

**JOURNAL**  
FÜR  
**PRAKTISCHE**  
**CHEMIE**

**GEGRÜNDET**

VON

**OTTO LINNÉ ERDMANN**

FORTGESETZT VON

**HERMANN KOLBE UND E. VON MEYER**

**BAND 237**



1 9 3 1

---

LEIPZIG / VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH

**JOURNAL**  
FÜR  
**PRAKTISCHE**  
**CHEMIE**

**NEUE FOLGE**

HERAUSGEGEBEN VON

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

GESCHÄFTSFÜHRENDE HERAUSGEBER

**PROF. DR. B. RASSOW**  
LEIPZIG

**BAND 129**



1 9 8 1

---

LEIPZIG / VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

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

Printed in Germany

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig





# Inhalt

zu Band 129

(Neue Folge)

## Erstes, zweites und drittes Heft

(Januar 1931)

	Seite
Mitteilung aus dem Organisch-chemischen Laboratorium der Universität Upsala (Prof. Dr. L. Ramberg).	
Bertil Englund: Die Reaktion zwischen mehrwertigen Alkoholen oder Phenolen und Arsenverbindungen, speziell Arsonessigsäure, III. (Mit 2 Figuren) . . .	1
Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.	
W. Dilthey und R. Dinklage: Über neue Farbstoffe der Anilinblausreihe, sowie über die Perchlorate einiger wichtiger Triphenylmethanfarbstoffe. (Heteropolare Kohlenstoffverbindungen, XII.) . . . . .	24
Paul Pfeiffer, Erwin Breith und Hans Hoyer: Oxy-benzylchromanone. 11. Mitteilung zur Brasilin- und Hämatoxylinfrage . . . . .	31
Vincent Jacobi: Über die Reaktionsfähigkeit der Substituenten am C <sub>6</sub> -Kern . . . . .	55

## Viertes und fünftes Heft

(Januar 1931)

Mitteilungen aus dem Chemischen Laboratorium der Forsttechnischen Akademie zu Leningrad.	
W. Krestinski, A. Liwerowski und W. Malmberg: Terpentin- und Holzterpentinöle. Zur Frage über die Zusammensetzung der Holzterpentinöle aus Pinus sylvestris. (Mit 2 Figuren) . . . . .	97

	Seite
W. Krestinski und L. Baschenowa-Koslowskaja: Terpentin- und Holzterpentinöle. Über das linksdrehende Terpentinöl aus <i>Pinus sylvestris</i> . (Mit einer Figur) . . . . .	104
W. Krestinski, F. Ssolodki u. G. Tolski: Terpentin- und Holzterpentinöle. Zur Frage über die Zusammensetzung der Alkoholfraktion der Holzterpentinöle. (Mit 2 Figuren) . . . . .	115
Mitteilung aus dem Laboratorium für Organische Chemie an der Universität Upsala (Prof. Dr. L. Ramberg).	
J. A. Reuterskiöld: Über Propylen-bis-thioglykolsäure und Propylen-bis-sulfonessigsäure . . . . .	121
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.	
Paul Pfeiffer und Paul Schneider: Zur Theorie der Halogensubstitution, II. . . . .	129
<b>Sechstes, siebentes, achtes und neuntes Heft</b>	
(Februar 1931)	
K. Stephan und Marg. Düker: Über das Öl von <i>Eucalyptus dives</i> . . . . .	145
Mitteilung aus dem Institut für angewandte Chemie der Universität Erlangen.	
M. Busch und Konrad Schmidt: Über das Verhalten von Ketonhydrazonen gegen Diazoniumsalze . . . . .	151
Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.	
Paul Pfeiffer, E. Buchholz und O. Bauer: Innere Komplexsalze von Oxyaldiminen und Oxyketiminen . . . . .	168
W. Dilthey und W. Nagel: Zur Kenntnis der Kieselsäuren, II. . . . .	178
W. Dilthey, O. Blankenburg, W. Brandt, W. Braun, R. Dinklage, W. Huthwelker und W. Schommer: Die Wirkung der Nitrogruppe auf die Salzfarbe positiver Ionen. (Heteropolare Kohlenstoffverbindungen, XIII.) . . . . .	189
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.	
R. Stollé und W. Brandt: Über N-Diäthylamino-N'-phenylharnstoff . . . . .	206

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

Gustav Heller und Theodor Hemmer: Chinonbildung aus Nitroacetaminohydrochinon . . . . . 207

Gustav Heller: Über die Einwirkung von Brom auf Phenole. (Nach Versuchen von Werner Dietrich, Theodor Hemmer, Horst Kätzler, Erhard Rottsahl und P. G. Zambalos) . . . . . 211

### Zehntes, elftes und zwölftes Heft

(März 1931)

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

Gustav Heller: Einwirkung von Brom auf Acetaminooxybenzoesäuren und Acetaminophenole. (Nach Versuchen von Fritz Soldner) . . . . . 257

Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn, Anorg. Abtlg.

Heinrich Rheinboldt und Richard Boy: Zinn(4)-halide und Dioxan . . . . . 268

Heinrich Rheinboldt und Richard Boy: Dioxan und Halogene . . . . . 278

Mitteilungen aus dem II. chemischen Institut der Universität Budapest.

F. Mauthner: Die Synthese des Glucometaoxybenzaldehydes . . . . . 278

F. Mauthner: Die Synthese des Äthylpyrogallols . . . . . 281

Mitteilung aus dem Chemisch-Technischen Institut der Technischen Hochschule zu Berlin.

K. Stephan und Th. Hammerich: Einwirkung von Ferrocyanwasserstoffsäure auf bicyclische Terpene: Eine neue Partialsynthese von Terpenbasen und -alkoholen . . . . . 285

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Heidelberg.

R. Stollé und W. Badstübner: Über die Einwirkung von Wasserstoffperoxyd auf Benzo-6,7-dioxo-2,8-dihydro-2,8-thionaphthen in natronalkalischer Lösung . . . . . 309

	Seite
Mitteilung aus dem Organischen Institut der Deutschen Hochschule Prag (Prof. Dr. F. Wenzel).	
Ernst Eigenberger: Über ein isomeres Isoprenulfon (2. Mitteilung) . . . . .	312
H. van Erp: Zur Kenntnis der halogenierten Nitrophenole. (2. Mitteilung.) Darstellung von 2-Chlor-3-nitrophenol aus Phenacetin . . . . .	327
Mitteilungen aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin.	
K. Bodendorf: Umsetzung aliphatischer Aldehyde nach Friedel-Crafts . . . . .	337
K. Bodendorf: Darstellung von hochwirksamem Aluminiumchlorid . . . . .	340





Mitteilung aus dem Organ.-Chem. Laboratorium der Universität Upsala  
(Prof. Dr. L. Bamberg)

## Die Reaktion zwischen mehrwertigen Alkoholen oder Phenolen und Arsen- verbindungen, speziell Arsonessigsäure, III<sup>1)</sup>

Von Bertil Englund

Mit 2 Figuren

(Eingegangen am 12. September 1930)

In drei früheren Aufsätzen habe ich gezeigt, daß  $As_2O_3$ ,  $H_3AsO_4$  und  $HOCOCH_2AsO(OH)_2$  mit gewissen Poly-oxyverbindungen verhältnismäßig leicht reagieren (1). Es wurden kristallisierte Ester dieser Säuren mit einigen Glykolen erhalten. Die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen d-Weinsäure und Arsonessigsäure konnte polarimetrisch bestimmt werden. Vor allem zeitigte das Studium der durch Diole verursachten Löslichkeitsänderung der Arsenverbindungen interessante Ergebnisse. Diese standen im allgemeinen in bestem Einklang mit denen der Delfter Schule bezüglich des Leitvermögens von Borsäure-Diollösungen und der Reaktion zwischen Diolen und Aceton (Bösesen)(2). Das Hauptergebnis dieser Untersuchungen ist die Feststellung, daß die räumliche Lage der Hydroxylgruppen in den organischen Körpern von größter Bedeutung für die Reaktion ist, insofern nämlich, als Verbindungen mit zwei (oder mehreren) nahestehenden Hydroxylgruppen leichter reagieren als andere. Besonders wichtig ist, daß stereoisomere Körper sowohl gegen Arsenverbindungen als auch gegen Borsäure und Aceton in charakteristischer Weise verschiedene Reaktionsvermögen besitzen.

Die Untersuchungen nach der „Arsenmethode“ wurden nun nach zwei Richtungen hin weitergeführt, nämlich die aliphatischen und cyclischen Glykole. Die aliphatischen Gly-

<sup>1)</sup> Literaturhinweise am Schlusse des Aufsatzes.

kole scheinen keine meßbaren Effekte auf das Leitvermögen von Borsäure auszuüben. Ihr Verhalten gegen andere chemische Reagenze dürfte früher nicht vergleichend geprüft worden sein.

Das Konfigurationsproblem der alicyclischen Glykole und ihrer Derivate hat seit dem neuerlichen Aufleben der Sachseschen Theorie der spannungsfreien Kohlenstoffringe reges Interesse beansprucht. Es schien mir daher angebracht, meine Messungsergebnisse mit vier Paaren cyclischen 1,2-Diole schon jetzt ausführlich mitzuteilen.

Es ist bei diesen Untersuchungen von besonderem Wert, das Reaktionsvermögen chemisch analoger Substanzen unter möglichst gleichartigen äußeren Bedingungen quantitativ vergleichen zu können. Für solche Zwecke eignen sich Messungen der Löslichkeit und der elektrischen Leitfähigkeit.

### 1. Zur Methodik der Löslichkeitsbestimmungen

Die von mir benutzte Methodik habe ich schon früher beschrieben. Das Verfahren hat sich auch im weiteren Verlauf der Untersuchungen bewährt. Es seien hier zunächst die Reaktionsbedingungen erörtert.

1. Die Arsenverbindung. Eine als „Indicator“ brauchbare Arsenverbindung muß in dem benutzten Medium relativ schwerlöslich sein. Arsentrioxyd wurde in Wasser, Eisessig und Butylalkohol mit Erfolg als Bodensubstanz angewandt; Arsonessigsäure, Resorcinarsensäure und Benzylarsensäure in Eisessig. Es wurde festgestellt, daß verschiedene Präparate derselben Säure — wohl infolge verschiedener Krystallgröße — kleine Variationen der Eigenlöslichkeit zeigen können. Die Eigenlöslichkeit wird daher für jedes Bodensubstanzpräparat und jedes Lösungsmittel besonders bestimmt.

2. Das Reaktionsmedium. Die Reaktion — Esterbildung — erfolgt am besten in den niederen Fettsäuren und Alkoholen, in gewissen Fällen auch in Wasser, Aceton oder Chloroform. Wegen der Schwierigkeit, beim Arbeiten mit den Reaktionsmedien diese vollständig wasserfrei zu halten, habe ich für die Löslichkeitsmessungen Eisessig mit einem Wassergehalt von 0,8—0,9% und norm. prim. Butylalkohol mit einem Zusatz von 5% Wasser benutzt. Daraus ergeben sich auch

andere Vorteile, z. B. eine für die Probeentnahme geeignetere Viscosität der Lösungen.

3. Zeit und Temperatur. Schon die präparativen und polarimetrischen Erfahrungen ließen erkennen, daß die studierte Reaktion rasch stattfindet. Die beim Arbeiten in Eisessig als Parallelreaktion zu erwartende Acetatbildung verläuft dagegen bei 25° sehr langsam. Das Lösungsgleichgewicht hat sich nach 20 Stunden sicher eingestellt. Die Reproduzierbarkeit der Messungen ist mit verschiedenen Substanzen nachgeprüft worden.

4. Analytisches. Die Löslichkeit wird durch Bestimmung des Arsengehalts in 2 ccm Lösung nach Eintritt des Lösungsgleichgewichts ermittelt. Für alle Substanzen ist die vorzügliche Methode von Ramberg und Sjöström (3) verwendbar: Verbrennen mit  $H_2SO_4$  und  $HNO_3$ , Reduktion mit Ferrosalz, Destillation während 10 Minuten mit  $HCl$ , Titrieren mit  $KBrO_3$ . In den Versuchen mit  $As_2O_3$  und Glykolen in Butylalkohol habe ich den Arsengehalt durch Titrieren mit Jodlösung bestimmt. In diesem Zusammenhang seien einige Bemerkungen über die Berechnung der Löslichkeitseffekte angeführt. Wenn für die Probe  $v$  ccm einer  $n$ -normalen Titerlösung verbraucht sind, enthält die Lösung

$$\frac{n \cdot v}{4} \text{ Grammatome As pro Liter.}$$

Die Eigenlöslichkeit der Bodensubstanz sei  $v_0$  ccm; dann ist die Löslichkeitserhöhung  $= \frac{n(v - v_0)}{4}$ . Wenn das Reaktionsprodukt monomolekular ist und 1 Atom As pro Mol. enthält, ist seine molare Konzentration  $\frac{1}{4} n(v - v_0)$ . Die totale Konzentration des Glykols ist, wenn  $g$  Gramme mit dem Mol.-Gew.  $M$  in  $V$  ccm gelöst sind, approximativ  $\frac{1000g}{MV}$ . Der genaue Ausdruck  $b_0$  der Glykolkonzentration wurde früher bei der Berechnung von Gleichgewichtskonstanten abgeleitet:  $b_0$  kann mit Kenntnis des spez. Gewichts berechnet werden und ist etwas kleiner als der aus dem angenäherten Ausdruck berechnete Wert. Der Quotient

$$L = \frac{n(v - v_0)}{4} : \frac{1000g}{MV}$$

kann also bei den größeren Konzentrationen um einige Prozen- te zu groß sein. Im folgenden (wie auch früher) wird  $L$  als ein direktes numerisches Maß des Effektes betrachtet.

Zwischen der Gleichgewichtskonstante

$$K^1 = \frac{[\text{Monoglykolester}] \cdot [\text{Wasser}]^2}{[\text{Glykol}] \cdot [\text{Arsonessigsäure}]}$$

und  $L$  besteht für verdünnte Lösungen eine einfache Beziehung

$$K^1 = \frac{L}{1-L} \cdot \frac{\omega_0^2}{s},$$

wo  $\omega_0$  der Wassergehalt des Lösungsmittels und  $s$  die Eigen- löslichkeit der Bodensubstanz ist. Wenn keine „Mediumeffekte“ vorhanden wären und die Reaktion nicht durch das als Reak- tionsprodukt auftretende Wasser zurückgedrängt würde, sollte also  $L$  konstant sein. In Wirklichkeit zeigen nun Versuchs- reihen mit sehr kleinen  $L$ -Werten steigende Tendenz derselben (Änderungen der Eigenlöslichkeit zufolge Veränderung des Me- diums), die Versuchsreihen mit großen  $L$ -Werten ein deutliches Fallen. Bei den Versuchen in Butylalkohol, wo ja die Wasser- konzentration ziemlich groß ist und durch die Reaktion nur wenig verändert wird, ist die Konstanz der  $L$ -Werte auffallend. In dem Konzentrationsgebiet 0,1—0,8 Mol. pro Liter ist die Löslichkeitskurve fast genau eine Gerade. Ich habe bei allen Glykolen  $L$  für eine Glykolkonzentration von 0,20 Mol. pro Liter graphisch ermittelt. Wir vergleichen also im folgenden das Reaktionsvermögen bei einer und derselben Totalkonzen- tration von Glykol.

## 2. Die aliphatischen Glykole

### a) Darstellung

Bouveault und Blanc(4) haben eine Methode angegeben, Alkohole aus Carbonsäureestern durch Reduktion mit Natrium darzustellen. Die Methode eignet sich — wie aus Versuchen von Müller, Sauerwald, Franke u. a. hervorgeht — auch für die Darstellung der höheren aliphatischen Glykole. Die Isolierung des Glykols soll jedoch in einigen Fällen schwierig sein. Durch zweckmäßige Modifikationen habe ich auch 1,4- und 1,5-Glykole darstellen und isolieren können. Die Aus- beuten an diesen sind zwar nicht so groß wie sonst, da aber

die Ausgangsmaterialien billig und leicht zugänglich sind, dürfte dieser Weg nicht ohne Interesse sein. Die Reduktionen wurden in einem zweihalsigen, mit Rückflußkühler und Tropftrichter versehenen Kolben vorgenommen. Die Ester der Dicarbonsäuren stellte ich aus der Säure und dem entsprechenden Alkohol mit Schwefelsäure als Katalysator dar.

**Butan-1,4-diol.** Eine Lösung von 15 g Bernsteinsäurediäthylester in 250 ccm absolutem Alkohol wurde zu 24 g Natrium (vier große Stücke) getropft. Das Zutropfen wurde so geregelt, daß der Alkohol sich in lebhaftem Sieden befand. Nach dem Zusatz wurde der Kolben in ein auf 110° erwärmtes Glycerinbad gehalten, bis alles Na gelöst war, was etwa eine Stunde in Anspruch nahm. Das entstandene feste Alkoholat wurde mit Wasser zersetzt, der Alkohol abdestilliert, die Lösung mit konz. Salzsäure neutralisiert und eingedampft. Die fast trockne Salzmasse wurde mit Äther in einem Soxhletapparat extrahiert und das Glykol als dickes Öl durch Destillation rein gewonnen. Sdp. 280°. Schmeckt süß und etwas bitter.

**Pentan-1,5-diol.** 12 g Glutarsäurediäthylester in 150 ccm Alkohol wurden wie oben mit Natrium reduziert. Die nach Wasserzusatz von Alkohol befreite alkalische Lösung wurde mit Äther kontinuierlich ausgezogen. Siedepunkt des Glykols 285—286°. Dickflüssig, von scharfem Geschmack.

**Hexan-1,6-diol** (vgl. Müller und Sauerwald)(5). 10 g Adipinsäurediäthylester in 140 g Alkohol zu 15 g Na wie oben. Das Glykol krystallisierte aus der Ätherlösung und hatte nach Trocknen über  $P_2O_5$  den Schmp. 40°. Geschmack fade.

**Octan-1,8-diol.** 14,5 g Korksäuredimethylester in 180 g Äthylalkohol zu 20 g Na ganz wie das vorhergehende. Schmelzpunkt 61°. Geschmack fade.

**Nonan-1,9-diol.** 18 g Azelainsäurediäthylester in 180 g Alkohol zu 21 g Na. Das Glykol wurde wie Pentan-1,5-diol isoliert: die Krystalle aus Äther hatten den Schmp. 40°. Bei Destillation im Vakuum erhielt ich ein krystallisierendes Präparat mit Schmp. 42°. Geschmack etwas bitter.

**Dekan-1,10-diol** (vgl. Franke) (6). 13,5 g Sebacinsäuredimethylester in 150 g Äthylalkohol zu 15 g Na. Das Glykol

krystallisierte aus der von Alkohol befreiten stark alkalischen Wasserlösung und wurde aus Benzol umkrystallisiert. Schmelzpunkt 72°.

Durch freundliches Entgegenkommen des Herrn Privatdozenten Erich Müller, Wien, erhielt ich ein von ihm dargestelltes sehr reines Präparat von Heptan-1,7-diol.

### b) Reaktion mit Arsonessigsäure in Eisessig

In Tab. I sind die Ergebnisse der neuen Messungen angeführt:  $v$  bedeutet  $\text{ccm } \frac{1}{20}\text{-n. KBrO}_3$ . In Tab. II sind die für eine Glykolkonzentration von 0,20 Mol/Liter graphisch ermittelten  $L_S$ -Werte für einfache Glykole zusammengestellt.

Tabelle I

	$M$	$g$	$V$	$v$	$v_0$	$L_S$
Butan-1,4-diol	90	0,0678	4	3,41	2,64	0,052
$C_4H_8(OH)_2$		1416	4	4,11		047
		1916	4	4,74		049
Pentan-1,5-diol	104	0671	4	3,88	2,61	060
$C_5H_{10}(OH)_2$		1058	4	3,84		061
		1612	4	4,47		060
Hexan-1,6-diol	118	0749	4	3,50	2,61	070
$C_6H_{12}(OH)_2$		1459	4	4,28		066
		2528	4	5,44		066
Heptan-1,7-diol	132	0885	4	3,27	2,64	047
$C_7H_{14}(OH)_2$		1877	4	4,08		049
		2711	4	4,68		048
Octan-1,8-diol	146	0608	4	3,10	2,61	059
$C_8H_{16}(OH)_2$		1114	4	3,49		058
		2485	4	4,29		051
Nonan-1,9-diol	160	0980	4	3,14	2,61	046
$C_9H_{18}(OH)_2$		1578	4	3,89		040
		2695	4	3,84		037
Dekan-1,10-diol	174	0668	4	3,07	2,61	060
$C_{10}H_{20}(OH)_2$		1759	4	3,54		046
		2867	4	3,77		048

Tabelle II  
Aliphatische Glykole

$$L_B \text{ für } \frac{1000g}{MV} = 0,20$$

Struktur- typus	n	Glykol HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> OH	1-Methylsubst. Glykol
α	2	$L_B = 0,205$	$L_B = 0,320$
β	3	060	056
γ	4	052	058
δ	5	060	—
ε	6	069	—
ξ	7	047	—
η	8	057	—
θ	9	043	—
ι	10	045	—

Fig. 1 veranschaulicht die Löslichkeitseffekte der neun ersten Glieder der homologen Reihe. Aus diesen Ergebnissen erhellt nun:

- I. die Sonderstellung der α-Glykole, auch bezüglich des Einflusses von Methyl-Substitution;
- II. das allgemeine Verhalten einer homologen Reihe, wobei der oszillierende Effekt wohl bei dem 1,5-Glykol einsetzt.

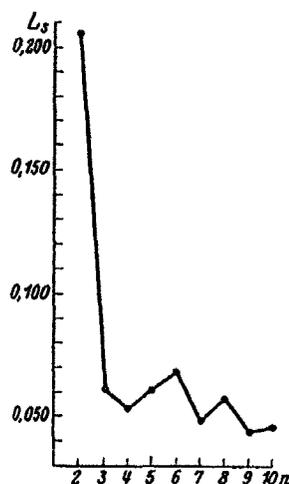


Fig. 1

### c) Reaktion mit Arsentrioxyd in Butylalkohol

Tab. III enthält die Versuchsdaten von Messungen in Butylalkohol (5 ccm H<sub>2</sub>O zu 100 ccm Lösung):  $v$  ist das Volumen 0,0948 n-Jodlösung.

