ} 10,370$	$27,0^{\circ}_{40} 1,1327$	Ein wenig kleiner als 1,6	Sehr scharf ausgespr. R., dunkelhimbeerrot	- 0,40

2. Probe (1,07% Wasser)

Frisches Öl	—	$15,7^{\circ}_{40} 1,0664$	> 1,6	Sehr scharf ausgesprochene R.	—
Nach 1 Mon.	—	$17,2^{\circ}_{40} 1,0664$	Zwischen 1,6 u. 1,598	desgl.	—
„ 2 „	—	$18,2^{\circ}_{40} 1,0708$	desgl.	desgl.	—
„ 8 „	—	$23^{\circ}_{40} 1,0668$	desgl.	Sehr deutl. R.	—

X. Nelkenöl (*Eugenia caryophyllata* Thunb),
$$d_{40}^{17,6} = 1,0646; \quad n_D = \left\{ \begin{array}{l} 1,50265 \\ 1,49868 \end{array} \right\} \text{ Doppelte Schicht.}$$

Die von uns untersuchte Probe wich etwas, dem Wert des Brechungsindex nach, von den Angaben im Schrifttum

ab. Außerdem besaß sie, erwähntermaßen einen Doppelbrechungsindex.

Zusammensetzung: Eugenol 82—96%, Aceteugenol, Caryophyllen, Methylheptylketon usw. Eugenol ist ein Phenol. Die dielektrischen Eigenschaften solcher Verbindungen sind diese:

Guajacol unterkühlt $\epsilon_{60} = 11,72$ (Dobrosserdow),

Kreosol $\epsilon^{17^\circ} = 10,8$ (Löwe).

Da in Eugenol die Seitenkette groß und die Doppelbindung vom Kern entfernt ist (die Entfernung ruft einige Abnahme der DE hervor, vgl. Dobrosserdow, a. a. O.), so ist zu erwarten, daß der DE -Wert des Eugenols ungefähr = 9 sein wird und der des Öls selbst etwas niedriger. In der Tat ist

$$\epsilon^{15^\circ} = 8,282.$$

Die Einwirkung des Luftsauerstoffs kann Oxydation der Seitenkette auslösen, ähnlich wie bei Anethol, und zur Bildung von Vanillin und Vanillinsäure führen. Der DE -Wert des Vanillins soll kleiner als der des Eugenols sein, da infolge gleichzeitigen Vorhandenseins von Phenol- und Aldehydfunktionen eine gewisse gegenseitige Wirkungslähmung einsetzen kann (vgl. die Daten für Benz- und Salicylaldehyd von Walden und Mathews). Weiter muß die DE des Öls beim Übergang des Vanillins in Vanillinsäure noch etwas abnehmen.

Es liegt jedoch auf der Hand, daß bei der Oxydation der ätherischen Öle die Veränderungsvorgänge der Komponentenkonstitution bei weitem komplizierter sind. Die Molekeln werden teilweise abgebaut, wobei Produkte von niedrigem Molekulargewicht entstehen, deren DE -Werte sehr hoch sind. So werden die in Nelkenöl entstehenden Produkte der Zerspaltung von Eugenol eben auch Oxydation anderer Bestandteile die besagte Abnahme des DE -Wertes einigermaßen verdecken.

1. Probe

	ϵ	d	n_D bei 20°	Schiffs Reaktion	Veränd. d. Gew. d. Einwaage in %
Frisches Öl	$15^\circ 8,282$	$17,5^\circ 1,0464$	1,50265 1,49868	Keine R.	—
Nach 1 Mon.	$12^\circ 8,134$	$15,2^\circ 1,0511$	Höchst unklar 1,49825	„	+0,14

1. Probe (Fortsetzung)

	σ	d	n_D bei 20°	Schiffs Reaktion	Veränd. d. Gew. d. Einwaage in %
Nach 2 Mon.	21° 8,041	21,2° 4° 1,0592	1,50305 1,49875	Sehr deutliche R. Rot mit schwach- violetter Nuance	+0,14
„ 3 „	27° 7,949	25° 4° 1,0688	— 1,4977	Deutliche R. Rosarot m. flieder- blauer Nuance	+0,30

2. Probe (1,15% Wasser)

Frisches Öl	16° 8,905	15° 4° 1,0496	1,50285 1,49788	Keine R.	—
Nach 1 Mon.	16° 8,118	16° 4° 1,0501	1,50292 1,49829	Unklar	—
„ 2 „	17° 8,210	20° 4° 1,0474	1,50315 1,49845	Streifen	Sehr schwache R.
„ 3 „	25° 7,521	23,4° 4° 1,0417	1,5036 1,4990	„	Keine R.

XI. Ost-Indisches Sandelholzöl (Santalum album L.),

$$d_{40}^{16,7^{\circ}} = 0,976; \quad n_D = 1,50718.$$

Zusammensetzung des Ost-Indischen Sandelholzöls: α - und β -Santalol bis 90%, Santen, Santanon, Santalan, Teresantal-säure usw.

Die große Anzahl von hochmolekularen Alkoholen in Er-wägung ziehend, dürfen wir annehmen, daß die DE dieses Öls nicht sehr hoch, nämlich etwa 4–4,5 ist. Tatsächlich haben wir:

$$\sigma_{17^{\circ}} = 5,031.$$

Die Veränderungen der Konstanten sind folgende:

1. Probe

	σ	d	n_D bei 20°	Schiffs Reaktion	Veränd. d. Gew. d. Einwaage in %
Frisches Öl	17° 5,031	16,7° 4° 0,97852	1,50718	Keine R.	—
Nach 1 Mon.	22° 4,760	27,5° 4° 0,9781	1,50628	Deutliche R.	+ 0,01
„ 2 „	10° 5,041	11,2° 4° 0,98764	1,50680	Keine R.	+ 0,16
„ 3 „	17° 4,914	18° 4° 0,98873	1,50710	„	+ 0,08

2. Probe (0,95 % Wasser)

	ϵ	d	n_D bei 20°	Schiffs Reaktion	Veränd. d. Gew. d. Einwaage in %
Frisches Öl	$^{17}_0 5,081$	$^{16}_0 0,97852$	1,49777	Keine R.	—
Nach 1 Mon.	$^{22}_0 4,972$	$^{21}_0 0,9802$	1,49752	Deutliche R.	—
„ 2 „	$^{14}_0 5,267$	$^{14}_0 0,98467$	1,49697	Keine R.	—
„ 8 „	$^{14}_0 5,364$	$^{14}_0 0,98376$	1,49665	„	—

Bei Oxydierung von α -Santalol durch Chromsäure entsteht Santalaldehyd, der weiter in Santalsäure übergeführt werden kann. Außerdem liefert α -Santalol mit Ozon oxydiert das Aldehyd der Exsantalsäure. So veranlassen die eben erwähnten Veränderungen der DE bei gleichzeitiger Aldehydreaktion, in beiden Proben nach 1 monatigem Stehen, zur Annahme, daß DE des Santalaldehyds höher als die des Santalols ist. Außerdem läßt das Gesamtbild der Veränderungen sämtlicher Konstanten das Ausbleiben scharf ausgesprochener Oxydationsprozesse vermuten.

XII. Eukalyptusöl (Eucalyptus Lab?),

$$d_{40}^{19} 0,92487; \quad n_D = 1,46115.$$

Bestandteile: Cineol, Fenchon, Camphen, Butyl-, Valer-, Capronaldehyd usw. Es ist somit zu erwarten, daß die dielektrische Konstante dieses Öls einen Wert von ungefähr 5 haben kann (vgl. Lavendelöl). In Wirklichkeit ist

$$\epsilon_{\sim}^{17} = 4,990.$$

Veränderungen der Konstanten: 1. Probe

	ϵ	d	n_D bei 20°	Schiffs Reaktion	Veränd. d. Gew. d. Einwaage in %
Frisches Öl	$^{17}_0 4,990$	$^{16}_0 0,92487$	1,46115	Keine R.	—
Nach 1 Mon.	$^{22}_0 4,744$	$^{24}_0 0,92710$	1,4615	Scharf ausgesprochene R.	- 2,47
„ 2 „	$^{10}_0 5,089$	$^{12}_0 0,94155$	1,46225	Keine R.	- 9,06
„ 8 „	$^{17}_0 4,861$	$^{18}_0 0,95175$	1,46335	Spuren	- 9,70

2. Probe (1,02% Wasser)

	s	d	n_D bei 20°	Schiffs Reaktion	Veränd. d. Gew. d. Einwaage in %
Frisches Öl	$17^{\circ}4,990$	$19^{\circ}_{40}0,92487$	1,46115	Keine R.	—
Nach 1 Mon.	$22^{\circ}4,718$	$23,7^{\circ}_{40}0,9252$	1,4608	Scharf ausge- sprochene R.	—
„ 2 „	$14^{\circ}4,878$	$13,9^{\circ}_{40}0,93506$	1,46098	Spuren	—
„ 8 „	$14^{\circ}4,884$	$14^{\circ}_{40}0,93980$	1,46188	Sehr schwache R.	—

Die Veränderungen sind den beim Sandelholzöl beobachteten ähnlich; es muß hier jedoch bemerkt werden, daß dieses Öl in höchstem Grade flüchtig ist.

Somit ist es uns gelungen, auf Grund der Kenntnis der *DE*-Werte mehrerer Bestandteile bei sämtlichen zwölf untersuchten Ölen den Wert dieser Konstante vorher zu bestimmen, was von uns jeweils zur Evidenz nachgewiesen wurde. Wir konnten ferner für 10 Öle den Verlauf der Veränderungen der fraglichen Konstante voraussagen. Die zwei letzterwähnten Öle bedürfen in dieser Hinsicht einer Nachprüfung, um so mehr, als wir nicht mit Gewißheit behaupten können, daß das Fukalyptusöl unbedingt das Produkt der von uns angegebenen Pflanze ist.

Was den Geruch anbelangt, so muß bemerkt werden, daß bereits von vielen Forschern die Abhängigkeit desselben von der Konstitution des Stoffes hervorgehoben wird. So erklären einerseits Klimont, andererseits Pupe und Majewsky¹⁾ das Vorhandensein von Geruch durch unbedingtes Vorhandensein besonderer (osmorphorer) Gruppen; eine andere Deutung geben hierfür Wallach und Durran.²⁾

Cohn³⁾ spricht sich dahin aus, daß das einzig Rationale wäre, die Aromatika nach dem Vorhandensein von verschiedenen osmorphoren Gruppen in denselben einzuteilen, da aber die Kenntnis dieser Gruppen vorderhand noch sehr oberflächlich ist, so läßt sich diese Einteilung noch nicht anwenden.

¹⁾ Ber. 33, 3401 (1900).

²⁾ Vgl. Rutowsky, „Die ätherischen Öle“ 1931 (russisch).

³⁾ G. Cohn, a. a. O.

Bei Betrachtung dieser Gruppen fällt es sofort auf, daß das Eintreten derselben in den Bestand des Moleküls seine dielektrischen Eigenschaften stark verändert. Die gleiche Wirkung hat der Eintritt von Halogenen zur Folge, die je nach der Lage ebenfalls das Zustandekommen eines Geruchs fördern.

Die Behauptung, der Geruch sei eine Funktion dielektrischer Eigenschaften, dürfte wohl für haltlos gelten; es ist aber immerhin mit Gewißheit das Bestehen eines bestimmten Zusammenhangs zwischen ihnen anzunehmen. So übt die Stellung einer bestimmten Gruppe, etwa im Benzol (ortho, meta, para) einen bestimmten Einfluß sowohl auf den DE -Wert als auch auf den Geruch aus. Es wird ferner beim Eintritt von zwei einflußreichen Gruppen (osmophoren) nicht allein eine Lähmung des DE -Wertes, sondern auch eine Abnahme der Riechstärke beobachtet usw.

Auf Grund von Untersuchungen der dielektrischen Eigenschaften von 12 Ölen, bei Fehlen von Angaben über die DE aromatischer Verbindungen läßt sich natürlich nichts Bestimmtes über diese Wechselbeziehung sagen. Es sind folgend weitere, gerade unter Verwendung der so markanten Manifestation des Wesens der Substanz, als welche die dielektrischen Eigenschaften der letzteren erscheinen, vorzunehmende, in unsere Auffassung des Zusammenhangs zwischen Geruch und Konstitution des Stoffes Klarheit bringende Untersuchungen wünschenswert.

Zusammenfassung

I. Die als markanteste Funktion der Konstitution des Stoffes erscheinenden dielektrischen Eigenschaften charakterisieren ihn von allen physikalischen Eigenschaften am besten. Dabei sind die Grenzen der numerischen Werte dieser Konstante bei den ätherischen Ölen ziemlich groß, so daß einer großen Anhäufung von Daten in einem kleinen Intervall vorgebeugt wird. Es werden ferner die breiteren Schwankungen dieser Konstante, die bei gleichen Ölen beträchtlicher sein sollen als die des spez. Gewichts, die Möglichkeit bieten, die Menge dieser oder jener in dem Öle enthaltenen Komponenten leicht zu bestimmen.

II. Bei der Veränderung von stehengelassenem Öle, bewirkt durch erfolgte Prozesse (Oxydation, Zersetzung, Polymerisation von Bestandteilen usw.), erleidet die stärkste Veränderung, der *DE*-Wert, was ein Kriterium für den Zustand des Öls abgibt.

III. Die Bestimmung des *DE*-Wertes ist durchaus in die technische Analyse der ätherischen Öle (und individuellen Aromatika) aufzunehmen zur leichteren Ermittlung der Echtheit und Frische des Produkts.

Mitteilung aus dem Laboratorium für quantitative Analyse des Odessaer Chemisch-Technologischen Instituts

Beiträge zur Kenntnis der dielektrischen Eigenschaften fetter Öle

Von T. G. Kowalew und W. W. Illarionow

(Eingegangen am 7. Oktober 1932)

Bereits die alten Untersuchungen über die dielektrischen Eigenschaften der fetten Öle haben mit hinreichender Evidenz gezeigt, daß die DE -Werte verschiedener geprüfter Öle, mit Ausnahme von Ricinusöl, nahezu gleich sind, weshalb die Dielektrizitätskonstante nicht von besonderer Bedeutung für die Identifizierung von fetten Ölen sein kann.¹⁾ Durch Beobachtungen, die der eine von uns neuerdings angestellt hatte, wurde der besagte Umstand bestätigt.²⁾ Es ist jedoch die Wichtigkeit dieser Konstante für die Ermittlung des Frischezustands der Produkte vollkommen festgestellt worden durch Untersuchungen der Veränderungen von physikalischen Eigenschaften der stehengelassenen Öle.

Die nachstehende Tabelle bringt einige Ergebnisse dieser Untersuchungen.

