

97. Wilhelm Schneider † und Helmut Keller*): Über das 2.4.6-Trianisyl-heptatrien-(1.3.5), ein Tautomerie- oder Mesomerie-Problem?

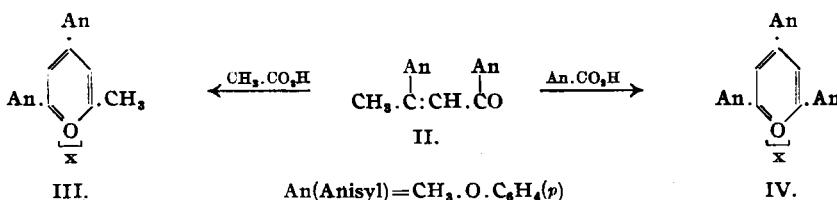
[Aus d. Organ. Abteil. d. Chem. Laborat. d. Universität Jena.]

(Eingegangen am 6. Januar 1941.)

In einer Reihe von Untersuchungen über Sulfoessigsäure als Kondensationsmittel ist von W. Schneider in Gemeinschaft mit einigen Schülern¹⁾ gezeigt worden, daß dieser Stoff allgemein die Kernacetylierung von Phenoläthern durch Essigsäureanhydrid katalysiert, ähnlich wie das auch von Aluminiumchlorid bekannt ist. Die Reaktion bleibt hier jedoch nicht bei der Bildung von Acetylverbindungen stehen, sondern die Sulfoessigsäure bewirkt im Reaktionsgemisch verschiedenartige weitergehende Kondensationen. So konnte im Falle des Anisols durch Fritz Seebach das 1.3.5-Tri-*p*-anisyl-benzol neben der kurz vorher durch K. Vollrath²⁾ aufgefundenen 4-Methyl-2.6-dianisyl-pyrylium-Verbindung festgestellt werden. In der Dissertation von G. Gramms³⁾ ist ferner mitgeteilt worden, daß F. Seebach nach bisher unveröffentlichten Versuchen noch drei weitere Produkte aus dem gleichen Reaktionsgemisch isolieren konnte, nämlich Anissäure, 2.4.6-Tri-*p*-anisyl-pyrylium-sulfoacetat⁴⁾ sowie endlich noch einen Stoff von der Zusammensetzung $C_{28}H_{28}O_3$, ursprünglich als γ -Körper bezeichnet. Die letztgenannte Verbindung enthält drei Methoxylgruppen, ist durch eine sehr intensive und beständige rotviolette Halochromie mit Mineralsäuren ausgezeichnet und läßt sich in Form von tieffarbigen, krystallisierbaren und recht haltbaren Säureaddukten (Hydrochlorid, Bromostannat) abtrennen. Die Entstehung der verschiedenen Reaktionsprodukte aus dem zuerst ge-



I.



*) Dissertat. Jena, 1938 (D 27). Die vorliegende Arbeit stammt aus dem wissenschaftlichen Nachlaß von Professor Wilhelm Schneider (gest. 19. Juli 1939) und wurde von mir zur Veröffentlichung durchgesehen. Eugen Müller.

¹⁾ W. Schneider u. H. Meyer, B. **54**, 1484 [1921]; W. Schneider u. F. Seebach, B. **54**, 2285, 2298 [1921]; W. Schneider u. A. Ross, B. **55**, 2775 [1922].

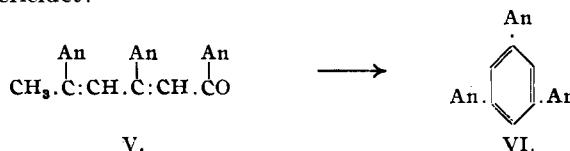
²⁾ B. **54**, 1492 [1921].

³⁾ „Die Grignardsche Reaktion bei arylsubstituierten 1.5-Diketonen und ihre Anwendung zur Synthese von Benzolderivaten“. Dissertation. Jena 1935 (D 27).

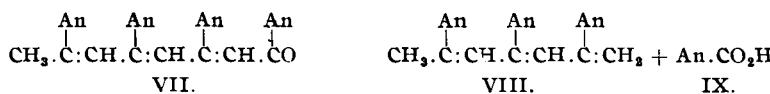
⁴⁾ Um diese Verbindung handelt es sich, bei dem in der Veröffentlichung von W. Schneider u. F. Seebach, B. **54**, 2298 [1921], erwähnten roten schwefelhaltigen Salz. Vergl. F. Seebach, Dissertation. Jena 1921 (D 27).

bildeten Acetanisol (I) kann zwangsläufig in folgender Weise gedeutet werden. Zunächst vereinigen sich zwei Moleküle dieses Ketons unter Wasseraustritt zu dem bisher noch unbekannten Di-*p*-methoxy-dypnon (II), das rasch, je nach den Reaktionsbedingungen, entweder vorzugsweise mit Essigsäure ein 2-Methyl-4,6-di-*p*-anisyl- (III) oder mit Anissäure das 2,4,6-Tri-*p*-anisyl-pyryliumsalz (IV) bildet.

Außerdem kondensiert sich ein Teil des Dypnon-Derivates mit einem weiteren Molekül Acetoanisol zu dem 2-fach ungesättigten 2.4.6-Tri-anisyl-hexadien-(2.4)-on-(6) (V), das als solches bisher noch nicht isoliert werden konnte, weil es mit größter Leichtigkeit Ringschluß zum 1.3.5-Tri-*p*-anisyl-benzol (VI) erleidet:



Für den oben angeführten Stoff $C_{28}H_{28}O_3$ kommt angesichts seiner Zusammensetzung und seiner Bildung im Rahmen dieser Reaktion die Konstitution eines 2.4.6-Trianisyl-heptatriens-(1.3.5) (VIII) in Frage. Die Entstehung einer solchen Verbindung im Anschluß an die vorher erwähnten ist durchaus verständlich, wenn man annimmt, daß das 2-fach ungesättigte Keton (V) mit einem vierten Molekül Acetanisol zum 3-fach ungesättigten Keton (VII) zusammentritt, das übrigens auch vom Dimethoxydypnon durch Kondensation zweier Moleküle abgeleitet werden kann. Dieses Keton (VII) mag unter dem Einfluß der starken Säure und der hohen Reaktionstemperatur einen Zerfall erleiden, etwa im Sinne einer Acetolyse, wobei auf der einen Seite die Seebachsche Verbindung S I⁵⁾, auf der anderen Anissäure IX (intermediär) in Form ihres gemischten Anhydrids mit Essigsäure entstehen werden.

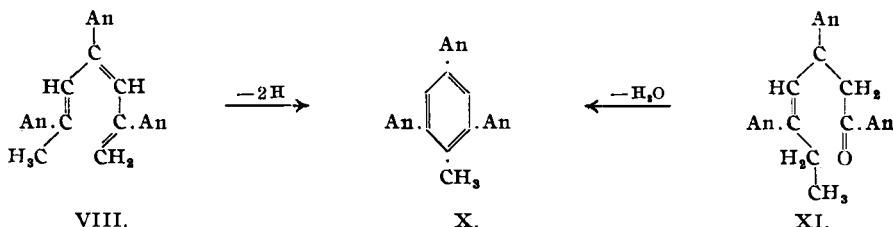


Diese Überlegung macht somit auch das Auftreten von Anissäure erkärrlich, ohne daß es erforderlich wäre, dafür irgendeinen nicht recht zu begründenden Oxydationsvorgang verantwortlich zu machen. Auch ist die Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen, daß schon die vorausgehenden Kondensationsprodukte, das einfach ungesättigte und das 2-fach ungesättigte Keton (II bzw. V), zum Teil analog unter Bildung von Anissäure zersetzt werden. Die Auffindung der anderen zugehörigen Spaltungsprodukte, des *p*-Isopropenyl-anisols bzw. des 2,4-Dianisyl-pentadiens, in dem Reaktionsgemisch ist bisher noch nicht versucht worden.

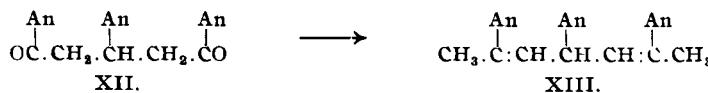
Ein recht bemerkenswertes Verhalten zeigt die Verbindung S I, wie schon Seebach beobachtet hat, gegenüber Brom. Sie erfährt unter Verbrauch von 2 Atomen dieses Elements eine ziemlich glatte Umwandlung zu einem

5) Nachfolgend soll die Seebachsche Verbindung $C_{28}H_{28}O_3$ durch die Abkürzung SII gekennzeichnet werden. Vergl. den anschließend benutzten Ausdruck SII für die Dehydro-Verbindung $C_{28}H_{26}O_2$.

Dehydro-Körper $C_{28}H_{26}O_3$, der einen hohen Grad von gesättigtem Charakter und von Beständigkeit besitzt und allem Anschein nach, wie schon Seebach vermutet hat, aus dem Trianisyl-heptatrien VIII unter Zusammenschluß von dessen ungesättigter Kette zu einem neuen Benzolring hervorgegangen sein kann. Die nächstliegende Annahme für die Konstitution dieser zweiten Seebachschen Verbindung S II⁵⁾ wäre die, daß es sich um das bisher noch unbekannte 1-Methyl-2.4.6-trianisyl-benzol (X) handelt:



Vor einigen Jahren haben W. Schneider und G. Gramms⁶⁾ versucht, die Konstitution der beiden Seebachschen Verbindungen auf dem Wege einer durchsichtigen Synthese sicherzustellen. Sie gingen dabei aus vom Anisal-di-*p*-methoxy-acetophenon (XII) und setzten das Diketon mit Methylmagnesiumjodid um, in der Absicht, zu einem 4.6-Trianisyl-heptadien XIII zu gelangen,



und dieses stufenweise zum Trien VIII und dann zum symmetrischen Methyltrianisylbenzol X zu dehydrieren. Das Ziel ließ sich jedoch nicht erreichen. Hingegen wurde die bemerkenswerte Beobachtung gemacht, daß es möglich ist, durch Umsetzung von XII mit nur einem Molekül Methylmagnesiumjodid ein einfache ungesättigtes Keton, ein Trianisylhexenon zu erhalten, das bei der Dehydrierung unter Verlust von zwei Wasserstoffatomen und Abspaltung von einem Molekül Wasser Ringschluß erleidet zum symmetrischen Trianisylbenzol. Diese Tatsache wurde zur Erreichung des einen Teils des angestrebten Ziels ausgewertet, indem das Diketon XII auch mit einem Molekül Äthylmagnesiumjodid umgesetzt wurde. Schneider und Gramms erhielten dabei als Reaktionsprodukt ein Trianisylheptenon von der offensuren Konstitution XI und daraus durch Behandlung mit Brom in stark bromwasserstoffhaltigem Eisessig als homologes Dehydrierungsprodukt das 1-Methyl-2.4.6-trianisyl-benzol (X). Beim Vergleich dieses synthetisch dargestellten Stoffes, dessen Konstitution durch den klar umrissenen Gang der Synthese als sichergestellt anzusehen ist, mit der Verbindung S II, ergab sich wider Erwarten, daß es sich hier um zwei, wenn auch in ihrem Charakter recht ähnliche, so doch zuverlässig verschiedene isomere Verbindungen handelt.

Die Frage nach der Konstitution der beiden Seebachschen Verbindungen stand somit bis jetzt noch offen. Das Ziel der folgenden Versuche war ihre Aufklärung.

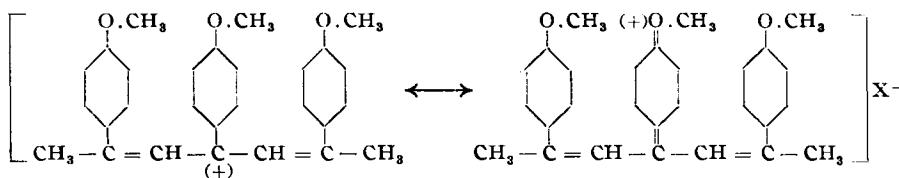
Die auffallendste Eigenschaft von S I ist seine sehr intensive und beständige Halochromie.