Tabelle III

 $v_0 = 1,47$  (con 0,0948 n-Jodlösung)

	<i>M</i>	<i>g</i>	<i>V</i>	<i>v</i>	<i>L</i>
Propan-1,2-diol . . .	76	0,0870	5	2,70	0,128
		2184	5	4,50	128
Propan-1,3-diol . . .	76	1582	5	1,67	012
		3083	5	1,90	018
Butan-2,3-diol meso.	90	1096	5	4,44	288
		1529	5	5,62	289
Butan-2,3-diol racem.	90	1010	5	3,90	246
		1594	5	5,10	248
Tetramethyl-äthan-1,2-diol (Pinakon)	118	0884	5	3,70	354
		2306	5	6,88	327
Hexan-1,6-diol . . .	118	1143	5	1,58	013
Heptan-1,7-diol . . .	132	1253	5	1,46	000
		3513	5	1,57	004
Octan-1,8-diol . . .	146	1377	5	1,56	011

Die kleine Veränderung des Mediums durch einen geringen Zusatz eines zweiwertigen Alkohols zu dem einwertigen kann, wie ersichtlich, eine beträchtliche Steigerung der Löslichkeit des Trioxyds hervorrufen. Diesen Umstand betrachte ich als einen deutlichen Beweis dafür, daß die chemische Reaktion zwischen Glykol und Trioxyd für die totale Löslichkeitsveränderung weit mehr bedeutet als sog. Mediumeffekte. Die Resultate stimmen mit den früheren vollständig überein. Man beachte die deutlich verschiedenen Effekte der strukturisomeren bzw. stereoisomeren oder homologen Glykole.

#### d) Diskussion

Die einfachen aliphatischen Glykole dürften eine typische homologe Reihe bilden; ob die Reaktionsprodukte, die aller Wahrscheinlichkeit nach cyclische Ester sind, auch im gewöhnlichen Sinne homolog sind, kann diskutiert werden. Das Verhalten der  $\alpha$ -Glykole steht in Übereinstimmung sowohl mit der Ansicht, daß 5-Ringe leicht gebildet werden, als auch mit der Ansicht, daß Gruppen an nahestehenden Kohlenstoff-

atomen bei der Bildung cyclischer Systeme am besten reagieren. Ein Vergleich mit den  $\beta$ -Glykolen scheint jedoch der letzteren Ansicht einen gewissen Vorzug zu geben, da ja auch ein 6-Ring als sehr beständig betrachtet wird. Die spannungsfreien 5-, 6- und 7-Kohlenstoffringe zeigen nach den Untersuchungen der Delfter Schule über cyclische Diole individuelle Eigenschaften, und zwar besonders in ihrem stereochemischen Verhalten: die Ringe bilden keine gewöhnliche homologe Reihe (Maan)(7).

Die relative Bildungsleichtigkeit cyclischer Ketone (Ruzicka)(8) zeigt eine merkliche Analogie mit dem relativen Reaktionsvermögen der aliphatischen Glykole, ein oszillierender Effekt ist jedoch aus Ruzickas Zahlen nicht zu entnehmen. Die größeren Kohlenstoffringe sollen ohne Spannung sein. Für die Beurteilung der genannten Reaktionen der Glykole ist die Frage, ob heterocyclische Systeme mit Arsen und Bor spannungsfrei sind, von Bedeutung.

Bezüglich der Konfiguration von aliphatischen Ketten hat man für Laurinsäure in kristallisiertem Zustand eine ebene, zickzackförmige Anordnung festgestellt. Die periodische oder pendelnde Natur vieler Eigenschaften homologer Reihen in Schmelzfluß und Lösung (9) zeigt, daß die Kettenmoleküle in amorphen Phasen gewisse statistisch bevorzugte Formen annehmen. Die Glykole mit gerader Kohlenstoffanzahl haben durchgehend größeren Effekt auf Arsonessigsäure als die benachbarten mit ungerader. Die Schmelzpunkte mehrerer homologer Reihen zeigen ein solches Pendeln, was nach Pauly (9) mit der Zickzackform der Ketten vereinbar ist, wobei er offenbar ebene Konfiguration annimmt. In einer solchen Kette mit gerader Gliederzahl nehmen die Endglieder eine Art „Antistellung“ ein. Nach meinen Resultaten kann indessen eine solche ebene Gruppierung der Kettenatome nicht die in Lösung bevorzugte Raumform sein. Die Auffassung, daß die längeren Ketten spiralig aufgerollt sind, wird in letzter Zeit besonders von Lee (9) vertreten. Auch diese Ansicht können meine Resultate nicht bestätigen. Wir müssen uns einstweilen mit der Feststellung der experimentellen Ergebnisse begnügen.

### 3. Die alicyclischen 1,2-Diole

#### a) Darstellung

Die Bildung der cis- und trans-Formen von Cyclopentan- und Hydrindendiolen ist von van Loon (10) eingehend studiert worden. Spätere Untersuchungen haben bestätigt, daß die nach van Loons Methoden dargestellten Diole sterisch einheitlich sind.

Cyclopentan-1,2-cis-diol wurde also nach folgendem Reaktionsschema dargestellt:

Adipinsäure → Cyclopentanon → Cyclopentanol → Cyclopenten → Diol (Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$ ). Sdp. des Glykols 108—109° bei 20 mm.

Cyclopentan-1,2-trans-diol wurde durch Hydratisieren von Cyclopentenoxyd dargestellt. Sdp. 122° bei 10 mm.

Hydrinden-1,2-cis-diol. Durch Oxydation von Inden mit  $\text{KMnO}_4$  in der Kälte. Schmp. 106—107°.

Hydrinden-1,2-trans-diol. Aus Inden wurde Indendibromid dargestellt, das über Hydrindendiacetat in Diol übergeführt wurde. Schmp. 157°.

Cyclohexan-1,2-diole wurden nach Brunel (11) dargestellt.

Durch freundliche Vermittlung des Herrn Dr. Chr. J. Maan, Ginneken, Holland, wurden mir einige in Delft dargestellten Diolpräparate zur Verfügung gestellt, darunter die beiden Tetrahydronaphthalindiole, die zu dieser Untersuchung benutzt wurden.

#### b) Reaktion mit Arsonessigsäure in Eisessig

Die Ergebnisse der Messungen findet man in Tab. IV. Eine Übersicht wird in Tab. V gegeben. Der Überlegenheit der cis-Formen bezüglich des Reaktionsvermögens tritt besonders deutlich bei den Naphthalinderivaten hervor. Das Verhalten der cis-Formen der Cyclopentan- und Cyclohexandiole verdient besondere Aufmerksamkeit. Gegen Arsenrioxyd, Borsäure und Aceton hat das 5-Ring-diol größeres Reaktionsvermögen als das 6-Ring-diol. Hier liegen die Verhältnisse umgekehrt. Es sei hier bemerkt, daß ein Vergleich zwischen einem alicyclischen 1,2-Diol und Brenzcatechin nach diesen

Methoden immer unzutreffend sein muß, da der chemische Charakter der Hydroxylgruppen der beiden Substanzen verschiedenartig ist.

Tabelle IV

	<i>M</i>	<i>g</i>	<i>V</i>	<i>v</i>	<i>v</i> <sub>0</sub>	<i>L<sub>g</sub></i>	
Cyclo-pentan-1,2-diol <chem>C5H8(OH)2</chem>	cis	102	0,0678	4	7,66	2,55	0,834
			1276	4	12,04		880
			2192	4	18,00		360
trans	102	1242	5	8,24	2,55	085	
		1802	5	8,70		041	
Cyclo-hexan-1,2-diol <chem>C6H10(OH)2</chem>	cis	116	0556	5	5,80	2,55	424
			1192	6	8,87		428
			1842	4	15,29		402
trans	116	0688	5	8,27	2,55	082	
		1041	8	4,67		089	
Hydrinden-1,2-diol <chem>C8H14:C8H14(OH)2</chem>	cis	150	0867	5	4,55	2,55	511
			1200	4	10,81		485
			2394	4	17,59		472
trans	150	0474	5	2,88	2,55	026	
		1245	5	8,10		041	
Tetrahydro-naphthalin-1,2-diol <chem>C8H14:C10H16(OH)2</chem>	cis	164	0665	4	6,67	2,64	498
			1898	4	10,66		475
			2427	4	16,11		455
trans	164	0782	4	2,77	2,64	014	
		1049	4	2,92		022	

Tabelle V

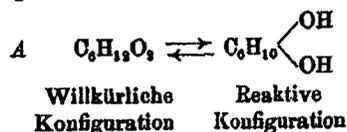
Cyclische Glykole

$$L_g \text{ für } \frac{1000 g}{MV} = 0,20$$

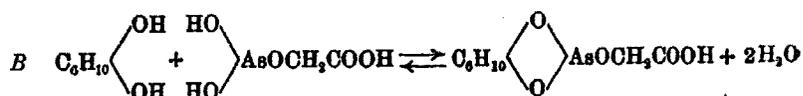
Kohlenstoffringsystem	1,2-diol cis-Form	1,2-diol trans-Form	$\frac{L_g \text{ (cis)}}{L_g \text{ (trans)}}$
Cyclo-pentan . . . . .	$L_g = 0,875$	$L_g = 0,034$	11
Cyclo-hexan . . . . .	420	087	5
Hydrinden . . . . .	485	050	10
Tetrahydronaphthalin .	475	022	22

## c) Diskussion

Bei der Reaktion zwischen cyclischem Glykol und Arsonessigsäure entstehen bicyclische Atomringsysteme, die aus einem carbocyclischen und einem heterocyclischen Teil aufgebaut sind. Die Anknüpfung des Heteroringes ist nach der allgemeinen Anschauung in erster Linie von dem gegenseitigen Abstand der am Kohlenstoffring haftenden Hydroxyle abhängig. Aber erst wenn man wüßte, daß die Anknüpfung an cis- und an trans-Diol ohne (oder mit gleichgroßer) „Spannung“ erfolgt, wäre man berechtigt, einen direkten Zusammenhang zwischen der räumlichen Lage der Hydroxyle und dem Reaktionsvermögen anzunehmen. Es sei dies in unserem Falle näher erörtert. Die für aliphatische Glykole früher vorgeschlagene Formulierung der Reaktion mit Arsenverbindung als zwei konsekutive Gleichgewichte läßt sich auch auf die cyclischen Glykole übertragen. Die Konfiguration des spannungsfreien Ringes ändert sich ja wegen der „Souplesse“ des Kohlenstoffsystems innerhalb gewisser Grenzen. (In dem verhältnismäßig starren 5-Ring sind die möglichen Veränderungen allerdings gering.) Wir nehmen also an, daß sich unter den Molekülen solche befinden, deren Hydroxylgruppen eine für die Reaktion günstige Lage besitzen. Wir veranschaulichen diese Annahme durch das Gleichgewichtsschema *A* für z. B. ein Cyclohexandiol

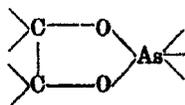


und die chemische Reaktion mit Arsonessigsäure durch das Schema *B*



Die Lage des Gleichgewichts *B* ist von der Stabilität des entstehenden Ringsystems abhängig. Die Ursache der verschiedenen Effekte der cis- und trans-Formen könnte also darin liegen, daß die Bildung der neuen Ringsysteme mit ungleichgroßen Energieaufwänden erfolgt, was offenbar von der

Lage des Gleichgewichts  $A$  unabhängig ist. Es könnte nun gerade die Bildung des Ringes mit den transgestellten Hydroxylen von großem Energieaufwand begleitet sein; mit anderen Worten, ein solcher (an dem wie vorher spannungsfreien Kohlenstoffring) angeknüpfter Heteroring hätte große „Spannung“. Nun hat aber Hückel(12) gezeigt, daß man zwei spannungsfreie carbocyclische 6-Ringe sowohl in 1,2-cis- als auch in 1,2-trans-Stellung zusammensetzen kann. Unten werden einige Gründe dafür angegeben, daß der Atomkomplex



gewissermaßen dem Hexamethylenring vergleichbar ist. Die Anknüpfung eines solchen Ringes erfolgt vermutlich sowohl bei cis- als auch bei trans-Diol mit nur geringer Spannung. Das Reaktionsvermögen wird also von der Lage des Gleichgewichts  $A$  bestimmt, das somit hauptsächlich für den hier durch  $L_8$  charakterisierten Bruttoeffekt verantwortlich ist.

#### 4. Über spannungsfreie Heteroringe

Sachses Hexamethylenringmodell (13) wurde ausgehend von den van't Hoff'schen Vorstellungen auf chemischem Grund konstruiert. Röntgenographische Ergebnisse haben dann die Tragfähigkeit der klassisch-strukturchemischen Gedankengänge erwiesen und thermochemische Studien einen Beleg für die „Spannungsfreiheit“ des Ringes erbracht. Es besteht im allgemeinen gute Übereinstimmung zwischen den auf krystallographischem und stereochemischem Wege erhaltenen Ansichten über den Bau der Moleküle. Die Reaktionen der cyclischen 1,2-Diole mit gewissen, für Ringschluß geeigneten Reagentien bildeten eine weitere, chemische Stütze der spannungsfreien Konfigurationsformeln. Gleichzeitig ist die Ansicht, daß die Atome ihre Affinität vorzugsweise in gewissen Richtungen ausüben, bestätigt worden.

Zahlreiche neuere Arbeiten über Kohlenstoffringsysteme — ich nenne nur Mohr(14), Hückel(12), Ruzicka(8), Maan(7) — haben die Überlegenheit der Theorie von Sachse-Mohr über die ältere Spannungstheorie erwiesen. In den letzten Jahren

ist die zentrale Frage des Energiegehalts homocyclischer Verbindungen einer gründlichen Bearbeitung unterzogen worden (15). Über Ringsysteme mit anderen Ringgliedern als Kohlenstoff wissen wir aber diesbezüglich noch wenig. In der Monographie „Der gegenwärtige Stand der Spannungstheorie“ macht Hückel die Annahme, daß die von  $\alpha$ -Glykolen und Borsäure gebildeten 5-Ringstrukturen spannungsfrei und eben sind. In den Veröffentlichungen der Delfter Schule ist diese Frage nur wenig erörtert worden.

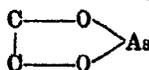
Die Röntgenanalyse hat für einige Krystalle Strukturen festgestellt, in denen spannungsfreie, heterocyclische, nicht ebene Ringgebilde vorhanden sind, so z. B. in Hexamethylen-tetramin (16). Über derartige Konfigurationsformeln für Chinclidin, Äthylen-bis-thioglykolatoplatin u. a. (vgl. Wittig) (17).

Ein Molekül (mit offener oder geschlossener Atomver-kettung) ist als spannungsfrei zu betrachten, wenn der Abstand je zweier aneinander gebundener Atome gleich der Summe der betreffenden Atomradien ist, und wenn ferner die Winkel zwischen den Verbindungslinien nicht von den normalen Valenz-winkeln des Atoms abweichen. Besonders bei einer ring-förmigen Atomkombination müssen offenbar die Atomdimen-sionen und Winkel gewissen Bedingungen unterliegen, damit eine spannungslose Zusammenfügung möglich ist. — Diamant und aliphatische Ketten haben eine spannungsfreie Struktur, die aus regulären Tetraedern aufgebaut ist. Der Abstand zweier Kohlenstoffatome in Diamant und Äthylen beträgt 1,54 Å.-E. Dem Kohlenstoff schreiben wir in spannungsfreien Verbindungen einen Radius von 0,77 Å.-E. zu. Die sterischen Verhältnisse von Sauerstoff sind ziemlich gut bekannt. Vor-länder (18) fand beim Studium der krystallinischen Flüssig-keiten, daß ein O-Atom einer  $\text{CH}_2$ -Gruppe sterisch gleichwertig ist. Wenn man dann seinen Valenzwinkel gleich  $109,5^\circ$  setzt, ist offenbar angenommen, daß ein O-Atom denselben Raum wie ein C-Atom einnimmt, denn die „sterische Wertigkeit“ ist vom Valenzwinkel und vom Atomradius abhängig. Die seit langem bekannte große Beständigkeit der 5- und 6-Ringe in Säureanhydriden und Lactonen spricht ebenfalls dafür, daß O ein  $\text{CH}_2$  sterisch ersetzen kann. Direkte Angaben über den Valenzwinkel erhält man aus den Untersuchungen der Dipol-

momente von Wasser und Äthern (19). Wolf und Williams finden den Wert  $110^\circ$ . Der Abstand C—O ist zu 1,42 Å.-E. bestimmt, der Atomradius für O zu 0,65 Å.-E. (Bragg) (20).

Die eigentlichen Schwierigkeiten liegen in der Beurteilung der geometrischen Verhältnisse des Heteroatoms, die im allgemeinen viel weniger bekannt sind als die bei Sauerstoff. Wir beschränken uns hier auf eine kurze Übersicht der Verhältnisse beim fünfwertigen Arsen, das uns bei der vorliegenden Untersuchung zunächst interessiert. Eine gleichförmige Verteilung von 5 Richtungen im Raume bedingt einen Winkel von ungefähr  $100^\circ$  zwischen diesen. Da Arsen die Koordinationszahl 6 hat und Verbindungen mit Oktaedertypus bekannt sind, dürfte  $90^\circ$  ein plausibler Wert sein. Als Atomradius von Arsen wird 1,36 (Bozorth) und 1,26 Å.-E. (Bragg) angegeben. Der Abstand der Atome im Arsenkrystall beträgt 2,51 bis 3,15 Å.-E. (20). Der Abstand zwischen Arsen und Sauerstoff in Verbindungen ist nicht direkt ermittelt, kann aber auf 1,9—2,0 Å.-E. geschätzt werden.

Wir untersuchen die Möglichkeit, einen fünfgliedrigen Ring



ohne Spannung aufzubauen, und zwar zuerst nur rücksichtlich der Größe der 5 Valenzwinkel. Wir behandeln dann folgende Frage: Wie groß muß der Valenzwinkel  $\varphi$  eines hinzutretenden Atoms (hier As) sein, damit dieses Atom ohne Spannung einen Ring schließen kann, der außerdem 4 Atome (hier 2C und 2O) mit den (unter sich gleichen) Valenzwinkeln  $\gamma$  enthält?

Die Winkelsumme  $S$  eines  $n$ -Ecks im Raume ist

$$S \leq (n - 2) \cdot 180^\circ.$$

Dieser Satz wurde von Sachse bewiesen.  $S$  ist Maximum, wenn das Vieleck eben ist.

Wir haben also

$$4\gamma + \varphi \leq 540^\circ \quad (1)$$

Wenn wir  $\gamma = 109,5^\circ$  setzen, erhalten wir als erste Bedingung der Spannungsfreiheit  $\varphi \leq 102^\circ$ . Wir unterscheiden 3 Fälle.

$\varphi > 102^\circ$ . Kein spannungsfreier Ring möglich. Es sei hier bemerkt, daß der ebene Cyclopentanring — Sachses

„Normalkonfiguration“ für Pentamethylen — nicht spannungsfrei ist, sondern das Minimum der Spannung im 5-Kohlenstoffringsystem repräsentiert. Wir erhalten diesen Typus, wenn  $\gamma = 108^\circ$  ist, wobei auch  $\varphi = 108^\circ$  ist.

$\varphi = 102^\circ$ . Ein ebener, spannungsfreier Ring ist denkbar. Ob er auch realisiert werden kann, ist nicht nur von den Winkelgrößen, sondern auch von den Atomabständen abhängig. Für ein ebenes Vieleck erhält man durch Projektion der Seiten z. B. auf die Linie durch die C-Atome die zweite Bedingung der Spannungsfreiheit: Wir bezeichnen die Atomabstände As—O mit  $a$ , C—O mit  $b$  und C—C mit  $c$  und finden

$$a \sin(270 - 2\gamma) = \frac{1}{2}c + b \cos \gamma \quad (2)$$

Den „Idealwerten“  $b = 1,42$ ,  $c = 1,53$ ,  $\gamma = 109,5^\circ$ ,  $\varphi = 102^\circ$  entspricht  $a = 1,59$ , ein Wert, der bei Arsen kaum erfüllt werden kann. Hiernach sollte ein ebener Ring nicht existieren. In vielen sehr beständigen Ringen ist jedoch die Abweichung von den normalen Valenzwinkeln ziemlich groß (in Cyclopentan z. B.  $1,5^\circ$ ). Auch die Atomabstände müssen natürlich als gewissermaßen veränderlich betrachtet werden. Wenn man  $\gamma$  bestimmte Werte erteilt, ergibt sich aus den in den Gleichungen (1) und (2) enthaltenen Bedingungen die Lösung der gestellten Frage. Man findet folgende zusammengehörige Werte von Winkeln und Atomabständen in einem ebenen Ring ( $b$  und  $c$  haben ihre früheren „idealen“ Werte).

$\gamma$	$\varphi$	$a$
$107^\circ$	$112^\circ$	1,42
$109,5^\circ$	$102^\circ$	1,59
$112^\circ$	$92^\circ$	1,81

Die  $\varphi$ - und  $a$ -Werte charakterisieren die sterische Funktion des fraglichen Heteroatoms. Die Bedingungen sind mit den Atomdimensionen des Arsens nicht vereinbar, vielleicht aber mit denen des Bors.

$\varphi < 102^\circ$ . Mehrere spannungsfreie, nicht ebene Ringe sind möglich. Die Zickzackform der beweglichen Atomkette vermehrt die Möglichkeiten des Eintritts eines verhältnismäßig großen Atoms wie Arsen, was ich auch bei Modellversuchen bestätigt fand. Das aus Holzkugeln und Draht gefertigte Modell besitzt zwei spannungsfreie Konfigurationen (in Fig. 2 wiedergegeben), die durch geringen Zwang ineinander überführ-

bar sind. Das Modell zeigt somit große Ähnlichkeit mit dem Sachseschen Hexamethylenring. In der Abbildung sind die Arsenatome (deren Valenzwinkel zu  $90^\circ$  gewählt wurde) gegen den Betrachter gerichtet. Die 2 Sauerstoffatome und das Arsenatom liegen in einer (in der Abbildung horizontalen) Ebene, die 2 Kohlenstoffatome dagegen in einer gegen diese geneigten Ebene durch das Arsenatom. Die von den Kohlenstoffatomen tetraedrisch ausgehenden Valenzrichtungen, z. B. die C—O-Bindungen, liegen also in verschiedenen Ebenen. (Die Raumkoordinaten der Atommittelpunkte des Modells konnten aus den Abstands- und Winkelbedingungen numerisch berechnet werden. Die Rechnung gab Resultate, die mit der Modellbetrachtung übereinstimmen.)

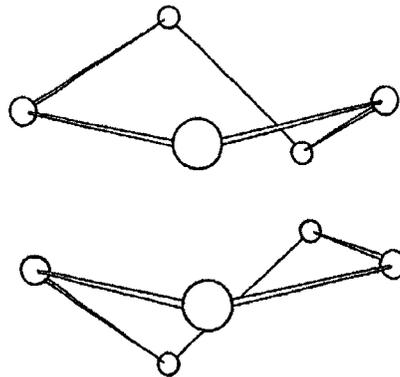


Fig. 2

Diese Eigenschaften der Normalkonfiguration des Heteroringes sind für die Reaktion mit den cyclischen Diolen nicht ohne Bedeutung. In Cyclopentandiol liegen nämlich die C—O-Bindungen in einer Ebene, in den höheren Diolen im allgemeinen nicht. Obwohl der mittlere Abstand der beiden Sauerstoffatome im 5-Ring-cis-diol kleiner ist als im 6-Ring-cis-diol, kann also das Ringschlußvermögen des letzteren größer sein. Die obigen Auseinandersetzungen über „günstige Lage“ der Hydroxyle werden dadurch nicht beeinträchtigt, man darf nur nicht „günstige Lage“ mit „räumlicher Nähe“ identifizieren. Die Dimensionen der reagierenden Atome und die

Spannungsverhältnisse der entstehenden Ringsysteme sind für den feineren Mechanismus der Reaktion bedeutungsvoll. Ein Unterschied in dem Verhalten der Bor- und Arsenverbindungen ist somit nicht befremdend.

