

und Mittasch¹⁾ geben an, daß beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure Arsen und Antimon daraus 3-wertig in Lösung gehen.

Man bestimmt zunächst die Summe von Arsen und Antimon mit Bromat und titriert dann in der gleichen Lösung das Antimon allein, nachdem es in der geschilderten Weise unter potentiometrischer Kontrolle mit Titantrichlorid reduziert wurde. Diese Methode darf wohl als die einfachste und am wenigsten Zeit erfordernde der bisherigen zur Bestimmung jener beiden Elemente in ihren Gemischen bezeichnet werden. Wie die folgenden Analysen zeigen, kann sie sich auch hinsichtlich ihrer Genauigkeit mit allen anderen messen.

ccm		Sb		As	
As	Sb	ber. ccm	gef. ccm	ber. ccm	gef. ccm
20	10	9.97	9.95	21.66	21.67
20	10	9.26	9.28	20.10	20.09
10	20	19.95	19.96	10.83	10.82
10	10	9.26	9.28	10.05	10.04
10	10	9.26	9.26	10.05	10.03
10	40	9.26	9.27	40.20	40.19

Für rasche Nährungsanalysen, bei denen es nicht auf große Genauigkeit ankommt, kann wohl auch an Stelle der Potentialmessung Phosphorwolframsäure als Indicator benutzt werden.

Hrn. Prof. Hönigschmid sind wir zu großem Dank verpflichtet; die Untersuchung wurde in seinem Laboratorium ausgeführt.

65. Margarete Krüger: Über Benzopyron-sulfonsäuren und Cumarinmercaptane.

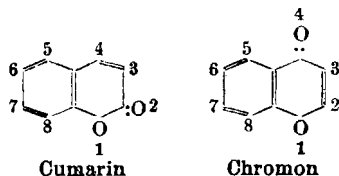
(Eingegangen am 6. Dezember 1922.)

Die Darstellung von Benzopyron-sulfonsäuren nach der üblichen Sulfurierungsmethode aromatischer Verbindungen mittels konz. Schwefelsäure ist nicht durchführbar. Vielmehr bedarf die Einwirkung einer wesentlichen Verstärkung. Bei den Cumarinen vermag erst eine rauchende Schwefelsäure von 20% Anhydrid-Gehalt bei einer Temperatur von 70—80° eine SO₃H-Gruppe dem Benzolkern anzugliedern, bei den Chromonen muß der Anhydrid-Gehalt der Schwefelsäure sogar auf 50% bzw. 70% gesteigert werden, wie Simonis und Mitarbeiter gezeigt haben.

Beim Sulfurieren des 4.7-Dimethyl-cumarins gelang es mir, die 4.7-Dimethyl-cumarin-6-sulfonsäure²⁾ zu erhalten, die zum Unterschied von fast allen andern Sulfonsäuren zunächst als weißer Niederschlag in Wasser ausfiel und erst nach längerem Stehen in Lösung ging.

¹⁾ loc. cit.

²⁾ Die Bezifferung der im Folgenden behandelten Verbindungen ist unter Zugrundelegung der Schemata erfolgt:



Man kann sie daher leicht isolieren und aus wenig Wasser umkrystallisieren. Noch leichter und reiner kann man diese Sulfonsäure darstellen, wenn man das zugehörige Sulfochlorid oder den Sulfonsäure-ester, Verbindungen, die leicht rein zu erhalten sind, mit Wasser zerlegt. Ferner erhielt ich die 3.4.7-Trimethyl-cumarin-6-sulfonsäure, die äußerst leicht in Wasser löslich, in allen andern Lösungsmitteln aber fast ganz unlöslich und daher nur sehr schwierig analysenrein zu erhalten ist. Nun wandte ich mich auf Veranlassung von Hrn. Prof. H. Simonis dem 7-Methoxy-4-methyl-cumarin zu, dessen Sulfonsäure darzustellen mir ebenfalls gelang.

Bei der Sulfurierung der Chromone stieß ich zunächst auf Schwierigkeiten, da weder eine 50 % noch 70 % Anhydrid enthaltende Schwefelsäure in der Kälte eingetragen, dann auf höhere Temperatur erhitzt, den Benzolkern angriff. Als ich jedoch die Schwefelsäure von Anfang an auf 30–40° erhitze, dann das Chromon allmählich zusetzte und, als alles gelöst war, noch höhere Temperatur zu Hilfe nahm, ging die Sulfurierung glatt vonstatten. Das 2.3-Dimethyl-chromon ließ sich auf die angegebene Art mit 50 % Anhydrid enthaltender Schwefelsäure, das 2.3.5-Trimethyl-chromon erst mit 70 % Anhydrid enthaltender Schwefelsäure umwandeln. Diese beiden Chromon-sulfonsäuren besitzen im Gegensatz zu den Cumarin-sulfonsäuren keinen Schmelzpunkt, sie sind sehr leicht in Wasser löslich, aber schwer bzw. unlöslich in allen andern Lösungsmitteln. Sie bilden schön krystallisierende Salze.