Tabelle I

	Frische Öle	Einwirkung von Luft und Licht (nach 8 Mon.)	Einwirkung v. Licht und Feuchtigkeit (nach 8 Mon.)
Ricinusöl	$\epsilon_{\sim}^{22^{\circ}} = 4,678$	$10^{\circ} 5,437$	$16^{\circ} 5,891$
Sesamöl	$\epsilon_{\sim}^{30^{\circ}} = 3,076$	$14^{\circ} 4,259$	$19^{\circ} 3,846$
Pfirsichöl	$\epsilon_{\sim}^{26^{\circ}} = 3,014$	$10^{\circ} 4,047$	$14^{\circ} 3,470$
Sonnenblumenöl.	$\epsilon_{\sim}^{32^{\circ}} = 3,099$	$14^{\circ} 4,627$	$18^{\circ} 3,358$
Sonnenblumenöl, raffiniertes	$\epsilon_{\sim}^{30^{\circ}} = 3,076$	$14^{\circ} 5,092$	$14^{\circ} 3,630$
Hanfölfirnis	$\epsilon_{\sim}^{37^{\circ}} = 3,605$	nach 1 Mon. $28^{\circ} 4,351$	$20^{\circ} 3,908$

¹⁾ Salvioni, Att. R. Acad. Linc. 4 [9], 136 (1888); Arons und Rubans, Wied. Ann. 42, 181 (1891). U. dgl. andere.

²⁾ T. G. Kowalew, Untersuchungen über die dielektrischen Konstanten der Pflanzenöle und Firnisse. Einzelausgabe. Leningrad-Moskau 1931 (russisch).

Fortsetzung der Tabelle I

	Frische Öle	Einwirkung von Luft und Licht (nach 8 Mon.)	Einwirkung v. Licht und Feuchtigkeit (nach 8 Mon.)
Olivenöl	$\epsilon^{220} = 3,029$	$82^{\circ} 3,990$	$22^{\circ} 3,470$
Mandelöl	$\epsilon^{210} = 3,056$	$10^{\circ} 4,314$	$14^{\circ} 3,560$
Senföl	$\epsilon^{230} = 3,034$	$14^{\circ} 5,075$	$18^{\circ} 3,905$
Leinöl	$\epsilon^{300} = 3,108$	$19^{\circ} 4,617$	$20^{\circ} 3,760$
Hanföl	$\epsilon^{270} = 3,085$	$19^{\circ} 4,777$	$16^{\circ} 3,464$
Leinölfirnis	$\epsilon^{270} = 3,405$	nach 1 Mon. $28^{\circ} 4,416$	$20^{\circ} 4,142$

In der zweiten, die Veränderungen der Eigenschaften des Olivenöls unter dem Einfluß der Strahlenenergie behandelnden Arbeit desselben Autors¹⁾ wurden die Veränderungen des DE -Wertes dieses Öls mittels paralleler Bestimmung der Veränderungen von Säurezahl und Jodzahl sowie des spez. Gewichts, Lichtbrechungsexponenten und der Indikation der Schiffischen Reaktion untersucht.

Das Öl wurde innerhalb von 8 Monaten dem Licht unter freiem Luftzutritt ausgesetzt. Die Proben wurden, ehe man sie der Sonne aussetzte, tags zuvor der Wirkung verschiedener Bestrahlungen unterworfen, wie: der Ultraviolettstrahlen, Röntgenstrahlen und Radiumstrahlen. Die ursprünglichen Eigenschaften des Öls waren diese: $\epsilon^{220} = 3,029$, Jodzahl nach Hübl-Wallers Verfahren $82,17$, Säurezahl $10,42$.

Wir wollen nun einige Veränderungen dieser Werte betrachten.

Tabelle II

Charakter der Behandlung der Probe	Zeit der Prüfung	ϵ	Säurezahl	Jodzahl
Vorläufige Belichtung mit Ultraviolettstrahlen vor der Einwirk. des Sonnenlichtes. 60 Min. belichtet	Sofort nach Belichtung	$22^{\circ} 3,915$	11,27	92,58
desgl. 90 " "	desgl.	$22^{\circ} 3,130$	12,20	91,95
Vorläufige Einwirkung von Radiumstrahlen 100 Stdn.	Nach 2 Mon.	$28^{\circ} 3,382$	36,16	104,95

¹⁾ T. G. Kowalew, Veränderungen der Eigenschaften des Olivenöls unter dem Einflusse der Strahlenenergie. Einzelausgabe. Leningrad-Moskau 1931 (russisch).

Fortsetzung der Tabelle II

Charakter der Behandlung der Probe	Zeit der Prüfung	ϵ	Säurezahl	Jodzahl
Vorläufige Belichtung mit Röntgenstrahlen. 80 Min. belichtet	Nach 2 Mon.	²⁴⁰ 3,377	87,41	84,11
desgl. 45 „ „	Nach 8 Mon.	²⁷⁰ 3,525	68,05	68,55
Vorläufige Einwirkung von Radiumstrahlen 100 Stdn. behandelt	desgl.	²⁹⁰ 3,762	76,05	89,39
Vorläufige Belichtung mit Röntgenstrahlen. 80 Min. belichtet	desgl.	²⁸⁰ 3,641	81,59	78,18
Vorläufige Belichtung mit Ultraviolettstrahlen. 120 Min. belichtet	desgl.	²²⁰ 3,920	83,06	59,30
Alleinige Sonnenstrahlenwirkung.	desgl.	³²⁰ 3,990	90,06	40,69
Vorläufige Einwirkung von Radiumstrahlen. 76 Stdn. behandelt	desgl.	²⁹⁰ 4,026	94,38	95,56 ¹⁾
Vorläufige Einwirkung von Ultraviolettstrahlen. 80 Min. belichtet	desgl.	³²⁰ 4,137	136,11	39,65
desgl. 90 Min. belichtet	desgl.	³⁵⁰ 4,196	146,63	85,85

In seinem Aufsatz hat der Verfasser die Frage nach dem Zusammenhang zwischen den Veränderungen des DE -Wertes und der Säure- bzw. Jodzahl nur nebenbei berührt und daraufhin bloß eine Vermutung über die Abhängigkeit zwischen den Veränderungen des DE -Wertes und denen der Konstitution des Öls aufgestellt. Da wir jetzt bestrebt waren, diese Frage möglichst objektiv zu beleuchten, so mußte die Untersuchung des Zusammenhangs der fraglichen Konstante unseres Dafürhaltens bei einem Öle mit etwas höherer Jodzahl vorgenommen werden. Denn es ist wirklich, ungeachtet der geringen Differenz immerhin unverkennbar, daß die DE -Werte der trocknenden und

¹⁾ Wir machen auf die Zunahme der Jodzahl des Öls aufmerksam: in mit ultravioletten Strahlen belichteten Proben sofort nach der Behandlung und weiter in der Radiumwirkung unterworfenen Proben besonders nach 2 monatigem Stehen. Die Zunahme im ersten Falle widerspricht den Ergebnissen der Analyse der Uviolöle (Eibner, Fette Öle, München 1922). Möglicherweise hängen die besagten Zunahmen von dem Ersatz der H-Atome durch Jod ab. Wir erachten es jedoch für notwendig darauf hinzuweisen, daß im Holzöl die Elostearinsäure bei Jodeinwirkung nur zwei Doppelbindungen zeigt „und erst bei Ultravioletbelichtung und Bromeinwirkung oder bei Hydrierung auch die dritte Doppelbindung zu erkennen gibt“ [B. Scheifle, Ztsch. angew. Chem. 42, 787 (1929)].

halbtrocknenden Öle höher sind als die der nicht trocknenden (was ja ganz begreiflich ist, da durch das Bestehen von Ungesättigtsein diese Konstante gesteigert wird), besonders aber, daß diese Werte um so höher steigen, je größer der Gehalt an ungesättigten Säuren im Öle ist. Als solches Öl wählten wir das in bezug auf den *DE*-Wert noch nicht untersuchte Heringslebertranöl (von einer nicht genau festgestellten Art) mit der Jodzahl = 113,59.

Das Öl wurde in 2 Proben ebenso wie die ätherischen Öle (vgl. unsere Arbeit) bewahrt und untersucht.

Nachstehend die tabellarische Zusammenstellung der Untersuchungsergebnisse (vgl. Tab. III und IV).

Die Daten über die Veränderung der Werte von *DE*, Jod- und Säurezahl des Olivenöls zeigen, daß ϵ sich fast ausschließlich nur bei Veränderung der Säurezahl verändert. So sind die *DE*-Werte bei Proben mit gleichgroßen Jodzahlen aber mit verschiedenen Säurezahlen ungleich, und bei Proben mit verschiedenen Jod-, aber gleichen Säurezahlen gleich.

Dies läßt sich leicht erklären. Die Werte der Dielektrizitätskonstante fester Säuren sind klein. Z. B. nach Drosserdow:¹⁾

Essigsäure $\epsilon_{60}^{19^\circ} = 6,25$; Valeriansäure $\epsilon_{60}^{18,4^\circ} = 2,85$; Ölsäure $\epsilon_{60}^{19^\circ} = 2,82$, nach Kallenberg und Antoni²⁾ bei $20^\circ = 2,58$. Die individuellen Triglyceride sind in dieser Hinsicht sehr wenig untersucht, es läßt jedoch der *DE*-Wert des Triacetin $\epsilon_{60}^{21,2^\circ} = 6,02$, den Säuren entsprechende Werte auch bei anderen Triglyceriden vermuten, da der Wert dieser Konstante bekanntlich mit der Zunahme des Molekulargewichts sich vermindert und da die *DE*-Werte der Carbonsäuren überhaupt klein sind.

Obwohl es nicht leicht ist, den wahren *DE*-Wert des Glycerins genau anzugeben, da die diesbezüglichen Daten verschiedener Forscher nicht übereinstimmen, so ist er doch bedeutend höher als der von Glyceriden und Säuren. Hier einige dieser Daten:

$$\epsilon_{1200}^{15^\circ} = 56,2 \text{ (Thwing)}; \epsilon_{200}^{15^\circ} = 39,1 \text{ und } \epsilon_{76}^{15^\circ} = 25,4 \text{ (Drude).}$$

¹⁾ Z. russ. ch. O. 41, 1146 (1909).

²⁾ Chem. Zentralbl. 1906, II 1818.

Tabelle III. Veränderungen des unter freiem Luftzutritt dem Sonnenlicht ausgesetzten Lebertrans

Zeit der Bestimmung	ϵ	Säurezahl	Jodzahl	Spez. Gew.	n_D bei 20°	Schiffs Reaktion	Versd. d. Gewichts d. Einwaage	Zustand
Frisches Öl	1 ^o 3,034	6,88	113,59	$d_4^{16} = 0,93262$	1,47315	Keine R.	—	Hellgelbe, klare, etwas dicke Flüssigkeit
Nach 12 Tag.	1 ^o 3,164	—	—	$d_4^{16,69} = 0,93036$	1,4750 bei 13° 1,47315	Spuren	+ 0,01 %	Desgl., aber unangeneh. Geruch
" 24 "	1 ^o 2,978	—	—	$d_4^{15,99} = 0,93166$	1,47320	Schwache R.	+ 0,07 %	Sehr unangenehmer Geruch
" 37 "	1 ^o 3,228	15,65	114,75	$d_4^{16,29} = 0,93260$	1,47328	Desgl.	+ 0,08 %	Desgl., jedoch etwas grünlich gefärbt
" 74 "	1 ^o 3,196	37,96	116,15	$d_4^{16,29} = 0,93964$	1,47400	Scharf ausgesprochene R.	+ 0,58 %	Ziemlich dicke, gelbe, etwas grünliche, klare Flüssigkeit
" 107 "	1 ^o 4,177	91,14	113,11	$d_4^{16} = 0,96920$	1,47675	Sehr starke Violettfärbung	+ 2,63 %	Verdickte gelbe, klare Flüssigkeit
" 137 "	2 ^o 4,425	180,85	68,58	$d_4^{26,40} = 0,99007$	1,47830	Deutliche rote Farbe	Wurde nicht bestimmt	keit. Widerl. Ger. u. Geschm.

Tabelle IV. Veränderungen der Eigenschaften des Lebertrans im Sonnenlicht in Gegenwart von etwas Feuchtigkeit (0,98 %) bei schwachem Luftzutritt ausgesetzter Probe

Zeit der Bestimmung	ϵ	Säurezahl	Jodzahl	Spez. Gew.	n_D bei 20°	Schiffs Reaktion	Zustand
Frisches Öl	1 ^o 3,034	6,88	113,59	$d_4^{14,1} = 0,93262$	1,47315	Keine R.	Hellgelbe, dicke Flüssigkeit, trüb
Nach 12 Tagen	1 ^o 2,996	—	—	$d_4^{18,1} = 0,93320$	1,47302	"	Desgl., unangenehm. Heringsgeruch
" 24 "	1 ^o 3,036	—	—	$d_4^{14,2} = 0,93224$	1,47310	Sehr schwache R.	Desgl., aber schwere Trübung
" 37 "	1 ^o 3,136	—	—	$d_4^{18,1} = 0,93000$	1,47308	Desgl.	Desgl.
" 72 "	1 ^o 3,196	7,41	118,15	$d_4^{17,98} = 0,93016$	1,47330	Schwache (helle Violettfärbung)	Ölfrüngeruch, sehr trüb, Pulver niederschlag
" 108 "	1 ^o 3,209	9,85	87,04	$d_4^{18,39} = 0,93230$	1,47355	Sehr deutliche (Violettfärbung)	Farblos, riecht sehr unangenehm. Sehr trüb, voluminöser pulverartiger Niederschlag
" 137 "	2 ^o 3,280	14,08	80,93	$d_4^{26,6} = 0,92406$	1,47380	Spuren	

Daraus erhellt, daß mit der Zunahme der Säurezahl des Öls, einer Größe, die auch den Gehalt von freiem Glycerin sowie Mono- und Diglyceriden charakterisiert, durchaus ein Ansteigen des s zu erwarten ist.

Bei Ölen mit größeren Jodzahlen nimmt der *DE*-Wert wie gesagt schnell zu. Die Daten in Tab. III zeigen eine starke Zunahme des spez. Gewichts des Öls, was mit der Veränderung des *DE*-Wertes zusammenhängt. Analoge Verhältnisse sind auch bei den anderen Ölen in den Angaben der besagten Arbeit des einen von uns zu verzeichnen. Nachstehend einige bei frischen Ölen und bei 8 Monate lang aufbewahrten Proben bei Einwirkung von Luft und Licht erzielte Resultate (*DE*-Werte vgl. in Tab. I).

Tabelle V

	Frische Öle	Nach 8 Monaten
Olivendöl	$d_{40}^{20} = 0,9095$	$d_{40}^{8,0} = 0,93685$
Sesamöl	$d_{40}^{31,6} = 0,91320$	$d_{40}^{15,6} = 0,94964$
Ricinusöl	$d_{40}^{20} = 0,96040$	$d_{40}^{24} = 0,96688$ (nach 2 Mon.)
Sonnenblumenöl . . .	$d_{40}^{31,6} = 0,91309$	$d_{40}^{15,6} = 0,97536$
Leinöl	$d_{40}^{26} = 0,92519$	$d_{40} = 0,98850$
Sonnenblumenöl, raffiniertes	$d_{40}^{30,6} = 0,9135$	$d_{40}^{20} = 0,9759$ (nach 2 Mon.)