Durch Modellversuche habe ich schließlich festgestellt, daß sich die Atomkette  $—O—As—O—$  sowohl in 1,2-cis- wie 1,2-trans-Stellung an den Hexamethylenring spannungsfrei anknüpfen läßt (vgl. die Dekaline (12)). Der Unterschied im Reaktionsvermögen der Cyclohexandiole hängt also entsprechend der vorhergehenden Erörterung mit der Verschiedenheit des mittleren Abstandes ihrer Hydroxyle zusammen. Die Verhältnisse bei den Cyclopentandiolen liegen vielleicht anders, indem der betreffende Heteroring zwar in 1,2-cis-Stellung ohne erhebliche Spannung mit dem Pentamethylenring verknüpft werden kann, in 1,2-trans-Stellung aber nur mit großen Valenzablenkungen.

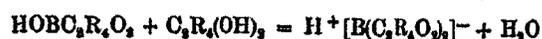
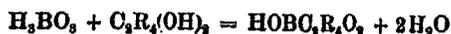
Heteroringssysteme mit mehr als 5 Ringatomen lassen sich, wie Rechnung und Modellversuche zeigen, unschwer ohne Spannung konstruieren, wenn keine ebene Anordnung gefordert wird. Man vergleiche die von Ruzicka dargestellten cyclischen Ketone mit 10—30 Ringgliedern. Die Reaktionsprodukte der höheren aliphatischen Glykole mit Arsenessigsäure können ausnahmslos spannungsfreie Heteroringssysteme enthalten.

#### 5. Über die Hydrolyse der Glykolarsensäuren

Die Zunahme der Stärke schwacher Elektrolyte durch Komplexbildung mit einwertigen Alkoholen ist von Meerwein (21) studiert worden. Metallalkoholate bzw. Orthosäureester von Aluminium, Bor, Antimon, Selen u. a. Elementen treten in alkoholischer Lösung mit dem Alkohol zu komplexen Alkoxosäuren zusammen, während sich Alkoholate von z. B. Lithium und Magnesium wie Basen verhalten. Ester von Phosphor-, Arsen- und Siliciumsäuren sind nach Meerwein und Bersin (22) in alkoholischer Lösung neutral. Es besteht gewissermaßen eine Analogie zwischen den Alkoxoverbindungen und den Hydroxyden.

Die Reaktion zwischen Borsäure und zweiwertigen Alkoholen findet in 2 Stufen statt, wovon die erste eine Esterifizierung,

die zweite als gleichzeitige Esterifizierung und Komplexbildung betrachtet werden kann:



Die Monoglykolderivate sollen schwache, die Diglykolderivate stärkere Säuren sein (Hermans) (23). Die Bildung der Diglykolderivate der arsenigen Säure kann nun in ganz analoger Weise geschrieben werden. Analogieschlüsse über die relativen Säurestärken sind aber nach meiner Erfahrung nicht zulässig. Von Arsensäure sind Verbindungen mit 2 und 3 Mol. Glykol bekannt. Die Arsensäure-diglykolester sind relativ schwache Säuren (vgl. unten). Mit überschüssigem Glykol bilden sich durch fortgesetzte Esterifizierung und gleichzeitige Komplexbildung Triglykolarsensäuren — ich habe  $\text{HAs}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)_3$  in Form von Salzen isoliert. Einige Alkoxosäuren mit zweiwertigen Alkoholen sind in Gegensatz zu denen mit einwertigen in Wasserlösung ziemlich beständig; auf diese Tatsache gründet sich ja die Borsäuremethode von Böeseken. Die Mitteilung Meerweins, daß er seine Untersuchungen auch auf die zweiwertigen Alkohole auszudehnen beabsichtigt, veranlaßt mich, schon jetzt Mitteilungen über die Beständigkeit und Stärke einiger Glykolarsensäuren zu machen.

Im folgenden bezeichne ich der Kürze und Übersichtlichkeit halber den zweiwertigen Glykolrest  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$  mit G und den zweiwertigen Pinakonrest  $\text{C}_3(\text{OH}_2)_4\text{O}_2$  mit Pn.

Die Glykolderivate der Arsensäure und Arsonessigsäure bilden in Bromoform Doppelmoleküle; zur Beurteilung ihrer eventuellen Komplexnatur schien es angemessen, ihre Molekulargröße in anderen Medien zu ermitteln. Die ebullioskopische Bestimmung in Aceton gab folgende Resultate. (Die ebullioskopische Konstante des Acetons ist 1710.)

0,1452 g, 0,2972 g, 0,4912 g Subst.: 12,73 g Aceton. —  $\Delta = 0,090$ , 0,183, 0,289.

$\text{HOAsG}_2$  Ber. M 212 Gef. M 216, 218, 228

0,1589 g, 0,3089 g, 0,5287 g Subst.: 13,94 g Aceton. —  $\Delta = 0,075$ , 0,144, 0,250.

$\text{HOCOCH}_2\text{AsG}_2$  Ber. M 254 Gef. M 260, 264, 260

0,1754 g, 0,2742 g, 0,4200 g Subst.: 14,14 g Aceton. —  $d = 0,070$ ,  
0,106, 0,168.

HOAsPn<sub>2</sub> Ber. M 324 Gef. M 302, 312, 302

Die Verbindungen sind also in Aceton monomolekular.

Einige Salze dieser Säuren sind schon früher beschrieben worden. Ich habe versucht, die Säuren unter verschiedenen Verhältnissen alkalimetrisch zu titrieren. Die wichtigsten Ergebnisse sind in Tab. VI zusammengestellt. Die Titrationsen in Wasser wurden mit  $n/10$ -kohlenstofffreier Natronlauge ausgeführt, die Titrationsen in Alkohol mit  $n/10$ -alkoholischem Kali. Der Alkohol war über Kalk destilliert und vor dem Gebrauch neutralisiert.

Tabelle VI

Säure	Medium	Indicator	Gefund. Aquiv.- Gew.	Bemerkungen
HOAsG <sub>2</sub> M = 212	Wasser . . . .	Methylorange	106	Vollständige Hydrolyse Niederschlag " .
	Alkohol . . . .	Thymolblau	165	
	Alkohol . . . .	Phenolphthalein	177	
HOAsPn <sub>2</sub> M = 324	Eiswasser . . . .	Phenolphthalein	320	} Vollständ. Hydrolyse
	Wasser (nach Sied.	"	163	
	Wasser ( 7 Min.)	Bromphenolblau	330	
	Alkohol . . . .	Phenolphthalein	324	
	Alkohol (nach Sieden 1 Stunde).	"	308	
HOCOCH <sub>2</sub> AsG <sub>2</sub> M = 254	Wasser . . . .	Bromthymolblau	128	Vollständige Hydrolyse Niederschlag
	Alkohol . . . .	Phenolphthalein	149	
HOCOCH <sub>2</sub> AsPn <sub>2</sub> M = 366	Wasser . . . .	Bromthymolblau	187	Vollständige Hydrolyse
	Alkohol . . . .	Phenolphthalein	364	

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß sich die Pinakonderivate in Alkohol als einbasische Säuren titrieren lassen, wenn Phenolphthalein als Indicator benutzt wird. Auf 50 ccm Lösung verwendet man 3—5 Tropfen 1<sup>o</sup>/<sub>100</sub> Indicatorlösung und titriert auf schwach rosa. Die Glykolverbindungen sind unbeständiger und zerfallen auch in alkoholischer Lösung. Von den vier geprüften Säuren ist HOAsPn<sub>2</sub> am beständigsten. Ihre Hydrolyse konnte alkalimetrisch und konduktometrisch verfolgt werden.

## Hydrolysemessungen

a) Zu einer abgewogenen Menge feingepulverter Dipinakonarsensäure wurden in einem bestimmten Zeitpunkt 100 ccm temperiertes Wasser gesetzt. Die Säure löste sich sehr schnell beim Schütteln der Flasche, die sofort in einen Thermostaten bei 25° gebracht wurde. Von Zeit zu Zeit wurden Proben entnommen und rasch mit NaOH titriert. Bei Verwendung von Phenolphthalein als Indicator bestimmt man gleichzeitig die noch vorhandene  $\text{HOAsPn}_2$  als einbasische und die bei der vollständigen Hydrolyse gebildete  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  als zweibasische Säure. Bei dem Ende der Reaktion ist also der Alkaliverbrauch verdoppelt. In Tab. VII habe ich die erhaltenen Werte so umgerechnet, daß die Zunahme der aktuellen Totalazidität direkt angegeben wird. Die Reaktion verläuft anfänglich sehr schnell und ist in einer Stunde beendet. Sie wird von Mineralsäuren stark beschleunigt, wie die in Gegenwart von Salzsäure ausgeführten Versuchsreihen 3—5 zeigen. Gegen Alkali ist die Säure wie auch Tribenzcatechinarsensäure merklich resistent.

Tabelle VII

	1	2	3	4	5
$[\text{HOAsPn}_2]$ :	0,04	0,05	0,04	0,04	0,04
$[\text{HCl}]$ :	—	—	0,005	0,01	0,0505
Zeit					
0 Min.	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
2 "	1,15	1,25	1,25	1,27	1,80
5 "	1,34	1,44	1,46	1,52	1,88
10 "	1,58	1,64	1,67	1,75	1,96
15 "	1,76	1,79	1,82	1,89	1,97
20 "	1,87	1,88	1,91	1,96	1,98
30 "	1,97	1,95	1,98	1,99	2,00
40 "	1,99	1,98	2,00	2,00	—
60 "	2,00	1,99	—	—	—
90 "	—	2,00	—	—	—

b) Die elektrische Leitfähigkeit von  $\text{HOAsPn}_2$  wurde bei 0° und 25° gemessen. Eine gewogene Menge der Säure wurde in 3 ccm Methylalkohol gelöst, worin die Verbindung beständig ist. Von dieser Lösung wurden 2 ccm mittels einer Pipette mit kurzer Ausflußzeit zu ungefähr 25 ccm Leitfähigkeitswasser gesetzt, daß sich in einem Arrheniusgefäß in dem Thermo-

steten befand. Der Widerstand wurde mit der gewöhnlichen Anordnung mit Walzenbrücke, Telephon und veränderlichem Vergleichswiderstand bestimmt. Da sich das Leitvermögen der Lösung anfänglich sehr schnell verändert, wurde der Vergleichsstand immer im voraus eingestellt und die Zeitpunkte des Eintritts der Sollminima bestimmt. Nach einigen Vorversuchen konnte ich in dieser Weise den Widerstand schon eine Minute nach Bereitung der Lösung auf etwa 1% genau bestimmen. Der Widerstand im Mischungs Augenblick konnte durch graphische Extrapolation gut ermittelt werden. Tab. VIII enthält die mit Kenntnis der Zellenkonstante des Gefäßes (0,1118 rez. Ohm) berechneten spezifischen Leitfähigkeiten in Kohlrausch-Helborn-Einheiten:  $m$  ist die molare Konzentration der Lösung, die nach beendeter Reaktion alkalimetrisch ermittelt wurde. Die Endwerte stimmen mit den für Arsensäure berechneten gut überein.

Tabelle VIII

Zeit	$m = 0,0096$ $t = 25^{\circ}$	$m = 0,0186$ $t = 25^{\circ}$	$m = 0,0177$ $t = 0^{\circ}$
0 Min.	$0,267 \cdot 10^{-4}$	$0,560 \cdot 10^{-4}$	$0,209 \cdot 10^{-4}$
1 "	0,440	1,245	0,229
2 "	0,880	2,16	0,249
3 "	1,21	3,16	0,265
4 "	1,62	4,31	0,282
5 "	2,08	5,60	0,300
6 "	2,55	7,18	0,316
7 "	3,09	8,75	0,337
8 "	3,72	10,2	0,350
9 "	4,37	11,6	0,370
10 "	5,10	12,8	0,388
15 "	8,18	17,0	—
20 "	11,2	19,4	0,610
30 "	13,8	21,5	0,862
1 Stde.	14,9	23,1	2,08
2 "	—	—	7,60
3 "	—	—	10,85
4 "	—	—	12,8
5 "	—	—	13,8
$\infty$ "	14,9	23,3	14,7

Dipinakonarsensäure ist offenbar schwächer als ihre Muttersubstanz. Einige noch nicht abgeschlossene Messungen an Derivaten der arsenigen Säure scheinen bezüglich dieser Säure

dasselbe Resultat zu geben. Die in diesem Zusammenhang sehr bedeutungsvolle Frage über die Stärke und Zusammensetzung der Glykol-Borsäuren ist in der letzten Zeit von Böeseken wieder aufgenommen worden (24).

#### Literaturhinweise

1. Englund, dies. Journ. [2] 120, 179 (1928); 122, 121 (1929); 124, 191 (1930).
2. Böeseken, Rec. 40, 553 (1922).
3. Ramberg u. Sjöström, Arsenikkommissionens Betänkande, Bil. 8, Lund 1917.
4. Bouveault u. Blanc, Compt. rend. 136, 1676; 137, 60, 328 (1903).
5. Müller u. Sauerwald, Monatsh. 48, 523 (1917).
6. Franke, Monatsh. 53-54, 579 (1929).
7. Maan, Diss. Delft 1928, Rec. 48, 343 (1929).
8. Ruzicka, Helv. chim. acta 9, 499 (1926); 11, 1174 (1928).
9. Lee, Trans. Far. Soc. 23, 684 (1927); Pauly, Z. f. anorg. u. allg. Chem. 119, 271 (1921); Nekrassow, Z. f. physik. Chem. 128, 203 (1927).
10. v. Loon, Diss. Delft 1919.
11. Brunel, Ann. chim. [8] 6, 233, 231.
12. Hückel, Ann. Chem. 441, 1 (1924); 451, 109 (1926).
13. Sachse, Z. f. physik. Chem. 10, 203 (1892).
14. Mohr, dies. Journ. [2] 98, 315 (1918); 103, 316 (1922).
15. Verkade u. Mitarbeiter, Ann. Chem. 467, 217 (1929); 477, 279, 289 (1930).
16. Mark, Z. f. physik. Chem. 107, 181 (1923); Dickinson, Journ. Amer. Chem. Soc. 45, 22 (1923).
17. Wittig, Stereochemie, Leipzig 1930, S. 179 u. 235.
18. Vorländer, Chem. Krystallographie der Flüssigkeiten, Leipzig 1924, S. 19.
19. Wolf, Z. f. physik. Chem. 3B, 128 (1929); Williams, Z. f. physik. Chem. 138A, 75 (1928).
20. Vgl. z. B. Mellor, Inorg. and theor. Chemistry, London 1922.
21. Meerwein, Ann. Chem. 455, 227 (1927).
22. Meerwein u. Bersin, Ann. Chem. 476, 113 (1929).
23. Hermans, Z. f. anorg. u. allg. Chemie 142, 88 (1925).
24. Böeseken, Vermaas u. Kuchlin, Rec. 49, 711 (1930).

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

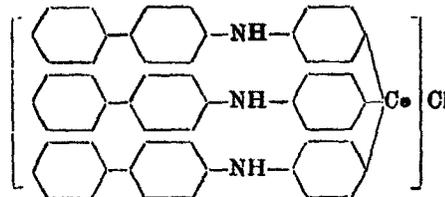
## Über neue Farbstoffe der Anilinblaureihe, sowie über die Perchlorate einiger wichtiger Triphenylmethanfarbstoffe

(Heteropolare Kohlenstoffverbindungen, XII<sup>1)</sup>)

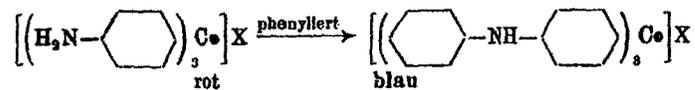
Von W. Dilthey und R. Dinklage

(Eingegangen am 30. September 1930)

### I. Tri-(4-phenyl)-anilinblau



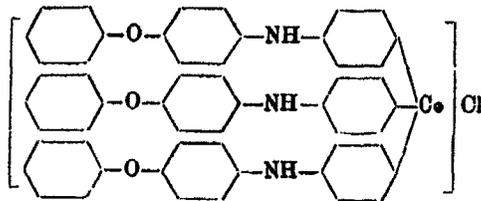
Schon lange ist bekannt, daß die Einführung eines Phenylkerns in eine Farbstoffmolekel das Absorptionsband in Richtung der längeren Wellen verschiebt, also bathochrom wirkt. Als Beispiel sei der Farbwechsel von Rot nach Blau angeführt, welcher bei der Phenylierung des Pararosanilins eintritt.



Es war nun von Interesse, zu sehen, welche Änderung des Farbtons eintreten würde, wenn an Stelle der drei Phenylkerne in den Aminogruppen des Anilinblaus Biphenylreste treten würden. Deshalb wurde ein dreifach phenyliertes Anilinblau durch Einwirkung von 4-Aminobiphenyl auf Pararosanilinsbase dargestellt. Es zeigte sich (vgl. die weiter unten stehende Tabelle), daß der Einfluß dieser Phenylierung außerordentlich gering ist und in gar keinem Verhältnis steht zu dem Farbunterschied zwischen Anilinblau und Parafuchsin.

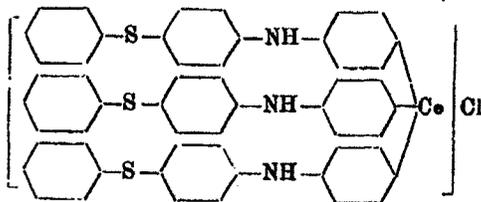
<sup>1)</sup> XI. Mitteilung, dies. Journ., 124, 81 (1930).

## II. Tri-(4-phenoxy)-anilinblau,



Die geringe Farbänderung, welche drei Phenylkerne in p-Stellung der im Anilinblau vorhandenen Phenylreste ausüben, ließ von vornherein erwarten, daß der Ersatz der Phenyl- durch Phenoxygruppen ohne wesentliche Wirkung auf den Farbton sein würde. Bei Chalkonen wenigstens haben W. Dilthey, Bach, Grütering und Hausdörfer<sup>1)</sup> gezeigt, daß die Phenoxygruppe auf die Salzfarbe zwar einen bathochromen Effekt ausübt, der aber so gering ist, daß er hinter demjenigen einer Methoxygruppe ganz entschieden zurückbleibt. In der Tat unterscheidet sich denn auch Tri-(4-phenoxy)-anilinblau, das durch Umsatz von Fuchsinbase mit 4-Aminobiphenyläther gewonnen wird, vom Anilinblau selbst fast gar nicht in der Farbe, wie der Tabelle zu entnehmen ist.

## III. Tri(4-phenthio)-anilinblau,



Im Gegensatz zu der relativ schwachen Farbwirkung einer Phenoxygruppe steht der stark bathochrome Effekt einer Phenthio-Gruppe, der so groß ist, daß er, wie W. Dilthey, L. Neuhaus und W. Schommer<sup>2)</sup> feststellten, etwa zehn andere zum Vergleich herangezogene Atome oder Atomgruppen bei weitem

<sup>1)</sup> W. Dilthey, E. Bach, Cl. Grütering u. A. Hausdörfer, dies. Journ. [2] 117, 337 (1927); vgl. auch W. Dilthey u. L. Neuhaus, dies. Journ. [2] 124, 81 (1930).

<sup>2)</sup> W. Dilthey, L. Neuhaus u. W. Schommer, dies. Journ. [2] 124, 81 (1930).

übertrifft. Es war daher zu erwarten, daß die Einführung von Phenthiol in das Anilinblau die Farbnuance erheblich nach Grün verschieben würde. Überraschenderweise ist dies jedoch nicht der Fall, auch die Phenthiolgruppe hat nur einen ganz geringen Einfluß auf die Farbe.

Farbstoff	Strich auf Ton	In Alkohol	In Wasser (bei 80° sulfuriert. Farbstoff)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Konz.
$\left[ \left( \text{C}_6\text{H}_4\text{-NH-C}_6\text{H}_4 \right)_3 \text{C}_6\text{H}_4 \right] \text{Cl}$ Anilinblau	blau mit Metallglanz	blau	blau	rotorange
$\left[ \left( \text{C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NH-C}_6\text{H}_4 \right)_3 \text{C}_6\text{H}_4 \right] \text{Cl}$ Tri-(4-phenyl)-anilinblau	indigo-blau mit violetter Glanz	blau (leicht grünstichig)	blau	orangerot
$\left[ \left( \text{C}_6\text{H}_4\text{-O-C}_6\text{H}_4\text{-NH-C}_6\text{H}_4 \right)_3 \text{C}_6\text{H}_4 \right] \text{Cl}$ Tri-(4-phenoxy) anilinblau	blauviolett mit Metallglanz	blau	blau	rotorange
$\left[ \left( \text{C}_6\text{H}_4\text{-S-C}_6\text{H}_4\text{-NH-C}_6\text{H}_4 \right)_3 \text{C}_6\text{H}_4 \right] \text{Cl}$ Tri-(4-phenthiol)-anilinblau	dunkelviolett-blau mit Metallglanz	dunkelblau (leicht grünstichig)	blau	violettstichig, rotorange

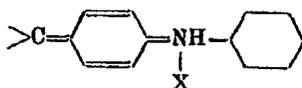
Forscht man nach der Ursache dieser merkwürdigen Erscheinung, so muß man zunächst feststellen, daß alle drei beschriebenen neuen Farbstoffe in ihren Eigenschaften dem Anilinblau sehr ähnlich sind. Wie bei diesem sind die Chloride, die wasserfrei krystallisieren, in Wasser so gut wie unlöslich; als Lösungsmittel kommen praktisch nur Alkohol und Eisessig oder ihnen ähnliche Lösungsmittel in Frage. Um die Farbstoffe löslich zu machen, bedarf es wie beim Anilinblau der Sulfurierung. Auch die färberischen Qualitäten der neuen Farbstoffe sind denen des Anilinblaus recht ähnlich. Die I. G. Farbenindustrie, Werk Ürdingen, hatte die Freundlichkeit, auf Veranlassung ihres Herrn Dr. Finkelstein, dem wir auch an dieser Stelle hierfür herzlich danken, die Farbstoffe auf ihre färberische Verwertung zu prüfen. Ihre Mitteilung darüber lautet:

„Die Spritblaus aus p-Aminodiphenyläther, p-Aminodiphenylsulfid und p-Aminodiphenyl haben nur geringe Verwandt-

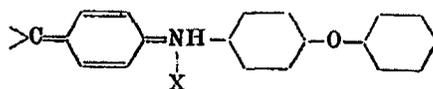
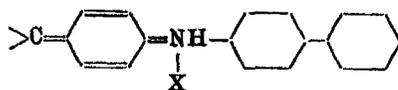
schaft zur Faser (Baumwolle und Chappeseide). Sie ziehen weniger aus als die Wasserblaus und färben alle Fasern ungleichmäßig und schipprig. Die sulfurierten Blaus aus Aminodiphenyläther und -diphenylsulfid sind trotz der Klarheit und Grünstichigkeit als Spritblaus in der Nuance stumpfer und röter als die entsprechenden Wasserblaus aus Anilin. Der Farbstoff aus Aminodiphenyl ist zwar wesentlich grünstichiger aber stumpfer als Wasserblau. In bezug auf Lichtechtheit ist nur bei dem Farbstoff aus Aminobiphenyläther eine geringe Verbesserung festzustellen. Versuche, die Spritblaus auf Alkaliblau bei 20–25° zu sulfurieren, schlugen vollkommen fehl. Die Sulfuration verläuft zwar leicht, aber die schwach sulfurierten Farbstoffe haben überhaupt keine Verwandtschaft zur Faser. Auch als Lackfarbstoffe bieten die erwähnten Farbstoffe kein Interesse, wenn auch die Lichtechtheit bei dem Farbstoff aus p-Aminodiphenyläther eine Spur besser ist als die Lacke des Wasserblaus.“

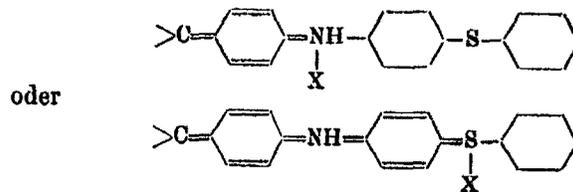
Wie aus der Tabelle zu entnehmen ist, sind auch die Lösungsfarben dieser Farbstoffe in konz. Schwefelsäure nur relativ wenig von derjenigen des Anilinblaus verschieden. Es zeigt sich lediglich, bei spektroskopischer Betrachtung, daß die Absorptionsbanden der blauen Lösungen wie auch derjenigen in konz. Schwefelsäure an Schärfe der Abgrenzung hinter derjenigen des Anilinblaus zurückbleiben.