Der an und für sich nur schwach gelbliche Stoff wird nicht nur von starken konzentrierten Mineralsäuren mit intensiver Farbe aufgenommen, sondern auch seine Lösungen in Eisessig färben sich auf Zusatz nur geringer Mengen solcher Säuren sehr kräftig, zu-

⁵⁾ B. 69, 2543 [1936].

meist violettrot. Aber auch schwächere Säuren wie wasserfreie Phosphorsäure und konzentrierte Ameisensäure lösen mit roter Farbe. Ja selbst mit Essigsäure beobachtet man eine, wenn auch nur verhältnismäßig schwache rosarote Halochromie; besonders deutlich ist sie hier, wenn die Säure Wasser enthält, während sie in Eisessig offenbar wegen der geringeren Wasserstoff-Ionen-Konzentration nur bei größerer Schichtdicke wahrnehmbar ist. Von Seebach ist zudem eine sehr große Anzahl von schön krystallisierenden und meist recht beständigen tieffarbigen salzartigen Molekülverbindungen seiner Substanz mit starken bzw. komplexen Säuren dargestellt worden, von denen bei einigen auch die Zusammensetzung ermittelt werden konnte. So wurde ein grünes Perchlorat sowie metallisch-kupferglänzende Nadeln bzw. Platten eines Hexabromostannats und eines Hexachlorostannats erhalten, in denen die Verbindung jeweils an ein Äquivalent der Säure gebunden vorliegt. Weiterhin konnte ein blaugrün krystallisierendes Hydrochlorid sowie eine unbeständige metallisch-goldglänzende Verbindung mit Schwefelsäure gewonnen werden. Darüber hinaus ließen sich die verschiedensten Addukte mit komplexen Säuren aus Metallhalogeniden und Halogenwasserstoff bereiten.

Zur Abtrennung der Verbindung S I von Begleitstoffen und zu ihrer reinen Darstellung dient insbesondere das Hydrochlorid. Infolgedessen schien es angebracht, die Zusammensetzung des Salzes, die Seebach noch nicht ermittelt hatte, festzustellen. Die Analyse war in einfachster Weise durch Titration des Gehalts an HCl in alkoholischer Lösung durchzuführen, wobei die Verbindung selbst als Indicator wirkte. Im Gegensatz zu den beiden oben erwähnten, von Seebach analysierten Salzen enthält das Hydrochlorid 2 HCl gebunden, von denen das eine besonders leicht schon im Vak. abgegeben wird. Durch analoge Titrationen konnten auch die Zusammensetzungen des Perchlorats und des Bromostannats nachgeprüft und bestätigt werden. Da es sich bei den Addukten von S I mit Säuren somit um Verbindungen von ausgesprochen salzartigem Charakter handelt, kann man ihre Konstitution entsprechend dem folgenden Formelschema zum Ausdruck bringen:

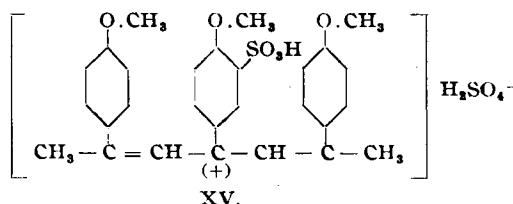


Von den zahlreichen mesomeren Grenzformeln sind nur die beiden wichtigsten wiedergegeben.

Von besonderem Interesse erscheint das Verhalten von S I gegenüber konzentrierter Schwefelsäure, wobei ein bemerkenswerter Unterschied gegenüber dem Trianisylbenzol ins Auge fällt. Dieses löst sich in Schwefelsäure mit einer tiefvioletten Farbe⁷⁾, die jedoch sehr rasch abblaßt und schließlich völlig verschwindet, wenn die ganze Substanz in die, keine Halochromieeigenschaften mehr besitzende, Trisulfonsäure übergegangen ist. Die violettrote Farbe von S I in konzentrierter Schwefelsäure ist dagegen dauernd haltbar, obwohl auch hier eine allmählich fortschreitende Sulfurierung festzustellen ist. Das primäre Halochromieaddukt ist, wie das für alle Molekülverbindungen von S I mit Säuren gilt, hydrolytisch spaltbar.

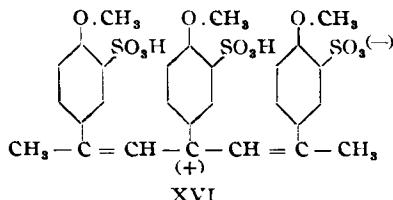
⁷⁾ W. Schneider u. F. Seebach, B. 54, 2298 (1921).

So kann man aus der frischen Lösung durch Verdünnen mit einer ausreichenden Menge Wasser S I in öliger Form, aber unverändert, wieder zur Ausfällung bringen. Gleichzeitig wird damit eine Entfärbung der schwefelsauren Lösung bewirkt. In den von Seebach beobachteten goldglänzenden Krystallen, die man aus S I mit etwa 80-proz. Schwefelsäure gewinnen kann, scheint dieses primäre Addukt vorzuliegen. Es ist jedoch als solches nicht frei von anhaftender Schwefelsäure zu erhalten. Wie schon Seebach beobachtete, verwandelt es sich in Berührung mit der Mutterlauge allmählich in eine grüne Form, die einer genaueren Untersuchung zugänglich war. Zunächst ergab sich die überraschende Tatsache, daß das grüne Salz in Wasser mit kräftig-roter Farbe vollständig und klar löslich ist. Es mußte also mit der Umwandlung der Krystalle zugleich eine Sulfurierung verbunden gewesen sein. Jedoch zeigte die quantitative Untersuchung, daß die Verbindung auch noch Schwefelsäure als solche gebunden enthält. Wenn es auch infolge der Löslichkeitsverhältnisse nicht möglich war, die Krystalle absolut frei von anhaftender Schwefelsäure zu gewinnen, so weist doch der Vergleich aller verfügbaren analytischen Daten darauf hin, daß es sich um ein mit 6 Molekülen Wasser krystallisierendes saures Sulfat einer Monosulfonsäure, vermutlich der folgenden Strukturformel, handelt:



Die Löslichkeit dieses Salzes im Wasser gab die Möglichkeit, die Beständigkeit des darin enthaltenen kationischen Komplexes in Abhängigkeit von der Wasserstoff-Ionen-Konzentration der Lösung zahlenmäßig zu charakterisieren. Es ließ sich feststellen, daß die rote Färbung noch bei einem pH von etwa 4.37 eben wahrnehmbar ist. Damit steht die Tatsache in Übereinstimmung, daß S I selbst noch in wasserhaltiger Essigsäure Halochromie erkennen läßt, was einer Wasserstoff-Ionen-Konzentration gleicher Größenordnung entspricht. Der Eintritt eines Sulfonsäurerestes ist hier also ohne wesentlichen Einfluß auf die kationischen Eigenschaften der Verbindung.

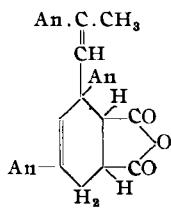
Überläßt man die Verbindung S I in ihrer Auflösung in konzentrierter (nicht wie oben 80-proz.) Schwefelsäure der sulfurierenden Einwirkung dieser Säure, so kann man nachweisen, daß ohne Veränderung der ursprünglichen Farbe der Lösung eine Trisulfonsäure entstanden ist. Diese läßt sich allerdings nicht wie die entsprechende Verbindung aus Trianisylbenzol in Substanz, sondern nur in Form ihres amorphen Bariumsalzes abscheiden.



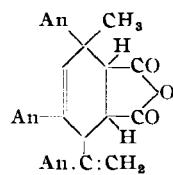
Hieraus kann man durch eine äquivalente Menge Schwefelsäure die Sulfonsäure selbst in Freiheit setzen. Ihre selbst bei mäßiger Verdünnung farblose wäßrige Lösung nimmt erst beim Einengen auf erheblichere Konzentration eine mit dieser an Intensität zunehmende violettrote Färbung an. Dampft man zur Trockne, so hinterbleibt ein dunkelrotvioletter Lack, aus dem keine krystallisierte Säure zu gewinnen ist. Von Wasser wird der Rückstand unter Aufhellung bzw. Verschwinden der Farbe gelöst, mit Alkohol bildet die Trisulfonsäure bemerkenswerterweise im Gegensatz zu dem oben beschriebenen Sulfat der Monosulfonsäure nur völlig farblose Lösungen. Die Struktur der Trisulfonsäure im Zustand ihrer innermolekularen Halochromie wird durch die Zwitter-Ionen-Formel XVI wiederzugeben sein.

Eine auffallende und bisher noch nicht recht zu deutende Erscheinung wurde festgestellt bei der Prüfung der quantitativen Aufnahme von Brom durch die Sulfonsäure. Bei der Dehydrierung von S I durch Brom in Eisessiglösung ruft die tropfenweise Zugabe von Brom eine intensive, aber rasch wieder vergehende dunkelblaugrüne Färbung hervor, so lange, bis genau zwei Atome Brom verbraucht sind und die gesamte Substanzmenge in die Verbindung S II verwandelt worden ist. Ganz ähnlich ist die Erscheinung bei der Zugabe von Bromwasser zu der roten wäßrigen Lösung des Sulfats der Monosulfonsäure (XV). Auch hier werden zwei Atome Brom unter Auftreten einer tiefblauen Eintropff-Farbe verschluckt. Ob sich dabei eine analoge Dehydrierung unter Ringschluß vollzieht und sich eine Monosulfonsäure von S II bildet, ließ sich bisher noch nicht feststellen. Im Falle der Trisulfonsäure ist auch wieder in der wäßrigen Lösung des Bariumsalzes, wie auch in Gegenwart von freier Schwefelsäure, mit Brom anfänglich eine analoge Farb-erscheinung zu beobachten, die jedoch schon nach Zugabe von nur 1 Atom Brom je Molekül der Trisulfonsäure ausbleibt.

Die Gesamtzahl der in der ungesättigten Kette von C-Atomen vermuteten drei Doppelbindungen war also bei den wasserlöslichen Sulfonsäuren mit Brom ebensowenig zu erfassen, wie das schon Seebach für die Grundsubstanz (S I) festgestellt hatte. Die Anwesenheit eines Systems von mindestens zwei konjugierten Doppelbindungen ließ sich zuverlässig mit Hilfe der Reaktion von Diels und Alder beweisen. Bei der Behandlung mit Maleinsäureanhydrid erhält man aus S I in der Hauptmenge ein amorphes Produkt, daneben jedoch in einer Ausbeute von etwa 20% eine gut krystallisierte Verbindung, die die Komponenten im Verhältnis 1:1 enthält. Sie erweist sich weder gegenüber Brom (in Eisessig bzw. Äther) noch gegen Wasserstoff und Palladium (in Eisessig) als ungesättigt. Dagegen ließ sich in ihr mit Hilfe von Phthalmonopersäure die Anwesenheit von einer Doppelbindung feststellen. Die Addition von einem Molekül Maleinsäureanhydrid an ein Molekül eines Triens von der Formel VIII lässt die Bildung von zwei Isomeren: XVIIa und b

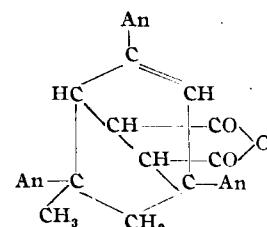


a.



XVII.

b.



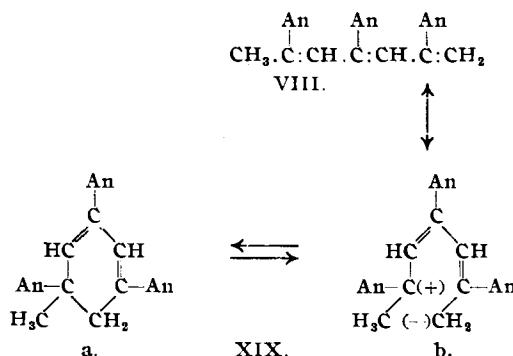
XVIII.

voraussehen, in denen jedoch zwei Doppelbindungen enthalten sind. Die Tatsache, daß nur eine krystallisierte Verbindung bei dieser Reaktion aufzufinden ist, in der zudem nur eine Doppelbindung nachgewiesen werden konnte,

macht es wahrscheinlich, daß ihr eine ganz andere Konstitution (vergl. XIXa) zukommt, wie sie im Zusammenhang mit den weiteren Betrachtungen über die Natur der Verbindung S I ausführlicher im folgenden begründet werden wird.

Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung der Anzahl von Doppelbindungen in dem Stoff S I ist in der Titration mit Phthalmonopersäure gegeben. Auf diesem Wege ließ sich die Anwesenheit von drei Doppelbindungen im Molekül sicherstellen. Anscheinend im Widerspruch zu diesem Ergebnis steht die Tatsache, daß S I bei der katalytischen Hydrierung durch Wasserstoff und Palladium nur 2 Moleküle Wasserstoff aufzunehmen vermag, eine Tatsache, die für die Beurteilung der Natur des oben erwähnten Maleinsäureanhydrid-Additionsproduktes stark ins Gewicht fällt.

Sucht man eine Erklärung für den oben erwähnten Widerspruch in den Ergebnissen bei der Ermittlung der Zahl der Äthylendoppelbindungen nach den verschiedenen Verfahren, dann drängt sich der Gedanke an eine Tautomerie bei der Verbindung S I auf, und zwar käme hier eine „Streptocyclo“-Tautomerie zwischen den beiden durch die Symbole VIII und XIXa wiedergegebenen tautomeren Formen in Betracht.