Es sei hier darauf hingewiesen, daß nach Allens¹⁾ Untersuchungen durch jede 5% freier Säuren das spez. Gewicht des Olivenöls ungefähr um 0,0007 herabgesetzt wird. Im Gegenteil ruft das Anwachsen der Menge der Oxysäuren, zum Teil der Anhydrosäuren, die Zunahme des spez. Gewichts hervor. So hat sich nach Holde²⁾ das spez. Gewicht des rohen, in offener Schale 1½ Jahre aufbewahrten Rüböls von 0,916 auf 0,924 verändert, wobei die Menge der Oxysäuren von 0 auf 5,1% gestiegen ist. Die Menge der Oxysäuren nimmt in Standölen rapid zu, desgleichen auch natürlich bei Oxydierung des

¹⁾ Ubbelohde, Handbuch der Chem. und Techn. der Öle und Fette, 1. Bd. Leipzig 1908.

²⁾ Ebenda.

Öls in der Linoleumfabrikation. So wird durch Oxydierung des Öls innerhalb 32 Stunden bei 60—80° nach einem, dem zweiten Patent von Waltone (DRP. 83584) ähnlichen Verfahren das Gehalt an Oxysäuren und das spez. Gewicht folgenderweise verändert: von 1,9% auf 21,9% und von 0,937 auf 0,983.¹⁾

Mit dem Anwachsen des Gehalts an diesen Säuren ist unbedingt eine Zunahme des ϵ des Öls zu erwarten, da OH eine einflußreiche Gruppe ist. Mithin läßt sich der hohe DE -Wert des Ricinusöls sehr einfach mit dem Vorhandensein von Ricinolsäure in demselben erklären. Desgleichen erklärt sich die kleine Veränderung des DE -Wertes durch das Bestehen einer geringen Anzahl der Doppelbindungen in den Säuren, weshalb die Zunahme dieser Konstante, ebenso wie im Olivenöl, hauptsächlich auf Kosten der Zunahme von freiem Glycerin, auch Mono- und Diglyceriden stattfindet. Da die Spaltung des Ricinusöls in Gegenwart von Wasser sehr leicht verläuft, so ist die größere Zunahme des ϵ in der zweiten Probe begreiflich (das spez. Gewicht wurde 100,96612, also kleiner als in der ersten Probe).

Es ist bekannt, daß das gleichzeitige Vorhandensein von zwei OH-Gruppen die fragliche Konstante nicht herabsetzt. Bei weiterer Vermehrung der OH-Gruppen nimmt ϵ jedoch ein wenig ab. So besitzt

Äthylalkohol $\epsilon_{14,7^\circ} = 26,8$; Äthylenglykol $\epsilon_{16,5^\circ} = 42,2$ und Glycerin
(nach Drude) $\epsilon_{230^\circ} = 39,1$.

Daraufhin wird uns der gleiche Veränderungsgrad der Größe der in Rede stehenden Konstante von rohem Sonnenblumenöl, Hanföl und Leinöl begreiflich, da er dadurch bedingt wird, daß die DE -Werte der entstandenen Hexaoxylein- und Tetraoxystearinsäure sich wahrscheinlich wenig voneinander unterscheiden. Die gesteigerte Veränderung des ϵ und der anderen Konstanten des raffinierten Öls hängt natürlich von der energischen Wirkung der Desodoration ab, die das Molekül teilweise schwächt (lockert), das sich dadurch weiterhin leichter unter dem Einfluß von äußeren Ursachen, wie die oxydierende Wirkung

¹⁾ Die Analysen der Linoleumfabrik in Odessa im Jahre 1930.

des Luftsauerstoffs, verändert (vgl. die Untersuchungen von Holde¹⁾ über rohes und raffiniertes Rüböl).

Bei all dem ist zu beachten, daß die Veränderungen der *DE* von Ölen nicht allein der Bildung von freiem Glycerin, Mono- bzw. Diglyceriden und von Oxy Säuren auf Rechnung gestellt werden darf. So enthalten ranzige Öle nach Nagle²⁾ verschiedene Verbindungen von geringem Molekulargewicht, deren Vorhandensein sich gewissermaßen durch die Spaltung der wahrscheinlich entstandenen Peroxyde und möglicherweise der in sehr geringen Mengen zur Bildung kommenden Ozonide³⁾ erklären läßt. Aldehyde wurden von uns konstatiert. Es sind aber sowohl diese als auch andere obenerwähnte Verbindungen nur in geringer Menge vorhanden, so daß sie den *DE*-Wert fast nicht verändern können, obwohl sie einen positiven Einfluß im Sinne von dessen Steigerung ausüben.

Auf Grund all des Dargelegten lassen sich Veränderungen der *DE* in Ölen nach der Säurezahl und dem Oxy Säuregehalt quantitativ bestimmen. Die Zusammenstellung der Angaben über die Veränderung der *DE* von Oliven-, Ricinus- und Fischöl zeigt, daß diese Konstante bei restlosem Abbau der Glyceride etwa um 1,1—1,2 zunimmt. Deren weitere Zunahme ist in der Hauptsache auf Rechnung der Bildung von Oxy Säuren zurückzuführen.

¹⁾ Vgl. Ann. 2, S. 382.

²⁾ Hefter, Techn. der Fette und Öle, 1. Bd. Berlin 1908.

³⁾ Eibner, Fette Öle. München 1922; C. Harries u. H. O. Türk, Ber. 39, 3722 (1906); E. Erdmann, F. Bedford u. F. Raspe, Ber. 42, 1387 (1909).

Über die α -Brom-n-buttersäure

(II. Mitteilung)¹⁾

Die Zerlegung der racem-Säure

Von R. Ahlberg

(Eingegangen am 5. November 1932)

Aus einer (-)- α -Aminobuttersäure vom Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{20} = -7,43^\circ$ ist durch Behandlung mit Brom und Stickoxyd erstmalig eine optisch aktive α -Brombuttersäure erhalten worden.²⁾ Sie zeigte $[\alpha]_D^{20} = +15,43^\circ$ und konnte durch Behandeln mit Ammoniak wieder in Aminobuttersäure übergeführt werden. Hierbei entstand aber ein Produkt mit $[\alpha]_D^{20} = +5,11^\circ$. Außer dem Konfigurationswechsel ist also auch teilweise Racemisation bei den Reaktionen eingetreten.

Aus der nachstehenden Untersuchung geht hervor, daß die so erhaltene (+)- α -Brombuttersäure und also auch die (-)- α -Aminobuttersäure nur zu etwa der Hälfte aus aktivem Material bestanden.

Für die Durchführung gewisser Untersuchungen bedurfte ich aber reiner aktiver Brombuttersäuren. Es wurde darum versucht, die racem-Brombuttersäure zu zerlegen. Die ersten Versuche ergaben zwar nur unbefriedigende Resultate; die Versuche wurden aber so lange mit natürlichen und künstlich hergestellten Basen fortgesetzt, bis es gelang, die (-)- α -Brombuttersäure über das Strychninsalz rein zu erhalten. Diese Methode ist aber recht mühsam und kann nur vorläufig als befriedigend angesehen werden. Ferner muß nach einem Wege gesucht werden, um die (+)-Säure zu erhalten. Außer der Darstellung der (-)-Säure über das Strychninsalz sollen auch die mit negativem Resultat ausgefallenen Versuche beschrieben werden als Material für spätere Untersuchungen.

¹⁾ I. Mitteilung: Dies. Journ. [2] 135, 282 (1932).

²⁾ Ztschr. physiol. Chem. 77, 474 (1912).

Mit folgenden aktiven Basen ist die Zerlegung versucht worden: Brucin, Strychnin, Cinchonin, Cinchonidin, (+)-[α -Amino- α -phenyl-äthan], (-)-[α -Amino- α -naphthyl-(2)-äthan], (-)-Isodiphenyloxäthylamin und (+)-[α -[2-Oxy-naphthyl-(1)]-benzylamin]. Die Basen Cinchonin und Cinchonidin sind mit der Säure sowohl in dem molekularen Verhältnis 1:2 (neutrale Salze) als auch im Verhältnis 1:1 (basische Salze) zusammengebracht worden.

Von den so erhaltenen Salzen konnten die beiden Cinchonsalze, das neutrale Salz des Cinchonidins und das Salz des (+)-Phenyläthylamins nicht krystallinisch erhalten werden. Von den übrigen wurden nur mittels der Salze des Strychnins und des (+)-[α -[2-Oxy-naphthyl-(1)]-benzylamins] aktive Brombuttersäuren erhalten, die eine größere Drehung zeigten als die aus der (-)-Aminobuttersäure erhaltene¹⁾; nur das Strychninsalz ergab eine Säure mit maximaler Drehung.

Alle nicht krystallisierenden Salze wurden mehrmals hergestellt — hierzu gehörte anfangs auch das Strychninsalz —. Die Wiederholungen derselben Versuche wurden dadurch veranlaßt, daß die Salzlösungen der α -Brombuttersäure schon bei Zimmertemperatur sich langsam zersetzen, wobei die gebildeten Produkte als Verunreinigungen die Neigung zum Krystallisieren des Salzes erschweren. Diese auf die nicht krystallisierenden Salze verwendete Sorgfalt war aber auch dadurch begründet, daß alle die benutzten künstlichen Basen für die Zerlegung der Brombuttersäure eigens nach der Literatur hergestellt werden mußten; eine sehr zeitraubende Arbeit.

Bei den wiederholten Versuchen wurden verschiedene Lösungsmittel versucht; dabei wurde dann erst festgestellt, daß das Strychninsalz aus starkem Alkohol krystallisierte und später, daß damit die vollständige Zerlegung durchführbar war.

Die erwähnten Schwierigkeiten dürften die Tatsache erklären, daß ein in mehrfacher Hinsicht so wichtiger Körper wie die α -Brombuttersäure nicht schon früher in ihre optischen Komponenten zerlegt worden ist.

Die (-)- α -Brombuttersäure erhält man über das Strychninsalz in folgender Weise, wobei Temperaturen über 50 bis 55° C nur während Bruchteilen von einer Minute angewandt werden dürfen.

Zu 300 ccm Alkohol von 95 Volumprozent setzt man 50 g α -Brombuttersäure (dargestellt aus reiner, synthetischer Buttersäure), erwärmt bis etwa 40° und löst darin 100 g gefälltes Strychnin auf, was durch Umrühren mit dem Glasstabe in weniger als 1 Minute vor sich geht. Bei 55° C ist die Lösung noch nicht gesättigt, so daß eventuell zu früh abgeschiedene Krystalle sich leicht wieder lösen lassen. Die klare Lösung wird sofort abgekühlt und bei 0–5° zur Krystallisation gebracht. Wenn man dabei rührt, kann die Krystallmasse schon $\frac{1}{2}$ Stunde nach dem Abkühlen auf 5° filtriert werden. Bei den folgenden Umlösungen wird so viel Alkohol von 95 Vol.-Proz. angewandt, daß er das Salz beim Erreichen von 55° oder höchstens 60° in Sekunden auflöst. Jedes Gramm Salz braucht hierfür etwa 2,5 ccm Alkohol. Durch acht Umkrystallisierungen erhält man so das Salz der reinen (–)-Säure. Die Salzmenge ist aber inzwischen von etwa 150 g auf 12–15 g reduziert worden.

Durch Polarisieren der Säure aus der letzten Mutterlauge kann man sich von der Vollständigkeit der Zerlegung leicht überzeugen. Die letzte Menge des (+)-sauren Salzes bleibt nämlich beim Umkrystallisieren vollständig in der Mutterlauge, so daß reines (–)-Salz im Gleichgewicht schon mit einer ziemlich unreinen Mutterlauge steht (vgl. unten). Diese Tatsache ist für die Vollständigkeit der Zerlegung ein gutes Indizium. Die Drehung der Säure aus der Mutterlauge liegt inzwischen immer ein wenig niedriger als bei dem krystallisierten Salz, auch wenn reines Salz umkrystallisiert wird. Ob dies eine Folge ist nur von Zersetzung oder auch von Racemisation, wurde nicht untersucht.

Um die freie (–)-Säure zu erhalten, wird das Strychninsalz (30 g) in der dreifachen Menge Wasser gelöst und die Lösung mit einem Überschuß von Kochsalzlösung (5 g Salz) versetzt. Hierbei scheidet sich das Strychnin als Hydrochlorid beinahe vollständig aus, während die Säure als leicht lösliches Natriumsalz in der Lösung bleibt; das Strychninsalz wird abfiltriert und gewaschen. Beim Zusatz von konz. Salzsäure zu der Mutterlauge fällt die Säure als Öl teilweise aus, zusammen mit kleinen Mengen von Strychninhydrochlorid, die aber nunmehr keine Ungelegenheit bereiten. Die Säure wird in frisch destilliertem Äther aufgenommen.

Bei den aktiven α -Brompropionsäuren ist schon bei Zimmertemperatur Selbst racemisation gefunden worden.³⁾ Ferner beträgt für eine Reaktion an dem α -Kohlenstoffatome der Brombuttersäure der Temperaturkoeffizient 5,5.⁴⁾ Es schien darum nicht ratsam, die aktive α -Brombuttersäure ohne weiteres einer Destillation bei dem Vakuum der Wasserstrahlpumpe, also bei einer Siedetemperatur der Säure von etwa 115° zu unterwerfen. Da niedrigerer Druck nicht zur Verfügung stand, wurde versucht, die Säure im Vakuum bei 50°C durch einen getrockneten Luftstrom zu reinigen, was schon nach einer Stunde mit 2 Liter Luft befriedigend gelang (vgl. unten). Eben darum wurde beim Extrahieren der Säure aus der Wasserlösung nur Äther angewandt, der durch Destillation gereinigt worden war, damit keine unflüchtigen Verunreinigungen mit dem Äther zugeführt würden. Auf diesem Wege wurde eine Säure (8,6 g Säure aus 80 g Salz) mit dem spez. Gewichte $D_{15}^{15} = 1,5721$ erhalten, während früher für die racem-Säure $D_{15}^{15} = 1,5723$ angegeben worden ist.⁵⁾

Bestimmung des Äquivalentgewichtes. 0,1734, 0,1413 g Säure verbrauchten 10,33, 8,48 cem 0,1008 n-Bariumhydroxydlösung.

Äquiv.-Gew. Ber. 167,0 Gef. 167,4, 167,0

Da die Zerlegungsversuche noch nicht endgültig abgeschlossen sind, und die gewonnene aktive Säure für synthetische Zwecke angewandt werden sollte, ist ein Destillationsversuch mit der reinen aktiven Säure nicht ausgeführt worden. Ein Präparat mit niedrigerem Drehungsvermögen wurde in zwischen zweimal destilliert und zeigte nach der zweiten Destillation keine Verminderung der Drehung. Bei Zimmertemperatur aufbewahrt, konnte während 20 Tage keine Drehungsverminderung wahrgenommen werden.