Ganz anders wie die freien Säuren verhalten sich die zugehörigen Benzopyron-sulfochloride. Dies sind Körper, die sich durch besonders gutes Krystallisationsvermögen auszeichnen und auf diese Weise sehr schön rein zu erhalten sind. Sie besitzen einen scharfen Schmelzpunkt und lösen sich äußerst leicht in fast allen Lösungsmitteln, am besten in Benzol. Zum Unterschied von den einfachen aromatischen Sulfonsäuren, deren Natriumsalze sich im allgemeinen schon bei einer Temperatur von 100° mittels Phosphorpentachlorids in Sulfochloride verwandeln lassen, geht die Umsetzung bei den Cumarin-Verbindungen am besten vonstatten, wenn man beide Komponenten im Ölbad auf 160–170° erwärmt.

Die $\text{SO}_2\text{.Cl}$ -Gruppe konnte bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure in die Sulfhydryl-Gruppe verwandelt werden, wodurch ich zu Cumarinthiolen, einer neuen Klasse von Cumarin-Abkömmlingen, mercaptan-ähnlichen Körpern, gelangte. Es ist auffallend, daß diese letzteren vollkommen geruchlos sind und auch die Haut in keiner Weise angreifen. Analog den einfachen aromatischen Mercaptanen besitzen sie schwachen Säurecharakter. Die Alkalimercaptide werden durch viel Wasser bei längerer Berührung teilweise, beim Kochen mit Wasser vollständig in freies Mercaptan und Alkali zerlegt.

Beschreibung der Versuche.

4.7-Dimethyl-cumarin-6-sulfonsäure.

Um diese Säure darzustellen, verfuhr ich wie folgt: 10 g Dimethyl-cumarin wurden in 25 g Schwefelsäure von 20 % Anhydrid-Gehalt unter Eiskühlung und öfterem Umschütteln eingetragen. Dann wurde das Gemisch bei Zimmertemperatur stehen gelassen, bis alles in Lösung gegangen war. Nunmehr erwärmte ich das Gemisch $1\frac{1}{2}$ Stdn. auf ca. 80°. Die

Sulfurierung war hierauf beendet, was daran zu erkennen war, daß ein Tropfen der Schwefelsäure-Lösung in Wasser sich klar auflöste. Zur Isolierung der Sulfonsäure wurde die verd. Schwefelsäure-Lösung mit überschüssigem Bleicarbonat versetzt. Darauf wurde von dem ausgefallenen Bleisulfat und unverändertem Bleicarbonat abfiltriert. Aus der erwärmten Lösung wurde mit Schwefelwasserstoff alles vorhandene Blei als Bleisulfid ausgefällt. Die freie Sulfonsäure blieb nach dem Eindampfen als sirupartige Lösung zurück. Diese Säure kann, da sie gegenüber den andern Sulfonsäuren nicht eben leicht löslich ist, aus Wasser umkristallisiert werden. Man erhält die Säure in Form von weißen, feinen Nadeln, die sich zu schönen, eisblumen-artigen Gebilden zusammenschließen und unter Bräunen oberhalb 285° schmelzen.

0.1467 g Sbst.: 0.2780 g CO₂, 0.0534 g H₂O. — 0.1204 g Sbst.: 0.1126 g Ba SO₄.
 C₁₁H₁₀O₅S. Ber. C 51.96, H 3.99, S 12.62.
 Gef. » 51.69, » 4.01, » 12.85.

Das Natriumsalz bildet weiße Krystallnadeln, das Kaliumsalz krystallisiert in Blättchen, das Ammoniumsalz bildet seidenglänzende Krystalle, die in Wasser leicht löslich sind.