Eine solche Auffassung würde zunächst die auffallende Trägheit verständlich machen, mit der S I zu krystallisieren pflegt; es neigt ausgesprochen dazu, sich in Form einer ölichen Emulsion abzuscheiden. Bei der Persäureoxydation wird offenbar die Trienform mit offener Kette als reaktionsfähigste erfaßt werden. Bei der katalytischen Hydrierung mittels Palladiums bleibt die Reaktion bei der Aufnahme von 2 Wasserstoffmolekülen stehen. Die dritte, durch Phthalmonopersäure noch nachweisbare Doppelbindung reagiert unter den Versuchsbedingungen nicht mehr mit katalytisch erregtem Wasserstoff.

Die Addition des Maleinsäureanhydrids an das Trien verläuft entsprechend einer „addierenden Heteropolymerisation“⁸⁾ unter Bildung eines amorphen Heteropolymerisats aus Trien- und Maleinsäureanhydrid. Daneben entsteht ein krystallisiertes Addukt, das sich von der tautomeren Form XIXa ableiten dürfte, und dem man die Konstitution XVIII zuweisen kann. Die

⁸⁾ Th. Wagner-Jauregg, Über addierende Heteropolymerisation, B. 63, 3213 [1930].

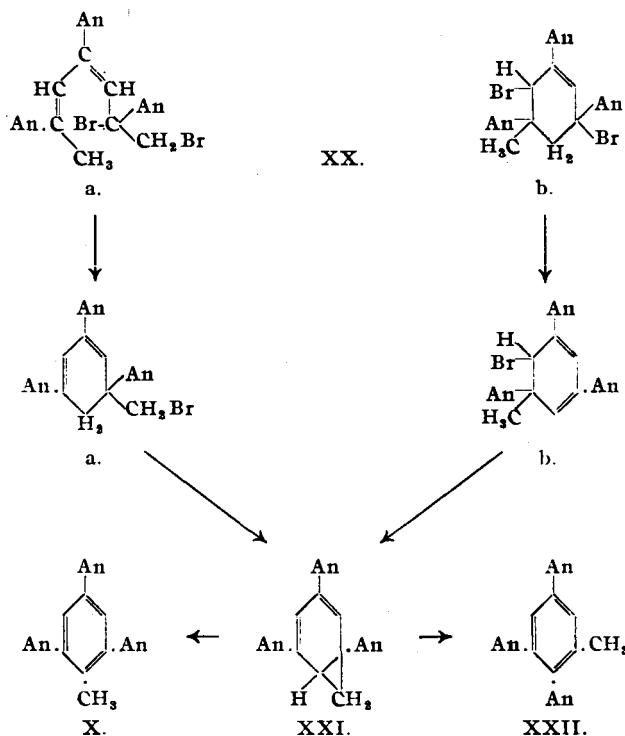
darin enthaltene Äthylendoppelbindung ist durch Persäure nachweisbar, dagegen läßt sich eine H_2 -Aufnahme mit Palladium und Wasserstoff nicht erreichen. Die Versuchsergebnisse legen die Annahme einer Streptocyclo-Tautomerie des Heptatriens S I nahe. Daß eine solche Trienkette sich zwischen den C-Atomen 2 und 7 leicht zum Ring schließen kann, ist ohne weiteres verständlich. Die leichte Wiederöffnung dieses Cyclohexadien-Derivates zwischen den C-Atomen 2 und 7 ist nach Ansicht von E. Müller verständlich unter Berücksichtigung der Doppelbindungsregel von O. Schmidt. Beide im Ring vorhandenen Doppelbindungen begünstigen die leichte Aufspaltbarkeit der C_2-C_7 -Atombindung. Dieser Einfluß der Doppelbindungen mag noch durch die Substituenten und ihre relative Stellung im Cyclohexadienring hier besonders begünstigt werden.

Der Einfluß mehrerer Arylgruppen in Konjugation zur Doppelbindung macht sich ferner in einer starken Polarisierung der C-Atome der Trienkette bemerkbar, wie aus den besonders auffälligen Halochromie-Eigenschaften hervorgeht. Schließlich ist es auch nicht nötig, zwischen den C-Atomen C_2 und C_7 der Heptatrienkette die Ausbildung einer normalen C—C-Atombindung anzunehmen. Vielleicht entsteht eine ringförmige „Vorverbindung“, in der die Bindung zwischen den C_2 - und C_7 -Atomen annähernd polar ist. Man kann daher die „quasi“-cyclische polare Form von VIII auch als eine Grenzformel der Mesomerie des Triens auffassen, das seinerseits in einem Tautomerieverhältnis zum cyclischen Hexadien-Derivat steht. Je nach den Reaktionsbedingungen findet die Reaktion aus einer der möglichen Grenzanzordnungen statt, entweder der offenkettigen Trienformel oder der polaren quasi-Ringform eines Cyclohexadiens entsprechend. Die Annahme einer wirklichen Tautomerie zwischen einer gestreckten Trienform und einem ringförmigen Cyclohexadien-Derivat ist zur Deutung der Versuche daher nicht zwingend notwendig. Hingegen steht die Annahme einer Mesomerie der oben genannten Grenzanzordnungen mit allen Befunden in bester Übereinstimmung.

Von erheblicher Bedeutung für die Frage nach der Konstitution von S I wäre die Durchführung eines stufenweisen oxydativen Abbaues unter Gewinnung entsprechender Spaltstücke gewesen. Die mit diesem Ziel unternommenen Oxydationen mit $KMnO_4$ sowie auch mit CrO_3 lieferten jedoch außer Anissäure keinerlei krystallisierbaren Produkte. Auch die Umsetzung mit Bleitetraacetat nach Criegee versagte in dieser Hinsicht. Sie förderte jedoch ein wichtiges Ergebnis insofern, als die Entstehung von Formaldehyd sichergestellt werden konnte. Dieser kann aber nur aus der endständigen Methyengruppe der Heptatrien-Form hervorgehen, womit die Annahme einer solchen stark gestützt wird.

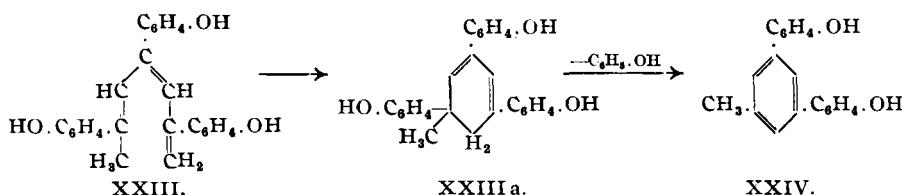
Im Anschluß an diese Versuche wurde auch die Oxydation der Verbindung S II durchgeführt. Sie verlief insofern recht aufschlußreich, als hier neben reichlichen Mengen Anissäure in einer Ausbeute von gut 50% der Theorie Anisil $CH_3-O-C_6H_4-CO-CO-C_6H_4-O-CH_3$ als Abbauprodukt isoliert werden konnte. Damit ist die schon von Schneider und Gramms ins Auge gefaßte unsymmetrische Konstitution von S II bestätigt und zugleich im Sinne der Formel des 1-Methyl-2,3,5-trianisyl-benzols XXII eindeutig geklärt. Die Entstehung einer solchen Verbindung bei der De-

hydrierung von S I mittels Broms läßt sich im Sinne des nachstehenden Schemas sowohl aus der Trienformel als auch aus der Ringformel verständlich machen.



Es ist dabei die nicht ganz unbegründete Annahme gemacht worden daß sich das Brom bei der offenen Heptatrienkette an die endständige Doppelbindung für sich anlagert, während bei der Cyclo-Form eine 1.4-Addition herangezogen wurde. In beiden Fällen wird das Brom am anisilsubstituierten Kohlenstoff sehr locker sitzen und entweder bei XXb mit dem sterisch günstig erreichbaren CH_2 oder in XXa mit der benachbarten CH_3 -Gruppe spontan Bromwasserstoff abspalten. Das zweite Bromatom wird dann ebenfalls als Bromwasserstoff eliminiert, wobei in beiden Fällen unter Bildung eines an den 6-Ring kondensierten 3-Ringes intermedial die gleiche bromfreie Verbindung XXI entstehen würde. Diese stabilisiert sich, analog der Umwandlung von Caron in Carvenon bzw. Carylamin in Carvestren, unter Öffnung des Dreiringes und Aromatisierung des 6-Ringes. Entgegen der ursprünglichen Erwartung entsteht dabei nicht das symmetrische Methyltrianisylbenzol (X), sondern unter gleichzeitiger Wanderung des Anisylrestes die isomere unsymmetrische Verbindung XXII. In grundsätzlich ganz ähnlicher Weise wird man sich den Mechanismus der Dehydrierung von S I durch Wasserstoffperoxyd vorzustellen haben, wobei es recht bemerkenswert erscheint, daß dieses Reagens in ganz anderer Weise auf die ungesättigte Verbindung einwirkt als die Persäure.

Ein eindrucksvolles Beispiel dafür, daß der Ringschluß der Heptatrienkette auch in anderer Weise erfolgen kann, erbrachte der Versuch einer Verseifung von S I durch Erhitzen mit Bromwasserstoff in Eisessig. Statt des erwarteten Tri-[*p*-oxy-phenyl]-heptatriens (XXIII) wurde dabei eine Verbindung erhalten, die beim Erhitzen auf 100—110° unter Entweichen von zwei Molekülen Krystallwasser in ein 2-wertiges Phenol $C_{19}H_{16}O_2$ übergeht und mit Essigäureanhydrid sogleich dessen Diacetat $C_{19}H_{14}(O.CO.CH_3)_2$ liefert. Alle drei Verbindungen geben mit konzentrierter Schwefelsäure eine nur mäßig starke, bald vergehende rote Farbe und entfärben weder ätherische noch Eisessig-Bromlösungen. Man wird nicht fehlgehen, wenn man dem Reaktionsprodukt die Formel eines 1-Methyl-3,5-di-[*p*-oxy-phenyl]-benzols (XXIV) zuerteilt und seine Entstehung aus dem primären Verseifungsprodukt folgendermaßen deutet:

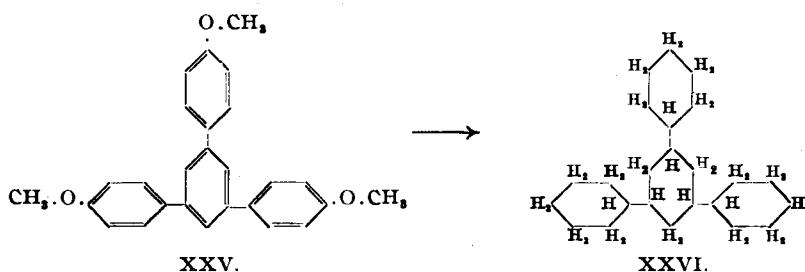


Die Aromatisierung des intermediär anzunehmenden Cyclisierungsproduktes (XXIII a) geht hier demnach unter Abstoßung des aromatischen Substituenten (Phenol) am quartären Kohlenstoff des Dihydrobenzol-Derivates vonstatten, während oben, wie wir sahen, die Dehydrierung von XX durch gleichzeitige Wanderung des entsprechenden Anisylrestes an ein benachbartes C-Atom des Sechsringes ermöglicht wird.

Da bei der katalytischen Hydrierung mit Palladium und Wasserstoff die Verbindung S I nur zwei Moleküle Wasserstoff aufnimmt, wurde der Verlauf der Reaktion in Anwesenheit eines sehr aktiven Katalysators untersucht. Als solcher wurde Platinoxyd nach Adams gewählt. Dabei wurde die überraschende Feststellung gemacht, daß die Gesamtaufnahme an Wasserstoff durch S I bei mehreren Versuchen etwa zwischen 12 und 13 Molekülen lag. Als Reaktionsprodukt wurde eine nicht krystallisierbare ölige Substanz gewonnen, die nach dem Ergebnis der Analyse aus einem Gemisch von teilweise entmethoxylierten, in den Benzolkernen weitgehend hydrierten Stoffen bestand. Nimmt man an, daß unter den gewählten sehr energischen Bedingungen außer den drei Doppelbindungen der Trienkette auch die drei Benzolkerne der Anisylreste vollständig hydriert werden, so würde man als Maximum der Wasserstoffaufnahme zwölf Moleküle erwarten; da der beobachtete Wasserstoffverbrauch mit Sicherheit darüber hinausging, war von vornherein schon anzunehmen, daß ein Teil der Methoxylgruppen als Methylalkohol mit abgespalten würde. Jedoch hätte es sich dabei nur um höchstens ein Drittel von ihnen handeln können. Der Sauerstoffgehalt des analysierten Reaktionsproduktes entsprach jedoch im Widerspruch zu dieser Überlegung nur noch der Anwesenheit von einer der drei ursprünglichen Methoxylgruppen. Daraus ist zu schließen, daß die Hydrierung keinen glatten, bei allen Molekülen übereinstimmenden Verlauf genommen hat, und daß ein Gemisch von verschiedenen, noch mehr oder weniger methoxyl-

haltigen, teilweise noch nicht völlig hydrierten Verbindungen entstanden war. Jedenfalls läßt sich aus diesen Versuchen ein Schluß auf die Zahl der Äthylen-doppelbindungen in der Kette von sieben C-Atomen bei S I nicht ziehen.