Die Drehung beträgt für die reine (–)-Säure $[\alpha]_D^{20} = -32,3^\circ$, $[M]_D^{20} = -54,0^\circ$ und für eine 0,2-molare wässrige Lösung des Natriumsalzes $[M]_D^{20} = -4,0^\circ$ (über Drehungen der Säure in anderen Lösungsmitteln vgl. unten).

³⁾ Ann. Chem. 370, 287 (1909).

⁴⁾ Dies. Journ. [2] 135, 300 (1932).

⁵⁾ Der hier gefundene Wert von D_{15}^{15} betrug 1,5741. Über die Werte für racem-Säure vgl. Journ. chem. Soc. London 65, 429 (1894); dies. Journ. [2] 135, 300 (1932).

Beschreibung der Versuche

Zerlegung der racem-Säure über das Strychninsalz

Die Versuche zur Zerlegung der Brombuttersäure über das Strychninsalz haben anfangs sehr wechselnde Resultate ergeben, wovon die folgenden drei, gleichzeitig ausgeführten Versuche 1a—1c, Zeugnis ablegen.

Versuch 1a. In 150 ccm Alkohol von 96 Gewichtsprozent wurden 16,7 g Brombuttersäure und 88,4 g Strychnin gelöst. Bei 0° C wurden 84,0 g Krystalle erhalten. Die Säure aus der Mutterlauge zeigte in Äther $[\alpha]_D = +8^\circ$.

Versuch 1b. Dieselben Mengen wie oben wurden in 100 ccm Alkohol von 85 Gewichtsprozent gelöst. Bei 0° C wurden 24,0 g Salz abgeschieden, also gerade die Hälfte. Die Säure aus der Mutterlauge zeigte in Äther $[\alpha]_D = +4^\circ$.

Versuch 1c. Dieselbe Menge Base und Säure wie bei den vorstehenden Versuchen wurde in 60 ccm Alkohol von 87 Gewichtsprozent gelöst. Es wurden bei 0° C 16 g Salz erhalten. Die Säure aus dem krystallisierten Salz zeigte in Äther gelöst $[\alpha] = -11,7^\circ$.

Die Krystallisation scheint durch Verunreinigungen sehr stark beeinflußt zu werden. So wurde in einem Falle keine Krystallisation aus einer übersättigten Lösung erhalten, wofür die einzige Erklärung darin gefunden werden konnte, daß der als Lösungsmittel angewandte Alkohol durch Abdestillieren (bei 80—100 mm) aus einer alkoholischen Lösung des β -Naphtholbenzylaminsalzes erhalten worden war.

Versuch 2. Die hier befolgte Methode der Zerlegung lieferte die besten Ergebnisse. In 120 ccm Alkohol von 95 Volumprozent wurden 20 g Brombuttersäure und 40 g Strychnin gelöst. Es wurden 47 g Salz bei 5° C erhalten; diese Menge ging bei schnellem Erwärmen auf 60° mit 115 ccm Alkohol in weniger als einer halben Minute in Lösung. Das Umkrystallisieren wurde in gleicher Weise wiederholt. Aus einem Teil der Mutterlauge der sechsten Umkrystallisation wurde nach Wasserzusatz die Säure mit Schwefelsäure freigemacht und in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung zeigte $1\alpha = -0,23^\circ$; 2,00 ccm der Lösung verbrauchten zur Neutralisation 1,67 ccm 0,1023 n-Bariumhydroxydlösung. Hieraus ergibt sich $[\alpha]_D = -16^\circ$ bei etwa 15—16° C. Bei fortgesetztem Umkrystallisieren wurde jedesmal in der Mutterlauge das Drehungsvermögen der Säure in der angegebenen Weise bestimmt. Es wurde gefunden für die freie Säure aus der Mutterlauge beim

sechsten Umkrystallisieren	$[\alpha]_D = -16^\circ$; auskrystallisierte Salzmenge 9,5 g		
siebenten	$[\alpha]_D = -19^\circ$;	"	7,8 g
achten	$[\alpha]_D = -23,5^\circ$;	"	5,7 g
neunten	$[\alpha]_D = -33^\circ$;	"	3,9 g
zehnten	$[\alpha]_D = -31^\circ$;	"	2,8 g

Nach diesen Bestimmungen war also mit der achten Umkrystallisation die maximale Drehung für das Salz erreicht. Die Salzmenge war hier 5,7 g. Es wurden 2,8 g zehnmal umkrystallisiertes Salz erhalten und durch systematisches Einengen und Umkrystallisieren aus dem nicht verbrauchten Teil der Mutterlaugen noch 3,3 g Salz von derselben Reinheit.

Analyse von $C_{21}H_{23}O_5N_3$, $HOCOC_2H_4Br$, $3H_2O$ (Mol.-Gew. 556).

0,6540, 0,6518 und 0,6415 g Salz, das in der Luft längere Zeit aufbewahrt worden war, verbrauchten nach Kjeldahl 4,74, 4,66 und 4,72 ccm n/2-HCl⁹⁾;

0,8101 g Salz verbrauchten nach dem Erhitzen mit Kaliumhydroxyd-Lösung 5,55 ccm 0,1002 n-AgNO₃.

Eine Salzmenge wurde unmittelbar nach dem Absaugen in einen Vakuumexsiccator über Schwefelsäure gestellt. Nach 20 Minuten betrug das Gewicht 0,8291 g, nach weiteren 3 Stunden 0,8290 und nach 10 Stunden 0,8287. Bei den Wägungen war das Salz zwischen Uhrgläsern aufbewahrt. Trotzdem wurde eine Gewichtszunahme von 0,0002—0,0003 g während der ersten 30 Minuten nach dem Herausnehmen aus dem Exsiccator beobachtet. Das Salz wurde nun an die Luft gelegt und von Zeit zu Zeit gewogen. Hierbei wurde ein anfangs langsames Abnehmen des Gewichtes gefunden, das nach etwa 24 Stunden die größte Geschwindigkeit erreicht hatte, um dann wieder langsamer zu werden. Erst nach etwa 8 Tagen wurde das konstante Gewicht, 0,8106 g, erreicht. — Weder im Exsiccator über Schwefelsäure, noch bei mäßigem Erhitzen konnte eine weitere Gewichtsabnahme konstatiert werden.

	% N		% Br	
Gef.	5,07,	5,00	5,18	14,35
Ber.	5,04			14,42

Die Art der Gewichtsveränderung und die Analyse deuten darauf hin, daß das über Schwefelsäure getrocknete Salz noch Krystallalkohol enthält, der aber an der Luft unter Umwandeln der Krystalle und Aufnahme von Krystallwasser abgegeben wird. Hierauf deutet auch der Befund, daß ein Salz, das längere Zeit an der Luft aufbewahrt worden ist, sich langsamer in warmem Alkohol auflöst als frisch abgeschiedenes.

⁹⁾ Analyse von Ingenieur Erik Walldén ausgeführt.

Um zu untersuchen, ob die Säure ohne Destillation in reinem Zustand erhältlich sei, wurden teilweise eingetrocknete Mutterlaugen des Strychninsalzes in Wasser gelöst, die Säure in der oben angeführten Weise freigemacht und in Äther aufgenommen. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand in einen kleinen Destillierkolben übergeführt, der mit einem bis auf den Boden reichenden Siedefaden versehen wurde. Der Kolben wurde mit der Wasserstrahlpumpe verbunden, wodurch ein Luftstrom durch die Capillare gesaugt wurde, dessen Stärke in einer Stunde 2 Liter, bei Atmosphärendruck gemessen, betrug. Die Luft war getrocknet; der Kolben stand in einem Bade von 50–55° C und der Druck im Kolben wurde bei 18–20 mm Hg gehalten. Nach 8 Stunden hatte die Säure das spez. Gew. $D_{15}^{20} = 1,5809$, und nach 5 weiteren Stunden $D_{15}^{20} = 1,5801$, während für racem-Säure $D_{15}^{20} = 1,578$ angegeben ist. Auf diesem Wege ist also eine Reinigung von Säuren, die Zerstellungsprodukte enthalten, undurchführbar. Für eine Säure aus reinem kristallisierten Salz liegt, wie oben angeführt, die Sache anders.

Eine aus Mutterlaugen des Strychninsalzes freigemachte Säure zeigte in 43 Prozent ätherischer Lösung die Drehung $[\alpha]_D = -16,4^\circ$. Nach einer Vakuumdestillation wurde gefunden $\alpha/4 = -5,80^\circ$, $[\alpha]_D = -14,7^\circ$ und nach einer zweiten, 15 Minuten dauernden und bei 15 mm ausgeführten Destillation $\alpha/4 = -5,83^\circ$. Racemisation ist also während dieses Erwärmens nicht eingetreten.

Folgende Bestimmungen des Drehungsvermögens der (–)-Säure sind ausgeführt worden.

Reine Säure: $\alpha/4 = -12,68^\circ$ bei 16,5° C und 20 Tage später $\alpha/4 = -12,71^\circ$ bei 15,5° C. Mit dem spez. Gewicht von 1,572 ergibt sich hieraus

$$[\alpha]_D^{20} = -32,8^\circ \text{ und } [M]_D^{20} = -54,0^\circ.$$

Säure in Kohlenstofftetrachloridlösung: Durch Auflösen von 0,5836 g Säure in CCl_4 zu 7,00 ccm wurde eine 0,5 molare Lösung hergestellt, mit der bei 16 und 25° im Dezimeterrohr die Drehungen $\alpha = -2,59^\circ$ und $\alpha = -2,57^\circ$ abgelesen wurden. Hieraus ergibt sich $[\alpha]_D^{16} = -31,1^\circ$ und $[\alpha]_D^{25} = -30,8^\circ$. — 0,4148 g Säure zu 25 ccm gelöst, gaben eine 0,1 molare Lösung, für welche bei denselben Temperaturen $4\alpha = -2,10^\circ$ und $4\alpha = -2,07^\circ$ gefunden wurden: $[\alpha]_D^{16} = -31,7^\circ$ und $[\alpha]_D^{25} = -31,2^\circ$.

Säure in Ätherlösung: Sämtliche Bestimmungen während der Zerlegungsversuche sind in wasserhaltigem Äther

ausgeführt worden. Folgende Drehungsbestimmung ist darum mit reiner Säure ausgeführt worden. Äther wurde mit Wasser bei 16° geschüttelt und mit diesem Äther 0,4186 g Säure zu 25 ccm gelöst: $4\alpha = -2,80^\circ$ ¹⁾; $[\alpha]_D^{16} = -84,4^\circ$.

Säure in wäßriger Lösung: 0,4150 g Säure in Wasser zu 25 ccm gelöst zeigten bei 16° C $\alpha = -1,66^\circ$. Bei 25° C wurde dieselbe Drehung gefunden. Hieraus folgt für eine 0,1 molare Lösung $[\alpha_p]_D^{16} = [\alpha]_D^{16} = -25,0^\circ$.

Natriumsalz in wäßriger Lösung: 0,8866 g Säure wurden mit 0,24 n-Natriumhydroxyd bis zu schwach alkalischer Reaktion versetzt und die Lösung dann mit Wasser auf 25,0 ccm verdünnt. Die so erhaltene 0,2 molare Salzlösung zeigte $1\alpha = -0,08^\circ$; $[M]_D^{16} = -4,0^\circ$.

Zerlegungsversuche

mit (+)- α -[2-Oxy-naphthyl-(1)]-benzylamin²⁾

Zu 240 ccm Alkohol (von 95 Volumprozent) wurden 24 g Brombuttersäure gegeben und in dieser Lösung bei 30° C 36 g der genannten Base glatt gelöst; darauf wurde die Lösung bis zu beginnender Trübung mit Wasser versetzt. Es trat unmittelbar Krystallisation ein, wobei 32 g Substanz erhalten wurden. Hiervon konnten nur 25,5 g in 200 ccm Alkohol gelöst werden, während die übrigen 6,5 g in Alkohol sehr schwer löslich waren. Da die Base sehr schwach ist und aus ihren Salzen nicht ohne teilweises Zerfallen frei gemacht werden kann, sind diese 7,5 g wahrscheinlich durch Hydrolyse in Freiheit gesetzte Base und ihre Zersetzungsprodukte.

Aus jenen 200 ccm Lösung wurden durch Fällen mit Wasser 20,8 g einmal umkrystallisiertes Salz erhalten. Hier-von wurden 0,4 g für die Bestimmung der Drehung abgetrennt, die übrigen 20,4 g konnten bis auf 0,8 g von 140 ccm Alkohol gelöst werden. Das Zusetzen von Wasser ergab dann nur 10,2 g zweimal umkrystallisiertes Salz. Nachdem das Salz ein drittes Mal in derselben Weise umkrystallisiert worden war, wurde es getrocknet und dann mit Benzol gewaschen. Da-

¹⁾ Es wurde natürlich dafür gesorgt, daß kein Überdruck im Rohr vorhanden war.

²⁾ Gazz. chim. ital. 36 II, 392 (1906).

durch konnten nämlich freie Base und Zersetzungsprodukte herausgelöst werden, während das reine Salz in Benzol unlöslich ist. So wurden 4,5 g analysenreines, dreimal umkrystallisiertes Salz erhalten.

Um zuverlässige Drehungsbestimmungen ausführen zu können, mußten die hierfür angewandten, in Wasser vollständig unlöslichen Substanzmengen folgendermaßen behandelt werden. 0,4 g Salz wurde mit 4 ccm Alkohol, 5 ccm Wasser, 1 ccm 1 molar-Sodalösung und 10 ccm Benzol im Scheidetrichter geschüttelt. Nach vollständigem Lösen des Salzes wurde die wäßrige Schicht mit dem Natriumsalz der Brombuttersäure in einen zweiten Scheidetrichter übergeführt, mit Säure zerlegt und die Brombuttersäure in Äther aufgenommen. Aus 0,4 g zweimal (dreimal) umkrystallisiertem Salze wurde für die Ätherlösung $1\alpha = +0,45^\circ$ ($+0,52^\circ$) gefunden. 1 ccm derselben Lösung verbrauchte 1,15 (1,18) ccm 0,102 n-Bariumhydroxyd. Hiernach wurde für die Säure aus zweimal (dreimal) umkrystallisiertem Salze die spez. Drehung $[\alpha]_D = +22,9^\circ$ ($+25,9^\circ$) gefunden. Weitere Umkrystallisationen erschienen bei den kleinen Substanzmengen nicht lohnend.

Analyse von C_4H_7ON , $HOCOC_2H_4Br$

0,8598 g Substanz in säurefreiem Alkohol restlos gelöst verbrauchten 8,62 ccm 0,1005 n-Bariumhydroxyd (Phenolphthalein). Der Kolben stand bei der Titration in Eiswasser und nach dem Abfiltrieren der Base konnte kein Ammoniak nachgewiesen werden.