Nach dem Gesagten kann es keinem Zweifel unterliegen, daß die drei neuen Farbstoffe entsprechend dem Anilinblau formuliert werden müssen. Gibt man letzterem die chinoide



Schreibweise, so ergeben sich für die neuen Farbstoffe z. B. folgende Formeln:





In allen diesen Fällen wäre wohl eine größere Wirkung des Phenylrestes oder der Phenthiolegruppe auf die Farbe zu erwarten als beobachtet wurde. Bei Anwendung der von uns bevorzugten Carbeniumformel<sup>1)</sup> würde die relativ große Entfernung der neu eingetretenen Gruppen vom Hauptchromophor, dem zentralen C-Atom, eine genügende Erklärung für oben beschriebene geringfügige Wirkung auf die Farbe abgeben.

#### Versuchsergebnisse

##### Tri-(4-phenyl)-anilinblau (Formel I)

Molekulare Mengen Parafuchsinbase und p-Aminobiphenyl<sup>2)</sup> werden mit etwas Benzoesäure als Katalysator 6 Stunden bei 175–180° Schmelztemperatur im Salzbad zusammengeschmolzen. Die tiefblaue Schmelze wird mehrmals mit Eisessig ausgekocht und das Farbstoffchlorid aus den vereinigten Lösungen mit verdünnter Salzsäure ausgefällt. Zur Reinigung wird nochmals in Eisessig aufgenommen und mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure als Chlorid oder Sulfat wieder ausgefällt. Die einzige Möglichkeit, das blaue amorphe Pulver wenigstens zum Teil kristallin zu erhalten, besteht in dem Eindunstenlassen einer Eisessiglösung. Man kann auf diese Weise goldig schimmernde Krystalle von violettblauer Grundfarbe erhalten. Der Farbstoff zersetzt sich gegen 225°. Das Aminobiphenyl wird zweckmäßig in leichtem Überschuß angewandt.

Die Substanz hielt das scharfe Trocknen in der Vakuum-trockenpistole nicht aus. Im Trockenschrank bei 110° ist eine Zersetzung nicht bemerkbar.

0,1454, 0,1514 g Subst. (abs. trocken): 0,4510, 0,4694 g CO<sub>2</sub>, 0,0776, 0,0775 g H<sub>2</sub>O. — 0,2607, 0,3405 g Subst.: 0,0168, 0,0204 g AgCl.

<sup>1)</sup> W. Dilthey u. R. Dinklage, Ber. 62, 1836 (1920).

<sup>2)</sup> Ullmann, Ann. Chem. 332, 52 (1904). Das Aminobiphenyl wird zweckmäßig in leichtem Überschuß angewandt.

$C_{60}H_{41}N_7Cl$ (M = 780)	Ber. C 84,84	H 5,48	Cl 4,55
	Gef. „ 84,6, 84,56	„ 5,9, 5,7	„ 4,7, 4,5

## Tri-(4-phenoxy)-anilinblau (Formel II)

Molekulare Mengen von Fuchsinbase und p-Aminodiphenyläther mit 0,5 g Benzoesäure auf  $\frac{1}{100}$  Mol der Komponenten werden behandelt und aufgearbeitet wie beim Tri-(4-phenyl)-anilinblau beschrieben. Bei diesem Versuch tritt schon bei einer Temperatur von  $120^\circ$  unter lebhaftem Aufblähen der Schmelze Reaktion ein, wobei sich deutliche  $NH_3$ -Entwicklung zeigt. Zur Vollendung der Reaktion muß immerhin noch etwa 5 Stunden bis zum Verschwinden der roten Fuchsinfarbe erhitzt werden. Wie bei dem weiter oben beschriebenen Kondensationsprodukt läßt sich auch hier durch Fällen mit konz. Salzsäure aus siedender Eisessiglösung ein krystallines Produkt erhalten in Gestalt violetter Krystalle. Während es beim Tri-(4-phenyl)-anilinblau und dem weiter unten beschriebenen Tri-(4-phenthio)-anilinblau nur gelang sie teilweise im Gemisch mit amorphem Farbsalz krystallin abzuscheiden, gelingt es hier ein rein krystallines Produkt zu erhalten. Versetzt man das Filtrat der Salzsäure gefällten Eisessiglösung mit Wasser, so erhält man ein amorphes, blaues Pulver. Der Zersetzungspunkt liegt gegen  $230^\circ$ .

0,118 g Subst.: 0,8443 g  $CO_2$ , 0,057 g  $H_2O$ . — 0,1666 g Subst.: 0,0812 g AgCl (Carius).

$C_{68}H_{43}N_7O_9Cl$ (M = 827,6)	Ber. C 79,78	H 5,18	Cl 4,28
	„ 79,54	„ 5,4	„ 4,6

Der Strich der Substanz auf Ton war ein Blauviolett mit metallischem Oberflächenglanz.

## Tri-(4-phenthio)-anilinblau (Formel III)

Molekulare Mengen Parafuchsinbase und p-Aminodiphenylsulfid mit 0,5 g Benzoesäure auf  $\frac{1}{100}$  Mol der Komponenten werden behandelt und aufgearbeitet wie beim Tri-(4-phenyl)-anilinblau beschrieben. Auch hier kann man das dunkelblaue amorphe Farbpulver durch Auflösen in Eisessig und Fällen der siedend heißen Lösung mit konz. HCl zum Teil in violett-blauen, goldartig glänzenden Krystallen abscheiden.

Beim Trocknen zeigte sich, daß die Substanz zusammensinterte und die Farbe von mattblau in violett mit goldigem

Oberflächenglanz übergang. Vergleichende Farblösungen der blauen und der getrockneten violetten Substanz wiesen denselben Farbton auf. Beim Verdunstenlassen einer alkoholischen Lösung der violetten Modifikation zeigten sich unter dem Mikroskop wohlausgeprägte Krystalle. Der Strich auf Ton war ein dunkles Blauviolett mit metallischem Oberflächenglanz.

Der Zersetzungspunkt des Farbstoffs liegt zwischen 220° und 230°.

0,1647 g Subst. (abs. trocken): 0,4549 g CO<sub>2</sub>, 0,0772 g H<sub>2</sub>O. — 3,107 mg Subst.: 0,128 ccm N<sub>2</sub> (20°, 746 mm).<sup>1)</sup>

C <sub>25</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> S <sub>2</sub> Cl (M = 376)	Ber. C 75,34	H 4,88	N 4,8
	Gef. „ 75,19	„ 5,12	„ 4,71

In der VII. Mitteilung<sup>2)</sup> wurden von uns wasserfreie Perchlorate einiger wichtiger Triphenylmethanfarbstoffe beschrieben und dazu bemerkt, daß Schmelzpunkte dieser Perchlorate ihrer Zersetzlichkeit bei hohen Temperaturen nicht anzugeben seien. Nachträglich wurde ermittelt, daß dies bei einiger Vorsicht doch annähernd möglich ist. Insbesondere empfiehlt es sich, ganz trockene Substanzen zu prüfen und das Erhitzungsbad oder den Beriblock weitgehend vorzuerwärmen. Wenn damit auch keine absolut verlässliche Schmelzpunkte gefunden werden, so sind sie für Vergleichszwecke doch gut brauchbar, so daß wir sie im folgenden bringen.

Schmelzpunkte der Perchlorate von Bittermandelölgrün (blaugrüne Nadelchen mit Messingglanz gegen 200°).

Brillantgrün (blaugrüne, flache Nadelchen mit Messingglanz) 183°.

Rhodamin 3 B (schöne, rote, gestreckte Tafeln mit Messingglanz) 167°.

Krystallviolett (violette, feinste Nadelchen) mit Metallglanz (239—240)°.

Methylenblau (dunkelblaue, an den Enden rechtwinklige Stäbchen) 231—232°.

Victoriablau (blaue, kupferglänzende Stäbchen) schmilzt langsam, erhitzt nicht bis 360°, in den auf 320° vorgewärmten Beriblock gebracht, zersetzt es sich stürmisch.

Pararosanilin (feine, dunkelrote Krystalle mit grünlichem Glanz) schmilzt in auf 300° vorgewärmten Beriblock bei 317° unter explosionsartiger Zersetzung.

<sup>1)</sup> Analyse des Instituts für Feinchemie, Berlin. Die Schwefelbestimmung ergab einen um 1% zu geringen Wert.

<sup>2)</sup> W. Dilthey u. R. Dinklage, Ber. 26, 1834 (1929).

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

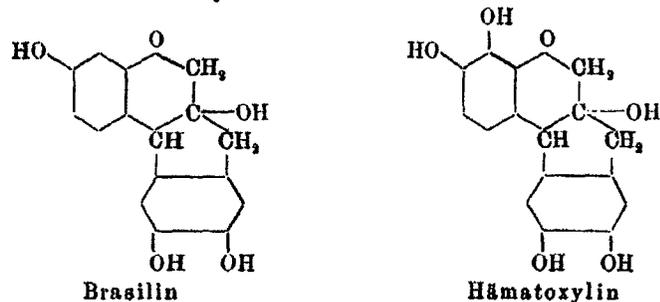
## Oxy-benzylchromanone

### 11. Mitteilung zur Brasilin- und Hämatoxylinfrage<sup>1)</sup>

Von Paul Pfeiffer, Erwin Breith und Hans Hoyer

(Eingegangen am 6. Oktober 1930)

Bei den bisherigen Versuchen zur Synthese des Brasilins und Hämatoxylins



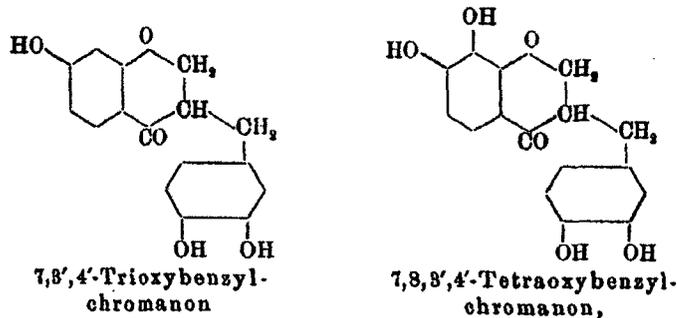
gelang es, bis zum Trimethyläther des Desoxybrasilins und zum Tetramethyläther des Desoxyhämatoxylins vorzudringen.<sup>2)</sup> Sehen wir zunächst einmal davon ab, daß die synthetisierten Produkte in ihre aktiven Komponenten gespalten werden müssen, so bleiben noch zwei wichtige Aufgaben zu lösen: Einführung der alkoholischen Hydroxylgruppe in die beiden Desoxyverbindungen und Darstellung der methylfreien Oxykörper. Um das letztere Ziel zu erreichen, kann man entweder so vorgehen, daß man zunächst methoxylierte Verbindungen synthetisiert und diese dann nachträglich entmethyliert,

<sup>1)</sup> 10. Mitteilung: Ber. 63, 1801 (1930).

<sup>2)</sup> Vgl. hierzu P. Pfeiffer u. H. Oberlin, Ber. 60, 2142 (1927); P. Pfeiffer, E. Haack u. J. Willems, Ber. 61, 294 (1928); P. Pfeiffer, O. Angern, E. Haack u. J. Willems, Ber. 61, 839 (1928); ferner auch W. H. Perkin jun., J. N. Ray u. R. Robinson, Soc. 1928, 1504.

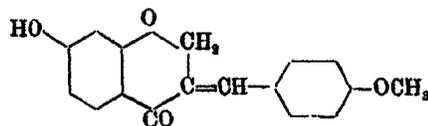
oder aber so, daß man die Kondensationsreaktionen direkt mit freien Oxykörpern durchführt. Wir haben zunächst den zweiten Weg eingeschlagen und berichten im folgenden über die ersten Ergebnisse unserer Versuche.

Wesentlich war für uns die Darstellung der folgenden beiden Oxy-benzylchromanone:



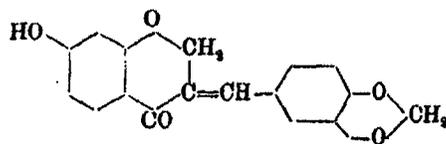
von denen das erstere nahe Beziehungen zum Brasilin, das letztere solche zum Hämatoxylin aufweist.

Von Kondensationsprodukten des 7-Oxychromanons, des Stammkörpers des Brasilins, war bisher von Pfeiffer und Oberlin<sup>1)</sup> das 7-Oxy-4'-methoxy-benzalchromanon:

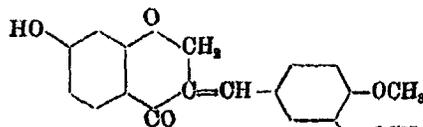


erhalten worden, und zwar durch alkalische Kondensation von 7-Oxychromanon mit Anisaldehyd. Die gleiche Verbindung vom Schmp. 215—216° entsteht in recht guter Ausbeute durch Behandeln der alkoholischen Lösung der Komponenten mit Chlorwasserstoff, also durch saure Kondensation. Nach dem einen oder anderen dieser beiden Verfahren läßt sich 7-Oxychromanon auch mit Piperonal, Vanillinmethyläther, Vanillin und Protocatechualdehyd kondensieren. Es bilden sich so in gut krystallisierter Form die folgenden vier Verbindungen, die durch ihre Acetylderivate, deren Schmelzpunkte in Klammern beigelegt sind, näher charakterisiert wurden:

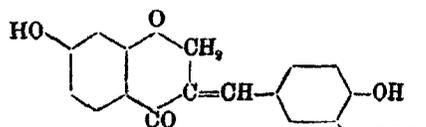
<sup>1)</sup> Ber. 58, 1947 (1925).



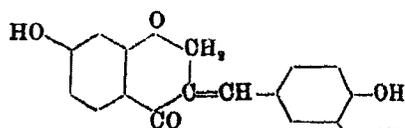
Schmp. 284—286° [Schmp. 132,5—134°]



Schmp. 245—249° [Schmp. 151—152°]



Schmp. 230—231,5 [Schmp. 151—152,5°]

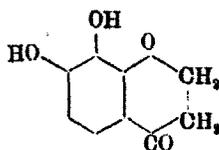


Schmp. 250—253° [Schmp. 132—134°]

Von diesen Verbindungen ist die wichtigste das 7,3',4'-Trioxybenzalchromanon. Sein Acetylderivat ließ sich durch katalytische Reduktion mit Wasserstoff bei Gegenwart von Platinmoor in das Dihydroprodukt  $C_{16}H_{11}O_2(O.CO.CH_3)_3$  vom Schmp. 117° überführen, welches beim Verseifen mit Ammoniak das schon weiter oben erwähnte 7,3',4'-Trioxybenzylchromanon von der Formel  $C_{16}H_{11}O_2(OH)_3$  ergab. Dieses Keton hat die gleiche empirische Zusammensetzung wie Brasilin und stimmt mit ihm in der Stellung und der Zahl der phenolischen Hydroxylgruppen völlig überein.

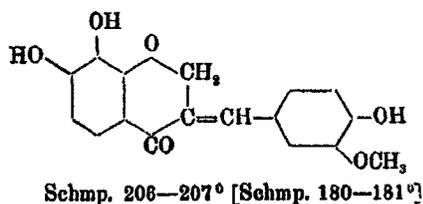
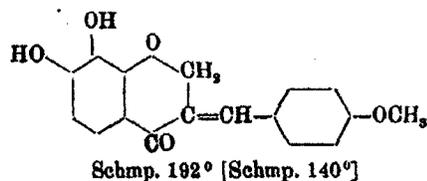
Das Trioxybenzylchromanon bildet glänzende, gelbliche Blättchen vom Schmp. 200—202°, die sich in konz. Schwefelsäure mit hellweingelber, in Kalilauge primär mit goldgelber Farbe lösen. Die entsprechenden Lösungen des Trioxybenzalchromanons sind blutrot gefärbt.

Ein hydroxyliertes Benzylchromanon, welches in ähnlicher Beziehung zum Hämatoxylin steht wie das Trioxybenzylchromanon zum Brasilin, mußte sich aus dem bisher noch unbekanntem 7,8-Dioxychromanon



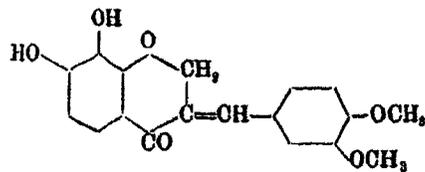
synthetisieren lassen. Wir erhielten dieses Dioxychromanon durch Entmethylieren des von Pfeiffer und Konermann<sup>1)</sup> beschriebenen 7,8-Dimethoxychromanons. Diese Entmethylierung wird zweckmäßig mit konz. Bromwasserstoffsäure vorgenommen. Auch läßt sie sich durch Erhitzen der benzolischen Lösung des Methoxyketons mit Aluminiumbromid erreichen (Methode Pfeiffer-Haack<sup>2)</sup>), doch ist die Ausbeute nach dem letzteren Verfahren recht schlecht.

Das sorgfältig gereinigte Dioxychromanon krystallisiert in farblosen Prismen vom Schmp. 188—188,5°; sein Diacetylderivat schmilzt bei 111°, sein Semicarbazon bei 224—226° (unter Zersetzung). Durch saure Kondensation mit Anisaldehyd, Vanillin, Veratrumaldehyd und Protocatechualdehyd läßt es sich in die Benzalkörper:

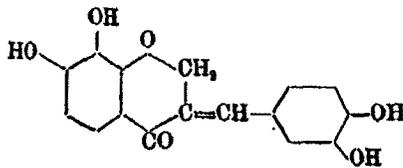


<sup>1)</sup> Ber. 58, 1957 (1925).

<sup>2)</sup> Ann. Chem. 460, 156 (1928).



Schmp. 174—175° [Schmp. 188°]

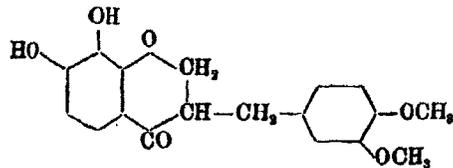


Zers. oberhalb 220° [Schmp. 166—167°]

überführen, von denen uns besonders der letztere näher interessierte. Sein Acetylderivat wurde katalytisch reduziert und dann mit verdünnter Schwefelsäure hydrolysiert. Es entstand so das 7,8,3',4'-Tetraoxy-benzylchromanon von der Formel  $C_{16}H_{14}O_6$  (Konstitutionsformel vgl. weiter oben), welches isomer mit dem Hämatoxylin ist, zu dem es auch konstitutionelle Beziehungen aufweist.

Unsere Verbindung zersetzt sich oberhalb 200° unter Verkohlung; ihre Lösung in konz. Schwefelsäure ist nur gelb gefärbt, während die  $H_2SO_4$ -Lösung der entsprechenden Benzalverbindung eine schöne, ziegelrote Farbe besitzt. Ihr Acetylderivat besteht aus sternförmig gruppierten, schneeweißen Nadeln vom Schmp. 106—107°.

Von den weiteren von uns dargestellten Oxyderivaten des Benzylchromanons sei hier nur noch der Dimethyläther des Tetraoxybenzylchromanons von der Formel:



Schmp. 177°

erwähnt. Den entsprechenden Tetramethyläther haben bereits Pfeiffer, Haack und Willems<sup>1)</sup> beschrieben und zu Ring-

<sup>1)</sup> Ber. 61, 294 (1928).

schlußversuchen benutzt. Auch unsere Oxykörper sollen synthetischen Zwecken dienen.

Über weitere Oxy-benzyl- und Oxy-benzalchromanone vgl. die Angaben im experimentellen Teil.

### Versuchsteil

#### a) Kondensationsprodukte des Chromanons (Breith)

##### 1. 4'-Methoxy-benzalchromanon

Man leitet in die Lösung von 0,5 g Chromanon und 0,46 g Anisaldehyd in wenig absolutem Alkohol bei 0° trocknen Chlorwasserstoff ein. Das Reaktionsgemisch färbt sich bald rotviolett und wird allmählich fest; man gibt Wasser hinzu und saugt das ausgeschiedene gelbe Pulver ab. Ausbeute an rohem Kondensationsprodukt vom Schmp. 129—134° 0,62 g. Aus Alkohol umkrystallisiert: Gelbstichige Nadelchen vom Schmelzpunkt 134°. Ausbeute an reiner Verbindung 0,51 g. Leicht löslich in Aceton, Benzol, heißem Methyl- und heißem Äthylalkohol, schwer löslich in Äther und Eisessig, unlöslich in Wasser. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist blutrot (Ablauf orangerot).<sup>1)</sup>

4,878 mg Subst.: 13,705 mg CO<sub>2</sub>, 2,81 mg H<sub>2</sub>O.

C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	Ber. C 76,69	H 5,31
	Gef. „ 76,62	„ 5,30

Der Versuch, die Verbindung durch alkalische Kondensation zu erhalten, führte nicht zum Ziel.