Nach diesen Ergebnissen erschien es wünschenswert, das Verhalten des Trianisylbenzols unter den gleichen Bedingungen nachzuprüfen. Unter der Voraussetzung, daß in dieser Verbindung jeder der darin enthaltenen vier Benzolringe drei Moleküle Wasserstoff anzulagern vermag, würde sich für sie, falls keine Abspaltung von Methoxyl in Frage käme, eine Gesamtaufnahme von 12 Molekülen erwarten lassen. Überraschenderweise ging das Ergebnis der Wasserstoffaufnahme auch in diesem Falle darüber hinaus, wenn auch die Einzelwerte der zahlreichen, unter Veränderung der Substanzkonzentration bzw. der Katalysatormenge, angesetzten Versuche gewisse Schwankungen im Betrage von etwa einem Molekül H_2 aufwiesen. Es war aber doch deutlich zu sehen, daß das Maximum der Wasserstoffaufnahme sich der Zahl von 15 Molekülen nähert. Danach war zu erwarten, daß die Reaktion hier, wenn auch nicht vollständig, so doch überwiegend unter Hydrierung sämtlicher Benzolringe und zugleich unter Abstoßung aller drei Methoxylgruppen und deren Ersatz durch Wasserstoffatome vor sich geht. Es gelang nun in der Tat, ein diesen Erwartungen entsprechendes Hydrierungsprodukt, d. h. einen Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung $C_{24}H_{42}$ in Krystallen zu isolieren. Diese Verbindung erwies sich als vollständig gesättigt. Sie ist ganz zweifellos als eine der denkbaren stereoisomeren Formen des noch unbekannten 1.3.5-Cyclohexylcyclohexans (XXVI) anzusehen.



Allerdings war die Ausbeute eine recht geringe (etwa 5 % der Theorie). Die Hauptmenge des Reaktionsproduktes war wieder ein Öl, und wenn auch die Möglichkeit besteht, daß eine stereoisomere, bisher nicht krystallisierbare Form darin enthalten ist, so ist es doch nach den Erfahrungen bei S I höchst wahrscheinlich, daß auch bei der Hydrierung des Trianisylbenzols ein kompliziertes und nicht leicht entwirrbares Gemenge von zum Teil noch sauerstoffhaltigen Verbindungen entstanden ist. Bemerkenswert ist es, daß die Geschwindigkeit der Wasserstoffaufnahme bei den beiden Stoffen von gleicher Größenordnung ist. Die unerwartet leicht vor sich gehende und nach den spärlichen, in dem Schrifttum vorliegenden Angaben über die katalytische Hydrierung von Phenoläthern nicht vorauszusehende Hydrierung des Trianisylbenzols unter Abspaltung von Methoxylgruppen veranlaßte auch die Überprüfung des Verhaltens von Trianisylmethan gegen katalytisch erregten Wasserstoff unter den gleichen Bedingungen. Es zeigte sich, daß auch dieser Stoff insgesamt mehr als die seinen drei Benzolringen ent-

sprechende Zahl von 9 Molekülen H_2 verbraucht, so daß auch hier eine teilweise Abspaltung von Methoxyl anzunehmen ist. Sehr bemerkenswert ist jedoch, daß die Geschwindigkeit der Wasserstoffsauhnahme ganz erheblich geringer ist. Die Hydrierungszeit beträgt etwa das 4—5-fache der von S I und dem Trianisylbenzol beanspruchten. Dieser Unterschied ist offenbar darauf zurückzuführen, daß die drei Anisylreste der beiden letztgenannten Verbindungen miteinander durch Konjugation in Beziehung stehen, und zwar bei S I durch die Trienkette, beim Trianisylbenzol durch den zentralen Benzolkern hindurch. Im Trianisylmethan ist diese Konjugation durch das Methan-C-Atom unterbrochen. In diesem Zusammenhang ist es von Belang, daß, wie festgestellt werden konnte, Triphenylbenzol sich bei der analogen Hydrierung ganz ähnlich dem Trianisylbenzol verhält. Es nimmt mit vergleichbarer Geschwindigkeit praktisch die theoretisch zu erwartende Menge von 12 Molekülen Wasserstoff auf. Aus seinem Reaktionsprodukt ist, wenn auch in geringer Ausbeute, der gleiche Kohlenwasserstoff, das Perhydro-triphenylbenzol $C_{24}H_{42}$ zu isolieren, wie man ihn durch Hydrierung von S I erhält. Das Triphenylmethan addiert insgesamt, wie zu erwarten, 9 Moleküle H_2 , jedoch mit einer dem Trianisylmethan entsprechenden Geschwindigkeit.

Von Interesse war schließlich der Vergleich des Verhaltens des unsymmetrisch gebauten 1-Methyl-2.3.5-trianisyl-benzols (S II) mit dem symmetrischen Isomeren (X) von Schneider und Gramms. Bei der letztgenannten Verbindung befinden sich die drei Anisylreste in der gleichen Konjugation wie im *symm.*-Trianisylbenzol. Im Fall S II ist die Konjugation infolge des unsymmetrischen Baues zweifellos nicht in gleichem Maße vorhanden. In der Tat spricht sich dieser konstitutionelle Unterschied im Ergebnis der katalytischen Hydrierung in Gegenwart von Platinoxyd aus. Das symmetrische Methyltrianisylbenzol verbraucht etwa ebenso rasch wie das Trianisylbenzol rund 14 Moleküle H_2 , während S II trotz der gleichen Anzahl von Benzolringen und Methoxylgruppen knapp 9 Moleküle nach einer etwa 3-mal so langen Hydrierungsdauer aufzunehmen vermag. Die konstitutionelle Beziehung dieser beiden isomeren Verbindungen findet somit in ihrer unterschiedlichen Hydrierbarkeit eine weitere Bestätigung.

Der überraschende Befund, daß bei der Hydrierung der obenerwähnten methoxylhaltigen Benzol-Derivate schon unter milden Bedingungen eine ziemlich weitgehende Abspaltung der Methoxylgruppen stattfindet, gab Veranlassung, das Verhalten einiger einfacher Phenoläther neben solchen mit einer konjugiert angeschlossenen ungesättigten Seitenkette unter den gleichen Bedingungen zu untersuchen. Dabei zeigte es sich, daß schon Anisol mit großer Geschwindigkeit und ebenso *p*-Kresolmethylether fast vier Moleküle Wasserstoff verbrauchen. Man muß also auch hier eine weitgehende Abspaltung von Methylalkohol annehmen. Anethol und Dianisyläthyle werden mit einer untereinander fast gleichen Geschwindigkeit, die aber nur ein Drittel jener des Anisols beträgt, hydriert. Jenes verbraucht ziemlich genau vier Wasserstoffmoleküle, scheint also keinen Methoxylverlust zu erleiden, wohingegen dieses mehr als acht Wasserstoffmoleküle aufnimmt. Im letztgenannten Falle werden daher mehr H_2 -Moleküle aufgenommen, als sich für seine beiden Benzolringe zuzüglich der Äthylen-doppelbindung berechnen.

Eine Übersicht über die Gesamtaufnahmen an H_2 durch die untersuchten Verbindungen und ihre mittlere Hydrierungsdauer je Doppelbindung gibt die nachstehende Tafel (vergl. den Versuchsteil).

Untersuchte Verbindung	Anzahl d. + OCH_3	Mol. H_2 aufgen.	V
Anisol	3 + 1	3.81	1
p-Kresolmethyläther	3 + 1	3.80*	2
Anethol	4 + 1	3.98	3
Dianisyläthylen	7 + 2	8.20	3
Triphenylmethan	9	9.05	30
Trianisylmethan	9 + 3	12.45*	30
Triphenylbenzol	12	12.40*	9
1-Methyl-2.4.6-trianisyl-benzol	12 + 3	14.00	5?
S II (1-Methyl-2.3.5-trianisyl-benzol)	12 + 3	8.70*	16
S I	12 + 3	12.60*	7

* = Mittelwerte. Die letzte Spalte V gibt das Verhältnis der mittleren Hydrierungsdauer je Doppelbindung der einzelnen Stoffe, bezogen auf jene beim Anisol als Einheit, an.

Die Zahl für das 1-Methyl-2.4.6-trianisyl-benzol entstammt nur einem Versuch und ist deshalb mit einer größeren Unsicherheit behaftet, als die aus Mittelwerten abgeleiteten Zahlen für S I und Trianisylbenzol.

Wenn auch die Ergebnisse der Hydrierungsversuche gewisse oben diskutierte Schlüsse über den Verlauf der Reaktion bei den verschiedenen untersuchten Verbindungen gerechtfertigt erscheinen lassen, so soll nicht verkannt werden, daß die Folgerungen einer Bestätigung durch die präparative Gewinnung und Isolierung der dabei entstehenden Produkte bedürfen.

Beschreibung der Versuche.

I) Darstellung der Verbindung $C_{28}H_{28}O_3$. (γ -Körper von F. Seebach, S I⁹.)

Nach einer Beobachtung von Seebach¹⁰) entsteht die Verbindung in reichlichen Mengen, wenn man Anisol mit einem Sulfoessigsäuregemisch aus 1 Gew.-Tl. Schwefelsäure und 2 Tln. Essigsäureanhydrid auf höhere Temperaturen erhitzt.

500 ccm Essigsäureanhydrid und 150 ccm Schwefelsäuremonohydrat werden in einem Rundkolben vorsichtig unter Kühlung zusammengegeben und so lange auf 80—85° erwärmt, bis mit Bariumchlorid nur noch eine schwache Trübung auftritt. Zur Erreichung befriedigender Ausbeute erwies es sich als erforderlich, diese Temperatur möglichst rasch zu erreichen (Eintauchen des Kolbens in ein auf 90° vorgeheiztes Wasserbad, Abbremsen der Reaktionswärme in einem bereit gehaltenen Bad mit kaltem Wasser, so daß das Thermometer nur vorübergehend für kurze Zeit auf höchstens 90° ansteigen kann). Ferner empfiehlt es sich, den Ansatz nach dem Abkühlen in 5 gleiche Tl. zu trennen und jede Portion für sich mit 30 ccm Anisol zu vermischen. Man erhitzt sodann rasch bis zum Sieden der sich tiefvioletrot färbenden Flüssigkeit und hält sie etwa 5 Min.

⁹) Vergl. B. 69, 2544 [1936].

¹⁰) Laut brieflicher Privatmitteil. an W. Schneider.

bei dieser Temperatur. Dann wird in Eis gekühlt und zunächst mit 100 ccm Benzol (oder nach Seebach mit Schwefelkohlenstoff), darauf vorsichtig mit 100 ccm Wasser versetzt. Nach Vereinigung der einzelnen Ansätze wird in einem Scheidetrichter kräftig durchgeschüttelt und die wäßrige Schicht abgelassen. Die Benzollösung wäscht man mit konzentrierter Sodalösung, wobei nach 2-maligem Durchschütteln die Waschflüssigkeit sich fast klar und mit leicht gelblicher Farbe absetzt. Nach dem Trocknen mit Pottasche wird filtriert, das Benzol im Vak. abgedampft, der Rückstand mit 250 ccm trocknem Äther und 50 ccm Eisessig vermischt und etwa 3 Stdn. trocknes HCl-Gas eingeleitet. Es setzen sich aus der violettroten Flüssigkeit nach einiger Zeit an der Wand des Kolbens glänzende, grüne Krystalle ab, die auf einer Glasfilternutsche abgesaugt und mit HCl-haltigem Äther gewaschen werden.

Rohausb. etwa 25 g. Um aus dem so erhaltenen Chlorid S I selbst zu bekommen, löst man in Chloroform und schüttelt mit konz. NaOH 1:3; es entsteht eine dunkelbraune Lösung. Das Chloroform wird abgedampft, der Rückstand mit sd. Alkohol (auch Methanol ist geeignet) gelöst. Nach längerem Stehenlassen scheidet sich die Verbindung in sehr kleinen Blättchen, oft als mikrokristallines Pulver, vom Schmp. 108—109° ab. Zum Umkrystallisieren löst man in Alkohol durch Kochen am Rückflußkühler. Schmp. 113—114°.