4.7-Dimethyl-cumarin-6-sulfochlorid. Zu seiner Darstellung wurde das Natriumsalz der 4.7-Dimethyl-cumarin-sulfonsäure sorgfältig getrocknet, fein gepulvert und dann mit der gleichen Gewichtsmenge Phosphorpentachlorid innig vermischt. Diese Mischung wurde 1½ Stdn. im Rundkolben mit Rückflußkühler und aufgesetztem Chlorcalciumrohr in einem Ölbad auf 160–170° erhitzt. Darauf wurde die nunmehr sirupartige, braune Masse langsam über zerstoßenes Eis gegossen, wobei ein gelber, flockiger, zum Teil öligler Niederschlag ausfiel. Dieser wurde mehrmals mit Eiswasser gewaschen und dann getrocknet. Das absolut trockne Produkt wurde mit gut getrocknetem Benzol aufgenommen. Bis auf einen kleinen Rest löste sich alles. Dann wurde das Benzol auf dem Wasserbade verdunstet, die nunmehr ölige dunkle Masse auf Ton gestrichen und so lange mit Äther übergossen, bis alle Verunreinigungen in den Ton eingezogen waren und der Körper eine weiße Farbe angenommen hatte. Dieses zurückgebliebene Sulfochlorid wurde in Benzol-Lösung mit Tierkohle gekocht. Beim Abdunsten des Benzols schied sich das 4.7-Dimethyl-cumarin-6-sulfochlorid in schönen, großen farblosen Prismen vom scharfen Schmp. 175° aus.

0.1623 g Sbst.: 0.1409 g Ba SO₄. — 0.1942 g Sbst.: 0.1034 g Ag Cl.
 C₁₁H₉O₂.SO₂Cl. Ber. S 11.77, Cl 13.03.
 Gef. » 11.92, » 13.17.

Das Sulfochlorid läßt sich durch Kochen mit Wasser oder Alkali in die Säure oder deren Salz zurückverwandeln. Behandelt man es längere Zeit mit heißem absol. Alkohol, so scheidet sich beim Abkühlen der alkohol. Lösung unter Zusatz von wenig Wasser der

4.7-Dimethyl-cumarin-6-sulfonsäure-äthylester

in schönen, seidenglänzenden Nadeln vom Schmp. 172° aus. Durch heißes Wasser ist der Ester sofort zur freien Sulfonsäure verseifbar, wodurch ich auf leichte und schnelle Weise die Sulfonsäure in ganz reinem Zustand erhielt.

0.2015 g Sbst.: 0.4101 g CO₂, 0.0938 g H₂O. — 0.1835 g Sbst.: 0.1483 g Ba SO₄.
 C₁₁H₉O₂.SO₂O C₂H₅. Ber. C 55.32, H 4.96, S 11.35.
 Gef. » 55.51, » 5.17, » 11.11.

Einen andern Teil des 4.7-Dimethyl-cumarin-6-sulfochlorids reduzierte ich zu dem

4.7-Dimethyl-cumarin-6-thiol.

Zu diesem Zwecke wurden 15 g Zinkstaub und 30 ccm Alkohol gut gekühlt und in das durch eine Turbine gerührte Gemisch 5 g Sulfochlorid allmählich zugegeben. Dazu wurden 40 ccm konz. Salzsäure vom spez. Gew. 1.19 langsam zugesetzt. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade am Rückflußkühler setzte eine kräftige Wasserstoff-Entwicklung ein. Nach etwa $1\frac{1}{2}$ Stdn. wurde die alkohol. salzsaure Lösung abfiltriert und der Alkohol aus dem Filtrat abdestilliert. Beim Verdünnen mit Wasser schieden sich feine, weiße Öltröpfchen ab, die sich bei längerem Stehen als flockiger, öligler Niederschlag absetzten. Wurde ein Teil des Produktes in Chloroform gelöst, gereinigt, getrocknet und dann zum Abdunsten stehen gelassen, so blieb das 4.7-Dimethyl-cumarin-thiol in Form schöner, kleiner, dicker Krystallnadeln zurück, die bei 255° schmelzen.

Die alkohol. Lösung dieses 4.7-Dimethyl-cumarin-thiols gab mit einer wäßrigen Lösung von Quecksilberchlorid einen weißen Niederschlag unter Bildung des 4.7-Dimethyl-cumarin-mercaptids. Ebenso entstand mit einer wäßrigen Lösung von Bleiacetat das in Wasser schwer lösliche, sehr schön grün-gelb gefärbte Bleisalz, $(C_{11}H_9O_2S)_2Pb$.

0.1583 g Sbst.: 0.3719 g CO_2 , 0.0712 g H_2O . — 0.1741 g Sbst.: 0.2005 g $BaSO_4$.

$C_{11}H_9O_2S$. Ber. C 64.08, H 4.85, S 15.56.

Gef. » 64.22, » 4.99, » 15.82.