##### 2. 3',4'-Dimethoxy-benzalchromanon

Man leitet in die Lösung von 0,5 g Chromanon und 0,55 g Vanillinmethyläther in wenig absolutem Alkohol bei 0° trocknen Chlorwasserstoff ein, versetzt das dunkelrote Reaktionsgemisch mit Wasser und filtriert die ausgeschiedene, gelbe, harzartige Masse ab. Ausbeute an Rohprodukt 0,87 g. Beim Verreiben des Harzes mit Alkohol bildet sich ein gelbes Pulver vom Schmp. 112—116°, das aus Alkohol in schwach gelbstichigen

<sup>1)</sup> Die Lösungsfarben beziehen sich stets auf Lösungen von  $\frac{1}{10000}$  Mol Substanz in 1 ccm konz. Schwefelsäure.

Blättchen vom Schmp. 117° krystallisiert. Ausbeute an reinem Kondensationsprodukt 0,28 g.

Leicht löslich in Aceton, Benzol und heißem Alkohol, schwer löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist tief blutrot (Ablauf tief orangerot).

5,104 mg Subst.: 18,585 mg CO<sub>2</sub>, 2,48 mg H<sub>2</sub>O.

C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	Ber. C 72,97	H 5,45
Gef. „	72,59	„ 5,33

Die alkalische Kondensation der Komponenten gelang nicht.

### 3. 3',4'-Methylenedioxy-benzalchromanon

Leitet man in die Lösung von 0,5 g Chromanon und 0,5 g Piperonal in wenig absolutem Alkohol bei 0° trockenen Chlorwasserstoff ein, so färbt sich das Reaktionsgemisch bald gelbrot und wird allmählich fest. Gibt man nun Wasser hinzu, so zersetzt sich das gebildete Hydrochlorid und es fällt ein gelbes Pulver vom Schmp. 129—135° aus (Ausbeute 0,61 g), welches mehrfach aus Alkohol und dann aus Benzol umkrystallisiert wird. Der Schmeltpunkt der reinen Verbindung liegt bei 134,5—137° (Erweichungspunkt 132°). Ausbeute 0,45 g. Die Verbindung bildet gelbstichige Nadeln, die in Aceton, Äther und heißem Alkohol leicht löslich sind, sich aber in Benzol, Ligroin und kaltem Alkohol schwer lösen. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist fast undurchsichtig bordeauxrot (Ablauf bordeauxrot).

5,058 mg Subst.: 18,460 mg CO<sub>2</sub>, 1,89 mg H<sub>2</sub>O.

C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	Ber. C 72,86	H 4,32
Gef. „	72,58	„ 4,18

### 4. 3'-Methoxy-4'-oxy-benzalchromanon

Die Verbindung bildet sich sehr leicht, wenn man in die Lösung von 0,5 g Chromanon und 0,5 g Vanillin in wenig absolutem Alkohol bei 0° trocknen Chlorwasserstoff einleitet. Das Reaktionsgemisch färbt sich tief dunkelrot und wird allmählich fest. Gibt man nun Wasser hinzu, so tritt Entfärbung ein, und es fällt in einer Ausbeute von 0,8 g ein gelbbraunes Pulver vom Schmp. 124—129° aus. Aus Alkohol mehrfach

umkrystallisiert: Kleine, gelbe Krystalle vom Schmp. 126—129°. Ausbeute an reiner Verbindung 0,62 g. Leicht löslich in Aceton und heißem Alkohol, schwer löslich in Äther, Benzol und Ligroin, unlöslich in Wasser; spielend leicht löslich in verdünnten wäßrigen Alkalien und in wäßrigem Ammoniak. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist tief blutrot (Ablauf tief orangerot). In Natronlauge und in wäßrigem Ammoniak löst sich die Verbindung gelbrot.

3,781 mg Subst.: 9,970 mg CO<sub>2</sub>, 1,66 mg H<sub>2</sub>O.

C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	Ber. C 72,84	H 5,00
„	Gef. „ 71,92	„ 4,91

Durch Erwärmen mit wasserfreiem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad läßt sich das Methoxyoxy-benzalchromanon glatt acetylieren. Das Acetylderivat krystallisiert aus Ligroin in schönen, goldgelben Nadeln vom Schmp. 160°. Ausbeute 84% der Theorie. Leicht löslich in Aceton, heißem Benzol und heißem Eisessig, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

4,889 mg Subst.: 12,602 mg CO<sub>2</sub>, 2,14 mg H<sub>2</sub>O.

C <sub>19</sub> H <sub>16</sub> O <sub>6</sub>	Ber. C 70,87	H 4,97
„	Gef. „ 70,80	„ 4,90

### 5. 3',4'-Dioxy-benzalchromanon

Man löst 0,5 g Chromanon und 0,47 g Protocatechualdehyd in wenig absolutem Alkohol und leitet in die Lösung bei 0° trocknen Chlorwasserstoff ein. Das Reaktionsgemisch färbt sich bald tief dunkelrot und wird teilweise fest. Gibt man nun Wasser hinzu, so tritt unter Zersetzung des Hydrochlorids Entfärbung ein und es fällt ein gelbbraunes Pulver vom Schmp. 210—219° aus (Ausbeute 0,85 g). Aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert: Schöne, goldgelbe Nadeln, die bei 205° sintern und bei 224—225° zu einer tiefbraunen Flüssigkeit schmelzen. Ausbeute an reiner Verbindung 0,42 g. Leicht löslich in Aceton, in verdünnten wäßrigen Alkalien und in wäßrigem Ammoniak, schwer löslich in Äther und Benzol, unlöslich in Wasser. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist weinrot (Ablauf orangerot). In

wässriger Natronlauge löst sich die Verbindung tief violett, in wässrigem Ammoniak tief braunrot.

4,598 mg Subst.: 12,105 mg CO<sub>2</sub>, 1,87 mg H<sub>2</sub>O.

C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> O <sub>4</sub>	Ber. C 71,64	H 4,50
	Gef. „ 71,80	„ 4,55

Das Acetylderivat des Kondensationsproduktes wird auf die übliche Art mit wasserfreiem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid hergestellt. Aus Ligroin unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert: Fast farblose Nadeln vom Schmp. 166°. Ausbeute 52% der Theorie. Leicht löslich in Aceton, Eisessig, Benzol und heißem Alkohol, schwer löslich in Äther und Ligroin, unlöslich in Wasser.

4,961 mg Subst.: 12,890 mg CO<sub>2</sub>, 2,05 mg H<sub>2</sub>O.

C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> O <sub>5</sub>	Ber. C 68,18	H 4,58
	Gef. „ 68,11	„ 4,62

## b) Kondensationsprodukte des 7-Methoxychromanons (Hoyer)

### 1. 4',7-Dimethoxy-3'-oxy-benzalchromanon

Man leitet in die eisgekühlte Lösung von 5 g 7-Methoxychromanon und 4,3 g Isovanillin in 40 ccm absolutem Alkohol 2 Stunden lang Chlorwasserstoff ein, läßt das Reaktionsgemisch, welches sich allmählich blutrot färbt und zu einem dünnen Krystallbrei erstarrt, über Nacht stehen und versetzt es mit etwa 300 ccm Wasser. Der Niederschlag wird abgesaugt und auf Ton getrocknet. Ausbeute an Rohprodukt 9,2 g. Mehrfach aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert: Leuchtend gelbe Krystalle, die bei 153–154° schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure mit tief oranger Farbe lösen (Ablauf orangefarben).

4,742 mg Subst.: 12,015 mg CO<sub>2</sub>, 2,19 mg H<sub>2</sub>O.

C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub>	Ber. C 69,23	H 5,16
	Gef. „ 69,10	„ 5,17

Zur Acetylierung gibt man zu einer Lösung von 7 g der Verbindung in 50 ccm Essigsäureanhydrid 5 g feingepulvertes, wasserfreies Natriumacetat und erhitzt 3 Stunden auf dem Wasserbad. Aufarbeiten wie üblich. Ausbeute an Rohprodukt 7,8 g. Aus Alkohol oder besser aus Eisessig umkrystallisiert:

Schwachgelbe, glänzende Krystallblättchen vom Schmp. 139 bis 140°. Ausbeute an reinem Acetylderivat 6,6 g.

4,929 mg Subst.: 12,285 mg CO<sub>2</sub>, 2,29 mg H<sub>2</sub>O.

C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>6</sub>	Ber. C 67,80	H 5,12
	Gef. „ 67,70	„ 5,20

## 2. 4',7-Dimethoxy-3'-oxy-benzylchromanon

Zur Darstellung dieser Verbindung reduziert man den entsprechenden acetylierten Benzalkörper, reinigt das Reduktionsprodukt über sein Oxim und spaltet das Oxim mit Salzsäure.

Man füllt 4,3 g Acetyl-isovanillal-methoxychromanon mit 60 ccm Eisessig in den Hydrierungskolben, gibt 1 g mit Wasser angeriebenen Platinmoor hinzu, schließt an den Wasserstoffgasometer an und setzt nach Verdrängung der Luft durch Wasserstoff die mechanische Schüttelvorrichtung in Betrieb. Nachdem etwa 135% der theoretischen Wasserstoffmenge aufgenommen sind, filtriert man die Eisessiglösung vom Platinmoor ab und gießt in viel Wasser. Es bildet sich eine ölige Suspension, die sich beim Schütteln zusammenballt, aber auch bei längerem Stehen unter Wasser nicht fest wird. Man saugt den Niederschlag ab, löst ihn in Methylalkohol, gibt zu der kalten, methylalkoholischen Lösung bis zur beginnenden Trübung Wasser und läßt stehen. Nach 2 Tagen zeigen sich die ersten, wasserklaren, körnigen Krystalle, die sich beim Reiben der Gefäßwandung schnell vermehren. Nach 4 Tagen werden die Krystalle abgesaugt und auf Ton getrocknet. Ausbeute 2,75 g. Aus der Mutterlauge lassen sich bei dreiwöchigem Stehen noch weitere 0,9 g Hydrochalkon gewinnen. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus wäßrigem Methylalkohol schmilzt die Verbindung bei 79—80°. Sie löst sich in konz. Schwefelsäure infolge eines Gehaltes an Benzalkörper orangefarben; um aus ihr reines Dimethoxy-oxy-benzylchromanon zu gewinnen, wird sie daher zunächst oximiert und dann hydrolytisch gespalten.

Zur Oximierung fügt man zu einer Lösung von 0,2 g des Reduktionsproduktes in 0,8 ccm absolutem Alkohol 0,5 g wasserfreies Natriumacetat und 0,5 g salzsaures Hydroxylamin, hält das Ganze 3 Stunden lang auf dem Wasserbad im Sieden,

filtriert die gelbgefärbte Lösung vom ausgeschiedenen Kochsalz ab und versetzt sie bis zur beginnenden Trübung mit Wasser. Beim Reiben der Gefäßwand krystallisiert das Oxim in glänzenden, schneeweißen Täfelchen aus. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol liegt der Schmelzpunkt bei 160—161°. Ausbeute 0,2 g.

5,722 mg Subst.: 0,199 ccm N (20°, 756 mm).

$C_{20}H_{21}O_6N$  Ber. N 8,78 Gef. N 4,08

Zur Spaltung des Oxims fügt man zur Lösung von 0,5 g Oxim in 5 ccm Eisessig 5 ccm 17 prozent. Salzsäure und erwärmt 5 Stunden auf dem Wasserbad. Es bildet sich ein hellbraunes Öl, das beim Abkühlen erstarrt. Aus der Lösung scheiden sich braun gefärbte Krystalle der gleichen Verbindung aus. Man saugt ab und trocknet auf Ton. Ausbeute 0,4 g. Mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert: Rötlich gefärbte, flache Krystalle vom Schmp. 123—124°, die sich in konz. Schwefelsäure weingelb mit fast farblosem Ablauf lösen. Es liegt hier das reine Dimethoxy-oxy-benzylchromanon vor.

4,481 mg Subst.: 11,195 mg  $CO_2$ , 2,25 mg  $H_2O$ .

$C_{18}H_{17}O_6$  Ber. C 68,79 H 5,77  
Gef. „ 68,91 „ 5,68

Acetyliert man den reinen Oxykörper  $C_{18}H_{17}O_6$  auf die übliche Weise mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat, so erhält man nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol das reine Acetylderivat in Form farbloser Krystalle vom Schmp. 90—91°, die sich in konz. Schwefelsäure mit weingelber Halochromie und fast farblosem Ablauf lösen.

5,168 mg Subst.: 12,750 mg  $CO_2$ , 2,64 mg  $H_2O$ .

$C_{20}H_{20}O_6$  Ber. C 67,42 H 5,66  
Gef. „ 67,35 „ 5,72

### c) Kondensationsprodukte des 7-Oxy-chromanons (Breith)

#### 1. 4-Methoxy-7-oxy-benzalchromanon

Diese Verbindung ist bereits von Pfeiffer und Oberlin<sup>1)</sup> durch alkalische Kondensation von 7-Oxychromanon mit

<sup>1)</sup> Ber. 58, 1947 (1925).

Anisaldehyd erhalten worden. Das 7-Oxychromanon selbst wurde von Pfeiffer und Oberlin<sup>1)</sup> aus der entsprechenden Methoxyverbindung durch Entmethylieren mit Bromwasserstoff dargestellt. Auch wir gingen vom 7-Methoxychromanon aus, entmethylierten aber nach dem Verfahren von Pfeiffer und Haack<sup>2)</sup> mit Aluminiumbromid und kondensierten dann mit Chlorwasserstoff.

#### Entmethylierung des 7-Methoxychromanons

Man löst 10 g Methoxychromanon in 300 ccm wasserfreiem Benzol, gibt eine Lösung von 45 g Aluminiumbromid in 300 ccm wasserfreiem Benzol hinzu und kocht das Reaktionsgemisch 5—6 Stunden lang unter Rückfluß auf dem Wasserbad. Die Lösung färbt sich bald tief rotbraun, gleichzeitig fällt ein gelbes, öliges Produkt aus. Nach dem Erkalten versetzt man die Reaktionsmasse mit Wasser und etwas verdünnter Salzsäure. Man schüttelt das Ganze dreimal mit Äther aus, dampft den Äther und das Benzol ab, löst den Rückstand in wäßrigem Ammoniak, schüttelt die ammoniakalische Lösung zur Entfernung von unverändertem Methoxychromanon mit Äther aus und versetzt sie mit konz. Salzsäure bis zur eben sauren Reaktion. Es fällt ein graubraunes Pulver aus, das bei 140—146° schmilzt. Ausbeute an Rohprodukt 5,6 g. Aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert: Fast farblose Blättchen, die einen Stich ins Bräunliche zeigen und bei 147—148° schmelzen. Ausbeute an reinem 7-Oxychromanon 3,6 g.

#### Saure Kondensation

Man leitet in die Lösung von 0,2 g Oxychromanon und 0,17 g Anisaldehyd in wenig absolutem Alkohol bei 0° trockenen Chlorwasserstoff ein. Das Reaktionsgemisch färbt sich bald braunrot und wird allmählich fest. Nun gibt man Wasser hinzu und saugt den roten Niederschlag, der nach dem Trocknen bei 207—212° schmilzt, ab. Ausbeute an Rohprodukt 0,28 g. Aus schwach verdünntem Alkohol umkrystallisiert: Grünstichig gelbe, verfilzte Nadeln vom Schmp. 215—216°.

<sup>1)</sup> Ber. 53, 1947 (1925).

<sup>2)</sup> Ann. Chem. 460, 156 (1927).

Pfeiffer und Oberlin geben für das von ihnen durch alkalische Kondensation erhaltene Produkt den gleichen Schmelzpunkt an.

### 2. 3',4'-Dimethoxy-7-oxy-benzalchromanon

Man gibt zu einer Lösung von 0,4 g Oxychromanon und 0,4 g Vanillinmethyläther in 4 ccm absolutem Alkohol 3 ccm einer 10 prozent. alkoholischen Natriumäthylatlösung, kocht 1 Minute auf und läßt das Reaktionsgemisch 24 Stunden lang verschlossen stehen. Dann versetzt man die rotbraune Lösung mit 20 ccm 10 prozent. Essigsäure. Es fällt ein gelbes Pulver aus, das bei 232—246° schmilzt. Ausbeute an Rohprodukt 0,62 g. Aus schwach verdünntem Alkohol umkrystallisiert: Bräunliche, glänzende Blättchen vom Schmp. 245—249°. Ausbeute an reiner Verbindung 0,37 g. Ziemlich leicht löslich in Aceton, Eisessig und Alkohol, schwer löslich in Äther und Benzol, unlöslich in Wasser. Die Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure ist dunkelrot (Ablauf orangerot). In Natronlauge und in wäßrigem Ammoniak löst sich die Verbindung hell-grünstichig gelb.

4,716 mg Subst.: 11,905 mg CO<sub>2</sub>, 2,21 mg H<sub>2</sub>O.

C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub>	Ber. C 69,28	H 5,17
	Gef. „ 68,85	„ 5,24

Das aus Ligroin umkrystallisierte Acetylderivat der Verbindung bildet gelbe Blättchen vom Schmp. 151—152°; es ist leicht löslich in Aceton, Eisessig und Benzol, schwer löslich in Äther, kaltem Ligroin und kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser.

4,773 mg Subst.: 11,790 mg CO<sub>2</sub>, 2,16 mg H<sub>2</sub>O.

C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> O <sub>6</sub>	Ber. C 67,80	H 5,12
	Gef. „ 67,37	„ 5,06

### 3. 3',4'-Methylenedioxy-7-oxy-benzalchromanon

Man löst 0,5 g Oxychromanon und 0,46 g Piperonal in wenig absolutem Alkohol und leitet in die Lösung bei 0° trockenen Chlorwasserstoff ein. Das Reaktionsgemisch färbt sich bald dunkelrot und wird teilweise fest. Nun gibt man Wasser hinzu und saugt den rotbraunen Niederschlag vom

Schmp. 227—234° ab. Ausbeute an Rohprodukt 0,81 g. Aus Eisessig unter Zusatz von etwas Tierkohle umkrystallisiert: Bräunliche Nadelchen vom Schmp. 234—236°. Ausbeute an reiner Verbindung 0,6 g. Leicht löslich in Aceton, heißem Eisessig und heißem Alkohol, ziemlich schwer löslich in Äther, schwer löslich in Ligroin und Benzol, unlöslich in Wasser. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist undurchsichtig blutrot (Ablauf rotorange). In Natronlauge und wäßrigem Ammoniak löst sich die Verbindung hell-grünstichig gelb.

5,193 mg Subst.: 13,126 mg CO<sub>2</sub>, 1,98 mg H<sub>2</sub>O.

C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub>	Ber. C 68,92	H 4,08
„	Gef. „ 68,94	„ 4,16

Das Acetylderivat der Verbindung bildet nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Ligroin gelbe Nadelchen vom Schmp. 132,5—134°. Leicht löslich in Aceton, Eisessig und Benzol, schwer löslich in Äther, kaltem Ligroin und kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser.

5,187 mg Subst.: 12,710 mg CO<sub>2</sub>, 2,02 mg H<sub>2</sub>O.

C <sub>19</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub>	Ber. C 67,45	H 4,17
„	Gef. „ 67,48	„ 4,40

#### 4. 8'-Methoxy-4',7-dioxy-benzalchromanon

Bei der Darstellung dieser Verbindung führt nur die saure Kondensation zum Ziel. Man leitet in die Lösung von 0,5 g Oxychromanon und 0,46 g Vanillin in wenig absolutem Alkohol bei 0° trocknen Chlorwasserstoff ein. Nachdem das Reaktionsgemisch, welches sich zunächst rot, dann dunkelviolet färbt, fest geworden ist, gibt man Wasser hinzu. Es fällt dann unter Zersetzung des Hydrochlorids ein dunkelviolettes Pulver aus, das bei 221—230° schmilzt. Ausbeute an Rohprodukt 0,85 g. Am besten reinigt man die Verbindung über ihr Acetylderivat.

Man erhitzt ein Gemisch von 0,5 g rohem Kondensationsprodukt, 1 g wasserfreiem Natriumacetat und 2,5 g Essigsäureanhydrid 2 Stunden lang auf dem Wasserbad. Dann versetzt man das noch lauwarme Reaktionsgemisch mit viel Wasser und filtriert den Niederschlag vom Schmp. 148—152° ab. Ausbeute 0,55 g. Mehrmals aus Ligroin unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert: Fast farblose, seidengänzende Blätt-

chen vom Schmp. 151—152,5°. Ausbeute 0,88 g. Das Acetylderivat ist leicht löslich in Aceton, Eisessig und Benzol, schwerer löslich in Äther, Ligroin und Alkohol, unlöslich in Wasser.

5,067 mg Subst.: 12,250 mg CO<sub>2</sub>, 2,22 mg H<sub>2</sub>O.

C <sub>21</sub> H <sub>18</sub> O <sub>7</sub>	Ber. C 65,97	H 4,74
	Gef. „ 65,94	„ 4,90

Zur Verseifung kocht man 0,2 g der Acetylverbindung mit n-Natronlauge, bis alles mit dunkelroter Farbe in Lösung gegangen ist; dann säuert man mit verdünnter Salzsäure an und filtriert den gelben Niederschlag. Schmelzpunkt des Rohprodukts 220—228°. Ausbeute 0,14 g. Aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert bildet das freie Methoxy-dioxy-benzalchromanon goldgelbe Nadelchen, die bei 215° zu sintern beginnen und bei 230—231,5° klar durchschmelzen. Ausbeute an reiner Verbindung 0,11 g. Leicht löslich in Aceton, Methyl- und Äthylalkohol, schwer löslich in Äther, Eisessig und Ligroin, unlöslich in Wasser. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist dunkelrot gefärbt (Ablauf rotorange). In wässriger Natronlauge und in wässrigem Ammoniak löst sich die Verbindung schön gelborange mit gelbem Ablauf.

4,827 mg Subst.: 12,170 mg CO<sub>2</sub>, 2,08 mg H<sub>2</sub>O.

C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub>	Ber. C 68,46	H 4,73
	Gef. „ 68,76	„ 4,82

#### 5. 3',4',7-Trioxo-benzalchromanon

Man leitet in die Lösung von 1 g Oxychromanon und 0,84 g Protocatechualdehyd in wenig absolutem Alkohol bei 0° trocknen Chlorwasserstoff ein. Das Reaktionsgemisch färbt sich bald tief dunkelviolet und wird dann teilweise fest. Man gibt nun Wasser hinzu und filtriert den dunkelvioletten, pulverigen Niederschlag. Er beginnt bei 210° zu sintern, wird dann braun und schmilzt unter Zersetzung bei 250°. Ausbeute 1,7 g. Am besten reinigt man das Rohprodukt über das Acetylderivat.

Zur Darstellung des Acetylderivats erhitzt man in einem mit Steigrohr versehenen Kölbchen ein Gemisch von 1,2 g rohem Kondensationsprodukt, 3,6 g wasserfreiem Natriumacetat und 9,0 g Essigsäureanhydrid 2 Stunden lang auf dem Wasser-

bad, versetzt das noch lauwarme Reaktionsprodukt mit viel Wasser und saugt den roten Niederschlag (Schmp. 129—32°) ab. Mehrfach aus Ligroin unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert: Kleine, ganz schwach gelbstichige Nadeln vom Schmp. 132—134°. Ausbeute 1,1 g. Leicht löslich in Aceton, Eisessig und Benzol, schwerer löslich in Äther, Methyl- und Äthylalkohol und Ligroin, unlöslich in Wasser.