Leicht löslich in Essigester, Chloroform und Äther, schwerer in Eisessig, wenig in kaltem Alkohol, leichter in der Hitze. Ausb. 10—11 g = 5—6% der Theorie.

II) Halochromie-Eigenschaften und farbige Additionsverbindungen.

Über die Halochromie-Erscheinungen der Verbindung gibt die folgende Tafel eine kurze Übersicht.

Konz. Schwefelsäure	violettrot
Konz. Salpetersäure	violett, dann blau
Phosphorsäure, geschmolzen	violettrot
Ameisensäure	violettrot, nicht sehr intensiv
Eisessig, mit wenig Wasser	violettrosa
Konz. Salzsäure	violettrot
Bromwasserstoff in Eisessig	violettrot
Chlorzink in Eisessig	violettrot
Perchlorsäure	violettrot, intensiv
Zinnchlorid	blau
Zinnbromid (geschmolzen)	blau

1) Hydrochlorid $C_{28}H_{28}O_3 \cdot 2HCl$: In eine Auflösung von 1 g S I in einem Gemisch von 50 ccm Äther und 5 ccm Eisessig wurde 4 Stdn. trockner Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach Waschen der Krystalle mit HCl-haltigem Äther wurden sie an der Luft getrocknet. Sie waren dann rein grün. Bei längerem Aufbewahren verfärbt sich die obere Schicht nach Violett. Ausb. 0.45 g.

Das Hydrochlorid wurde in reinem Alkohol gelöst und mit $n/10$ -NaOH auf farblos titriert. Die Verwendung eines Indicators (Methylrot) erübrigte sich, da die Halochromie von S I mit Mineralsäuren scharf erkennbar im Äquivalenzpunkt verschwindet.

1) Älteres Präparat v. Seebach. 0.4504 g Sbst. verbr. 14.0 ccm $n/10$ -NaOH = 11.41 % HCl.

2) Frisch dargestellt, nicht gewaschen, trocken gesaugt auf Glasnutsche. 0.4490 g Sbst. verbr. 16.1 ccm $n/10$ -NaOH = 13.16 % HCl.

3) Frisch dargestellt, mit HCl-haltigem Äther gewaschen, nur ganz kurz abgesaugt, an der Zimmerluft getrocknet. 0.3416 g Sbst. verbr. 14.1 ccm $n/10$ -NaOH = 15.15 % HCl.



Prüfung des Hydrochlorids auf HCl-Abgabe.

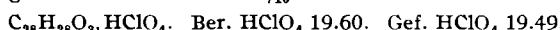
Das wie bei Analyse 3 frisch bereitete Hydrochlorid wurde im Exsiccator über Natronkalk 8 Tage im Vak. aufbewahrt. Das Präparat färbte sich dabei sehr bald schwarz und war zum Schluß teerartig verschmiert. Den eingetretenen Gewichtsverlust zeigt folgende Tafel:

Einwaage: 0.3996 g			Einwaage: 0.3996 g		
Nach	Verlust g	%	Nach	Verlust g	%
5 Stdn.	0.0138	3.45	96 Stdn.	0.0346	8.6
24 ..	0.0260	6.5	120 ..	0.0378	9.47
29 ..	0.0294	7.4	144 ..	0.0390	9.78
45 ..	0.0318	7.97	192 ..	0.0394	9.87
53 ..	0.0324	8.12			

Das Salz spaltet demnach im Vak. 1 Mol. HCl im Laufe von etwa 30 Stdn. ab, die Abgabe des zweiten Moleküls erfolgt dann langsamer unter gleichzeitiger Veränderung der organischen Komponente. Diese Zersetzungsmöglichkeit des Hydrochlorids macht das Ergebnis bei den Analysen 1) und 2) verständlich.

2) Perchlorat $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{O}_3 \cdot \text{HClO}_4$: 1 g S I wurde in 20 ccm Eisessig gelöst, dazu 1 g HClO_4 (70-proz.) gegeben. Das Perchlorat schied sich sofort in grünen Krystallen ab. Nach 3 Stdn. wurde filtriert, zuerst mit Eisessig, dann mit Äther gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausb. 1 g. Ein Schmelzpunkt ließ sich nicht bestimmen, da die Substanz beim Erhitzen im Capillarröhrchen heftig detonierte.

Es wurde in alkohol. Lösung mit $n/10$ -NaOH auf Verschwinden der Halochromie titriert. 0.5000 g Sbst. verbr. 9.7 ccm $n/10$ -NaOH.



3) Hexabromostannat $(\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{O}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{SnBr}_6$: 0.6 g S I wurden unter Zusatz von etwas Eisessig in Äther gelöst, ebenso 0.8 g Zinnbromid. Beim Zusammengießen entstand eine rote, feinkristall. Fällung mit Bronze-Schimmer. Umkristallisiert aus siedendem Eisessig: Goldglänzende Krystalle, rhombisch. Ausb. 0.4 g.

0.1002 g Sbst. verbr. 4.1 ccm $n/10$ -NaOH.



4) Sulfat: Nach einer Mitteilung von Seebach schien das Sulfat von S I in zwei Formen vorzukommen, die eine in goldglänzenden Krystallen, die andere in Krystallen mit metallisch grünem Oberflächenglanz. Die zuerst genannte Form ist offenbar ein primäres Additionsprodukt mit Schwefelsäure, das sich in Berührung mit der Mutterlauge allmählich in das grüne, stabile Salz umwandelt.

Man erhält das goldglänzende Sulfat am besten, wenn man eine Probe S I mit 75-Vol.-proz. H_2SO_4 in einer Reibschale verreibt. Die alsbald abgeschiedene Verbindung

läßt sich aber nicht isolieren, da sie in keiner Weise von anhaftender Schwefelsäure zu befreien ist. Auch beim Abpressen auf Ton tritt die erwähnte Umwandlung ein, indem die ursprünglichen Krystalle zwischendurch zu einer harzigen Masse zerfließen, die sodann zu der grünen Verbindung erstarrt. Wie die analytische Untersuchung der letztgenannten zeigt (vergl. folgenden Abschnitt), handelt es sich bei dieser um ein Produkt, in dem die Schwefelsäure z. Tl. schon unter Substitution in den organischen Komplex eingetreten ist.

III) Verhalten gegenüber Schwefelsäure.

1) Sulfat der Monosulfonsäure $C_{28}H_{27}O_3SO_3H$ (XV), $H_2SO_4 + 6H_2O$.

A) Isolierung und Analyse: Um das grüne stabile Sulfat rein zu erhalten, wurde jeweils die Auflösung von 1 g S I in Benzol mit 10 ccm einer etwa 75-Vol.-proz. Schwefelsäure (3 Vol. konz. Schwefelsäure + 1 Vol. Wasser) geschüttelt, darauf das Benzol unter gelindem Erwärmen im Vak. abgedampft und die Schwefelsäure-Lösung einige Tage gut verschlossen stehengelassen. Dann wurde das abgeschiedene Reaktionsprodukt abgesaugt und auf Ton sorgfältig von der anhaftenden Schwefelsäure befreit. Zur Analyse wurde z. Tl. ein solches Präparat direkt verwandt, in anderen Fällen wurde es vorher in absol. Äther aufgeschlämmt und von diesem entweder sofort oder nach einigen Stunden abgesaugt. In besonderen Versuchen wurde die anhaftende Schwefelsäure den Krystallen durch Auswaschen mit Essigester auf der Glasfilternutsche direkt entzogen. Die so bereitete Verbindung schmolz zwischen 120° und 125°.

Daß es sich bei dem grünen Salz nicht um ein einfaches Additionsprodukt von Schwefelsäure an S I handelt, wurde schon erkannt, als zunächst ein älteres von Seebach stammendes und noch nicht analysiertes Präparat analog den vorher beschriebenen Säure-Additionsprodukten durch einfache Titration in der währ.-alkohol. Lösung auf seinen Gehalt an Säure untersucht wurde. Dabei fiel es auf, daß hier im Gegensatz zu jenen Fällen die organische Komponente auch durch einen großen Wasserzusatz nicht zur Ausfällung gebracht wurde, ja, daß dieses Salz sich sogar schon in Wasser unzersetzt und mit tiefroter Farbe auflöst. Dies ist um so bemerkenswerter, als die frisch bereitete Auflösung von S I in konz. Schwefelsäure durch ausreichenden Wasserzusatz ohne weiteres unter Abscheidung von S I entfärbt wird. Erst bei einem Aufbewahren hört die Fällbarkeit der Verbindung aus der schwefelsauren Lösung auf, da allmählich Sulfurierung eintritt. Auf einem derartigen Vorgang beruht offenbar auch die Umwandlung des primären goldglänzenden Sulfats in die grüne Verbindung. Diese Auffassung bestätigte sich, als zum Vergleich mit dem Ergebnis der Titration der Schwefelsäure-Gehalt des Seebachschen Präparats durch Fällungsanalyse wie auch nach Carius bestimmt wurde. Während sich aus dem Verbrauch an $n/10$ -NaOH 19.3% H_2SO_4 berechneten, lieferte die Fällung als $BaSO_4$ nur 16.4% H_2SO_4 und die Carius-Bestimmung 24.1% H_2SO_4 . Aus diesen Zahlen ließ sich jedoch keine einfache Formel für die Zusammensetzung der Verbindung ableiten. Aus diesem Grunde wurden eine größere Anzahl von Präparaten nach den obigen Verfahren bereitet und analysiert. Geprüft wurde zunächst der Gehalt an titrierbarer Säure, außerdem in einzelnen Fällen der als $BaSO_4$ fällbare Anteil und schließlich der Gesamt-Schwefel, der ebenso wie das Titrationsergebnis des besseren Vergleichs wegen in % Schwefelsäure umgerechnet wurde. Da die Substanz auf keine andere als die angegebene Weise von der anhaftenden Schwefelsäure befreit werden konnte, wurde zur Charakterisierung des titrierbaren Säuregehalts das Mittel aus sämtlichen niedrigsten Werten in % Schwefelsäure, soweit sie zwischen 22 und 23% liegen, gebildet. Die höheren Zahlen sind offensichtlich auf nicht genügende Entfernung der anhaftenden Schwefelsäure zurückzuführen.

Nr.	Behandlung	Sbst. g	NaOH ccm	H ₂ SO ₄ %
1	Nach dem Trocknen auf Tonteller mit Äther gewaschen	0.5004	22.50	22.50
2 A	Auf Tonteller getr., kurz mit Äther gewaschen	0.1068	4.80	22.49
2 B	Auf Tonteller getr., 3 Stdn. mit Äther gewaschen	0.1036	4.50	22.24
3 A	Mit Essigester kurz gewaschen	0.0995	4.90	24.65
		0.1040	5.20	25.20
3 B	4 Wochen im Wägeglas aufgehoben	0.1016	4.90	24.14
4	2-mal mit Essigester gew., 2 Stdn. an der Luft getr...	0.1007	4.55	22.61
5	3-mal mit Essigester gewaschen unter CaCl ₂ -Rohr abges.	0.0427	1.90	22.27
6	Auf Tonteller getr., nicht gewaschen	0.2642	11.60	21.97
7 A	Nicht gew., auf Ton getrocknet	0.1014	5.20	25.66
7 B	Nochmals auf Ton getrocknet	0.1010	4.70	23.29
7 C	Nochmals auf Ton getrocknet	0.1002	4.55	22.72
7 D	Nochmals auf Ton getrocknet	0.1011	4.60	22.77
8	Auf 80-Gew.-proz. H ₂ SO ₄ , auf Tonteller getr.	0.1998	8.85	22.18
	Im Mittel aus den im Druck hervorgehobenen Werten			22.52

Bei der Ausführung der Fällungsanalyse wurde beobachtet, daß beim Auswaschen des BaSO₄-Niederschlages die Salzsäure kräftig rot gefärbt abließ. Es war also offenbar etwas Sulfinsäure bzw. deren Bariumsalz vom Niederschlag absorbiert. Es wurde deshalb abwechselnd mehrfach mit Alkohol und Salzsäure ausgewaschen, bis die Farbe zum Verschwinden kam.

Nr.	g Sbst.	g BaSO ₄	% H ₂ SO ₄
3 A	0.1040	0.0454	18.34
3 B	0.1016	0.0414	17.12
8	0.1998	0.0734	15.44

Gesamt-Schwefelsäure-Bestimmung.

Nach Carius (Präparat 7 D). 0.2062 g Sbst.: 0.1471. g BaSO₄ = 29.96 % H₂SO₄.