Aus der von Harnisch¹⁾ dargestellten 4-Methyl-cumarin-6-sulfonsäure bzw. ihrem Natriumsalz stellte ich auf analoge Weise das

4-Methyl-cumarin-6-sulfochlorid

dar. Zu 15 g ganz trockenem, gut gepulvertem 4-methyl-cumarin-6-sulfonsaurem Natrium wurden 15 g Phosphorpentachlorid zugegeben und beide im Mörser gut vermischt. Es war hierbei keine Reaktion wahrzunehmen. Erst als beide im Ölbad erwärmt wurden, entwickelten sich zunächst Salzsäuredämpfe, dann bei 110° Phosphoroxychlorid. Nachdem die Temperatur 2 Stdn. auf 150° gehalten worden war, wurde die dünnflüssige Masse mit Eiswasser aufgenommen, wobei alles bis auf das gewünschte Sulfochlorid in Lösung ging. Dieses wurde dann abgesaugt, mehrmals mit Wasser nachgewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und unter Zusatz von Tierkohle aus Benzol umkrystallisiert. Die Verbindung hat den Schmp. 137° und zeigt schön ausgebildete, etwas gelblich gefärbte Rhomben.

0.1854 g Sbst.: 0.3174 g CO_2 , 0.0501 g H_2O . — 0.1976 g Sbst.: 0.1122 g $AgCl$.

$C_{10}H_7O_2S.O_2Cl$. Ber. C 46.42, H 2.71, Cl 13.72.

Gef. » 46.71, » 3.00, » 13.82.

Das Sulfochlorid verwandelte sich auch hier leicht beim Kochen mit absol. Alkohol in den

4-Methyl-cumarin-6-sulfonsäure-äthylester.

der sich in langen weißen, seidenglänzenden Nadeln vom Schmp. $151-152^{\circ}$ abschied. Behandelt man ihn kurze Zeit mit heißem Wasser, so wird die freie Sulfonsäure regeneriert.

4-Methyl-cumarin-6-thiol

wurde erhalten, indem zu 5 g gut gekühltem Zinkstaub in alkohol. Suspension 2 g 4-Methyl-cumarin-6-sulfochlorid unter beständigem Rühren langsam zugegeben wurden. Dann setzt man allmählich 10 ccm konz. Salzsäure hinzu. Nach sichtbarer Auslösung der Reaktion wird noch kurze Zeit auf

¹⁾ K. Harnisch, Dissertat., Berlin 1911.

dem Wasserbade am Rückflußkühler erwärmt, wobei abermals eine heftige Wasserstoff-Entwicklung eintritt. Diese ist im Laufe einer halben Stunde beendet. Man filtriert alsdann vom Zinkstaub ab und versetzt die alkohol. salzsaure Lösung mit wenig Wasser. Sofort fällt ein gelbes, amorphes Pulver aus, das mit Wasser nachgewaschen und aus Chloroform umkristallisiert wird. Es resultieren gelblich gefärbte, rhombische Prismen vom Schmp. 180—181°. Sie sind außer in Chloroform in Benzol, Aceton, Äther leicht löslich, wenig in absol. Alkohol und gar nicht in Ligroin und Wasser.

0.5721 g Sbst.: 1.2537 g CO₂, 0.0243 g H₂O. — 0.4782 g Sbst.: 0.5105 g BaSO₄.

C₁₀H₈O₂S. Ber. C 59.46, H 4.51, S 14.41.

Gef. » 59.72, » 4.72, » 14.66.

Analog dem 4.7-Dimethyl-cumarin-sulfochlorid gelangte ich über das sulfonsaure Natriumsalz zum

4.6-Dimethyl-cumarin-8-sulfochlorid.

Um dieses rein zu erhalten, ist das Aufstreichen des trocknen Produktes auf Ton und Übergießen mit Äther, wie beim 4.7-Dimethyl-cumarin-sulfochlorid, nicht angebracht, da nicht nur die Verunreinigungen, sondern auch das in Äther sehr leicht lösliche Sulfochlorid in den Ton einzieht. Ich erhielt farblose, lange Nadeln vom Schmp. 179°.

0.1823 g Sbst.: 0.3220 g CO₂, 0.0576 g H₂O. — 0.200 g Sbst.: 1.067 g AgCl.

C₁₁H₉O₂.S.O₂Cl. Ber. C 48.44, H 3.30, Cl 13.03.

Gef. » 48.17, » 3.51, » 13.19.

Durch Veresterung des Sulfochlorids mit absol. Alkohol entsteht der

4.6-Dimethyl-cumarin-8-sulfonsäure-äthylester.

Dieser Ester zeigte auch weiße, lange Krystallnadeln, die aber zum Unterschied von den bisherigen wenig glänzend ausfielen und den Schmp. 182° hatten.