0,6019, 0,6689 g Substanz verbrauchten nach Kjeldahl 2,97, 3,18 n/2-Salzsäure.⁹⁾

	Äquiv.-Gew.	% N
Gef.	417,4	3,45, 3,38
Ber.	416,3	3,37

Aus der ersten Mutterlauge wurde die Säure frei gemacht. In Ätherlösung zeigte sie $[\alpha]_D = -10,3^\circ$.

Zerlegungsversuche mit anderen Basen

Brucinsalz. 3,34 g α -Brombuttersäure und 0,82 g gefälltes Brucin ließen sich in 15 ccm Alkohol glatt lösen; die Lösung wurde bei $+5^\circ$ zur Krystallisation gestellt. Man erhielt 7,0 g lufttrocknes Salz. Aus der mit Wasser verdünnten Mutterlauge, die die kleinere Hälfte des Salzes enthielt, wurde die Säure frei gemacht und in Äther aufgenommen. Diese

Lösung zeigte in einem 4 dm-Rohr $4\alpha = +0,19^\circ$; 1,00 ccm verbrauchte 2,25 ccm 0,102 n-Bariumhydroxyd. Die Säure der Mutterlauge hatte also $[\alpha]_D = +1,2^\circ$.

Cinchonidinsalz. In 6 ccm Alkohol von 95% wurden 3,34 g α -Brombuttersäure und 5,90 g Cinchonidin gelöst und die Lösung zur Krystallisation bei 5° gestellt. Es wurden 5,2 g lufttrocknes Salz erhalten. Die Säure aus der Mutterlauge zeigte in Äther $4\alpha = 0,16^\circ$. Von dieser Lösung verbrauchten 2,00 ccm 6,02 ccm 0,102 n-Bariumhydroxyd. Hieraus ergibt sich für die Säure in der Mutterlauge $[\alpha]_D = +0,8^\circ$.

Salz von (-)- $[\alpha$ -Amino- α -naphthyl(2)-äthan].⁹⁾ 1,7 g Base und 1,7 g Brombuttersäure wurden in 10 ccm 50prozent. Alkohol gelöst, und dann mit Wasser auf 75 ccm verdünnt. Während 12 Stunden krystallisierten 1,25 g Salz. Aus der Mutterlauge wurde die Säure frei gemacht. Sie zeigte in Äther $2\alpha = -0,44^\circ$; 3 ccm derselben Lösung verbrauchten 8,15 ccm 0,102 n-Bariumhydroxyd. Hieraus ergibt sich $[\alpha] = -5^\circ$ für die Säure aus der Mutterlauge; es entspricht das einer etwas höheren Rechtsdrehung für die Säure in dem krystallisierten Salze.

(-)-Diphenyloxyäthylaminsalz.¹⁰⁾ Aus 27,5 g weinsaurem Salze wurde die Base frei gemacht und mit 11,8 g α -Brombuttersäure in 50 ccm Alkohol gelöst. Die Lösung wurde mit 100 ccm Wasser verdünnt, wobei sich 12,3 g Salz abschieden. Das Salz wurde in der gleichen Weise dreimal umkrystallisiert, und schließlich 6,2 g Salz erhalten. Die zugehörige Säure zeigte in 55 ccm Äther $4\alpha = -0,29^\circ$. Da in der Ätherlösung die Säurekonzentration zu 4,55 g in 100 ccm bestimmt wurde, ergibt sich $[\alpha]_D = -1,6^\circ$.

Örebro (Schweden), November 1932.

⁹⁾ E. Samuelsson, α - und β -Naphthäthylamin. (Doktorarbeit) Lund 1923.

¹⁰⁾ Ann. Chem. 307, 114 (1899) und 337, 321 (1904).

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Heidelberg

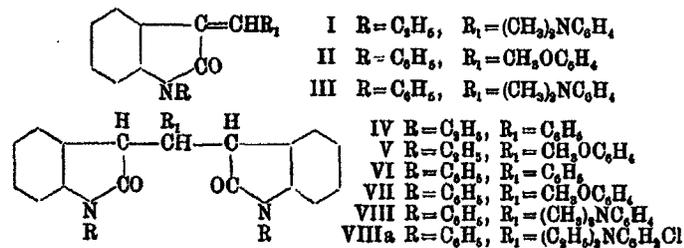
Über Abkömmlinge von N-substituierten Oxindolen und Isatinen

Von R. Stollé

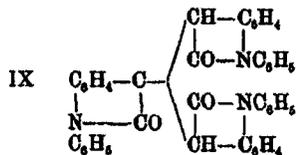
(Nach Versuchen von H. Hecht¹⁾ und W. Becker²⁾

(Eingegangen am 8. November 1932)

In Fortsetzung der früheren Untersuchungen³⁾ werden zunächst weitere Kondensationsprodukte der Oxindole mit Aldehyden beschrieben.



Das Kondensationsprodukt von 1 Mol. Phenylisatin mit 2 Mol. Phenyloxindol, Di-(phenyl-1-oxindolyl)-3,3'-phenyl-1-oxindol⁴⁾



entsteht auch bei Einwirkung von Nitrosodimethylanilin in Gegenwart von Natriumäthylat auf Phenyl-1-oxindol, wohl

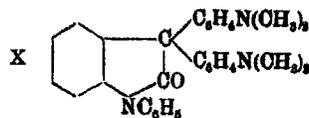
¹⁾ Inaug.-Diss. Heidelberg 1928. „Über Abkömmlinge des Phenyl-oxindols und des Äthyloxindols.“

²⁾ Inaug.-Diss. Heidelberg 1924. „Über Abkömmlinge des Isatins.“

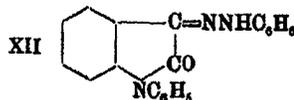
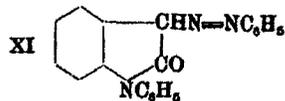
³⁾ Dies. Journ. [2] 105, 187 (1922); 128, 111 (1930).

⁴⁾ Dies. Journ. [2] 105, 189 (1922).

durch Kondensation von zunächst gebildetem Phenyl-1-isatin-dimethylaminoanil-3¹⁾ mit unverändertem Phenyl-1-oxindol. Phenylisatin lagert sich unter dem Einfluß von Chlorzink mit Dimethylanilin zu Phenyl-1-oxy-2-bis-(p-dimethylanilino-3,3)-indolin zusammen.

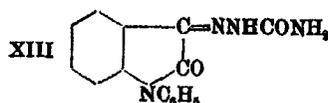


Benzolazo-3-phenyl-1-oxindol (XI) bzw. Phenyl-hydrazon-3-phenyl-1-isatin (XII)

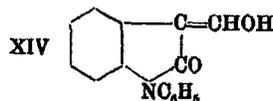


wurde sowohl bei der Umsetzung von Benzoldiazoniumchlorid mit Phenyl-1-oxindol als auch aus Phenylisatin mit Phenylhydrazin gewonnen.

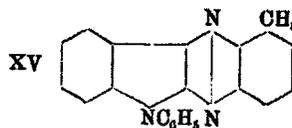
Entsprechend entsteht Phenyl-1-isatin-semicarbazon aus Phenyl-1-isatin und Semicarbazid-hydrochlorid



Die Einwirkung von Ameisensäureester auf Phenyl-1-oxindol in Gegenwart von Natrium führt zu Oxymethylen-3-phenyl-1-oxindol

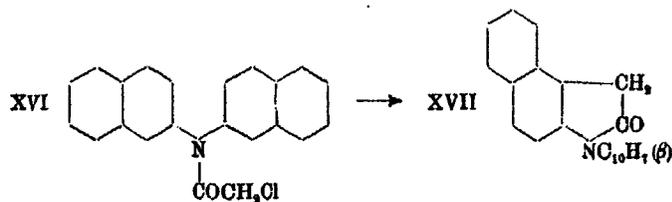


Phenyl-1-isatin und o-Toluyldiamin-hydrochlorid kondensieren sich zu Methyl-1-phenyl-9-indophenazin

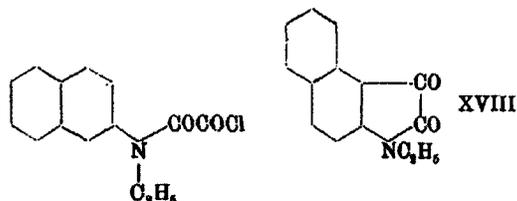


¹⁾ Dies. Journ. [2] 128, 24 (1930).

Versuche zur Darstellung weiterer Oxindol- und Isatin-abkömmlinge führten ausgehend vom Chloracetyl-di- β -naphthylamid zu β -Naphthyl-1-benz-4,5-oxindol

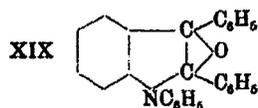


und vom Äthyl- β -naphthylaminoxalsäurechlorid ohne dessen Reindarstellung und Verwendung eines Kondensationsmittels zu Äthyl-1-benz-4,5-isatin



Die Konstitution des ersteren (XVII) wurde durch Überführung in β -Naphthyl-1-benz-4,5-isatin¹⁾ mittels Nitrosodimethylanilin sichergestellt.

Bei der Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Phenylisatin wurde das Anhydrid des Phenyl-1-diphenyl-2,3-dioxy-2,3-indolins



— dessen Reduktionsprodukt noch eingehender untersucht werden muß — erhalten.²⁾

Phenyl-1-oxindol lieferte bei der Destillation über Zinkstaub ein Öl, das alle Eigenschaften des Phenylindols zeigte.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 105, 146 (1922).

²⁾ Nach M. Kohn, Chem. Zentralbl. 1910, II, 1140 reagiert Isatin nur mit einer CO-Gruppe.

Versuchstell

Äthyl-1-oxindol

Äthyl-1-oxindol wurde aus Chloracetylanilid durch Schmelzen mit Aluminiumchlorid gewonnen.¹⁾ Ergänzend sei hinzugefügt, daß es, mit Alkali selbst im Einschlußrohr bei 180°, nicht gelang Äthyl-1-oxindol zu o-Äthylamino-phenylessigsäure aufzuspalten, während Phenyl-1-oxindol schon beim Kochen mit normaler Natronlauge in o-Anilino-phenylessigsäures Natron übergeführt werden kann.

Beim Zusammenbringen von Äthylmagnesiumbromid mit Äthyl-1-oxindol wurde letzteres unverändert zurückgewonnen, so daß es als Alkohol reagiert zu haben scheint.

Benzal-bis-(äthyl-1-oxindol) (IV)

Die Lösung von 1,5 g (15 MM) Benzaldehyd und 4,8 g (30 MM) Äthyl-1-oxindol in 40 ccm Alkohol wurde mit einer Lösung von 1,5 g Ätzkali in 20 ccm Alkohol versetzt. Das nach etwa 12 stündigem Stehen unter Luftabschluß abgeschiedene Krystallpulver schmilzt, mit verdünnter Essigsäure gewaschen und aus Eisessig umkrystallisiert, bei 194° zu einer gelben Flüssigkeit zusammen, wobei schon bei etwa 185° Färbung eintritt.

0,3099 g Subst.: 12,4 ccm N (19°, 747 mm).

$C_{17}H_{20}N_2O_2$ Ber. N 6,8 Gef. N 6,7

Nicht in Wasser, wenig in Äther, mäßig in heißem Alkohol löslich.

Anisal-bis-(äthyl-1-oxindol) (V)

Anisal-bis-(äthyl-1-oxindol) wurde aus 2 g (15 MM) Anisaldehyd und 4,8 g (30 MM) Äthyl-1-oxindol unter Zusatz von 1,5 g Ätzkali in 60 ccm Alkohol gewonnen. Das nach 12 stündigem Stehen ausgefallene Reaktionsprodukt stellt, aus Petroläther oder Eisessig umkrystallisiert, ein Krystallpulver dar, welches sich beim Erhitzen gelb färbt und nicht ganz scharf bei 170° schmilzt.

0,3016 g Subst.: 11,6 ccm N (21°, 748 mm).

$C_{18}H_{22}O_2N_2$ Ber. N 6,86 Gef. N 6,87

¹⁾ Ber. 47, 2120 (1914).

Nicht in Wasser, schwer in Äther, leicht in der Hitze in Alkohol, Benzol und Aceton löslich.

Kondensation von p-Dimethylamino-benzaldehyd
mit Äthyl-1-oxindol (I)

Eine Lösung von 1,5 g (10 MM) p-Dimethylaminobenzaldehyd und 1,6 g (10 MM) Äthyl-1-oxindol in 16 ccm Alkohol wurde nach Zusatz von 5 Tropfen Piperidin etwa 1 Stunde auf dem Wasserbad gekocht. Die nach dem Erkalten sich abscheidenden Krystalle stellten, aus Alkohol umkrystallisiert, orange-gelbe Blättchen vom Schmp. 154° dar.

6,082 mg Subst.: 0,5087 ccm N (17°, 748 mm).

$C_{19}H_{20}ON_2$ Ber. N 9,59 Gef. N 9,61

Leicht in Äther, in heißem Alkohol und Eisessig, schwerer in heißem Ligroin löslich. In einem Falle, als ein Gemisch der oben erwähnten Zusammensetzung mehrere Tage bei 5—6° sich selbst überlassen wurde, schieden sich, nach dem Einengen des Alkohols auf etwa ein Drittel des Volumens, nach längerem Stehen Krystalle ab, die aus Alkohol umkrystallisiert dunkel-orange bis rotgefärbte Blättchen vom Schmp. 134° darstellten.

Der Schmelzpunkt einer Mischprobe mit dem bei 154° schmelzenden Kondensationsprodukt sank auf etwa 120°.

7,080 mg Subst.: 0,578 ccm N (16°, 756 mm).

$C_{19}H_{20}ON_2$ Ber. N 9,59 Gef. N 9,59

Wenig in kaltem, leicht in heißem Alkohol und in Äther löslich.

Eine eingehende Untersuchung steht noch aus, denn bei einer Wiederholung des letzteren Versuches bei etwas höherer Zimmertemperatur wurde nur der Körper vom Schmp. 154° erhalten.

p-Dimethylaminobenzal-bis-(äthyl-1-oxindol) (VIII)

Aus der Lösung von 4,8 g (30 MM) Äthyl-1-oxindol, 2,3 g (10 MM) Dimethylaminobenzaldehyd und 1,5 g Ätzkali in 120 ccm Alkohol hatte sich nach 12 stündigem Stehen ein hellgelbes Krystallpulver abgeschieden, das aus Benzol umkrystallisiert, unter vorherigem Erweichen und Rotfärbung bei 220° schmilzt.

0,2080 g Subst.: 17,0 ccm N (14°, 748 mm).

$C_{29}H_{31}O_2N_2$ Ber. N 9,8 Gef. N 9,4

Nicht in Wasser, wenig in Äther und Alkohol, leicht in verdünnten Mineralsäuren löslich. Aus den alkoholischen Mutterlaugen konnte beim Einengen Dimethylaminobenzal-äthyl-1-oxindol (III) vom Schmp. 154° gewonnen werden.