4,680 mg Subst.: 10,920 mg CO<sub>2</sub>, 1,89 mg H<sub>2</sub>O.

C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> O <sub>8</sub>	Ber. C 64,89	H 4,41
	Gef. „ 64,92	„ 4,57

Zur Verseifung der Acetylverbindung kocht man 0,5 g so lange mit n-Natronlauge, bis alles mit blutroter Farbe in Lösung gegangen ist (Dauer etwa 5—10 Minuten), läßt erkalten und säuert mit verdünnter Salzsäure an. Die freie Trioxyverbindung fällt so als dunkelrotes Pulver aus, das bei 215° sintert und bei 250—251° schmilzt. Ausbeute 0,8 g. Aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert: Gelbe, verfilzte Nadeln, die bei 215 bis 217° sintern und sich bräunen, und bei 250—259° durchschmelzen. Ausbeute an reiner Verbindung 0,18 g. Leicht löslich in Aceton, Methyl- und Äthylalkohol, schwerer löslich in Äther, Eisessig, Benzol und Ligroin, fast unlöslich in Wasser. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist undurchsichtig blutrot gefärbt (Ablauf rotorange). In wäßriger Natronlauge löst sich die Verbindung mit blutroter Farbe (Ablauf rotbraun), in wäßrigem Ammoniak mit oranger Farbe (Ablauf gelb).

4,826 mg Subst.: 11,980 mg CO<sub>2</sub>, 1,90 mg H<sub>2</sub>O.

C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> O <sub>8</sub>	Ber. C 67,61	H 4,25
	Gef. „ 67,70	„ 4,41

#### 6. 3',4',7-Trioxy-benzylchromanon

Zur Darstellung dieser Verbindung reduziert man das Acetylderivat des entsprechenden Benzalkörpers und verseift dann zur freien Oxyverbindung. Man löst 0,6 g 3',4',7-Triacetoxy-benzalchromanon in 40 ccm gereinigtem Eisessig, versetzt mit 0,06 g Platinmoor, evakuiert die Schüttelbirne, füllt mit Wasserstoff, schließt an den mit Wasserstoff gefüllten graduierten Meßzylinder an und schüttelt gut durch. Den

Wasserstoff wäscht man zuerst mit Kalilauge und Kaliumpermanganat, und trocknet ihn dann mit Schwefelsäure.

Nachdem die Wasserstoffaufnahme beendet ist, filtriert man vom Platin ab und entfernt den Eisessig im Vakuumexsiccator. Es hinterbleibt ein ganz schwach gelbgefärbtes Öl, das mit Äther aufgenommen wird. Schon nach kurzer Zeit krystallisieren aus der ätherischen Lösung schöne, farblose Nadeln des Acetylderivats aus, die bei 108—112° schmelzen. Ausbeute 0,82 g. Reinigung des Reduktionsprodukts durch wiederholtes Lösen in Toluol und Wiederausfällen mit Petroläther. Farblose, etwas verfilzte Nadelchen, die bei 117° schmelzen und mit dem nichtreduzierten Produkt eine starke Schmelzpunktsdepression zeigen. Ausbeute an reiner Verbindung 0,24 g.

Bei der Wiederholung des Reduktionsversuches mit der doppelten Substanzmenge wurde das gleiche Resultat erhalten.

Die Verbindung löst sich im Gegensatz zum entsprechenden Benzalkörper in konz. Schwefelsäure nur hellweingelb.

5,088 mg Subst.: 11,810 mg CO<sub>2</sub>, 2,30 mg H<sub>2</sub>O.

C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> O <sub>8</sub>	Ber. C 64,08	H 4,89
	Gef. „ 64,00	„ 4,89

Zur Entacetylierung kocht man 0,1 g des Triacetoxybenzylchromanons mit 6 ccm n-Ammoniak. In dem Maße wie die Verseifung fortschreitet, löst sich das Produkt zu einer gelborangen Flüssigkeit auf. Nach etwa 5 Minuten ist der Versuch beendet. Mit verdünnter Salzsäure fällt dann ein gelbbraunes Pulver aus, das zum Teil verharzt ist. Es läßt sich aus verdünntem Alkohol umkrystallisieren. Der reine Trioxykörper bildet glänzende, gelbe Blättchen, die bei 201—202° zu einer tief dunkelroten Flüssigkeit schmelzen. Sie sind sehr leicht löslich in Alkohol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist hellweingelb gefärbt (Ablauf fast farblos); in wäßriger Natronlauge und in wäßrigem Ammoniak löst sich die Verbindung leicht mit goldgelber Farbe, die nachdunkelt (Ablauf fast farblos).

4,868 mg Subst.: 11,840 mg CO<sub>2</sub>, 2,19 mg H<sub>2</sub>O.

C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> O <sub>8</sub>	Ber. C 67,13	H 4,93
	Gef. „ 66,40	„ 5,04

d) 7,8-Dioxychromanon und seine Kondensationsprodukte (Hoyer)

1. 7,8-Dioxychromanon

a) Entmethylierung des Dimethoxychromanons mit Aluminiumbromid

Man versetzt eine Lösung von 2 g Dimethoxychromanon in 60 ccm trockenem Benzol mit einer Lösung von 8 g Aluminiumbromid in 60 ccm Benzol und hält das Gemisch etwa 2 Stunden lang in mäßigem Sieden. Nach dem Abkühlen säuert man mit verdünnter Salzsäure an und trennt die benzolische Schicht ab. Sie liefert nach dem Abdampfen des Lösungsmittels etwa 0,8 g Ausgangsmaterial. Die wäßrige, salzsaure Lösung enthält das Entmethylierungsprodukt. Sie wird wiederholt mit viel Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdampfen des Äthers hinterbleibt ein krystallinisch erstarrendes Öl, das unter Zugabe von Tierkohle mehrfach aus heißem Alkohol umkrystallisiert wird. Man erhält so das Dioxychromanon in prismatischen Krystallen vom Schmp. 187—187,5°. Die Ausbeute ist sehr schlecht.

β) Entmethylierung mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure

Man löst 20 g Dimethoxychromanon in 200 g Bromwasserstoffsäure von der Dichte 1,5—1,7 und hält die Lösung in einem mit angeschliffenem Rückflußkühler versehenen Kolben 1—1½ Stunden lang in leichtem Sieden. Nach dem Abkühlen schüttelt man das Reaktionsgemisch so lange mit konz. Sodalösung durch, daß die rotbraune Farbe eben noch erhalten bleibt und zieht 8- bis 10 mal mit viel Äther aus. Die ätherischen Auszüge hinterlassen nach dem Eindampfen des Äthers eine hellbraune Krystallmasse, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser mit Tierkohle reines Dioxychromanon liefert. Farblose, schräg abgeschnittene Prismen vom Schmp. 188—188,5°. Aus heißer Lösung krystallisiert die Verbindung wasserfrei, aus kalter Lösung dagegen mit 1 Molekül Wasser, das langsam beim Stehen an der Luft, schneller beim Erwärmen auf 110—120° abgegeben wird. Das Dioxychromanon gibt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid die für die Derivate des Brenzcatechins typische Grünfärbung, die

bei Zusatz von Ammoncarbonat nach Rot umschlägt. In konz. Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit zitronengelber Farbe (Ablauf hellgelb), in doppelt normaler Natronlauge mit honiggelber Farbe (Ablauf gelb).

Ausbeute an Rohprodukt 80%, an Reinprodukt 52% der Theorie.

Wasserbestimmung.

4,9817 g Subst. verloren bei 120° 0,4484 g.

$C_9H_8O_4, H_2O$  Ber.  $H_2O$  9,09 Gef.  $H_2O$  9,09

Wasserfreie Substanz.

0,1079, 0,1360 g Subst.: 0,2968, 0,2988 g  $CO_2$ , 0,0420, 0,0540 g  $H_2O$ .

$C_9H_6O_4$  Ber. C 59,98 H 4,41  
Gef. „ 59,78, 59,81 „ 4,86, 4,44

Das auf die übliche Weise mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat dargestellte Acetylderivat bildet nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol farblose Tafeln vom Schmp. 111°. Ausbeute 1,1 g aus 1 g Ausgangsmaterial.

0,1474 g Subst.: 0,3181 g  $CO_2$ , 0,0598 g  $H_2O$ .

$C_{12}H_{10}O_6$  Ber. C 59,07 H 4,58  
Gef. „ 58,85 „ 4,54

Zur Darstellung des Semicarbazons erwärmt man eine alkoholische Lösung von 1 g Dioxychromanon mit 2 g salzsaurem Semicarbazid und 2 g wasserfreiem Natriumacetat 2—3 Stunden lang auf siedendem Wasserbad.

Aus Alkohol umkrystallisiert: Schwachbraun gefärbte Oktaeder vom Schmp. 224—225° (unter Gasentwicklung).

2,719 mg Subst.: 0,407 ccm N (20°, 756 mm).

$C_{10}H_{11}O_4N_2$  Ber. N 17,72 Gef. N 17,35

## 2. 4'-Methoxy-7,8-dioxy-benzalchromanon

Man leitet in eine gesättigte alkoholische Lösung von 0,5 g Dioxychromanon und 0,4 g frisch destilliertem Anisaldehyd 1 Stunde lang unter Eiskühlung Chlorwasserstoff ein. Die Lösung färbt sich blutrot. Man läßt einige Stunden stehen, gibt etwa 200 ccm Wasser hinzu und saugt den Niederschlag nach einiger Zeit ab. Ausbeute 0,6 g. Mehrfach aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert:

Stark lichtbrechende, etwas grünstichig gelb gefärbte Krystalle vom Schmp. 192°, die sich in konz. Schwefelsäure mit tief braunroter Farbe lösen. Ausbeute an reiner Verbindung 0,85 g.

4,049, 4,047 mg Subst.: 10,190, 10,170 mg CO<sub>2</sub>, 1,790, 1,800 mg H<sub>2</sub>O.

C <sub>17</sub> H <sub>11</sub> O <sub>6</sub>	Ber. C 68,48	H 4,73
	Gef. „ 68,63, 68,54	„ 4,49, 4,97

Das aus Alkohol umkrystallisierte Acetylderivat des Dioxykörpers bildet hellgelbe Krystallblättchen vom Schmelzpunkt 140°.

4,762 mg Subst.: 11,550 mg CO<sub>2</sub>, 2,090 mg H<sub>2</sub>O.

C <sub>21</sub> H <sub>16</sub> O <sub>7</sub>	Ber. C 65,94	H 4,74
	Gef. „ 66,15	„ 4,91

### 3. 3',4'-Dimethoxy-7,8-dioxybenzalchromanon

Man löst 5 g 7,8-Dioxychromanon und 4,6 g Veratrumaldehyd in 50 ccm absolutem Alkohol und leitet in die eisgekühlte Lösung bis zur Sättigung Chlorwasserstoff ein. Das Gemisch erstarrt bald zu einem rotgefärbten, dicken Krystallbrei, der nach einigen Stunden mit etwa 300 ccm Wasser versetzt wird; der Niederschlag wird abgesaugt und auf Ton getrocknet. Ausbeute fast quantitativ. Zur Weiterverarbeitung genügt es, die Verbindung einmal aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umzukrystallisieren. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol ist die Verbindung rein. Hellgelbe Krystalle, die bei 123—126° schmelzen und 1 Molekül Wasser enthalten. Nach 6 wöchigem Trocknen im Vakuum über Phosphorpenoxyd ist die Verbindung wasserfrei. Sie schmilzt dann bei 174—175°. Ausbeute an Reinform 5,2 g. In konz. Schwefelsäure löst sich die Substanz mit carmoisinroter Farbe.

12,801 mg Subst. gaben bei 4 stündigem Erhitzen in siedendem Toluol einen Gewichtsverlust von 0,684 mg.

4,969 mg Subst.: 11,345 mg CO<sub>2</sub>, 2,39 mg H<sub>2</sub>O.

C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> O <sub>6</sub> , H <sub>2</sub> O	Ber. H <sub>2</sub> O 5,20	C 62,39	H 5,25
	Gef. „ 5,35	„ 62,26	„ 5,41

Das Acetylderivat bildet, aus Eisessig umkrystallisiert, reingelbe Krystalltafeln vom Schmp. 189°.

4,722 mg Subst.: 10,995 mg CO<sub>2</sub>, 2,10 mg H<sub>2</sub>O.

C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> O <sub>6</sub>	Ber. C 64,08	H 4,88
	Gef. „ 63,51	„ 4,98

#### 4. 3',4'-Dimethoxy-7,8-dioxybenzylchromanon

Zur Darstellung dieser Verbindung reduziert man das Acetylderivat des entsprechenden Benzalkörpers und verseift dann das Reduktionsprodukt. — Man bringt 3,3 g des acetylierten Dimethoxy-dioxy-benzalchromanons mit etwa 70 ccm Eisessig und 0,5 g Platinmoor in den Hydrierungskolben, schließt an den Wasserstoffgasometer an und setzt nach Verdrängung der Luft durch Wasserstoff die Schüttelvorrichtung in Betrieb. Nachdem etwa 130% der theoretischen Menge Wasserstoff aufgenommen sind, wird die Hydrierung abgebrochen, die Lösung filtriert und in viel Wasser gegossen. Es fällt ein halbester Niederschlag aus, der direkt entacetyliert wird, da er auf keine Weise zur Krystallisation zu bringen ist.

Zu diesem Zwecke kocht man die methylalkoholische Lösung des hydrierten Produktes mehrere Stunden lang mit 30 ccm verdünnter Schwefelsäure. Beim Erkalten scheidet sich eine gelbgefärbte, krystallinische Masse ab, die mit einem Öl durchsetzt ist, das bei längerem Stehen unter Wasser ebenfalls fest wird. Mehrmals aus verdünntem Alkohol oder aus 50 prozent. Essigsäure umkrystallisiert: Drusig vereinigte, rötlich gefärbte Nadeln, die bei 177° schmelzen (leichtes Sintern bei 172°). Die Verbindung löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und hellgelbem Ablauf. Ausbeute 0,9 g.

4,518 mg Subst.: 10,800 mg CO<sub>2</sub>, 2,28 mg H<sub>2</sub>O.

C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> O <sub>6</sub>	Ber. C 65,45	H 5,49
	Gef. „ 65,19	„ 5,65

Zur Benzoylierung löst man 0,15 g der Verbindung in Pyridin, versetzt die Lösung unter Kühlung mit 0,15 g Benzoylchlorid, läßt 24 Stunden stehen und gibt Wasser hinzu. Ausscheidung einer halbfesten Masse, die nach 24 Stunden erstarrt, Ausbeute 0,23 g. Aus Alkohol oder Benzol umkrystallisiert: Wasserklare Prismen vom Schmp. 177,5—178°.

4,765 mg Subst.: 12,405 mg CO<sub>2</sub>, 2,08 mg H<sub>2</sub>O.

C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> O <sub>6</sub>	Ber. C 71,33	H 4,87
	Gef. „ 71,00	„ 4,89

#### 5. 3'-Methoxy-4',7,8-trioxy-benzalchromanon

Man leitet in die Lösung von 0,5 g Dioxychromanon und 0,42 g Vanillin in möglichst wenig absolutem Alkohol unter guter Kühlung Chlorwasserstoff ein. Die Lösung färbt sich bald blutrot. Gibt man nun etwa 200 ccm Wasser hinzu, so fällt das Kondensationsprodukt als grauer Niederschlag aus, den man absaugt und auf Ton trocknet. Ausbeute 0,8 g. Mehrfach aus verdünntem Alkohol mit Tierkohle umkrystallisiert: Kleine, gelbe, verfilzte Kryställchen, die zwischen 206 bis 207° schmelzen. Die Verbindung krystallisiert mit 1 Molekül Wasser, das sich durch Trocknen nicht entfernen läßt, da schon über siedendem Toluol bei 17 mm Druck unter Zersetzung Braunfärbung eintritt. Die Lösung der Verbindung in konz. Schwefelsäure ist tief braunrot gefärbt.

4,144, 4,209 mg Subst.: 9,850, 9,580 mg CO<sub>2</sub>, 1,900, 1,910 mg H<sub>2</sub>O.

C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub> , H <sub>2</sub> O	Ber. C 61,43	H 4,85
	Gef. „ 61,53, 61,75	„ 5,13, 5,08

Das auf die übliche Weise hergestellte Acetylderivat bildet, aus Ligroin oder Alkohol umkrystallisiert, farblose Nadeln vom Schmp. 180—181°.

4,659 mg Subst.: 10,760 mg CO<sub>2</sub>, 2,010 mg H<sub>2</sub>O.

C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> O <sub>6</sub>	Ber. C 62,72	H 4,58
	Gef. „ 62,63	„ 4,88

#### 6. 3',4',7,8-Tetraoxy-benzalchromanon

Man leitet in eine alkoholische Lösung von 5 g 7,8-Dioxychromanon und 3,8 g Protocatechualdehyd unter guter Kühlung 2 Stunden lang Chlorwasserstoff ein, versetzt die blutrote Lösung mit etwa 300 ccm Wasser, saugt nach einigem Stehen den Niederschlag ab und trocknet ihn auf Ton. Ausbeute an Rohprodukt 8,0 g. Mehrmals aus verdünntem Alkohol mit Tierkohle umkrystallisiert: Hellgelbe Mikrokrystalle, die sich oberhalb 220° zersetzen und bei 265° völlig erweichen. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist ziegelrot.

4,950 mg Subst.: 11,600 mg CO<sub>2</sub>, 1,87 mg H<sub>2</sub>O.

C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub>	Ber. C 68,98	H 4,03
	Gef. „ 68,91	„ 4,23

Zur Acetylierung erwärmt man 0,18 g der Verbindung mit 1 g Essigsäureanhydrid. und 1 g wasserfreiem Natriumacetat 2—3 Stunden lang auf siedendem Wasserbad und arbeitet wie üblich auf. Mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert: Farblose, verfilzte Nadeln vom Schmp. 166—167°. Ausbeute an reinem Acetylderivat 0,11 g.

4,700 mg Subst.: 10,610 mg CO<sub>2</sub>, 1,980 mg H<sub>2</sub>O.

C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> O <sub>10</sub>	Ber. C 61,52	H 4,30
	Gef. „ 61,57	„ 4,59

#### 7. 3',4',7,8-Tetraoxy-benzyl-chromanon

Man reduziert das acetylierte Tetraoxy-benzalchromanon und verseift dann das Reduktionsprodukt. Man gibt zu einer Lösung von 2,8 g Tetraacetoxy-benzalchromanon in 75 ccm Eisessig 0,2 g Platinmoor, verbindet den Hydrierungskolben mit dem Wasserstoffgasometer und setzt nach Verdrängung der Luft durch Wasserstoff die mechanische Schüttleinrichtung in Betrieb. Nachdem etwa 130% der theoretischen Wasserstoffmenge absorbiert sind, filtriert man vom Platinmoor ab und versetzt das Filtrat mit viel Wasser. Es scheidet sich ein öliges Niederschlag ab, der beim Stehen unter Wasser nach einiger Zeit fest wird. Man saugt ab, trocknet auf Ton und verreibt das Rohprodukt mehrfach mit Äther. Ausbeute 1,4 g. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert: Sternförmig angeordnete, farblose Nadeln vom Schmp. 107—108°, die sich in konz. Schwefelsäure mit tief gelber Farbe und gelbem Ablauf lösen. Ausbeute an reinem Acetylderivat 1 g.

4,708 mg Subst.: 10,550 mg CO<sub>2</sub>, 2,04 mg H<sub>2</sub>O.

C <sub>7</sub> H <sub>22</sub> O <sub>10</sub>	Ber. C 61,25	H 4,72
	Gef. „ 61,11	„ 4,85

Zur Entacetylierung kocht man 0,8 g des Tetraacetoxy-benzylchromanons so lange mit 30 ccm verdünnter Schwefelsäure, bis sich das anfänglich auf der Flüssigkeit schwimmende Öl ganz gelöst hat; Versuchsdauer etwa 2 Stunden. Beim Erkalten krystallisiert aus der tiefgelben Lösung der freie

Oxykörper in gelbroten Blättchen aus. Mehrmals aus heißem Wasser mit Tierkohle umkrystallisiert: Bräunlich gefärbte Blättchen, die sich oberhalb 200° unter Verkohlung zersetzen. In konz. Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit gelber Farbe und hellgelbem Ablauf. Ausbeute an reiner Verbindung 0,5 g.

4,487 mg Subst.: 10,340 mg CO<sub>2</sub>, 2,18 mg H<sub>2</sub>O.

C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub>	Ber. C 68,55	H 4,66
	Gef. „ 68,56	„ 4,74

Beim Erwärmen der freien Oxyverbindung mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat auf dem Wasserbad erhält man nach dem Umkrystallisieren aus wäßrigem Methylalkohol unter Zusatz von Tierkohle ein Acetylderivat vom Schmp. 106–107°, das nach Aussehen und Mischprobe identisch mit dem obigen Acetylkörper ist.

Bonn, im Oktober 1930.

## Über die Reaktionsfähigkeit der Substituenten am $C_5$ -Kern

Von Vincent Jacobi

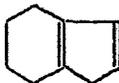
(Eingegangen 9. September 1930)

Während die große Stabilität des Benzolkernes eine un-  
gemein reiche Entwicklung der Chemie der hexacarbocyclischen  
Verbindungen ermöglichte, sucht man in der Literatur ver-  
gebens nach einem — wenn auch bescheideneren — Analogon  
bei anderen Ringsystemen, vor allem bei dem nach der Span-  
nungstheorie doch auch sehr stabilen Pentacarbonring. Das  
dem Benzol vergleichbare

Cyclopentadien 

ist nicht nur sehr schwer zugänglich, sondern polymerisiert  
sich auch bei gewöhnlicher Temperatur in kürzester Zeit, ist  
unbeständig gegen Alkalien und Säuren, sogar gegen Luft-  
sauerstoff. Es ist ersichtlich, daß unter solchen Umständen  
die Verbindung als Stammsubstanz oder Ausgangsmaterial  
einer großen Verbindungsklasse nicht in Frage kommen kann.

Auf der Suche nach einem geeigneteren Material finden  
wir in dem Inden einen cyclischen Kohlenwasserstoff der Zu-  
sammensetzung  $C_9H_8$ , der im Sinne der Konstitutionsform



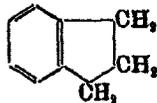
eine Kombination des Benzolringes mit dem Cyclopentadien-  
ring darstellt und eine durchaus beständige, unschwer zugäng-  
liche Substanz ist. An dem Inden lassen sich dann auch  
die Reaktionen des  $C_5$ -Ringes und der an diesem Kern sitzen-  
den Substituenten studieren.