Schwerer als die bisher erwähnten Sulfochloride ließ sich das 4.6-Dimethyl-cumarin-8-sulfochlorid zum

4.6-Dimethyl-cumarin-8-thiol

reduzieren. Die Arbeitsweise war die gleiche wie beim isomeren 4.7-Dimethyl-cumarin-6-thiol. Doch genügte das Erhitzen auf dem Wasserbade nicht. Vielmehr mußte längere Zeit auf mindestens 110° erhitzt werden, sollte das unveränderte Sulfochlorid nicht zum Teil wieder in der wäßrigen Lösung mit ausfallen. Dieses Cumarin-Derivat hinterblieb als hellgelbes Öl, das zu Nadelbüscheln erstarrte, die beim Umkristallisieren aus Chloroform unter Zusatz von Tierkohle weiß wurden und bei 246° sich langsam zu zersetzen begannen. Dieses Thiol bildete ein weißes, krystallinisches Quecksilbersalz und ein gelbes Bleisalz, das bei längerem Stehen an der Luft heller wurde.

0.147 g Sbst.: 0.348 g CO₂, 0.0672 g H₂O. — 0.1536 g Sbst.: 0.1753 g BaSO₄.

C₁₁H₁₀O₂S. Ber. C 64.08, H 4.85, S 15.56.

Gef. » 64.31, » 5.06, » 15.68.

3.4.7-Trimethyl-cumarin-6-sulfonsäure.

Zur Sulfurierung des 3.4.7-Trimethyl-cumarins ist eine 20% Anhydrid enthaltende Schwefelsäure wirkungslos; erst eine 50-proz. vermag, aber auch erst nach stundenlangem Erhitzen auf dem Wasserbad, den Körper zu sulfurieren. Die 3.4.7-Trimethyl-cumarin-sulfonsäure ist in Wasser äußerst leicht löslich, in Alkohol und Aceton unlöslich. Sie schmilzt erst oberhalb 300°.

0.1775 g Sbst.: 0.3485 g CO₂, 0.0754 g H₂O. — 0.2010 g Sbst.: 0.1654 g Ba SO₄.
 C₁₂H₁₂O₅S. Ber. C 53.70, H 4.52, S 11.96.
 Gef. » 53.55, » 4.72, » 11.36.

Das Natrium- und Bleisalz zeigen schöne, weiße Krystallnadeln, während das Kaliumsalz schwach gelb gefärbte Täfelchen aufweist.

Als 5 g des Natriumsalzes der 3.4.7-Trimethyl-cumarin-sulfonsäure mit 5 g Phosphorpentachlorid in der mehrfach erwähnten Weise verschmolzen wurden, resultierten beim Aufarbeiten der Schmelze 2 g

3.4.7-Trimethyl-cumarin-6-sulfochlorid.

Aus getrocknetem Benzol krystallisiert die Verbindung in kleinen, dicken Krystallnadeln und schön ausgebildeten Sternchen, die bei 214° schmelzen.

0.1943 g Sbst.: 0.3560 g CO₂, 0.0693 g H₂O. — 0.1987 g Sbst.: 0.0998 g Ba SO₄.
 C₁₂H₁₁O₅.SO₂Cl. Ber. C 50.26, H 3.83, Cl 12.39.
 Gef. » 50.00, » 3.96, » 12.42.

Von den methylierten Cumarinen wandte ich mich jetzt einem Oxy-cumarin bzw. dessen Äther zu und zwar dem

7-Methoxy-4-methyl-cumarin.

Auch hier stellte ich die Sulfonsäure her, welche durch Anwendung desselben Sulfurierungsprozesses, wie beim 4.7-Dimethyl-cumarin erhalten wurde. Sie fällt als weiße, krystallinische Masse aus, die ebenfalls in Wasser leicht löslich ist. Zur Gewinnung eines analysenreinen Körpers isolierte ich das Natriumsalz der Sulfonsäure derart, daß ich die Schwefelsäure-Lösung mit Bariumcarbonat neutralisierte und zuerst eine Lösung des sulfonsauren Bariumsalzes erhielt. In diese wurde dann so lange eine verd. Lösung von Natriumsulfat eingetragen, bis eine Ausscheidung von Bariumsulfat nicht mehr festzustellen war. Nach dem Abfiltrieren von dem ausgeschiedenen Bariumsulfat wurde das klare Filtrat ziemlich weit eingedampft. Bei längerem Stehen und Abdunsten des Wassers krystallisierte das Natriumsalz in sternförmig angeordneten Nadeln aus. Das Produkt wurde bei 110° getrocknet und dann analysiert.