Benzolazo-3-phenyl-1-oxindol (XI)

bzw. Phenyl-1-isatinphenylhydrazon-3 (XII)

1. Aus Phenyl-1-oxindol und Benzoldiazoniumchlorid. Die Lösung von 6 g Phenyl-1-oxindol in 240 ccm Alkohol wurde nach Zusatz von 2 g NaOH in 30 ccm Alkohol unter Eiskühlung mit einer wäßrigen Lösung von 4,2 g Benzoldiazoniumchlorid versetzt. Der nach mehrtägigem Stehen ausgeschiedene gelbbraune Niederschlag wurde abgesaugt, getrocknet und wiederholt unter Zusatz von Tierkohle aus Alkohol umkristallisiert. Gelbe Blättchen vom Schmp. 147°, die durch den Schmelzpunkt einer Mischprobe mit dem nach dem folgenden Verfahren hergestellten Produkt gekennzeichnet wurden.

2. Aus Phenyl-1-isatin und Phenylhydrazin. Phenylisatin wurde in alkoholischer Lösung mit etwas überschüssigem salzsaurem Phenylhydrazin erwärmt. Der sich nach und nach abscheidende hellgelbe Niederschlag wurde abgesaugt und aus Alkohol umkristallisiert. Gelbe Blättchen vom Schmp. 147°.

0,1711 g Subst.: 20,4 ccm N (16,5°, 749 mm).

$C_{19}H_{15}ON_2$ Ber. N 18,42 Gef. N 18,59

Phenyl-1-isatinphenylhydrazon-3 ist nicht in Wasser, gut in Äther und Alkohol, leicht in Benzol löslich.

Eine Probe, aus der alkoholischen Lösung mit Wasser in feiner Verteilung ausgefällt, geht auf Zusatz von Natronlauge nicht in Lösung. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist leuchtend rot.

Oxymethylen-3-phenyl-1-oxindol (XIV)

Eine Lösung von 5 g (25 MM) Phenyl-1-oxindol in 80 ccm absolutem Äther wurde nach Zusatz von 2,3 g Natriumdraht unter guter Kühlung und Abschluß von Luftfeuchtigkeit nach und nach mit 3,5 g (50 MM) Ameisensäureäthylester versetzt. Der nach etwa 12 stündigem Stehen gebildete weißgraue Niederschlag wurde abgesaugt und in Kohlensäureatmosphäre vorsichtig in Eiswasser gelöst. Das beim Ansäuern mit Salzsäure ausfallende Kondensationsprodukt stellte, aus absolutem Alkohol

umkrystallisiert, ein Krystallpulver dar, das bei 180° sich rot zu färben beginnt und bei 194° zu einer rotbraunen Flüssigkeit zusammenschmilzt.

0,2156 g Subst.: 11,7 ccm N (15°, 788 mm).

$C_{16}H_{11}O_2N$ Ber. N 5,9 Gef. N 6,18

Nicht in Wasser, wenig in Äther, gut in heißem Alkohol löslich. Die alkoholische Lösung scheidet beim Versetzen mit Eisenchlorid einen blauschwarzen, mit Kupferacetat nach und nach einen grünen Niederschlag ab. Die alkoholische Lösung färbt sich beim Erwärmen mit Fuchsin-schwefliger Säure rot.

Anisal-3-phenyl-1-oxindol (II)

entsteht aus gleichmolekularen Mengen Phenyl-1-oxindol und Anisaldehyd beim Kochen in alkoholischer Lösung unter Zusatz von etwas Piperidin. Aus Alkohol gelbe Krystallnadeln vom Schmp. 189°.

0,1818 g Subst.: 7,7 ccm N (18°, 761 mm).

$C_{20}H_{17}O_2N$ Ber. N 4,8 Gef. N 4,8

Löst sich in Äther und Alkohol, nicht in Wasser.

Benzyliden-3,3'-bis-[phenyl-1-oxindol] (VI)

Eine Lösung von 4 g (20 MM) Phenylloxindol und 1 g (10 MM) Benzaldehyd in 50 ccm Alkohol wurde mit einer solchen von 1 g Ätzkali in 10 ccm Alkohol versetzt. Der nach längerem Stehen gebildete hellbraune Niederschlag schmilzt, aus Eisessig umkrystallisiert, unter Rotfärbung bei 220°.

0,3001 g Subst.: 10,0 ccm N (20°, 748 mm).

$C_{26}H_{20}O_2N_2$ Ber. N 5,5 Gef. N 5,6

Nicht in Wasser, wenig in Äther und Alkohol, mäßig in Benzol und Aceton löslich.

Beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die alkoholische Lösung von Benzaldehyd und Phenyl-1-oxindol entsteht das citronengelbe Phenyl-benzyliden-3-oxindol.¹⁾

Anisal-3,3'-bis-[phenyl-1-oxindol]

wurde nach längerem Stehen aus einer Lösung von 6 g (30 MM) Phenyl-1-oxindol, 2 g (15 MM) Anisaldehyd und 1,5 g Ätzkali

¹⁾ Ber. 47, 2120 (1914).

in 100 ccm Alkohol als Krystallpulver gewonnen und zeigt, aus Eisessig umkrystallisiert, den Schmp. 213°, wobei bei etwa 206° Gelbfärbung aufzutreten beginnt.

0,1796 g Subst.: 8,65 ccm N (23°, 750 mm).

$C_{23}H_{27}O_2N_2$ Ber. N 5,85 Gef. N 5,88

Kaum in Äther, schwer in Alkohol, nicht in Wasser löslich.

p-Dimethylaminobenzal-3-phenyl-1-oxindol (III)¹⁾

Die Lösung von 4 g (20 MM) Phenyl-1-oxindol und 8 g (20 MM) p-Dimethylaminobenzaldehyd in 100 ccm Alkohol, mit etwa 8 Tropfen Piperidin versetzt, schied nach einiger Zeit unter Rotfärbung ziegelrote Krystalle in einer Ausbeute von 90% ab. Aus Alkohol schöne orangerote Krystallblättchen vom Schmp. 176°.

0,3048 g Subst.: 14,6 ccm N (18°, 763 mm).

$C_{23}H_{26}ON_2$ Ber. N 8,24 Gef. N 8,31

Leicht in Mineralsäuren, ziemlich in Äther und Alkohol, nicht in Wasser löslich.

Wurde die alkoholische Lösung von Phenyl-1-oxindol mit p-Dimethylaminobenzaldehyd in der Siedehitze mit Piperidin versetzt und 1 Stunde am Rückfluß gekocht, so krystallisierte beim Erkalten anscheinend ein Gemisch aus, aus dem durch wiederholtes Behandeln mit heißem Alkohol als schwerer löslicher Anteil ein Kondensationsprodukt vom Schmp. 186° herausgearbeitet werden konnte. Dieses wurde auch erhalten durch Verschmelzen von 2 g (10 MM) Phenyl-1-oxindol mit 1,5 g (10 MM) p-Dimethylaminobenzaldehyd unter Zusatz von einigen Tropfen Piperidin auf dem Wasserbad. Die mit Äther und kaltem Alkohol ausgewaschene Masse wurde aus Alkohol umkrystallisiert, wobei neben einem schwer löslichen Anteil [wohl p-Dimethylaminobenzol-3,8'-bis-(phenyl-1-oxindol)] das Kondensationsprodukt vom Schmp. 186° erhalten wurde, dessen Stickstoffgehalt ebenfalls auf die Zusammensetzung $C_{23}H_{26}ON_2$ stimmte.

6,800 mg Subst.: 0,488 ccm N (16°, 736 mm).

$C_{23}H_{26}ON_2$ Ber. N 8,24 Gef. N 8,21

¹⁾ Vgl. Ber. 40, 3485 (1907); O. Anselmino, Isomerie bei Schiff-schen Basen.

Der Schmelzpunkt einer Mischprobe der Körper vom Schmp. 176° und 186° liegt unter 176° . Die höher schmelzende Verbindung unterscheidet sich von der bei 176° schmelzenden Substanz durch ihre etwas hellere Farbe und schwerere Löslichkeit in Alkohol.

Auch in diesem Falle ergaben sich bei Wiederholung der Versuche Schwierigkeiten, so daß Nachprüfung notwendig ist.

p-Dimethylaminobenzyl-3-phenyl-1-oxindol

wurde durch Reduktion beider p-Dimethylaminobenzal-3-phenyl-2-oxindole in kochendem Eisessig mit Zinkstaub gewonnen. Das im Vakuum stark eingeeengte Filtrat wurde in Wasser gegossen. Die weißgelbe Ausscheidung wurde mit verdünnter Natronlauge gewaschen und mit Äther aufgenommen.

Die beim Eindunsten der getrockneten ätherischen Lösung sich abscheidenden Krystalle schmelzen, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 112° .

0,3624 g Subst.: 18,3 ccm N (19° , 761 mm).

$C_{17}H_{14}ON_2$ Ber. N 8,18 Gef. N 7,95

p-Dimethylaminobenzal-3-phenyl-1-oxindol ist nicht in Wasser, leicht in Mineralsäuren und Eisessig, mäßig in Äther und Alkohol löslich.

p-Dimethylamidobenzal-3,3'-bis-[phenyl-1-oxindol] (VIII)

Die Lösung von 30 g (150 MM) Phenyl-1-oxindol und 7,5 g (50 MM) p-Dimethylamidobenzaldehyd in etwa 300 ccm Alkohol schied nach Zusatz von 3 g Ätzkali (in Alkohol gelöst) nach längerem Stehen einen gelben Niederschlag ab. Aus Benzol gelbes Krystallpulver, das sich bei 185° orange zu färben beginnt und bei 221° zu einer rötlichen Flüssigkeit schmilzt.

6,739 mg Subst.: 0,488 ccm N (21° , 759 mm).

$C_{37}H_{37}O_2N_4$ Ber. N 7,6 Gef. N 7,48

Wenig in Äther und Alkohol, nicht in Wasser löslich; wird aus der Lösung in verdünnten Mineralsäuren durch Sodalösung wieder ausgefällt.

Durch Erhitzen von p-Dimethylamidobenzalbisphenyl-oxindol auf über 200° , scheint eine Spaltung in Dimethyl-

amidobenzal-phenyl-1-oxindol und wohl Phenyl-1-oxindol einzutreten. Nach Auswaschen der Schmelze mit Äther konnte nach wiederholtem Ausziehen des Rückstandes mit heißem Alkohol als schwerstlöslicher Anteil aus den letzten Auskochungen das bei 186° schmelzende Dimethylamidobenzal-3-phenyl-2-oxindol herausgearbeitet werden.

p-Diäthylamino-o-chlorbenzal-3-phenyl-1-oxindol (VIIIa)

Die Lösung von 2 g (10 MM) Phenyl-1-oxindol und 2 g (10 MM) o-Chlor-p-diäthylaminobenzaldehyd (Sdp._{80 mm} 246 bis 247°) in 40 ccm Alkohol wurde mit 5 Tropfen Piperidin 24 Stunden am Rückfußkühler gekocht, dann eingeeengt. Die beim Erkalten ausgeschiedenen ziegelroten Krystalle bilden, aus Alkohol umkrystallisiert, prachtvolle orangefarbene Krystallblättchen vom Schmp. 170°.

0,2323 g Subst.: 14,8 ccm N (17°, 762 mm).

$C_{22}H_{23}ONCl$ Ber. N 7,8 Gef. N 7,0

p-Diäthylamino-o-chlorbenzal-3-phenyl-1-oxindol ist in Äther, Alkohol und Mineralsäuren, nicht in Wasser löslich.

Di-(phenyl-1-oxindolyl)-3,3'-phenyl-1-oxindol (IX)

Eine alkoholische Lösung von Phenyl-1-isatin wurde mit der doppelte molekularen Menge Phenyl-1-oxindol unter Zusatz von Natriumäthylat mehrere Tage sich selbst überlassen. Die weiße Ausscheidung stellt, aus Alkohol umkrystallisiert, ein weißes Krystallpulver dar, das bei 290° unter Dunkelrotfärbung und Gasentwicklung schmilzt.

2,755 mg Subst.: 8,190 mg CO_2 , 1,140 mg H_2O . — 7,372 mg Subst.: 0,4232 ccm N (16°, 753 mm).

$C_{22}H_{23}O_2N_2$ Ber. C 80,90 H 4,69 N 6,74
Gef. „ 81,07 „ 4,68 „ 6,81

Kaum in Äther, Ligroin, Methanol und Aceton, wenig in heißem Alkohol und Benzol, leichter in heißem Chloroform, Xylol und Eisessig löslich.

Das gleiche Produkt konnte in geringer Menge neben Diphenylisindigotin bei der Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Phenyl-1-oxindol in Gegenwart von Natriumäthylat gewonnen werden und andererseits in größerer Menge, wenn bei

dem Versuch zur Darstellung von Phenyl-1-isatin-p-dimethylaminoanil-3, anstatt daß eine alkalisch-alkoholische Lösung von Nitrosodimethylanilin unter Röhren zu einer alkoholischen Lösung von Phenyl-1-oxindol gegeben, Nitrosodimethylanilin in die alkalisch gemachte alkoholische Oxindollösung eingetropft wurde. In diesem Falle wurde als Nebenprodukt noch Diphenyl-1,1'-dihydro-3,3'-oxy-8-indigotin¹⁾ vom Schmp. 172° herausgearbeitet.

Chloracetyl- β -naphthylanilid

Chloracetyl- β -naphthylanilid wurde durch mehrstündiges Kochen von 44 g (200 MM) β -Naphthylanilin und 23 g (200 MM) Chloracetylchlorid in 100 ccm trockenem Benzol am Rückflußkühler gewonnen. Der beim Eindunsten verbleibende Rückstand wurde mit Äther gewaschen, aus Benzol umkrystallisiert und stellt dann ein weißes Krystallpulver vom Schmp. 67° dar.

7,659 mg Subst.: 0,809 ccm N (15°, 759 mm).

$C_{19}H_{14}ONCl$ Ber. N 4,74 Gef. N 4,77

Löst sich in Äther und Alkohol, nicht in Wasser. Die Überführung in das entsprechende Oxindol durch Schmelzen mit Aluminiumchlorid gelang nicht, da schon bei verhältnismäßig niedriger Temperatur Verkohlung eintritt. Der Versuch, die Kondensation unter Anwendung eines geeigneten Verdünnungsmittels zu erzielen, steht noch aus.

Chloracetyl-di- β -naphthyl-amin (XVI)

wurde durch Kochen einer Lösung von 134,5 g (500 MM) Di- β -naphthylamin mit 56 g (500 MM) Chloracetylchlorid in 200 ccm trockenem Benzol am Rückflußkühler erhalten. Der nach dem Eindunsten des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wurde mit Benzol gewaschen, dann aus diesem umkrystallisiert. Schmp. 122°.