Das Interesse an dem Inden wurde noch dadurch er-  
höht, daß es — wie das Benzol selbst — als ein Bestandteil  
des Steinkohlenteers erkannt, und zwar im Jahre 1890 vom

Krämer und Spilker<sup>1)</sup> in der bei 176—182° siedenden Teerfraktion aufgefunden wurde.

So stellt das Inden jetzt ein Produkt der Teerverwertung dar; es wird als solches nach dem D.R.P. 205456 erhalten und in den Handel gebracht. Es bildet eine wasserhelle Flüssigkeit, die bei 180,2—180,4° siedet und den Schmp. —2° hat.

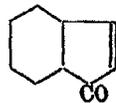
Durch Hydrierung von Inden mit Natrium und Äthylalkohol wurde von Krämer und Spilker<sup>2)</sup> das Hydrinden  $C_9H_{10}$  von der Konstitution eines Benzocyclopentens



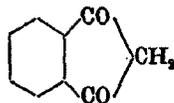
gewonnen.

Dieselben Forscher<sup>3)</sup> fanden das hydrierte Inden auch in dem Steinkohlenteer fertig gebildet vor und lehrten es daraus abscheiden.<sup>4)</sup> Es bildet ein bei 177° siedendes Öl.

Von den sauerstoffhaltigen Derivaten des Indens und Hydrindens haben die Ketoverbindungen das Interesse zahlreicher Forscher erregt. Während im Fünfring des Indens nur eine Ketogruppe vorhanden sein kann und auf diese Weise das sogenannte Indon



zustande kommt, sind im Hydrinden ein bis drei Carbonylgruppen im Fünfring möglich, und von letzterem spielt das Diketohydrinden (oder Indandion) der Formel



eine ganz besondere Rolle. Es besitzt einerseits die sehr reaktionsfähige Methylengruppe und zeigt andererseits die typischen Austauschreaktionen der Carbonylgruppe.

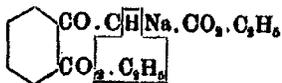
<sup>1)</sup> Ber. 23, 3276 (1890).

<sup>2)</sup> Ber. 23, 3281 (1890).

<sup>3)</sup> Ber. 23, 561 (1896).

<sup>4)</sup> Ber. 33, 2257 (1900).

Die Verbindung wurde zuerst von W. Wislicenus und Kötzle<sup>1)</sup> durch Vereinigung von Essigester mit Phthalsäureester über das Natriumsalz des *o*-Carboxäthylbenzoylessigesters hergestellt. Dieses geht spontan unter Alkoholabspaltung und Ringschließung in das Natriumsalz des Diketohydrinden- $\beta$ -carbonsäureesters

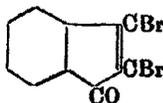


über. Aus der beim Verseifen mit Säure entstehenden Diketohydrinden- $\beta$ -carbonsäure spaltet sich sofort Kohlensäure ab und es entsteht Diketohydrinden.

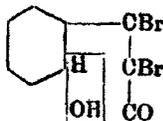
Die beiden Monoketoverbindungen des Hydrindens:



$\alpha$ -Hydrindon und  $\beta$ -Hydrindon sind ebenfalls bekannt. Dagegen ist die oben erwähnte Monocarbonylverbindung des Indens, das Indon, bisher (vermutlich wegen ihrer Unbeständigkeit) noch nicht gefaßt worden, um so mehr aber wurde seine Dibrom- (und Dichlor-)verbindung



untersucht. Diese entstehen nämlich nach Roser und Haselhoff<sup>2)</sup> leicht aus dem Phenylpropiolsäuredibromid durch intramolekularen Ringschluß.



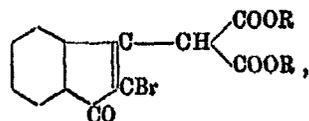
Sie stellen schön krystallisierte rotorange beständige Körper dar, die sich durch Sublimation im Vakuum leicht reinigen

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 252, 75.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. 247, 188.

lassen. Sie haben in mehrfacher Hinsicht das Interesse der Forscher erweckt.

Läßt man beispielsweise Malonester und andere Körper mit sauren Methylengruppen auf das Dibromindon einwirken, so tritt nicht die Ketogruppe — etwa im Sinne der Claisen'schen Synthese — in Reaktion, sondern eines der beiden Bromatome tauscht sich gegen den Malonesterrest aus:



eine Reaktion, die von Liebermann und seinen Schülern<sup>1)</sup> vor einer Reihe von Jahren eingehend untersucht worden ist.

Nach dem Befunde von Liebermann ist die Reaktion an das Vorhandensein der Gruppe  $-\text{CBr}=\text{CBr}-\text{CO}-$  im Ringe gebunden, eine Annahme, die durch die Untersuchung von Simonis und Kirschten<sup>2)</sup> bestätigt wurde. Diese Forscher zeigten, daß die Labilität des Bromatoms gänzlich unterbunden wird, sobald die Carbonylgruppe verändert, z. B. mit Hilfe der Grignardschen Reaktion in die Alkylcarbinolgruppe überführt wird.

Das Gleiche ließ sich nach Überführung der Carbonyl- in die Methylengruppe voraussehen, und so lenkten die Versuche von Simonis und seiner Schüler<sup>3)</sup> die Aufmerksamkeit auf die Bromderivate des Hydrindens sowie des Indens selber, die bisher noch wenig untersucht worden sind.

Es war beispielsweise von Interesse, zu untersuchen, ob die Festigkeit des Broms im Indenkern mit derjenigen der gebromten Benzole vergleichbar sei, also die Bromatome einerseits gegen substituierende Reagenzien äußerst unempfindlich seien, aber doch andererseits der Bildung von Grignardschen Lösungen (d. h. aus gebromtem Inden und Magnesium) nicht widerständen; ferner welchen Einfluß die relative Stellung des Halogens am Fünfring hierbei ausübe.

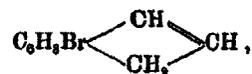
<sup>1)</sup> Ber. 32, 916 (1899); 33, 2418 (1900).

<sup>2)</sup> Simonis u. Kirschten, Ber. 45, 567 (1912).

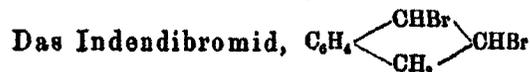
<sup>3)</sup> Szendroi, Dr. Ing.-Diss. Berlin T. H. 1913.

Über die bisher bekannten Bromderivate des Indens und Hydrindens fand ich in der Literatur folgende Angaben:

Ein Brominden,  $C_9H_7Br$ , das nach Perkin jun. und Revay<sup>1)</sup> durch Destillation von Dibromhydrinden dargestellt wird und bei 242—244° siedet, gibt bei der Oxydation 4-Bromphthalsäure und ist daher im Benzolkern bromiert,



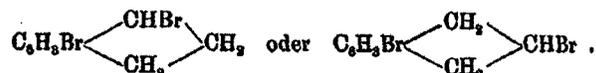
ob in der m-Stellung zur CH- oder CH<sub>2</sub>-Gruppe, ist noch nicht entschieden.



ist als Dibromsubstitutionsprodukt im Fünfring des Hydrindens aufzufassen und entsteht durch Addition von 1 Mol Brom an Inden.

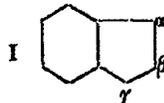
Es schmilzt nach Krämer und Spilker<sup>2)</sup> bei 43—45°. Nach neueren Angaben von Spilker und Dombrowski<sup>3)</sup> jedoch bereits bei 31,5—32,5°.

Mit dem Indendibromid ist das Dibromhydrinden isomer, welches durch Substitution von Hydrinden mit Brom entsteht. Es ist ölig und siedet nach Perkin und Revay<sup>4)</sup> unter 50 mm Druck bei 180—185°. Es zerfällt in der Hitze in das oben erwähnte Brominden und Bromwasserstoff und besitzt deshalb wohl die Konstitution



In der vorliegenden Arbeit wird noch eine Reihe weiterer Bromabkömmlinge des Indens beschrieben werden.

Die Bezeichnung der Indenderivate erfolgte früher nach dem Schema I.



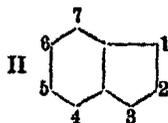
<sup>1)</sup> Ber. 26, 2254 (1893).

<sup>2)</sup> Ber. 33, 2257 (1900).

<sup>3)</sup> Ber. 42, 573 (1909).

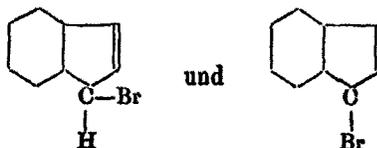
<sup>4)</sup> Ber. 26, 2254 (1893); Journ. Chem. Soc. 65, 251.

Neuerdings hat aber Moschner<sup>1)</sup> eine rationellere Bezifferung nach Schema II vorgeschlagen.



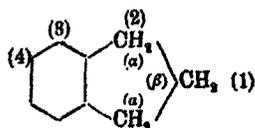
Letztere ist auch in der vorliegenden Arbeit bei der Benennung der Derivate zugrunde gelegt.

Die Theorie läßt bei dem Inden, wie man an Schema II erkennt, sieben Monoderivate voraussehen, da von den acht Wasserstoffatomen nur zwei gleichwertig sind (nämlich diejenigen der Methylengruppe) und selbst bei diesen letzteren kann unter Umständen noch eine Verschiedenheit eintreten, nämlich auf sterischem Gebiet. Es läßt sich eine cis- und eine trans-Form denken.



Diese beiden Formen sind Spiegelbilder und nicht zur Deckung zu bringen.

Bei dem Hydrinden sind vier isomere Monoderivate theoretisch möglich:



Falls der Substituent in einer der beiden  $\alpha$ -Methylengruppen steht, können wiederum cis- und trans-Form vorausgesehen werden, nicht aber bei der  $\beta$ -Methylengruppe.

Zweifach gebromte Derivate lassen sich beim Hydrinden 12 und beim Inden 21 voraussehen (ohne die sterischen Formen).

Es müssen sich also zahlreiche Mono- und Dibromderivate

<sup>1)</sup> Ber. 33, 737 (1900).

des Indens und Hydrindens darstellen lassen, falls die hierzu geeigneten Bedingungen aufgefunden würden.

Bei der Substitution von Inden durch Brom erwächst insofern eine Schwierigkeit, als der austretende Bromwasserstoff das Inden leicht verharzt. Die Verharzung des Indens durch konz. Mineralsäuren ist eine typische Eigenschaft desselben, die bei dem Arbeiten mit Inden überaus störend wirkt und die durch die Anwesenheit des Cyclopentadienringes verursacht wird.

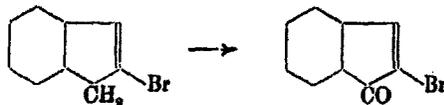
Bei dem Hydrinden ist diese Schwierigkeit behoben, da dieses nicht zu Verharzungen unter dem Einfluß von Mineralsäuren neigt. Bei der Substitution von Inden durch Brom ist also vor allem danach zu trachten, die auftretende Bromwasserstoffsäure unschädlich zu machen. Andererseits veranlassen die Bromatome im gebromten Inden und Hydrinden, wenn sie am Fünfring sitzen, des öfteren nicht vorauszusehende Nebenreaktionen. Sie werden z. B. hier und da durch die Hydroxyl- oder Alkoxygruppe ersetzt. Daraus folgt, daß die Bromierung nur in solchen Lösungsmitteln erfolgen darf, die sich gegen das substituierende Brom indifferent verhalten.

Was die Stellung des eingetretenen Bromatoms anbelangt, so muß man zunächst generell unterscheiden zwischen dem Eintritt in den Fünfring und in den Sechsering. Man hat nun ein Mittel an der Hand, sich hierüber Aufklärung zu verschaffen, nämlich durch Oxydation des gebromten Indens. So wird, z. B. durch verdünnte Salpetersäure, der Fünfring weg-oxydiert und es entsteht eine Phthalsäure. Jedes Bromatom im Fünfring verschwindet also bei diesem Prozeß, während es im Sechsering bleibt. Im letzteren Falle kann man die erhaltene gebromte Phthalsäure eventuell mit schon bekannten identifizieren, und dadurch die Stellung des Bromatoms weitgehend aufklären.

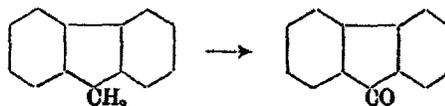
Auch bezüglich der spezielleren Stellung des Bromatoms im Fünfring könnte man erwarten, einen Aufschluß zu erhalten, wenn man die Oxydation nicht bis zur Phthalsäure treiben würde, sondern möglicherweise nur bis zu einem Indon. Ein Bromatom in  $\alpha$ -Stellung, d. h. in der Methylengruppe, würde bei dieser Gelegenheit eliminiert werden,



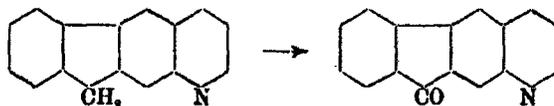
während das Bromatom in der  $\beta$ -Stellung von dieser Oxydation nicht berührt werden würde, indem man voraussichtlich das zugehörige Bromindon erhalten würde:



Die Oxydation von Inden zum Indon bzw. Indenderivaten zu den zugehörigen Indonderivaten konnte aber bisher noch nicht ausgeführt werden. Graebe und Rateanu<sup>1)</sup> haben das Fluoren zu Fluorenon oxydiert und zwar mittels Natriumdichromat in Eisessiglösung:



Ebenso haben Diels und Staehlin<sup>2)</sup> das Fluorenchinolin oxydiert:



Es war deshalb nicht ausgeschlossen, daß auch das ähnlich gebaute Inden zum bisher noch unbekanntem Indon oxydiert werden konnte. Auf die Durchführung dieses Problems habe ich viel Zeit und Mühe verwendet, ohne jedoch zu günstigen Ergebnissen gelangt zu sein. Ich mußte leider feststellen, daß die Oxydation des Indens zum Indon mit Bichromat in Eisessig stets — wie auch die Bedingungen geändert und möglichst günstig gestaltet wurden — an der überaus leichten Verharzung des Indens scheitert.

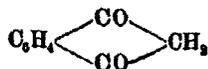
Ein brauchbares Ergebnis erzielte ich mit einem Derivat des Indens, nämlich dem von mir hergestellten Tribrom-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 279, 258 (1894).

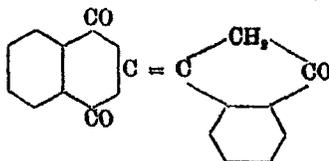
<sup>2)</sup> Ber. 35, 3281 (1902).

inden, das nicht so leicht zur Verharzung neigt, wie das Inden selber. Der Verlauf der Reaktion wird später beschrieben werden, doch sei hier schon vorweggenommen, daß das Tribrominden bei dieser Oxydation in Dibromphthalsäure übergeführt wurde.

Für die Herstellung von Ketoindenen und -hydrindenen ist man demnach nur auf synthetische Wege angewiesen. Es gilt dies auch für das schon erwähnte Diketon der Formel



Dieses Diketohydrinden, auch Indandion genannt, hat insofern eine gewisse Bedeutung als es zu den natürlichen Farbstoffen der Carmingruppe in Beziehungen zu stehen scheint. Die Methylengruppe zeigt eine hervorragende Reaktionsfähigkeit z. B. mit Carbonylgruppen. So kombinieren sich auch durch einfaches Erhitzen 2 Moleküle des Diketohydrindens derart, daß die Methylengruppe des einen Mol sich mit einer Carbonylgruppe des anderen unter Wasseraustritt vereinigt. Hierbei entsteht das Anhydrobisdiketohydrinden (Bindon)



Dieses zeigt in alkalischer Lösung eine prächtige, intensiv cochenillerothe Farbe und wurde deshalb schon mehrfach als Muttersubstanz des Cochenillerots angesprochen. In der Tat dürfte der Cochenillefarbstoff zum Inden in enger Beziehung stehen. Finden sich doch in der Indengruppe nach den Ausführungen von Liebermann und Voswinkel viele farbkraftige Körper, deren Zahl später durch die Arbeiten v. Kostanneckis und seiner Schüler<sup>1)</sup> sowie besonders durch Liebermann<sup>2)</sup> selbst noch vermehrt wurde.

Die weitere Bearbeitung dieses Gebiets nach verschiedenen Richtungen hin schien deshalb nicht ohne Interesse. Zunächst

<sup>1)</sup> Ber. 30, 4148 (1897).

<sup>2)</sup> Ber. 30, 3037 (1897).

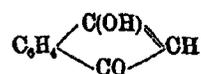
untersuchte ich entsprechend der Kondensation des Diketo-  
hydrindens mit sich selbst (vgl. oben) die ähnlichen Kondensations-  
tionen mit anderen aromatischen carbonylhaltigen Verbindungen,  
und wählte dazu einen Dialdehyd, weil hierbei wiederum die Möglichkeit  
vorlag, daß zwei Moleküle des Diketohydrindens zu einem neuen Molekül  
zusammentreten konnten.

Das Kondensationsprodukt mit Benzaldehyd, das sogenannte Benzylidendiketo-  
hydrinden, ist schon bekannt<sup>1)</sup>, ebenso solche mit substituierten Benzaldehyden.

Andererseits verhält sich aber das Anhydrobisdiketo-  
hydrinden in mancher Hinsicht abweichend von seinem mutmaßlichen  
Derivat der Cochenille. So ist es zwar in Alkali, aber nicht in Wasser  
und Säuren löslich. Es zieht nicht auf Beizen auf, sondern färbt nur  
Wolle aus schwach saurem Bade rot. Aber diese Mängel finden darin  
ihre Erklärung, daß der Verbindung die salzbildende Gruppe, z. B.  
ein Hydroxyl fehlt. Ich versuchte nun die Einführung einer solchen  
mit Hilfe der Grignardschen Reaktion, indem ich den Ersatz einer  
CO-Gruppe durch (OH)R anstrebte. Allerdings ließen sich beim  
Anhydrobisdiketohydrinden diese Versuche nicht durchführen, nicht  
nur wegen des komplizierten Baus dieser Verbindung, sondern vor  
allem aus Mangel an Löslichkeit in einem für Grignardsche Versuche  
geeigneten Lösungsmittel. Ich wählte daher das Diketohydrinden  
selbst, das wenigstens in Benzol (+ Äther) löslich ist. Die  
nachträgliche Kondensation zweier Moleküle zu einem Derivat des  
Anhydrobisdiketohydrindens schien dann immer noch im Bereich der  
Möglichkeiten.

Die Versuche zeitigten das folgende nicht uninteressante Ergebnis:

Das erste Mol Methylmagnesiumjodid wird vom Diketo-  
hydrinden zersetzt, indem letzteres die Rolle einer Säure spielt.  
Die saure Methylengruppe oder besser die Hydroxylgruppe der  
Enolformel

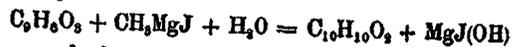


liefern hierfür eine befriedigende Erklärung.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 252, 75. .

Auch bei Verwendung von zwei Mol  $\text{CH}_3\text{MgJ}$  resultiert nach dem Aufarbeiten noch größtenteils Diketohydrinden, indem vermutlich auch das zweite saure H-Atom zersetzend wirkt. Daneben entstehen allerdings auch schon zum kleineren Teile Einwirkungsprodukte.

Durch Vergrößerung der relativen Menge der Organomagnesiumlösung erhöht sich dann die Ausbeute an letzterem. Und doch ruft auch bei einem Überschuß an Methylmagnesiumjodid (z. B. 5 Mol) nur ein Mol eine dauernde Veränderung des Ausgangskörpers hervor. Denn das wesentliche Reaktionsprodukt hat die Zusammensetzung  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2$ , kann also nach der Gleichung

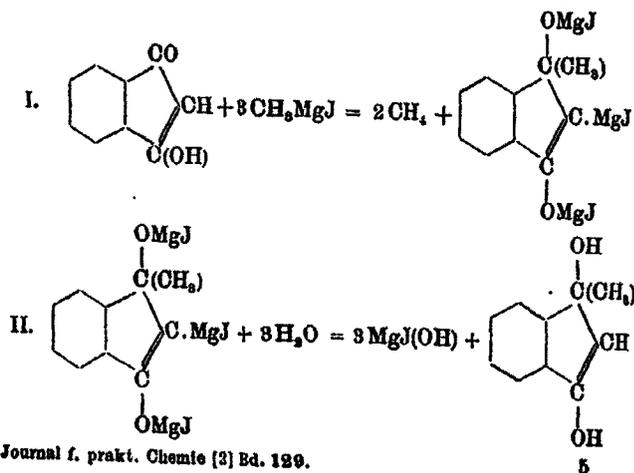


entstanden gedacht werden.

Daß trotz der angenommenen zwei Carbonylgruppen im Diketohydrinden und trotz Anwendung von überschüssigem Grignardschen Reagens doch nur ein Mol von bleibender Wirkung ist, kann ungezwungen nur aus der Enolformel heraus erklärt werden.

Dies würde mit dem Befunde von K. H. Meyer übereinstimmen, wonach enolisierfähige Ketone speziell in ätherischer Lösung größtenteils enolisiert sind (während in anderen Lösungsmitteln das Gleichgewicht sich zugunsten der Ketoformel verschiebt).

Der Prozeß verläuft dann in folgenden Phasen:



Bezüglich der Reaktionen dieses Indonderivates und der entstehenden Nebenprodukte verweise ich auf den folgenden Teil dieser Studie.

## Versuchstell

### Darstellung der Ausgangsmaterialien

Das Inden, von der Gesellschaft für Teerverwertung in Duisburg-Meiderich, erwies sich bei der Fraktionierung als ein durchaus reines und brauchbares Produkt; Sdp. 182—182,5°. Hieraus wurden alle Indenverbindungen der vorliegenden Studie selbst hergestellt. Für die Indone dagegen war nur der synthetische Weg möglich.

### I. Darstellung des Hydrindens

Anfänglich wurde nach Krämer und Spilker<sup>1)</sup> gearbeitet.

Hierbei wurde jedoch eine schlechte Ausbeute an der Fraktion vom erforderlichen Sdp. 177° erzielt. Deshalb wandte ich mich später einem Verfahren von Gattermann<sup>2)</sup> zu, bei dem die Ausbeute günstiger war.

Es werden 30 g Inden in 120 ccm 95 procent. Alkohol gelöst, auf dem Sandbade zum gelinden Sieden erhitzt und nach und nach 90 g Natrium zugesetzt. Während der ganzen Dauer der Reaktion muß vorsichtig weiter erhitzt werden. Durch Alkoholzusatz und kräftiges Schütteln wird das Erstarren des Kolbeninhalts verhindert. Verbraucht werden etwa 400 ccm Alkohol, der zum Schluß durch Wasserzusatz auf etwa 80% gebracht wird, um nach beendetem Natriumzusatz die Reaktion zu vervollständigen. Nach dem Erkalten löst man das gebildete Alkoholat in Wasser und destilliert mit Wasserdämpfen. Das Hydrinden geht hierbei leicht mit dem Alkohol über. Dann wird das Hydrinden aus dem Destillat mit Wasser ausgefällt, in Äther aufgenommen und im Scheidetrichter getrennt. Die ätherische Lösung wäscht man dann mit Wasser, und trocknet über Chlorcalcium. Nach Verdampfen des Äthers

<sup>1)</sup> Ber. 23, 3281 (1890).