0.1406 g Sbst.: 0.1144 g Ba SO₄. — 0.2474 g Sbst.: 0.0653 g Na₂SO₄.
 C₁₁H₉O₆S Na. Ber. S 10.96, Na 7.88.
 Gef. » 11.18, » 8.56.

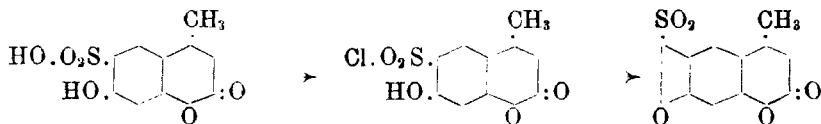
Das Kaliumsalz fällt in gelbgrünen Krystallblättchen aus, das Bariumsalz als weißes, amorphes Pulver. Alle drei Salze sind in Wasser äußerst leicht löslich.

7-Methoxy-4-methyl-cumarin-6-sulfochlorid

erhielt ich, indem ich 20 g 7-methoxy-4-methyl-cumarin-sulfonsaures Natrium mit 20 g Phosphorpentachlorid im Mörtel innig verrieb, wobei sich das Gemisch erst rosa, dann violett, schließlich dunkelbraun färbte und ein ekeleregender, traniger Geruch neben roten Dämpfen entstand. Dabei erhitzte es sich sehr stark, und die Ausbeute ließ zu wünschen übrig. Zweckmäßig erwies es sich daher, das sulfonsaure Natriumsalz erst einige Zeit in eine Kältemischung zu bringen, nach und nach das Phosphorpentachlorid einzutragen und jedesmal gut durchzuschütteln. Dieses Gemisch wird dann langsam im Ölbad auf 180° erhitzt, wobei zunächst Salzsäuredämpfe aus dem Kühlerrohr entweichen. Von 110° ab bildet sich Phosphoroxychlorid, das sich im Kühlerrohr kondensiert und auf das Reaktionsprodukt zurücktropft. Es wird dann ebenso weiter behandelt wie das 4.7-Dimethyl-cumarin-sulfochlorid und krystallisiert aus einer Benzol-Lösung in glitzernden Rhomben vom Schmp. 201°.

0.200 g Sbst.: 0.3502 g CO₂, 0.0563 g H₂O. — 0.1832 g Sbst.: 0.0918 g AgCl.
 C₁₁H₉O₃.SO₂Cl. Ber. C 47.91, H 3.14, Cl 12.31.
 Gef. » 47.76, » 3.13, » 12.39.

Als ich auf das 4-methyl-umbelliferon-sulfonsaure Natrium Phosphor-pentachlorid einwirken ließ, entstand ein chlorfreies Produkt von neutralem Charakter, das aber nicht rein und mit gut stimmenden Analysenwerten erhalten werden konnte und den Eigenschaften nach ein noch unbekanntes Anhydrid der Methyl-umbelliferon-sulfonsäure darstellt.



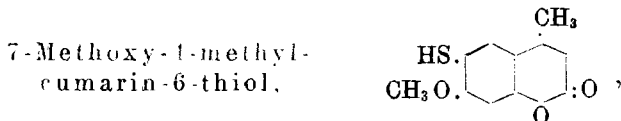
Die Verbindung ist in Benzol, Aceton, Äther, Chloroform unlöslich, in siedendem Alkohol und Eisessig löslich.

Den Cumarin-sulfochloriden ist außer dem scharfen Schmelzpunkt und dem schönen Krystallisationsvermögen die leichte Löslichkeit eigen. Die schönsten Krystalle erhält man aus einer Benzol-Lösung, aber ebenso leicht lösen sie sich in Aceton; Äther, etwas weniger in Chloroform, dagegen gar nicht in Wasser und Ligroin. Mit Essigsäure und absol. Alkohol werden sie verestert.

So erhielt ich bei längerem Kochen in absol. Alkohol und Verdünnen mit Wasser

7-Methoxy-4-methyl-cumarin-sulfonsäure-äthylester,

der teils in dicken, glänzenden Krystallnadeln, teils in Blättchen vom Schmp. 199° ausfiel.



wird in der schon mehrfach erwähnten Weise mittels Zink und Salzsäure in alkohol. Lösung aus reinem Sulfochlorid erhalten. Es fällt in glänzenden, kleinen Krystallblättchen vom Schmp. 178° aus. Es löst sich ebenso wie die übrigen Thiole in Chloroform, Benzol, Aceton und im Gegensatz zu den andern auch in Alkohol.