0,8004 g Subst.: 11,2 ccm N (27°, 763 mm). — 0,2065 g Subst.: 0,0868 g AgCl.

$C_{22}H_{16}ONCl$ Ber. N 4,05 Cl 10,27
Gef. „ 4,03 „ 10,38

Löslich in Äther, Alkohol und Benzol.

¹⁾ Vgl. dies. Journ. [2] 128, 86 (1930).

β -Naphthyl-1-benzo-4,5-oxindol (XVII)

Da beim Erhitzen von Chloracetyl-di- β -naphthyl-amin mit Aluminiumchlorid Verkohlung eintrat, wurde zur Darstellung des Oxindols die Reaktion in Schwefelkohlenstoff durchgeführt. Die Lösung von 10 g (30 MM) Chloracetyl-di- β -naphthyl-amin in 100 ccm trockenem Schwefelkohlenstoff wurde mit 20 g Aluminiumchlorid unter Rühren in Kohlensäureatmosphäre 48 Stunden zum Sieden erhitzt. Der nach dem Abgießen des Schwefelkohlenstoffs verbleibende schmierige Bodensatz wurde mit Äther, Eis und verdünnter Salzsäure versetzt. Der gelbe Rückstand wurde abgesaugt, gewaschen und in Eisessig gelöst. Das aus diesem mit Wasser ausgefällte Pulver schmolz unter Rotfärbung bei etwa 203°, ließ sich aber aus keinem der gebräuchlichen Lösungsmittel umkrystallisieren. Die Konstitution wurde durch Überführung in β -Naphthyl-1-benzo-4,5-isatin beim Erwärmen mit Nitrosodimethylanilin in Eisessig erwiesen. Das beim Einengen der Lösung sich abscheidende carminrote Krystallpulver stimmte, aus Eisessig umkrystallisiert, in Schmp. (268°), auch dem einer Mischprobe, und Eigenschaften mit dem aus Di- β -naphthyl-aminooxalsäurechlorid¹⁾ erhaltenen Produkt überein.

Äthyl-1-benzo-4,5-isatin (XVIII)

Die Lösung von 25 g (150 MM) Äthyl- β -naphthyl-amin in 200 ccm absolutem Äther wurde zu einer Lösung von 38 g (25 ccm = 300 MM) Oxalylchlorid in 150 ccm absolutem Äther getropft, wobei sich unter Rotfärbung der Lösung zunächst ein weißer Niederschlag von salzsaurem Äthyl- β -naphthylamin abschied. Dieser ging beim Erwärmen am Rückflußkühler in Lösung. Die nach dem Erkalten sich abscheidenden dunkelroten Nadelchen — weitere Mengen des Isatins wurden nach dem Eindampfen des Filtrats aus dem Rückstand mit Natronlauge und Fällen der alkalischen Lösung mit verdünnter Salzsäure gewonnen — wurden aus Alkohol umkrystallisiert und zeigten den im Schrifttum²⁾ angegebenen Schmelzpunkt von 173°.

¹⁾ Dies. Journ. 123, 33 (1930).

²⁾ Chem. Zentralbl. 1913 II, 362; 1919 III, 712; 1931 II, 1759.

0,2228 g Subst.: 0,6129 g CO₂, 0,1088 g H₂O. — 0,8800 g Subst.:
18,0 ccm N (23°, 749 mm).

C ₁₁ H ₁₁ O ₂ N	Ber. C 74,87	H 4,89	N 6,23
	Gef. „ 75,02	„ 5,18	„ 6,00

Nicht in Wasser und Soda, mäßig in Äther und Alkohol löslich. Der beim Behandeln des Ätherrückstandes mit Alkali ungelöst bleibende Anteil wurde aus Alkohol umkrystallisiert und stellt bei 252° schmelzende weiße Prismen von Oxaldi-(Äthyl-β-naphthylamid) dar.

0,1426 g Subst.: 0,4108 g CO₂, 0,0773 g H₂O. — 0,2465 g Subst.:
15,6 ccm N (18°, 762 mm).

C ₂₀ H ₂₄ O ₂ N ₂	Ber. C 78,78	H 6,06	N 7,07
	Gef. „ 78,57	„ 6,07	„ 7,80

In Alkohol und Äther, nicht in Wasser und Alkalien löslich.

Phenyl-1-isatin-semicarbazon-3 (XIII)

Zu der siedenden alkoholischen Lösung von 8 g (12 MM) Phenyl-1-isatin wurde eine wäßrige Lösung von 1,4 g (12 MM) Semicarbazid-hydrochlorid gegeben. Das gelbe Reaktionsprodukt wurde mit starker Natronlauge behandelt, wobei eine kleine Menge eines weißen Körpers ungelöst blieb. Der beim Ansäuern des natronalkalischen Filtrats ausfallende Niederschlag stellt, aus Benzol umkrystallisiert, gelbe Blättchen dar, die bei etwa 217° u. Zers. schmelzen.

0,1861 g Subst.: (mit K₂Cr₂O₇ gut gemischt) 23,83 ccm N (18°, 789 mm).

C ₁₂ H ₁₃ O ₂ N ₂	Ber. N 20,00	Gef. N 20,02
---	--------------	--------------

Nicht in Wasser, schwer in Äther und Alkohol, Tetrachlorkohlenstoff, leicht in Benzol und Eisessig löslich.

Phenyl-1-isatin-semicarbazon-3 löst sich in konz. Schwefelsäure mit dunkelgelber Farbe; es ist auch in verdünnten Alkalien löslich.

Methyl-1-phenyl-9-indophenazin (XV)

Die Lösung von 5 g (25 MM) Phenyl-1-isatin in 15 ccm Eisessig wurde mit 3,8 g (25 MM) o-Toluyldiaminhydrochlorid versetzt und zum Sieden erhitzt, dann unter vermindertem Druck zur Trockne gebracht. Der Rückstand wurde aus einem Benzol-

Alkoholgemisch umkrystallisiert. Feine Nadelchen vom Schmelzpunkt 204°.

0,1504 g Subst.: 13,3 ccm N (18°, 759 mm).

$C_{11}H_{11}N_3$ Ber. N 13,59 Gef. N 13,82

Nicht in Wasser, mäßig in Äther und heißem Alkohol, leicht in Benzol und Eisessig löslich.

Methyl-1-phenyl-9-indophenazin gibt mit konz. Schwefelsäure eine braunrote Lösung; löst sich in Eisessig mit orangegelber, in konz. Salzsäure mit gelbroter Farbe, wohl unter Bildung der entsprechenden Salze.

Phenyl-1-oxo-2-bis(p-dimethylanilino-3,3)-indolin (X)

3 g Phenyl-1-isatin wurden mit überschüssigem Dimethylanilin und 8 g Chlorzink 6 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Die zähe Masse wurde zur Entfernung von überschüssigem Dimethylanilin mit Wasserdampf behandelt. Das von der wäßrigen Flüssigkeit getrennte Reaktionsprodukt wurde mit verdünnter Schwefelsäure unter Zusatz von Tierkohle gekocht. Die aus dem Filtrat durch Zusatz von Natronlauge gewonnene, fast farblose voluminöse Masse, die viel Wasser enthält, wurde abgesaugt, bei 110° getrocknet und aus Benzol umkrystallisiert. Weißes Krystallpulver vom Schmp. 192°.

0,094 g Subst.: 7,5 ccm N (14°, 757 mm).

$C_{20}H_{20}ON_2$ Ber. N 9,39 Gef. N 9,30

Nicht in Wasser und Alkalien, dagegen in Säuren, Äther, Alkohol, Benzol löslich. Versuche, das Kondensationsprodukt von Phenyl-1-isatin mit Dimethylanilin mit Bleisuperoxyd zu einem Farbstoff der Malachitgrünreihe¹⁾ zu oxydieren, führten nicht zum Ziel.

Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Phenyl-1-isatin

Eine Aufschlammung von 11,2 g (50 MM) Phenyl-1-isatin in 150 ccm Äther wurde in eine gut gekühlte Phenylmagnesiumbromidlösung, bereitet aus 3,6 g (150 MM) Magnesium und 23,6 g (150 MM) Brombenzol in 50 ccm Äther, eingetragen. Das Gemisch wurde etwa 1 Stunde erwärmt, dann unter

¹⁾ Vgl. Ber. 18, 2842 (1885); Chem. Zentralbl. 1910, I, 1148.

Kühlung mit verdünnter Salzsäure versetzt, von Äther befreit und mit Wasserdampf behandelt, wobei Diphenyl überging. Das nach dem Erkalten zu einer gelblichen Masse erstarrte Reaktionsprodukt wurde zerrieben und zur Befreiung von etwas Phenyl-1-isatin mit verdünnter Natronlauge behandelt, dann wiederholt aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, wobei ein in weißen Blättchen krystallisierender Körper vom Schmelzpunkt 161° herausgearbeitet werden konnte.

0,1026 g Subst.: 0,3352 g CO₂, 0,0498 g H₂O. — 0,2680 g Subst.: 9,5 ccm N (17°, 752 mm). — 1,084, 0,620 mg Subst. in 9,861, 7,430 mg Campher: Δ 12,2°, Δ 11,6°.

C ₁₆ H ₁₆ ON	Ber. C 86,42	H 5,28	N 3,87	Mol.-Gew. 361
	Gef. „ 86,47	„ 5,43	„ 3,80	„ 362, 380

Das Anhydrid des Phenyl-1-diphenyl-2,3-dioxy-2,3-indolins (XIX) ist nicht in Wasser und Alkalien, kaum in Äther und kaltem Alkohol, leicht in Eisessig und Petroläther löslich.

Die eingehende Untersuchung eines zweiten in Alkohol schwerer löslichen Produktes, aus Eisessig als gelbliches Krystallpulver vom Schmp. 238° krystallisierend, steht noch aus.

Phenyl-1-indol

Das als Ausgangsstoff dienende Phenyl-1-oxindol wurde aus Chloracetyl-diphenylamin und Aluminiumchlorid¹⁾ gewonnen. Ergänzend sei hinzugefügt, daß dasselbe wie aus Alkohol aus Wasser umkrystallisiert wird und auch durch Destillation bei 330—340° gereinigt werden kann.

5 g Phenyl-1-oxindol wurden mit 20 g Zinkstaub gemischt und im Verbrennungsrohr über Zinkstaub destilliert. Das mit Wasserdampf übertriebene, intensiv riechende Öl wurde mit Äther aufgenommen. Die bei verschiedenen Versuchen gewonnenen ätherischen Auszüge wurden getrocknet. Das beim Eindunsten verbleibende Öl destillierte im Vakuum (20 mm) bei 190°

0,2121 g Subst.: 13,5 ccm N (19°, 748 mm).

C ₁₄ H ₁₁ N	Ber. N 7,35	Gef. N 7,17
-----------------------------------	-------------	-------------

Das gelbe, bei längerem Stehen an der Luft sich dunkelbraunfärbende und allmählich verharzende Öl zeigt die im

¹⁾ Ber. 47, 2120 (1914).

Schriftum¹⁾ angegebenen Eigenschaften. Die alkoholische Lösung färbt einen mit konz. Salzsäure befeuchteten Fichtenspan blauviolett. Phenyl-1-indol, mit etwas Oxalsäure zusammengesmolzen, färbt sich blauviolett, wird beim Erkalten dann rotviolett und schließlich farblos.

Versetzt man eine Probe Phenylindol mit einigen Tropfen einer konz. alkoholischen Lösung von p-Dimethylaminobenzaldehyd, so färbt sich die Lösung auf Zusatz von etwas konz. Salzsäure rotviolett; die Färbung verschwindet bei Zusatz von Alkali. Schlemmt man Phenyl-1-indol in verdünnter Salpetersäure auf und gibt einige Tropfen Natriumnitrit zu, so tritt Rotfärbung ein.

¹⁾ Ber. 17, 568 (1884); Ann. Chem. 289, 221 (1887).

Mitteilung aus dem Institut für organisch-chemische Technologie
der Deutschen Technischen Hochschule in Prag
(Vorstand: Prof. Dr. K. Brass)

Konstitution und Reaktionsfähigkeit

IV. Mitteilung:

Die angebliche Polysulfurierung des Anthrachinons

Von Karl Lauer

(Eingegangen am 9. November 1932)

In der Literatur ist vielfach die Angabe verbreitet, daß bei der Weitersulfurierung der β -Anthrachinon-sulfosäuren mit rauchender Schwefelsäure in Gegenwart von Quecksilber Tri- und Tetrasulfosäuren des Anthrachinons entstehen sollen.¹⁾

Da die Bildung von Polysulfosäuren des Anthrachinons für die Beantwortung der Frage nach dem Reaktionsverlaufe der Sulfurierung des Anthrachinons von ausschlaggebender Bedeutung ist, andererseits im Verlaufe einer sehr großen Anzahl von Versuchen über die Disulfurierung des Anthrachinons niemals höher sulfurierte Produkte gefaßt werden konnten, wurden diese Angaben des Schrifttums einer Überprüfung unterzogen. Vorweggenommen kann hier werden, daß es in keinem Falle gelang, höher als bis zu Disulfosäuren sulfuriertes Anthrachinon zu erhalten.

Dieser negative Befund konnte aber noch ergänzt werden durch Aufklärung des Reaktionsverlaufes bei der Behandlung der Anthrachinondisulfosäuren mit Schwefeltrioxyd in Gegenwart oder Abwesenheit von Quecksilber oder dessen Salzen. In allen untersuchten Fällen trat lediglich Oxydation der Disulfosäuren in den α -Stellungen des Moleküls ein. Die Isolierung und Identifizierung eines Teiles der Reaktionsprodukte gelang.

¹⁾ D.R.P. 170 829, Fndl. 8, 288; D.R.P. 202 898, Fndl. 9, 671; B. Ilijinsky, Ber. 36, 4194 (1903).

Behandelt man die Anthrachinon-2,6-disulfosäure mit rauchender Schwefelsäure in Gegenwart von Quecksilber nach den Angaben des D.R.P. 202898, so erhält man beim Aufarbeiten nach den Angaben des experimentellen Teiles ein Gemisch von sulfurierten, sehr leicht wasserlöslichen Stoffen. Diese lösen sich in Wasser mit gelber Farbe, die auf Zusatz von Alkali nach rotviolett bis bordeauxrot umschlägt. Es liegt also ein Gemisch von Oxy-sulfosäuren vor, ihre Trennung gelang nicht. Die Analyse des salzfreien Gemisches gibt einen Schwefelgehalt von 15,5—15,8%, was einem Gemisch von Dioxydisulfosäuren (16,0% S) und Trioxydisulfosäuren (15,3% S) entspricht. Überführen des Gemisches in Chloroxy-anthrachinone nach bekannter Methode gelingt zwar, doch nicht ihre Trennung. Die erhaltenen Polyoxy-sulfosäuren wurden daher mit Calcium-hydroxyd unter Druck behandelt und hierbei ein Gemisch schwefelfreier Polyoxyanthrachinone erhalten. Aus diesem konnte durch vielfaches Umkrystallisieren und fraktionierte Vakuumsublimation eine Anzahl von Polyoxyanthrachinonen bekannter Konstitution isoliert werden, und zwar das 1,3,5,7-Tetraoxy-anthrachinon (Anthrachryson), das 1,2,4,6-Tetraoxy-anthrachinon (Oxyflavo-purpurin), und bei genügend langer Einwirkungsdauer und Verwendung starken Oleums das 1,2,4,5,6,8-Hexaoxy-anthrachinon (Anthracenblau WR).