Nach der Perlenrohr-Methode¹¹) (Präparat 8). 0.0388, 0.0304 g Sbst.: 0.0272, 0.0208 g BaSO₄ = 29.46, 28.75 % H₂SO₄. Gesamt-Schwefelsäure im Mittel = **29.40**%.

Die auf den drei verschiedenen Wegen erhaltenen Prozentzahlen für Schwefelsäure lassen sich in folgender Weise miteinander in Beziehung bringen:

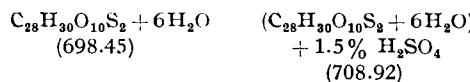
Setzt man den einfachsten in Betracht kommenden Fall, daß die grünen Krystalle aus einer Verbindung der Monosulfinsäure von S I mit 1 Mol. Schwefelsäure bestehen, so müssen sich fällbare:titrierbarer:Gesamt-Säure verhalten wie 1:1.5:2. Dies scheint allerdings nur in grober Annäherung der Fall zu sein. Berücksichtigt man aber, daß die Krystalle sicherlich nicht völlig von anhaftender überschüssiger Schwefelsäure befreit werden konnten, daß also alle drei Analysen-Verfahren den gleichen Säureüberschuß aufweisen müssen, so kommt man zwangslässig zu dem Verhältnis 14.0 (+ 1.44):21.0 (+ 1.52):28.0 (+ 1.4), d. h. der Schwefelsäureüberschuß beträgt 1.4—1.5%, und nach Abzug dieses Betrages stehen die Prozentzahlen für die gebundene Säure wirklich in dem geforderten Verhältnis.

¹¹) Vergl. Gattermann-Wieland.

Nun berechnen sich aber die entsprechenden Schwefelsäurewerte für ein saures Sulfat der Monosulfonsäure $C_{28}H_{27}O_8 \cdot SO_3H$, H_2SO_4 zu 16.6:24.9:33.2%.

Um diese Unstimmigkeit zu klären, wurde eine Probe des Präparates 8 einer vollständigen Analyse unterworfen, bei der außer C, H und S auch der Methoxylgehalt ermittelt wurde. Aus der nachstehend wiedergegebenen Bestimmung läßt sich in befriedigender Übereinstimmung mit den Säureanalysen folgern, daß es sich bei den grünen Krystallen in der Tat um ein saures Sulfat der Monosulfonsäure handelt, das jedoch 6 Mol. Krystallwasser enthält und durch etwa 1.5% anhaftende Schwefelsäure verunreinigt ist.

5.197 mg Sbst.: 8.975 mg CO_2 , 2.790 mg H_2O . — 3.81 mg Sbst.: 3.785 mg AgJ (Methoxyl). — 10.272 mg Sbst.: 7.060 mg $BaSO_4$.



	Berechnet	Berechnet	Gefunden
C	48.11	47.40	47.11
H	6.06	5.97	6.01
CH_3O	13.32	13.13	13.13
S	9.18	9.53	9.44
H_2SO_4 ges.	28.08	29.15	28.9; 29.4
H_2SO_4 titr.	21.06	22.23	22.5
H_2SO_4 gef.	14.04	15.31	15.4

Prüfung der Farbstärke und Beständigkeit des Sulfats in wässriger Lösung: 0.1 g Sulfat in 10 l Wasser zeigt noch deutliche rosa Färbung. Diese Verdünnung entspricht etwa einer Konzentration von 1.43×10^{-6} Mol/l und da die Verbindung dreibasisch ist, einem pH von 4.37.

B) Verhalten gegen Brom: Gibt man zu der violettroten Lösung des Sulfats der Sulfonsäure einige Tropfen Bromwasser, so läuft jeder Tropfen eine blaugrüne Färbung hervor, die sofort wieder verschwindet. Titriert man vorsichtig mit einer Bromlösung von bekanntem Gehalt, so läßt sich der Punkt scharf erkennen, bei dem diese Eintropf-Farbe fortbleibt. Die Farbe der Lösung ist dann nur noch rosa. Die quantitative Ermittlung des Bromverbrauchs wird sowohl ohne als auch mit Abpufferung der Säure mit Natriumacetat durchgeführt.

a) Gehalt der Bromlösung: 0.00216 g Brom/ccm.

1) Ohne Acetat. 0.0986 g Sbst. gelöst in 100 ccm, davon 20 ccm. Verbr. 2.4 ccm Bromwasser.

Bromverbrauch: 2.30 Atome.

2) Mit Acetat. Bei Zusatz des Acetats verschwindet die rote Halochromie, während die Eintropf-Farbe wie vorher zu beobachten ist. Verbr. 2.25 ccm Bromwasser.

Bromverbrauch: 2.16 Atome.

b) Gehalt der Bromlösung: 0.00208 g Brom/ccm.

1) Ohne Acetat. Verbr. 2.3 ccm Bromlösung.

Bromverbrauch: 2.12 Atome.

2) Mit Acetat. Verbr. 2.0 ccm Bromlösung.

Bromverbrauch: 1.85 Atome.

In den beiden letztgenannten Fällen wurden nach Beendigung der Titration nochmals die gleichen Mengen Bromlösung zugesetzt, 15 Min. stehengelassen und dann mit n_{10} -Thiosulfat zurücktitriert. Dabei zeigte sich, daß nur etwa $1/3$ des neu zugefügten

Broms noch vorhanden war. Anscheinend wird also von der Substanz noch mehr Brom, wenn auch nur langsam, aufgenommen.

2) Trisulfonsäure (XVI).

a) Bariumsalz: 0.5 g S I wurden in Benzol gelöst, dazu 2.5 g Schwefelsäuremonohydrat gegeben und das Benzol im Vak. bei 60° abgedampft. Die Lösung blieb im Wasserbad so lange bei 70°, bis sie gleichmäßig dunkelrot aussah. Dann wurde eine heiße Lösung von 7 g $\text{Ba}(\text{OH})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ in Wasser eingetragen und nach dem Absetzen des Bariumsulfats filtriert. Die Lösung war dann farblos und zeigte keine SO_4 -Reaktion mehr. Zur Entfernung des überschüssigen Baryts wurde in die heiße, schwach alkalisch reagierende Lösung CO_2 bis zur schwach sauren Reaktion eingeleitet. Das Filtrat wurde sodann in einer Platinschale bei 60—65° fast ganz eingedampft, der schleimige Rückstand nach Zusatz von Alkohol filtriert und getrocknet. Das Bariumsalz bildete ein stark glänzendes, graugelbliches, amorphes Pulver, das nicht in krystallisierte Form zu erhalten war. Ausb. 0.3 g. Die Verbindung ist zwar nur in heißem Wasser in Lösung zu bringen, läßt sich daraus jedoch weder durch Abkühlen noch durch Einengen wieder abscheiden. Dagegen kann sie aus der stark konzentrierten Lösung durch Alkohol gefällt werden.

0.2002, 0.2013 g Sbst.: 0.0802, 0.1848 g BaSO_4 .

$(\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{O}_{12}\text{S}_3)_2\text{Ba}_3$. Ber. Ba 24.0, S 11.3. Gef. Ba 23.6, S 12.6.

b) Versuch zur Darstellung der freien Trisulfonsäure: 1 g S I wurde in das Bariumsalz verwandelt und dieses in kochendem Wasser gelöst. Nach genauer Neutralisation mit $n/2$ -Schwefelsäure (Methylrot) wurde vom ausgeschiedenen Bariumsulfat abfiltriert und die Lösung eingedampft. Es blieb ein roter Lack zurück, der keine Neigung zum Krystallisieren zeigte. Von wenig Wasser wird die Verbindung mit violettröter Farbe gelöst, die schon bei mäßiger Verdünnung verschwindet und erst bei kräftigem Ansäuern mit starken Mineralsäuren wieder auftritt. Alkohol löst ziemlich leicht unter völliger Entfärbung.

Um festzustellen, daß die beobachteten Farberscheinungen in keinem Zusammenhang mit dem bei der Neutralisation verwandten Indicator stehen und außerdem auch nicht etwa auf eine Spur überschüssiger Schwefelsäure zurückzuführen sind, wurde bei einem weiteren Ansatz nur drei Viertel des Bariumgehalts durch Schwefelsäure entfernt. Nach dem Eindampfen des Filtrats wurde der gleiche violette Lack erhalten.

c) Verhalten gegen Brom: Jeder einfallende Tropfen Bromwasser ruft in der farblosen wäßr. Lösung des Bariumsalzes anfangs eine dunkelblaue, nur einen Augenblick zu beobachtende Farbe hervor. Mit ihrem Vergehen tritt eine bei zunehmender Brommenge sich vertiefende, rosarote Färbung der Flüssigkeit auf, bis plötzlich die blaue Eintropf-Farbe bei weiterem Bromzusatz ausbleibt. Unterbricht man diesen in demselben Augenblick, so blaßt auch die rote Farbe im Laufe einiger Minuten ab, und es bleibt schließlich ein schwacher violettrosa Ton übrig. In der stark schwefelsauren violettröten Lösung ist die blaue Eintropf-Farbe ebenfalls zu beobachten.

Die Bestimmung des Bromverbrauchs bis zum Verschwinden der Eintropf-Farbe ergab in mehreren Ansätzen übereinstimmend den auffallenden Wert von nur wenig mehr als einem Bromatom auf ein Molekül Trisulfonsäure.

Da die Lösung des Bariumsalzes als unlöslichen Rückstand etwa 7% Bariumsulfat enthielt, muß zu den gefundenen Werten noch ein entsprechender Betrag addiert werden.

Titration ohne Säurezusatz.

Versuch 1: 0.108 g Bariumsalz (Mol.-Gew. 1711) mit Wasser gelöst zu 100 ccm. 25 ccm davon verbr. 0.4 ccm Bromwasser (0.00663 g Br in 1 ccm). Bromverbr.: $2.100 + 0.147 = 2.247$ Atome, d. h. für jedes Mol. der dem Bariumsalz zugrunde liegenden Trisulfonsäure 1.12 Atome.

Versuch 2: 0.200 g Bariumsalz, gelöst in etwa 50 ccm Wasser, verbr. 2.9 ccm Bromwasser (0.00663 g in 1 ccm). Bromverbr.: $2.14 + 0.15 = 2.29$ Atome, d. h. für 1 Mol. Trisulfonsäure 1.14 Atome.

Titration mit Säurezusatz.

Versuch 3: 0.100 g Bariumsalz mit Wasser gelöst zu 100 ccm. 25 ccm davon, unter Zusatz von starker Schwefelsäure, bis kräftige violettrete Halochromie eintrat, verbr. bis zum Verschwinden der blauen Eintropf-Farbe (Flüssigkeit hellblau) 0.4 ccm Bromwasser (0.00663 g in 1 ccm). Bromverbr.: $2.27 + 0.16 = 2.43$ Atome, d. h. für 1 Mol. Trisulfonsäure 1.21 Atome.

IV) Verseifung von S I.

1) Methyl-3,5-di-[*p*-oxy-phenyl]-benzol (XXIV) $C_{19}H_{16}O_2 + 2 H_2O$.

2 g S I wurden in 10 ccm Eisessig unter Zusatz von 4 ccm Wasser gelöst und mit 20 ccm Eisessig-Bromwasserstoff 6 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Die Lösung wurde mit so viel Natronlauge versetzt, daß das zuerst ausgefällte Phenol wieder gelöst wurde, von einigen Flocken abfiltriert, mit Kohle zur Entfärbung aufgekocht und dann Kohlendioxyd eingeleitet. Die flockige, feinkristalline Fällung wurde abgesaugt und aus verd. Alkohol umkristallisiert. Die farblosen Blättchen zeigen bei langsamem Erhitzen einen Schmp. von 108° , die Schmelze erstarrt jedoch dann wieder und schmilzt erneut bei 140° . Bei raschem Erhitzen im Capillarröhrchen tritt schon von 100° an Wasserabspaltung unter Aufschäumen ein. Ausb. roh 1.26 g. Die Substanz ist löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, unlöslich in Wasser.

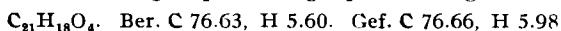
0.2486 g Sbst.: Gewichtsverlust bei der Entwässerung im Vak. 0.0292 g = 11.7%.

5.456 mg H_2O -freie Sbst.: 16.430 mg CO_2 , 2.770 mg H_2O , 0.034 mg Rest.



Acetyl derivat des Phenols: 0.9 g des Phenols wurden mit 6 g Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat 2 Stdn. am Rückflußkühler gekocht, die Lösung mit Pottasche neutralisiert und ausgeäthert. Nach dem Abdunsten des Äthers hinterblieben 0.5 g der in Nadeln krystallisierten Acetylverbindung vom Schmp. 139° (aus Alkohol).