Das Quecksilbersalz bildet weiße Sternchen, das Bleisalz zeigt gelbe Nadeln und die Natriumverbindung weiße, kleine, sehr schön ausgebildete Prismen.

Die Cumarinthiole sind ebenso wie die Cumarine selbst imstande Dibromide zu bilden. Dies wurde am 4,7-Dimethyl-cumarin-thiol gezeigt. Eine Lösung des Dimethyl-cumarin-thiols in Benzol versetzte ich mit der molekularen Menge Brom im gleichen Lösungsmittel. Nachdem ich es einige Zeit stehen gelassen hatte, fiel ein orangefarbener Niederschlag aus, der schnell zu Boden sank oder sich zum Teil auch an den Gefäßwänden in langen Nadeln festsetzte. Nun filtrierte ich die ausgeschiedenen Krystalle ab und strich sie schnell zum Trocknen auf Ton. So erhaltene Substanz gibt bei unverzügter Analyse brauchbare Werte.

0.1104 g Sbst.: 0.1153 g AgBr.

C₁₁H₁₀O₂SBr₂. Ber. Br 43.93. Gef. Br 44.46.

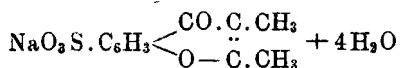
Dieses Dibromid ist nur begrenzt haltbar, insbesondere nur solange es vor der Einwirkung von Wasser und auch feuchter Luft geschützt ist. Bei längerem

Stehen an der Luft oder auch im Vakuum-Exsiccator ist der Brom-Gehalt schon merklich gesunken, wie durch Analyse festgestellt wurde. Das Dibromid hat den Schmp. 271°. Beim Übergießen mit kaltem, schneller mit heißem Wasser wird das Brom quantitativ als solches wieder abgespalten, und es krystallisiert aus der milchigen Lösung das regenerierte Cumarin-thiol.

Chromone.

Ich ging zunächst vom einfachen Chromon aus und stellte mir dies nach der Vorschrift von Ruhemann und Stapleton¹⁾ aus Phenol und Chlor-fumarsäure-äthylester dar. Als ich nun versuchte, das Chromon mit 20% Anhydrid enthaltender Schwefelsäure zu sulfurieren und dann auch auf höhere Temperatur zu erhitzen, hatte ich keinen Erfolg. Das Chromon fiel immer wieder beim Eingießen in Wasser unverändert aus. Erst ein Gehalt von 50% Anhydrid vermochte es zu verändern. Zu diesem Zwecke wurden 5 g fein gepulvertes Chromon in 20 g 50% Anhydrid enthaltende Schwefelsäure, die durch Erwärmen auf dem Sandbade verflüssigt wurde, bei etwa 40–50° sehr langsam eingetragen. Es löste sich alles leicht und sofort auf. Die Temperatur wurde bis auf 70–80° gesteigert. Als dann die dickflüssige Masse auf Eis gegossen wurde, erzielte ich eine vollkommene, fast farblose Lösung, ein Zeichen, daß sich das Chromon, welches als solches in Wasser unlöslich ist, verändert hatte. Nachdem die Lösung auf dem Wasserbade eingedampft war, zeigten sich schöne, rötliche Krystallblättchen. Diese werden durch vorsichtiges Umkrystallisieren in sehr wenig Wasser farblos. Sie wiesen bei der Analyse keine Spur von Schwefel auf, das Chromon war aufgespalten. Dieselben Resultate zeigten sich bei einer Schwefelsäure von 70% Anhydrid-Gehalt.

Vom einfachen Chromon ging ich zum 2.3-Dimethyl-chromon über, das auch erst mit 50% Anhydrid enthaltender Schwefelsäure in der Wärme sulfuriert wurde. Die 2.3-Dimethyl-chromon-6-sulfonsäure versetzte ich zur Isolierung unter Kühlung tropfenweise bei stetem Umrühren mit einem Überschuß von konz. Natronlauge. Sobald die Lauge im Überschuß war, trübte sich die Lösung, und es wurde eine weiße, milchige Trübung erzielt. Dann filtrierte ich den Niederschlag durch ein Tuchfilter ab und strich ihn auf Ton. Ich erhielt auf diese Weise ein in Natronlauge schwer lösliches Natriumsalz, dem den Analysen zufolge die Formel



zukommt. Die Löslichkeit des Natriumsalzes in heißem, absol. Alkohol erlaubt eine gute Reinigung desselben.