Die Menge der auf diese Weise erhaltenen Produkte ist verhältnismäßig gering. Bedenkt man aber, daß die Reaktion sehr grob verläuft und daß auch die Isolierung der Reaktionsprodukte mit großen Schwierigkeiten verbunden ist, dann wird der Schluß zulässig, daß als Hauptprodukte der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure die den isolierten Oxyanthrachinonen zugrunde liegenden Oxy-sulfosäuren 1,5-Dioxy-3,7-anthrachinon-disulfosäure, 1,4-Dioxy-2,6-disulfosäure und 1,4,5,8-Tetraoxy-2,6-anthrachinon-disulfosäure anzusehen sind.

Unterwirft man die 2,7-Anthrachinon-disulfosäure derselben Behandlung, erhält man wie im vorstehenden Falle ein Gemisch von Oxy-sulfosäuren. Dieses gibt in der Kalkschmelze unter Druck ein Gemisch von Polyoxy-anthrachinonen, aus dem das 1,2,4,7-Tetraoxy-anthrachinon (Oxyanthrapurpurin) isoliert werden konnte. Behandlung unter verschärften Bedingungen führt auch hier zu einem Hexaoxy-anthrachinon, das aber mit

dem 1,2,4,5,7,8-Hexaoxy-anthrachinon (Alizarinhexacyanin) identisch ist. Auch hier sind die den Oxykörpern zugrunde liegenden Oxy-sulfosäuren, die 1,4-Dioxy-2,7-disulfosäure und die 1,4,5,8-Tetraoxy-2,7-disulfosäure als die Hauptprodukte der Reaktion anzusehen.

Über die Weitersulfurierung der Anthrachinon- α -sulfosäuren ist in der Literatur nichts bekannt. Versuche, die beiden Disulfosäuren 1,5 und 1,8 in Tri- oder Tetrasulfosäuren überzuführen, waren ergebnislos. In jedem Falle wurde ein Gemisch von Oxy-sulfosäuren erhalten, dessen Trennung nicht versucht wurde. Es war hierbei gleichgültig, ob in Gegenwart oder Abwesenheit von Quecksilber gearbeitet wurde.

Die beiden α,β -Disulfosäuren 1,6 und 1,7 ergaben ebenfalls Oxy-sulfosäuren. Aus dem Gemisch der Oxyanthrachinone, die aus den Oxy-sulfosäuren aus der 1,6-Disulfosäure erhalten wurden, konnte das 1,3,8-Trioxy-anthrachinon und das 1,2,4,5,8-Pentaoxy-anthrachinon (Alizarin-pentacyanin) isoliert werden. Stärkere Oxydation führte zum 1,2,4,5,7,8-Hexaoxy-anthrachinon. Aus der 1,7-Disulfosäure erhält man als Endprodukt der Oxydation hingegen das 1,2,4,5,6,8-Hexaoxy-anthrachinon. Zwischenstufen der Oxydation zu fassen, gelang hier nicht.

In allen untersuchten Fällen werden also die Anthrachinondisulfosäuren entgegen den Angaben der Literatur nicht weiter sulfuriert, sondern oxydiert. In allen den angegebenen Fällen wäre besonders leichte Sulfurierung zu erwarten gewesen, da sich die nach meta dirigierende Wirkung der bereits im Kern vorhandenen Sulfogruppen bei den β -Disulfosäuren mit der nach α -Stellungen dirigierenden Wirkung des Quecksilbers, bei den α -Disulfosäuren mit der Tendenz des Schwefeltrioxydes, in β -Stellungen zu reagieren, addiert. Trotzdem tritt nicht Sulfurierung, sondern Oxydation ein, unter Bedingungen, unter denen sonst Sulfurierung stattfindet. Auf diese Erscheinung wird in einer folgenden Veröffentlichung über den Charakter der Substitution im Anthrachinon zurückgekommen werden.

Nimmt man für die α -Sulfurierung eine quecksilber-organische Zwischenstufe an, dann erfolgt bei normaler Sulfurierung Zersetzung derselben unter Bindung des Schwefels des Schwefel-

trioxydes an einen α -Kohlenstoff. Ist jedoch in meta-Stellung zu dieser α -Stellung bereits eine Sulfo-Gruppe eingetreten, dann erfolgt die Zersetzung der Quecksilber-organischen Verbindung unter Bindung des Sauerstoffes des Schwefeltrioxyds und es bildet sich der schweflige Ester des Oxyanthrachinons.¹⁾ Mit anderen Worten: im ersten Falle reagiert das Schwefeltrioxyd mit seinem positiven Schwefelatom, im zweiten Falle mit seinem negativen Sauerstoff.

Die beiden β -Disulfosäuren 2,6 und 2,7 geben beim Behandeln mit Oleum in Abwesenheit von Quecksilber die gleichen Reaktionsprodukte wie bei Verwendung von Quecksilber. Während aber die Ausbeute im letzteren Falle trotz weitgehender Zerstörung von Anthrachinon noch etwa 60% ausmacht, überwiegt im ersten Falle die Zerstörung des Anthrachinonmoleküls, die Ausbeute sinkt auf 30–35%.

Unter so milden Bedingungen, daß die Oxydation nicht über die Zwischenstufen hinausgehen könnte, erhält man gleichwohl alle genannten Oxydationsprodukte, dagegen mehr oder weniger unverändertes Ausgangsmaterial. Wenn die Oxydation an einem Molekül eingesetzt hat, dann geht sie so leicht weiter, daß das Erfassen nennenswerter Mengen der weniger weitgehend oxydierten Stufen große Schwierigkeiten bereitet.

Versuchstell

Oxydation der 2,6-Anthrachinon-disulfosäure

20 g 2,6-Anthrachinon-disulfosäure werden nach den Angaben des D.R.P. 202398 mit 40prozent. Oleum bei 160° behandelt. Die erkaltete Reaktionsmasse wird in Wasser gerührt, die Schwefelsäure mit Kalk gefällt und aus dem Filtrat das Reaktionsprodukt durch Eindampfen gewonnen. Man führt die erhaltenen Calciumsalze durch Umsetzung mit Bariumchlorid in die Bariumsalze über, zersetzt diese mit der berechneten Menge Schwefelsäure und erhält aus dem Filtrat vom Bariumsulfat durch Eindampfen unter Zusatz von Salzsäure die Oxydisulfosäuren. Diese geben bei der Schwefelbestimmung einen Gehalt von 15,4–15,9% Schwefel. Die genauen Angaben

¹⁾ R. E. Schmidt, dies. Journ. [2] 43, 237 (1891); D.R.P. 60855, Fndl. 3, 198.

sind in Tab. 1 zu finden. Die Oxysulfosäuren sind rot-gelb, lösen sich sehr leicht in kaltem Wasser mit gelber Farbe, die auf Zusatz von Alkalien nach rotviolett bis bordeauxrot umschlägt.

Das Gemisch der Oxy-sulfosäuren wird im Autoklaven mit 80 Teilen Wasser und 1 Teil Calciumhydroxyd 20 Stunden auf 200° gehalten, das rot-braune Reaktionsprodukt durch Kochen mit verdünnter Salzsäure zersetzt. Das Gemisch der Poly-oxy-anthrachinone ist dunkelbraun und löst sich in Alkalien mit schmutzig violett-roter Farbe. Durch vielfaches Umkrystallisieren aus Eisessig, Benzol, Alkohol, Aceton und anderen niedrig siedenden Lösungsmitteln kann man es in mehrere Fraktionen zerlegen, die aber noch nicht einheitliche Körper darstellen. Vakuumsublimation oder noch besser fraktionierte Sublimation im Hochvakuum ergibt eine weitere Trennung, die in Verbindung mit nochmaliger Umkrystallisation die folgenden Oxy-anthrachinone zu isolieren gestattet.

1, 2, 4, 6-Tetra - oxy - anthrachinon (Oxyflavopurpurin). Erstes Produkt der Hochvakuumsublimation, dunkelrote Spieße. Schmelzpunkt unsharp, Schmelzpunkt des Peracetats 202,5°. Schmelzpunkt der Mischung mit dem Acetat des Oxyflavopurpurins: 201,6°. ¹⁾

0,2720 g Subst.: 0,6184 g CO₂, 0,0744 g H₂O.

C ₁₄ H ₆ O ₆	Ber. C 61,76	H 2,94
	Gef. „ 62,02	„ 3,04

1, 3, 5, 7-Tetraoxy-anthrachinon (Anthrachryson)

Dieses sublimiert etwas langsamer als das Oxyflavopurpurin und ist vermischt mit diesem in der Mittelfraktion des Sublimates. Durch fraktionierte Krystallisation erhält man es in rot-gelben Flocken, die bei 340° noch nicht schmelzen. Das Peracetat schmilzt bei 254—255°. Schmelzpunkt mit dem Acetat des Anthrachrysons nach A. Noah ²⁾ ist 252—253°. Die Eigenschaften sind die beschriebenen.

0,2720 g Subst.: 0,6194 g CO₂, 0,0746 g H₂O.

C ₁₄ H ₆ O ₆	Ber. C 61,76	H 2,94
	Gef. „ 62,12	„ 3,05

¹⁾ H. Dimroth u. Fick, Ann. Chem. 411, 380 (1916).

²⁾ Ber. 19, 751 (1886).

1, 2, 4, 5, 6, 8-Hexaoxy-anthrachinon (Anthracenblau WR)

Bei genügend energischer Einwirkung starken Oleums bleibt beim Umkrystallisieren ein dunkler schwer löslicher Rückstand, der sich in konz. Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe, in 2prozent. Oleum mit violett-blauer Farbe und in Alkalien mit violett-blauer Farbe löslich ist. In Soda ist die Lösungsfarbe blau-rot. Das Spektrum in konz. Schwefelsäure und die Färbungen auf verschiedenen Beizen stimmen überein mit denen des 1, 2, 4, 5, 6, 8-Hexaoxy-anthrachinons.

0,1520 g Subst.: 0,3101 g CO₂, 0,0869 g H₂O.

C₁₄H₈O₆ Ber. C 55,26 H 2,63
Gef. „ 55,68 „ 2,69

Tabelle 1

Ausgangsmaterial 2, 6-Disulfosäure

% d. Th. SO ₂	Oleum % ig	Temp. °C	Dauer Stunden	2, 6- Säure	% d. Th. Polyoxy- verb.	Ver- lust	% S in Oxysulfo- säuren
100	40	160	2-4	25	65	10	15,5
150	40	160	2-4	12	61	27	15,7
200	40	160	2-4	0	63	37	15,9
200	60	160	2-4	0	66	44	15,6
150	40	160	2-4	0	62	68	15,7
200	60	160	2-4	0	61	69	15,4

Die beiden letzten Versuche wurden ohne Zusatz von Quecksilber ausgeführt.

Tabelle 2

Aus vorstehenden Versuchen 1-6 der Tab. 1 wurden in % der Gesamtmenge der Poly-oxy-anthrachinone isoliert:

Nr.	Anthrachryson	Oxyflavopurpurin	Anthracenblau WR
1	12,1	6,8	Spuren
2	16,4	12,1	16
3	8,9	16,4	32
4	10,2	12,8	34
5	8,5	4,2	14
6	9,8	8,8	23

Oxydation der 2, 7-Anthrachinon-disulfosäure

Ausführung und Aufarbeitung der Versuche ist die gleiche wie vorher. Isoliert wurden:

1,2,4,7-Tetraoxy-anthrachinon (Oxyanthrapurpurin)

Bei der Vakuumsublimation als rotgelbes Pulver, das nach mehrmaligem Umkrystallisieren als Peracetat bei 215° konstant schmilzt. Schmelzpunkt der Mischung mit dem Peracetat des Oxyanthrapurpurins nach Dimroth¹⁾ bei 213–214°. Die Eigenschaften stimmen mit den im Schrifttum angegebenen überein.

0,1860 g Subst.: 0,8061 g CO₂, 0,0876 g H₂O.

C ₁₄ H ₆ O ₆	Ber. C 61,76	H 2,94
	Gef. „ 61,41	„ 3,07

1,2,4,5,7,8-Hexaoxy-anthrachinon (Alizarin-hexacyanin)

Bei genügend energischer Einwirkung hinterbleibt ein schwer löslicher, dunkler Rückstand, der sich in konz. Schwefelsäure mit blauer, in 2 prozent. Oleum mit grün-blauer Farbe löst. Er ist identisch mit Alizarin-Hexacyanin, dessen Eigenschaften und Spektrum er zeigt. Lösungsfarbe in Alkalien grün-blau, in Sodalösung violett-blau.

0,2280 g Subst.: 0,4602 g CO₂, 0,0558 g H₂O.

C ₁₄ H ₆ O ₈	Ber. C 55,26	H 2,88
	Gef. „ 55,04	„ 2,71

Oxydation der 1,6-Disulfosäure

Die Ausführung der Versuche erfolgt wie in den vorstehenden Fällen. Isoliert wurden:

1,8,8-Trioxo-anthrachinon. Rotgelbe Nadelchen aus Eisessig, Schmp. 279–280°. Schmelzpunkt des Peracetates 198–199°.²⁾

1,2,4,5,8-Pentaoxy-anthrachinon (Alizarin-cyanin R)

Bei nicht zu starker Einwirkung des Oleums resultierte als Endprodukt dieses Pentacyanin, das in seinen Eigenschaften mit dem von L. Gattermann beschriebenen Farbstoff in jeder Hinsicht übereinstimmte.³⁾ Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure blau, in Alkali blau-violett.

¹⁾ Ann. Chem. 411, 380 (1916).

²⁾ E. Oesterle, Arch. d. Pharm. 250, 301 (1912).

³⁾ Dies. Journ. [2] 43, 250 (1891).

1,2,4,5,7,8-Hexaoxyanthrachinon

Bei stärkerer Einwirkung wurde als Endprodukt das Alizarinhexacyanin erhalten, das mit dem aus der 2,7-Disulfosäure übereinstimmt.

Oxydation der 1,7-Disulfosäure

Die Versuche wurden wie vorher beschrieben ausgeführt. Erhalten wurde:

Bei genügend starker Einwirkung das bei der 2,6-Disulfosäure beschriebene 1,2,4,5,6,8-Hexaoxy-anthrachinon (Anthracenblau WR). Die übrigen Reaktionsprodukte wurden nicht getrennt und identifiziert.