4.944 mg Sbst.: 13.835 mg CO_2 , 2.630 mg H_2O , 0.022 mg Rest.



V) Anlagerung von Maleinsäureanhydrid an S I. $C_{32}H_{30}O_6$ (XVIII).

Die Reaktion wurde in Anlehnung an die Vorschrift von Windaus und Thiele¹²⁾ ausgeführt. 1 g S I, gelöst in 20 ccm Benzol, wird mit der Lösung

¹²⁾ A. 521, 160 [1936].

von 1 g Maleinsäureanhydrid in 5 ccm Benzol vermischt und 7 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Das Benzol wird dann im Vak. abgedampft, der zurückgebliebene gelbe Sirup mit Eisessig verrieben und über Nacht stehen gelassen. Es bilden sich gelbliche Nadeln, die, abgesaugt und aus heißem Eisessig umkristallisiert, einen Schmp. von 201—202° zeigen. Ausb. 0.25 g.

Ansätze mit Ligroin oder Xylol als Lösungsmittel ergeben keine höheren Ausbeuten. Aus der filtrierten Lösung fällt mit Wasser ein gelblich-weißer anorpher flockiger Niederschlag, der sich nicht krystallisieren lässt. Er wurde nicht näher untersucht. Die krystallisierte Verbindung ist leicht löslich in Chloroform, Aceton und Essigester, in der Hitze in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Äther.

5.032 mg Sbst. (krystall. Verb.): 13.860 mg CO₂, 2.710 mg H₂O, 0.006 mg Rest.
 $C_{32}H_{30}O_6$. Ber. C 75.25, H 5.93. Gef. C 75.12, H 6.02.

VI) Überführung von S I in S II durch Dehydrierung.

a) Mittels Broms: Gibt man zu einer Eisessiglösung von S I tropfenweise Brom, gelöst in dem gleichen Lösungsmittel, so tritt anfangs bei jedem Tropfen eine intensiv blaugrüne Färbung auf, die beim Umschwenken der Flüssigkeit sofort verschwindet und einer zunächst an Stärke zunehmenden violettroten Färbung Platz macht (Halochromie von S I durch den sich bildenden Bromwasserstoff). Nach Zugabe einer bestimmten Brommenge bleibt schlagartig die blaugrüne Eintropf-Farbe aus, und zugleich wird die Lösung farblos. Die gleiche Erscheinung beobachtet man auch in Gegenwart von Natriumacetat, nur fällt hier die Halochromie natürlich fort.

Titration auf Verschwinden der Eintropf-Farbe. Einwaage: 0.100 g S I gelöst mit Eisessig zu 100 ccm. Je 25 ccm dieser Lösung verbr. a) in Abwesenheit von Natriumacetat: 1.15 ccm, b) in Anwesenheit von Natriumacetat: 1.20 ccm Bronilösung (0.887 g Br in 100 ccm) = 2 Atome Brom je Mol.

Präparative Darstellung des Titrationsproduktes: 1 g S I, gelöst in etwa 30 ccm Eisessig, wurde ohne Zusatz von Natriumacetat mit 50 ccm der obigen Bronilösung versetzt. Dann wurde Wasser bis zur beginnenden Trübung zugegeben und die Säure mit Natronlauge abgestumpft. Es wurde ausgeäthert, die Ätherlösung 2-mal mit Wasser gewaschen, über Pottasche getrocknet und der Äther bis auf einen kleinen Rest abgedampft. Beim Erkalten trat Krystallisation ein. Nach dem Umkristallisieren aus heißem verd. Eisessig wurden farblose Nadeln vom Schmp. 133—134° erhalten. Ausb. 0.62 g.

b) Mittels Wasserstoffperoxyds: Eine Auflösung von 1 g S I in 20 ccm Eisessig wird mit 2 ccm Wasserstoffperoxyd (30-proz.) versetzt, wobei die Substanz z. Tl. in Form einer Emulsion ausgeschieden wird. Es wird nun zum Sieden erhitzt, bis nach eingetretenem Klarwerden der Flüssigkeit und vorübergehender orangeroter Färbung Aufhellung zu Hellgelb erfolgt ist. Man lässt jetzt langsam erkalten. Beim Anreiben der etwas nachgedunkelten Lösung krystallisiert das Dehydrierungsprodukt in Nadeln vom Schmp. 129—130° aus. Ausb. etwa 0.6 g. Schmp. bei 131—132° (aus Alkohol), nach dem Mischschmelzpunkt identisch mit dem durch Bromeinwirkung bereiteten Präparat. Eine nicht zu starke Erhöhung oder Verringerung der Wasserstoffperoxydmenge übt keinen Einfluß auf die Ausbeute aus, nur bei allzu starkem Überschuß erhält man keine Krystallisation.

VII) Verhalten von S I und seinem Maleinsäure-Additionsprodukt gegen Phthalmonopersäure: Bestimmung der Anzahl der Doppelbindungen.

Quantitative Bestimmung: Sie wurde im allgemeinen nach dem von Böhme¹³⁾ angegebenen Verfahren durchgeführt. Da die zu untersuchenden Substanzen im vorliegenden Falle in Äther eine zu geringe Löslichkeit haben, wurde als Lösungsmittel für S I sowohl Aceton als auch Chloroform angewandt. Das Maleinsäure-Additionsprodukt kam nur in letzterem gelöst zur Anwendung. Die Substanz wurde jeweils in einem 50 ccm-Meßkolben mit 15 ccm des Lösungsmittels aufgelöst und der Kolben in eine Kältemischung gestellt. Nach erfolgter Abkühlung wurden 15 bzw. 25 ccm der auf -15° gekühlten Persäurelösung zugegeben und die Mischung nach gutem Umschwenken während 1—24 Stdn. oder noch länger bei Raumtemperatur bzw. in einem bei 20° gehaltenem Bade aufbewahrt. Zur Ausführung der Titration wurde in dem bei jedem Versuch besonders angegebenen Zeitpunkt der Kolben mit Äther bis zur Marke aufgefüllt. Von der gut durchmischten Flüssigkeit wurden sodann 5 ccm zu 30 ccm einer 20-proz. Kaliumjodidlösung gegeben. Die Mischung blieb 10 Min. verschlossen unter gelegentlichem Umschütteln stehen. Anschließend wurde mit $n/_{20}$ -Na₂S₂O₃-Lösung bis zur Entfärbung titriert.

Im gleichzeitig vorgenommenen Blindversuch wurden 15 ccm der ursprünglich verwendeten Persäurelösung nach ihrer vorherigen Abkühlung auf -15° abgemessen und zu der gleichen Menge Lösungsmittel wie bei der Bestimmung gegeben. Die Probe wurde ebensolange wie dort bei 20° gehalten, sodann mit Äther aufgefüllt und der Persäuregehalt in ebenfalls 5 ccm unter den gleichen Bedingungen titriert und der gefundene Wert in ccm $n/_{20}$ -Thiosulfat auf 15 bzw. 25 ccm im Versuch angewandter Persäurelösung umgerechnet. Nur in einem Versuch wurden bei der Blindprobe 2 ccm der äther. Persäurelösung ohne vorherige Verdünnung mit dem Lösungsmittel (Aceton) titriert und der gefundene Wert auf 15 ccm umgerechnet. Der Vergleich mit den Ergebnissen der Blindprobe zeigt, daß die Beimischung von Aceton zu der äther. Persäurelösung von keinem nachteiligen Einfluß auf deren Haltbarkeit ist. Aus dem Verbrauch an Thiosulfat läßt sich die in den obigen 50 ccm noch vorhandene Menge Persäure leicht ersehen, und aus der Differenz beider Bestimmungen berechnet man den Verbrauch an Sauerstoff durch die Substanz.

Als Beispiel für eine Reihe gleichwertiger Versuche seien folgende Werte angegeben:

0.250 g Sbst.: Titriert nach 1 Stde. bei 15° : Ber. 3. Gef. 3.03. Titriert nach 4 Stdn. bei 15° : Ber. 3. Gef. 3.07.

Im Mittel: Ber. 3. Gef. 3.05 (in Aceton). Ber. 3. Gef. 3.1 (in CHCl₃).

Titration des Maleinsäureanhydrid-Adduktes von S I mit Phthalmonopersäure: Ber. 1. Gef. 0.97 (in CHCl₃).

Titration des 2.4.6-Trianisyl-hexenons (6): Ber. 1. Gef. 0.99 (in Aceton).

Beim Vermischen der hellgelben Chloroformlösung von S I mit der Persäurelösung tritt schon in der Kälte sofort eine Grünfärbung auf, die sich während einiger Minuten bis zu einem ziemlich dunklen Ton verstärkt, um im Verlauf einiger weiterer Minuten dann wieder zu verschwinden. Bei Verwendung von Aceton als Lösungsmittel war zunächst auf eine derartige Farberscheinung nicht geachtet worden. Es wurde deshalb ein Versuch nachträglich ausgeführt. Dabei war festzustellen, daß sie auch hier zu beobachten ist.

VIII) Versuche zum oxydativen Abbau von S I.

1. Mittels KMnO₄.

Hierzu wurden 0.315 g KMnO₄ in 20 ccm Dioxan + 3 ccm H₂O gegeben. Nach 15 Min. begann MnO₂-Abscheidung unter Erwärmung. Nach Beendigung der Reaktion wurde filtriert und die Lösung in 2 Tle. geteilt. Ein Teil, mit Wasser versetzt, reduzierte

ammoniakalische Silbernitratlösung langsam. Formaldehyd war nicht nachweisbar. Der andere Teil wurde in einer Platinschale abgedampft: Rückstand gelbes Öl, das beim Erkalten glasig erstarrte, aber nicht krystallisierte.

2. Mittels Chromsäure.

In einer Vorprobe wurde S I in reinem Eisessig gelöst und dazu eine Lösung von CrO_3 in Eisessig gegeben: Blaugrüne Halochromie, die beim Kochen verschwand. Es entstand eine dichroitisch grünrote Lösung, die beim weiteren Zusatz von CrO_3 auch nach der Abkühlung rein grün aussah. Auf Zusatz von Wasser fiel ein Niederschlag, der mit Äther ausgezogen wurde. Die äther. Lösung wurde 3-mal mit Wasser gewaschen und mit Bicarbonat neutralisiert. Nach dem Trocknen mit CaCl_2 wurde das Lösungsmittel an der Luft verdunstet. Der Rückstand bildete einen gelben Sirup, der nicht krystallisierte.

Daraufhin wurden 0.80 g S I in wenig Eisessig gelöst und dazu eine Lösung von 1.60 g CrO_3 in Eisessig gegeben. Die Mischung wurde 1 Stde. am Rückflußkühler gekocht, der Eisessig im Vak. abgedampft und der Rückstand mit Natronlauge aufgenommen. Diese Lösung wurde 2-mal ausgeäthert, der äther. Anteil über Chlorkalcium getrocknet und eingedampft. Es hinterblieb ein gelbbrauner Sirup, der nicht krystallisierbar war, auch nicht nach Animpfen mit einer Spur Anisol. Die Natronlaugelösung wurde mit Salzsäure angesäuert, die ausgefallenen weißen Flocken in Äther aufgenommen, getrocknet und eingedampft. Die zurückbleibenden hellgelben Krystalle ließen sich aus heißem Wasser umkrystallisieren: Farblose Nadeln vom Schmp. 183°. Es war Anissäure entstanden.

Oxydation von S I mit Bleitetraacetat.

4 g S I wurden in 50 ccm Eisessig (gegen CrO_3 beständig) gelöst und 25 g Bleitetraacetat zugegeben. Die rote Mischung wurde etwa 5 Stdn. auf 60° gehalten und färbte sich dabei dunkelrot. Nach dem Abkühlen wurde mit der 10-fachen Menge H_2O versetzt, 2-mal ausgeäthert, die äther. Auszüge 2-mal mit Wasser und 1-mal mit Bicarbonat ausgeschüttelt. Die mit Bicarbonat neutralisierten wässr. Auszüge wurden filtriert, nochmals ausgeäthert und die vereinigten Ätherauszüge mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand, ein gelbbraunes Harz, wurde mit 25 ccm absol. alkohol. Natronlauge (etwa 2-n.) und 30 ccm absol. Alkohol auf dem Wasserbad auf 70—75° erwärmt und bei dieser Temperatur etwa 2 Stdn. gehalten. Nach dem Abkühlen wurde filtriert, der Alkohol abgedampft und der Rückstand in 2 Tl. geteilt.

1) Der eine Teil wurde mit 5 g Tetraacetat und 20 ccm Eisessig $\frac{1}{2}$ Stde. bei Zimmertemperatur stehengelassen. Dann eine Probe mit wässr. H_2SO_4 und Fuchsinschweifiger Säure versetzt: Rotfärbung, die auch nach Zusatz von Salzsäure nicht verschwand. Damit war die Anwesenheit von Formaldehyd nachgewiesen. Zur Sicherheit wurde noch nach der Vorschrift von Willstätter¹⁴⁾ geprüft. Auch diese Probe ergab einwandfrei die Gegenwart von Formaldehyd¹⁵⁾.