Das Bleisalz bildet eine weiße, strahlenförmige Masse, die nach dem Trocknen im Exsiccator und Zerreiben als krystallinisch weißes Pulver ausfällt von der Formel: $(\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2\text{SO}_3)_2\text{Pb} + 2\text{H}_2\text{O}$.

Durch Fällen der Bleisalz-Lösung mit Schwefelwasserstoff wird die Sulfonsäure in Freiheit gesetzt, die beim Abdampfen des Wassers als weiße Masse zurückbleibt.

0.1755 g Sbst.: 0.3334 g CO_2 , 0.0613 g H_2O . — 0.1981 g Sbst.: 0.1575 g BaSO_4 .

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{S}$. Ber. C 51.97, H 3.74, S 10.88.

Gef. » 51.82, » 3.88, » 10.92.

Die Substanz färbt sich beim Erhitzen bis zum Schmelzen violett und löst sich dann in Wasser mit violetter Farbe. Säurezusatz läßt die

¹⁾ Soc. 77, 1184 (C. 1900, II 965).

Farbe bestehen, beim Übersättigen aber mit Alkali schlägt die Farbe in orange um. Auch das Natriumsalz zeigt bei längerer Berührung mit festem Ätznatron eine intensiv weinrote Färbung. Die Sulfonsäure ist an der Luft zerfließlich. In Aceton, Äther, Benzol ist sie unlöslich, in Alkohol und Wasser löslich. Einen Schmelzpunkt besitzt sie nicht. Bei 110—120° gibt sie unter Aufschäumen Wasser ab und färbt sich von 180° ab allmählich rot. Dieses 2,3-dimethyl-chromon-6-sulfonsaure Natrium nach den oben beschriebenen Methoden in das zugehörige Sulfochlorid zu verwandeln, gelang bisher noch nicht.

Berlin, Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule.

66. Richard Willstätter und Ernst Waldschmidt-Leitz: Alkalimetrische Bestimmung von Magnesium- und Calciumsalzen.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akad. d. Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 11. Dezember 1922.)

Bei der Messung enzymatischer Hydrolysen begegneten wir gewissen Fällen, in denen gebildete Fettsäure oder Amino-säure in alkohol. Lösung alkalimetrisch titriert werden sollte bei Gegenwart von Erdalkalisalz, das als Aktivator der enzymatischen Reaktion angewandt war. Dabei kamen Störungen vor, die auf der Schwerlöslichkeit von Magnesiumhydroxyd in Alkohol beruhten. Die für den Umschlag gewisser Indikatoren erforderliche Hydroxyl-ionen-Konzentration wird nicht erreicht, solange Magnesiumsalz zugegen ist und durch das hinzutretende Alkali Magnesiumhydroxyd abgeschieden wird. Für Phenol-phthalein zwar genügt die Löslichkeit der Magnesia in Alkohol, aber nicht für Thymol-phthalein. Auf diese Erscheinung läßt sich eine alkalimetrische Bestimmung der Magnesiumsalze in wäßrig-alkoholischen Lösungen gründen, die auch bei Gegenwart von Calciumsalzen ausführbar ist. Calciumhydroxyd löst sich nämlich in Äthyl- und Methylalkohol in genügendem Maße; die in Calciumsalzen enthaltene Säure läßt sich daher in wäßrig-alkoholischen Lösungen nicht alkalimetrisch titrieren. Aber man braucht nur die Alkohole durch Aceton zu ersetzen, um analog und zwar unter Anwendung von Phenol- oder Thymol-phthalein die Säure eines Calciumsalzes, mithin den äquivalenten Kalk, alkalimetrisch zu bestimmen.

Bestimmung der Magnesia.

Die wäßrige Lösung eines Magnesiumsalzes fällen wir unter Umschütteln durch Zutropfen von $n/_{10}$ - bis n -Alkalilauge im Überschusse und bringen darauf die Flüssigkeit mit Äthylalkohol auf eine Alkohol-Konzentration von 66—75%. Nach 10—15 Min. langem Stehen wird das Alkali unter Anwendung von Thymol-phthalein¹⁾ als Indicator, und zwar etwa

1) Zur Darstellung von Thymol-phthalein schmelzen wir Thymol (20 g) mit Phthalsäure-anhydrid (10 g) bei 100—105° zusammen und versetzen die Schmelze unter Umschütteln mit Zinnchlorid (20 g), worauf sie sich tiefviolett färbt. Dann wird das Erhitzen bis auf 110° noch $\frac{1}{2}$ Stde. fortgesetzt; dabei wird die Schmelze zäh und erstarrt. Nach dem Erkalten wird die Masse zerrieben, mit siedendem Wasser ausgewaschen und mit Wasserdampf von Thymol befreit.