¹⁴⁾ Willstätter u. Stoll, Untersuchungen über die Assimilation der Kohlensäure, Berlin 1918, S. 388.

¹⁵⁾ Durch die vorangehende Behandlung des Reaktionsproduktes mit alkohol. Alkali erscheint mir die Bildung des Formaldehyds aus der Substanz S I nicht zwingend, da der Aldehyd aus dem verwendeten Alkohol stammen könnte. E. Müller.

2) Der andere Teil wurde in Anlehnung an Criegee¹⁶⁾ aufgearbeitet. Die Gesamtmenge wurde mit 2.7 g Tetraacetat in 10 ccm Eisessig auf dem Wasserbad etwa 1 Stde. auf 60° gehalten, die Lösung nach dem Erkalten mit Wasser versetzt, ausgeäthert, der Äther 2-mal mit Wasser, dann mit Bicarbonat gewaschen und schließlich der Bicarbonatauszug mit Salzsäure angesäuert. Der dabei entstehende Niederschlag wurde mit Hilfe von Äther isoliert und aus Wasser umkristallisiert. Die erhaltenen Nadeln zeigten einen Schmp. von 177—179°. Es war also auch bei dieser Oxydation Anisäure entstanden.

Der Ätherauszug wurde mit Calciumchlorid getrocknet und abgedampft. Es blieben 0.2 g eines ölichen Rückstandes, aus dem weder direkt, noch nach Behandlung mit Phenylhydrazin irgendeine krystallisierte Verbindung zu gewinnen war.

IX) Oxydation von S II mittels CrO₃ in Eisessig. Isolierung von Anisol.

0.87 g S II wurden in wenig Eisessig gelöst und eine Lösung von 1.7 g CrO₃ in Eisessig kalt dazu gegeben. Die Mischung wurde 1/2 Stde. am Rückflußkühler gekocht, der Eisessig im Vak. abgedampft und der Rückstand mit Natronlauge aufgenommen. In einem Scheidetrichter wurde 2-mal ausgeäthert, die äther. Lösung mit Calciumchlorid getrocknet und eingedampft. Der Rückstand bestand aus etwa 0.29 g hellgelber Nadeln, die aus siedendem Alkohol umkristallisiert einen Schmp. von 134° zeigten. Die Analyse ergab, daß es sich um Anisol (Schmp. 133°) handelte, Rohausb. etwa 50% d. Theorie.

4.695 mg Sbst.: 12.235 mg CO₂, 2.300 mg H₂O.

C₁₀H₁₄O₄. Ber. C 71.08, H 5.22. Gef. C 71.07, H 5.49.

Der Mischschmelzpunkt mit Anisol aus Anisoin zeigte ebenfalls keine Erniedrigung. Schmp. 133—134°.

Die ausgeätherte alkalische Chromitlösung wurde mit Salzsäure angesäuert. Durch Zugabe von Äther konnten jetzt daraus etwa 0.7 g einer in Nadeln krystallisierenden Säure isoliert werden, die sich nach Umkristallisieren aus Wasser durch ihren Schmp. 183° als Anissäure identifizieren ließ.

X) Katalytische Hydrierungen.

Die Versuche wurden in der üblichen Anordnung durchgeführt. Als Lösungsmittel wurde allgemein Eisessig benutzt. Da angesichts der verhältnismäßig geringen Substanzmengen und der zumeist ziemlich langen Versuchsdauer der Wasserstoffverbrauch ein entsprechend geringer war, mußte sorgfältig auf die Vermeidung jeglicher Fehlerquellen geachtet werden. Insbesondere wurde auf vollständige Dichtigkeit der Apparatur geachtet, des weiteren wurde durch wiederholt zwischen die einzelnen Versuche eingestreute Blindversuche festgestellt, daß der mit Wasserstoff unter dem Eisessig gesättigte Katalysator beim Einfüllen einer neuen Menge Flüssigkeit, wie sie ja mit der Zugabe der zu hydrierenden Substanzlösung statthat, stets etwa 5 ccm Wasserstoff zusätzlich verbraucht. Diese Tatsache ist offensichtlich darauf zurückzuführen, daß eine gewisse Katalysatormenge beim Schütteln sich an den Rohrwänden des Einfüllstutzens angesammelt und eine gewisse Menge Luftsauerstoff, der durch die einzufüllende Flüssigkeit hineingewirbelt wird, aufnimmt, auch wenn während des Einfüllens stets ein gelinder Wasserstoffstrom durch die Flöte geleitet wird. Diese 5 ccm wurden jedesmal von dem beobachteten Volumen abgezogen. Zur Sättigung wurde die jeweils abgewogene Menge

¹⁶⁾ A. 481, 281 [1930].

des Katalysators mit der gleichen Menge Eisessig, wie sie zur Auflösung der Substanz zur Anwendung kam, mit Wasserstoff bis zur absoluten Volumenkonstanz geschüttelt. Der Eisessig war stets 2-mal über Chromsäure und dann noch einmal für sich destilliert worden. Zur Berechnung der aufgenommenen Mol. H₂ wurde das verbrauchte Wasserstoffvolumen jeweils durch das für die Versuchsbedingungen (t, v, p) geltende Mol.-Volumen dividiert.

A) Mit Palladium.

Der Katalysator wurde auf Bariumsulfat niedergeschlagen. Die aufgenommene Menge Wasserstoff, die Hydrierungszeit sowie die angewandte Substanz- und Katalysatormenge sind in der folgenden Tafel wiedergegeben.

1) S I.

g Sbst.	g Katalysator	ccm H ₂	t	Mol. H ₂
0.4	2.0	42	100	1.75
0.1	3.0	13	—	2.10
0.4	2.0	42	—	1.70
0.5	2.5	57	160	1.85
0.2	2.0	26	80	2.09

2) Trianisylbenzol.

0.3 g Sbst. zeigten in Gegenwart von 0.5 g Katalysator keine merkliche Wasserstoffaufnahme.

3) Maleinsäureadditionsprodukt von S I.

0.2 g Sbst. zeigten in Gegenwart von 2 g Katalysator keine merkliche Wasserstoffaufnahme.

B) Mit Platinoxyd.

Der Katalysator wurde nach der Vorschrift von R. Adams¹⁷⁾ dargestellt.

In den tabellarischen Zusammensetzungen bedeuten die Zahlen der mit t gekennzeichneten Kolumnen die Zeit in Minuten bis zur Beendigung der Hydrierung.

1) S I.

g Sbst.	g Katalysator	ccm H ₂	t	Mol. H ₂
0.50	1.50	363	130	11.85
0.50	1.50	377	120	12.50
0.50	1.50	372	130	12.30
0.20	0.50	156	90	12.75
0.20	0.50	166	110	13.25
0.20	0.50	160	60	12.70

2) S II (1-Methyl-2.3.5-trianisyl-benzol).

g Sbst.	g Katalysator	ccm H ₂	t	Mol. H ₂
0.20	1.00	110	100	9.00
0.20	0.50	115	180	9.25
0.50	1.50	245	180	7.85
0.13	0.30	70	140	8.60

¹⁷⁾ Org. Syntheses 1, 452 [1932].

3) Trianisylbenzol.

g Sbst.	g Katalysator	ccm H ₂	t	Mol. H ₂
0.10	0.50	96	80	14.90
0.20	0.50	200	100	15.50
0.50	1.50	449	130	14.00
0.43	0.90	385	100	14.00
0.20	0.50	175	230	13.50
0.20	0.50	181	120	14.00
0.20	0.50	177	120	14.00
0.20	1.00	170	70	13.40
0.20	0.50	200	130	15.50
0.20	0.50	185	160	14.40
0.20	0.50	177	80	13.90
0.20	0.50	218	160	17.20
0.20	0.50	181	80	14.40

4) 1-Methyl-2.4.6-Trianisyl-benzol.

g Sbst.	g Katalysator	ccm H ₂	t	Mol. H ₂
0.065	0.15	56	100	14.0

5) Anethol.

g Sbst.	g Katalysator	ccm H ₂	t	Mol. H ₂
0.23	0.50	200	60	3.98

6) Dianisyläthylen.

g Sbst.	g Katalysator	ccm H ₂	t	Mol. H ₂
0.20	0.50	172	60	8.20

7) Trianisylmethan.

g Sbst.	g Katalysator	ccm H ₂	t	Mol. H ₂
0.20	0.50	158	570	10.40
0.10	0.50	98	210	12.45

8) Triphenylmethan.

g Sbst.	g Katalysator	ccm H ₂	t	Mol. H ₂
0.20	0.50	190	640	9.05

9) Triphenylbenzol.

g Sbst.	g Katalysator	ccm H ₂	t	Mol. H ₂
0.10	0.50	102	110	12.15
0.30	1.00	313	140	12.65

10) p-Kresolmethyläther.

g Sbst.	g Katalysator	ccm H ₂	t	Mol. H ₂
0.22	0.50	176	30	3.80
0.20	0.50	158	30	3.70

11) Anisol.

g Sbst.	g Katalysator	ccm H ₂	t	Mol. H ₂
0.10	0.25	91	20	3.81

Präparative Aufarbeitung der Hydrierungen.

1) Produkt aus SI.

Nach Abdampfen des Eisessigs im Vak. wurde der ölige Rückstand mit Alkohol aufgenommen. Da eine Krystallisation nicht zu erzielen war, wurde die Lösung eingedampft und dann im Vak. destilliert. Hellgelbes, dickes Harz vom Sdp.₃₃ 255—256°.

5.176 mg Sbst.: 15.600 mg CO₂, 5.530 mg H₂O. — Gef. C 82.22, H 11.96.

Zum Vergleich mit diesem Analysenergebnis seien die theoretischen Werte für einige als Hydrierungsprodukte in Betracht kommende Verbindungen, die z. Tl. unter Methoxylverlust aus SI. hervorgehen könnten, angegeben.

Mögliche Formel	C	H
C ₂₈ H ₅₂ O ₃	75.23	12.01
C ₂₇ H ₅₀ O ₂	79.72	12.46
C ₂₇ H ₄₈ O ₂	80.52	11.52
C ₂₆ H ₄₈ O	82.99	12.85
C ₂₆ H ₄₄ O	83.80	11.91

Daraus ist ersichtlich, daß ein Gemisch aus verschiedenen von derartigen Hydrierungsprodukten vorliegt, dem möglicherweise auch noch methoxyl-freie Kohlenwasserstoffe von hohem Hydrierungsgrad beigemengt sind.

2) Produkt aus Trianisylbenzol.

Perhydro-triphenylbenzol C₂₄H₄₂: Gegen Ende der Hydrierung war häufig in der Flüssigkeit über dem Katalysator ein farbloser, krystalliner Niederschlag zu erkennen, der sich nach Abschluß der Wasserstoffaufnahme bei einem Stehenlassen in allen Fällen einstellte bzw. vermehrte. Er wurde durch gelindes Erwärmen in Lösung gebracht, die Flüssigkeit vom Katalysator abfiltriert und im Vak. eingedampft. Der krystalline Rückstand ließ sich aus Alkohol umkrystallisieren: Farblose Nadeln vom Schmp. 153—155°. Ausb. aus 0.93 g Trianisylbenzol 0.05 g. Nach 3-maligem Umkrystallisieren Schmp. 157—159°; durch Sublimation stieg der Schmelzpunkt nicht weiter an.

Die Verbindung erwies sich in ihrem Verhalten gegen Brom (Eisessig) und KMnO₄ (Aceton) als gesättigt.

5.002 mg Sbst.: 15.91 mg CO₂, 5.70 mg H₂O. — 0.0098, 0.0102 g Sbst. in 0.1214, 0.1746 g Campher: Δ=10° (176—166°), 7° (176—169°).

C₂₄H₄₂. Ber. C 87.18, H 12.87, Mol.-Gew. 330.
Gef. „, 86.92, „, 12.77, „, 323, 330.

3) Produkt aus Triphenylbenzol.

Das Hydrierungsprodukt wurde wie im Falle des Trianisylbenzols aufgearbeitet. Es konnten die gleichen Krystalle, jedoch nur in sehr geringer Ausbeute, erhalten werden. Der Mischschmelzpunkt ergab die Identität der beiden Verbindungen, wie zu erwarten war.

Daneben ergaben sich als Hauptprodukt der Hydrierung ölige Präparate, die nicht krystallisierten. Es handelte sich dabei offenbar um ein Gemisch verschieden weitgehend hydrierter Verbindungen.