<sup>2)</sup> Ann. Chem. 347, 347—386.

wird das Öl fraktioniert. Die Reinheit der Hauptfraktion vom Sdp. 177° wurde an folgender Analyse erkannt:

0,2520 g Subst.: 0,8451 g CO<sub>2</sub>, 0,1958 g H<sub>2</sub>O.

C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>	Ber. C 91,52	H 8,48
	Gef. „ 91,46	„ 8,69

## II. Darstellung von Dibromhydrinden, C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>Br < C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>Br

Gearbeitet wurde nach einer Vorschrift von Perkin und Revay.<sup>1)</sup>

Es wurden 16 g Hydrinden in der doppelten Menge Chloroform gelöst und eine Lösung von 43 g Brom (4 Atom.-Gew.) in Chloroform langsam zutropfen gelassen. Um die Reaktion zu beenden, ließ ich mehrere Stunden stehen, wobei sich unter starker Bromwasserstoffentwicklung das Dibromhydrinden bildete. Nun wurde durch Erwärmen auf dem Sandbade das Chloroform verjagt, wobei vollständige Entfärbung eintrat. Ich erhielt so 85 g Rohprodukt. Nach den Angaben der Verfasser soll die Verbindung unter 50 mm Druck bei 180—185° sieden, während durch Destillation bei gewöhnlichem Druck unter Bromwasserstoffentwicklung ein Monobrominden C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>Br vom Sdp. 242 bis 244° entstehen soll. Zwecks Reinigung destillierte ich also im Vakuum bei 9 mm Druck. Der Siedepunkt lag bei 135°. Als ich aber im Destillat eine Brombestimmung ausführte, fand ich statt der erforderlichen 58,0% Brom nur 42,5.

Es ist ersichtlich, daß auch im Vakuum entgegen den Literaturangaben das Dibromhydrinden nicht unzersetzt destillierbar ist. (Perkin und Revay geben keine Analyse des von ihnen erhaltenen Destillats an.) Übrigens gibt das Dibromhydrinden bereits beim Stehen an der Luft viel Bromwasserstoff ab.

## III. Darstellung von 5-Monobrominden, C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>Br

Dieses Monobrominden benötigte ich in größerer Menge für meine Versuche über die Einwirkung von Magnesium.

Das unter II. beschriebene Dibromhydrinden wurde bei gewöhnlichem Druck destilliert und zerlegte sich im Sinne der Gleichung.



<sup>1)</sup> Ber. 26, 2264 (1893).

Ich erhielt ein Destillat, das zwischen 220—240° übergang. Zur Entfernung des gelösten Bromwasserstoffs destillierte ich nun über Marmorstückchen im Vakuum und erhielt dabei folgende 4 Fraktionen:

Fraktion 1	bei 18 mm und 116°	86,87% Bromgehalt
" 2	" 16 " " 121°	41,00% "
" 3	" 20 " " 188—188°	45,2 % "
" 4	" 20 " " 145—155°	54,50% "

Die letzte Fraktion bestand demnach im wesentlichen aus einem Dibromprodukt ( $C_9H_8Br_2$ : ber. 57,9% Br), während die Fraktion 2 das gesuchte Monobromprodukt enthielt.

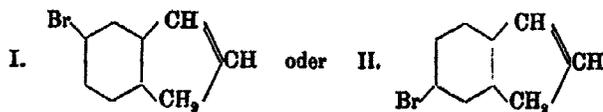
Ich verarbeitete nunmehr größere Mengen Hydrinden zu Dibromhydrinden, destillierte es zunächst bei gewöhnlichem Druck und darauf bei 16 mm und 120° über Marmor. Das erhaltene Brominden wurde in so großer Reinheit erhalten, daß es beim Abkühlen zu Krystallen erstarrte (hierüber fehlen Angaben in der Literatur). Es konnte dann auf Ton abgepreßt und aus niedrig siedendem Ligroin umkrystallisiert werden. Als Schmelzpunkt wurde 36° festgestellt.

0,2157 g Subst.: 0,4896 g  $CO_2$ , 0,0711 g  $H_2O$ . — 0,1998 g Subst.: 0,1950 g AgBr.

$C_9H_7Br$	Ber. C 55,89	H 3,59	Br 41,02
	Gef. „ 55,57	„ 3,70	„ 41,86

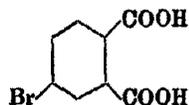
Es wurde bei dieser Gelegenheit auch eine charakteristische Reaktion dieses Bromindens aufgefunden; es gibt selbst in Spuren mit konz. Schwefelsäure eine intensiv blutrote Färbung.

Bei der Oxydation liefert die Verbindung eine Bromphthalsäure, daher muß das Brom im Benzolkern sitzen, und zwar muß die Konstitution entweder



sein, da die entstehende Bromphthalsäure mit der 4. Bromphthalsäure von Nourrison<sup>1)</sup>

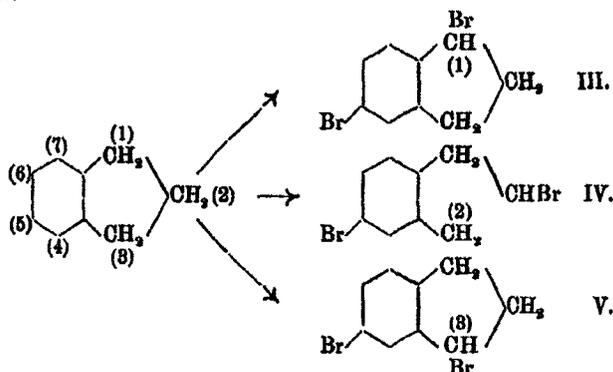
<sup>1)</sup> Ber. 20, 1017 (1887).



identisch ist.

Formel II ist wahrscheinlicher und zwar aus folgenden Gründen:

Das Hydrinden gab beim Bromieren wie erwähnt ein Dibromprodukt, bei dem ein Brom im Sechsering bewiesenermaßen in der 5-Stellung und eins im Fünfring stehen muß. Ob das letztere in 1-, 2- oder 3-Stellung steht, ist nicht bewiesen.



Die Stellung 2 dürfte auszuschließen sein, da erfahrungsgemäß beim Bromieren von Benzolhomologen in der Seitenkette das Brom stets an das dem Benzolkern benachbarte, das  $\alpha$ -C-Atom, geht, so z. B. beim Äthylbenzol<sup>1)</sup> und beim Naphthalin.<sup>2)</sup>

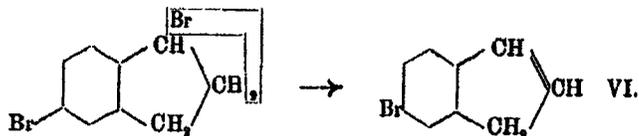
Bezüglich der Formel III oder V läßt sich aber auch auf empirischem Wege eine Wahl treffen insofern, als das  $\alpha$ -Bromäthylbenzol bei weiterem Bromieren das p-Bromprodukt liefert.<sup>3)</sup> So ist auch hier die Formel III wahrscheinlicher.

Die Abspaltung von Bromwasserstoff, die zu dem beschriebenen Monobrominden führt, kann dann nur in folgender Weise vor sich gehen:

<sup>1)</sup> Berthelot, Bl. 10, 343.

<sup>2)</sup> Chem. Zentralbl. 1865 3.

<sup>3)</sup> Ber. 24, 3938 (1891).



so daß das Monobrominden mit großer Wahrscheinlichkeit die Formel VI besitzt.

Ich bezeichne es deshalb als 5(?)-Monobrominden.

#### IV. Darstellung von Indendibromid, $C_9H_8Br_2$

Die Darstellung geschah im großen und ganzen nach den Angaben von Spilker und Drombrowski.<sup>1)</sup> Die eingehende Beschreibung soll erst später an geeigneter Stelle (S. 81) erfolgen, da ich die Angaben in der Literatur in vielen Punkten ergänzen bzw. verbessern kann.

#### V. Darstellung von Diketohydrinden, $C_9H_8O_2$

Im allgemeinen wurde nach den Angaben von W. Wislicenus und Kötzle<sup>2)</sup> sowie von V. Kaufmann<sup>3)</sup> und zwar wie folgt verfahren:

50 g Phthalsäureester wurden mit 20 g Natriumdraht in einem Erlenmeyerkolben auf dem Wasserbade erhitzt, indem zugleich 40 g über Chlorcalcium getrockneter Essigester allmählich zugegeben wurden. Der Kolben war mit einem gut wirkenden Kühler verbunden. Nach einiger Zeit färbte sich die Flüssigkeit gelb, dann dunkelrotbraun und schließlich schied sich ein gelber Niederschlag ab. Nach 4—5 Stunden war fast alles Natrium verschwunden. Ich wusch dann die auf dem Siedepunkt des Äthers abgekühlte Reaktionsmasse mit siedendem, absolutem Äther aus und ließ unter Abschluß der Luftfeuchtigkeit (Bunsenventil) gut absitzen. Der Ester wurde dann in möglichst wenig heißem Wasser vorsichtig (wegen noch etwa vorhandenen Natriums) gelöst, aufgekocht und nach dem Abkühlen auf 70° mit Schwefelsäure übersättigt. Diketohydrinden schied sich dann in einer Menge von beiläufig 23 g fast farblos aus. Das Diketohydrinden zeigt hervorragende Sublimations-

<sup>1)</sup> Ber. 42, 578 (1909).

<sup>2)</sup> Ber. 20, 594 (1886); Ann. Chem. 252, 72.

<sup>3)</sup> Ber. 30, 385 (1897).

fähigkeit, die an diejenige des (ähnlich gebauten) Phthalsäureanhydrid erinnert.

Der Schmelzpunkt der aus siedendem Ligroin umkristallisierten farblosen Nadeln lag bei  $129^{\circ}$  (entsprechend der Literaturangaben).

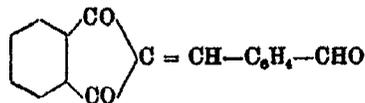
0,2647 g gaben 0,7169 g  $\text{CO}_2$ , 0,1002 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2$	Ber. C 78,95	H 4,14
	Gef. „ 78,86	„ 4,20

#### Kondensation von Diketohydrinden mit Terephthalaldehyd

In molekularen Mengenverhältnissen

p-Aldehydo-benzal-indandion,



1,46 g Diketohydrinden und 1,34 g Terephthalaldehyd wurden im Ölbad bei  $110-120^{\circ}$  verschmolzen. Beim Eintritt der Reaktion entweicht Wasser und der Kolbeninhalt erstarrt zu einer braunen Masse. Diese wurde dann nach etwa einer Stunde mit siedendem Alkohol extrahiert, wobei ein beträchtlicher unlöslicher Teil zurückblieb.<sup>1)</sup> Aus der alkoholischen Lösung schieden sich beim Erkalten schwach gelbe, feine Nadeln ab, die den Schmp.  $173^{\circ}$  aufwiesen. Aus der Mutterlauge setzten sich nach einigem Stehen nacheinander noch weitere gelbgefärbte Anschüsse zu Boden, die aber erst bei  $300^{\circ}$  schmolzen, und auch andere Eigenschaften aufwiesen. Der erste Anschuß war das gesuchte Kondensationsprodukt, wie folgende Analyse der noch zweimal aus Alkohol umkristallisierten Substanz (wobei der Schmelzpunkt unverändert blieb) erwies:

0,1257 g Subst.: 0,3588 g  $\text{CO}_2$ , 0,0460 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{O}_2$	Ber. C 77,87	H 3,82
	Gef. „ 77,85	„ 4,10

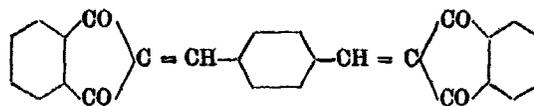
Die Verbindung ist in Äther sehr schwer löslich, in Benzol dagegen leicht mit gelblicher Farbe ebenso in Chloroform und Schwefelkohlenstoff; Aceton löst schwer, Alkohol nur in der

<sup>1)</sup> Nebenprodukt vom Schmelzpunkt über  $300^{\circ}$ .

Hitze. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine prächtig intensiv orange Lösung. Wasser und Alkali lösen in der Kälte gar nicht. (Unterschied von dem Ausgangsmaterial Diketohydrinden.) Bei längerem Kochen mit verdünntem Alkali tritt Lösung unter Rückwärtsspaltung der Verbindung ein. Aus der gelben Lösung scheidet sich nach dem Ansäuern Diketohydrinden neben Terephthalaldehyd aus. Daher ergab auch der Versuch, die freie Aldehydgruppe durch Phenylhydrazonbildung nachzuweisen nicht das Phenylhydrazon  $C_{17}H_{10}O_3.N_2HC_6H_5$ , sondern dasjenige des Terephthalaldehyds  $C_6H_4(CH:N.NHC_6H_5)_2$  vom Schmp.  $288^\circ$ , das in Alkohol gänzlich unlöslich ist und von Albrecht (auf Veranlassung von Simonis) dargestellt worden ist. Daneben entstehen die in warmem Alkohol löslichen Phenylhydrazone des Diketohydrindens (die aber nicht isoliert wurden).

#### Kondensation mit der bimolekularen Menge Diketohydrinden

##### Tere-phthaliden-bis-diketohydrinden,



2,92 g Diketohydrinden wurden mit 1,34 g Terephthalaldehyd bei  $120^\circ$  verschmolzen und die braune Schmelze nach einer Stunde mit siedendem Alkohol extrahiert (hierbei blieb wiederum ein über  $300^\circ$  schmelzender Rückstand ungelöst). Aus den alkoholischen Lösungen scheiden sich nacheinander immer gelber werdende Anschüsse aus, die, durch wiederholtes Umkrystallisieren gereinigt (wobei nur die zuerst ausfallenden Anteile zu nehmen sind), ein Produkt vom konstanten Schmelzpunkt  $293^\circ$  ergaben. Dieses ist nur schwach gefärbt, während das sich später ausscheidende Nebenprodukt vom Schmelzpunkt über  $300^\circ$  intensiv eigelb ist. Beide Substanzen wurden analysiert, wobei die farblose, vom Schmp.  $293^\circ$  die gesuchte Zusammensetzung  $C_{26}H_{14}O_4$ :

0,1555 g Subst.: 0,4570 g  $CO_2$ , 0,0490 g  $H_2O$ .

$C_{26}H_{14}O_4$	Ber. C 80,00	H 3,59
	Gef. „ 80,15	„ 3,58

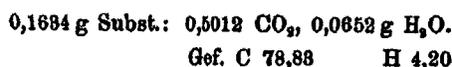
Fast farblose mikroskopische Blättchen; in Chloroform löslich und mit Ligroin dann farblos fällbar. Sie entfärbt nicht Bromlösung. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine orange Lösung. Äther und Aceton lösen nur schwer, Eisessig in der Wärme. Mit verdünnten Alkalien tritt erst nach längerem Erhitzen Lösung unter Spaltung in die Komponenten ein. Irgendwelche farbige Produkte konnten mit der Verbindung nicht erhalten werden.

Das schön gelbe Nebenprodukt vom Schmp. oberhalb 300° (es schmilzt auf dem Platinblech glatt durch) ist in den meisten Solventien schwer löslich. Die Vermutung, daß vielleicht das hochschmelzende und unlösliche Anhydrid des Indandions vorliege<sup>1)</sup>



wurde durch die Analyse nicht bestätigt.

Ich erhielt folgendes:



Die Zahlen stimmen auf das Indandion  $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_2$  C = 78,8 und H = 3,7%, doch mußte sich dann die Verbindung in kaltem Alkali mit prächtig roter Farbe lösen, während sie nach dem oben Gesagten darin unlöslich ist.

#### Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Diketohydrinden<sup>2)</sup>

In dem Diketohydrinden können für die Einwirkung von Grignardschem Reagens die beiden Ketogruppen in Frage kommen, aber eventuell auch die Methylengruppe, da diese der Verbindung ja einen gewissen sauren Charakter aufprägt und das Grignardsche Reagens von sauren Verbindungen bekanntlich zersetzt wird (wie ja auch schon von Wasser). Um also die Einwirkung genauer studieren zu können, arbeitete ich zunächst mit molekularen Mengen, alsdann mit der doppelten Menge und zum Schluß mit einem großen Überschuß (5fache Menge) an Grignardschem Reagens.

<sup>1)</sup> Wislicenus u. Reitzenstein, Ann. Chem. 227, 372; Kostanecki u. Laczkowski, Ber. 30, 2143 (1897).

<sup>2)</sup> Vgl. den theoret. Teil, S. 57.

Bei Ausführung der einzelnen Versuche wurde wie folgt verfahren:

A. Versuch mit molekularen Mengen

0,5 g Magnesium  
3,0 g Methyljodid und  
20 ccm absoluter Äther

wurden in einem kleinen 100 ccm Stehkolben mit Steigrohr und Bunsenventil angesetzt. Die Reaktion verlief glatt und in kurzer Zeit ging alles in Lösung.

Alsdann wurden 2,9 g umkrystallisiertes Diketohydrinden im 1 Literkolben in getrocknetem Benzol (100 ccm) völlig gelöst und noch 100 ccm absoluter Äther zugesetzt. Nunmehr fügte ich die oben erhaltene Grignardsche Lösung, die durch Äther verdünnt worden war, der in Eis stehenden Lösung hinzu. Es trat sofort eine schokoladenbraune Fällung auf. Der Kolben wurde verschlossen,  $\frac{1}{2}$  Stunde durchgeschüttelt und dann noch 2 Stunden im Schüttelkasten belassen. Der Versuch wurde entgegen der sonst üblichen Arbeitsweise ohne Kühler und Erhitzen zu Ende geführt, um eine Bildung von Anhydrobisdiketohydrinden, das beim Erhitzen von Diketohydrinden entsteht, zu vermeiden.

Dann fügte ich Wasser hinzu. Hierbei war nicht die geringste Reaktion zu beobachten (ein Beweis, daß kein unverbrauchtes Reagens mehr vorhanden war). Nunmehr versetzte ich mit Salzsäure und erhielt nur einen ganz geringen gelben, unlöslichen Rückstand in der sonst klaren Lösung.

Die beiden Schichten wurden im Scheidetrichter getrennt und die wäßrige Lösung mit Äther nochmals ausgeschüttelt. Es zeigte sich, daß die wäßrige, salzsaure Lösung völlig klar, die Äther-Benzollösung dagegen rötlich war. Letztere wurde in einer Schale an der Luft verdunstet, um die Bildung von Anhydrobisdiketohydrinden, die bei etwaigem Erhitzen eintreten, zu verhindern. Am anderen Tage befanden sich in der Schale viele Krystalle, die mit einer Schmiere behaftet waren. Durch Behandeln mit Äther ging die Schmiere in Lösung, während die Krystalle unlöslich waren. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 1,7 g. Der Schmelzpunkt lag bei etwa  $125^{\circ}$  und stieg nach dem Umkrystallisieren aus siedendem Ligroin auf  $129$  bis  $130^{\circ}$ . Hierdurch und durch folgende Analyse

0,2892 g Subst.: 0,6442 g CO<sub>2</sub>, 0,0910 g H<sub>2</sub>O.

C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	Ber. C 78,95	H 4,14
	Gef. „ 78,76	„ 4,28

war erwiesen, daß in der Substanz unverändertes Diketo-  
hydrinden vorlag. Die stark saure Natur der Methylengruppe<sup>1)</sup>  
hatte das angewandte eine Mol Methylmagnesiumjodid zersetzt  
und aufgebraucht.

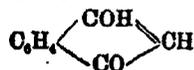
#### B. Versuch mit 2 Mol Methylmagnesiumjodid

Die Arbeitsweise war die gleiche wie beim vorigen Ver-  
such, mit dem Unterschiede, daß die doppelte Menge Magnesium  
(1 g) und Methyljodid (6,0 g) verwendet wurden. Die zunächst  
dunkelbraune Fällung wurde bei der Zugabe der 2. Hälfte  
des Grignardschen Reagens merklich heller und ging auch  
zum Teil in Lösung. Nach dem Zersetzen mit wäßriger Salz-  
säure wurde im Scheidetrichter getrennt, die Äther-Benzol-  
schicht hinterließ beim Abdunsten an der Luft hübsche Kry-  
stalle neben geringen Mengen einer dunkelgefärbten halbfesten  
Substanz (am Rande der Schale). Letztere ging beim Be-  
handeln mit Äther in Lösung. Die unlöslichen Krystalle  
wurden mit hochsiedendem Ligroin in der Siedehitze extra-  
hiiert. Hierbei ging fast alles in Lösung und beim Erkalten  
fielen farblose Nadeln aus. Sie wurden als Diketohydrinden  
identifiziert und zwar durch den Schmp. 125—129°, die gelb-  
braune Lösung in Soda und die schöne Sublimierfähigkeit.

Auch das 2. Mol Methylmagnesiumjodid vermochte also  
im wesentlichen das Diketohydrinden nicht dauernd zu ver-  
ändern. Da in der Verbindung zwei saure Gruppen H-Atome  
vorhanden sind, so ist der Befund nicht ohne Erklärung.

Als Nebenprodukte konnten ganz geringe Mengen gelb-  
grünlicher kleiner Krystallkörnchen vom Schmp. über 300°,  
die in Ligroin ungelöst blieben, isoliert werden. Sie ließen  
sich aus siedendem Alkohol zu gelben Blättchen umkrystalli-  
sieren und zeigten eine schöne Farbreaktion: eine alkoholische

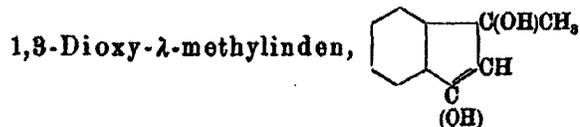
<sup>1)</sup> Bzw. die Hydroxylgruppe bei Annahme der Enolformel



Lösung gibt mit einer Spur Alkali eine prächtige, grünblaue Färbung; beim Ansäuern verschwindet sie wieder.

Es ist nicht ausgeschlossen, daß in diesem hochschmelzenden, gelben Produkte ein dem Anhydrobisdiketohydrinden entsprechendes kompliziertes, bimolekulares Kondensationsprodukt vorliegt, insofern eine unverkennbare Ähnlichkeit zwischen den beiden Verbindungen existiert — vor allem gaben beide mit Alkali prächtige Farberscheinungen, hier blaugrün, dort carminrot — was bei keinem monomolekularen Produkt bisher beobachtet wurde. Die äußerst geringe Ausbeute setzte der Weiterbearbeitung des Körpers vorläufig ein Ziel.

C. Einwirkung von überschüssigem Methylmagnesiumjodid (5 Mol)



Zu der aus 3,4 g Magnesium und 20 g Methyljodid hergestellten Grignardschen Lösung wurde die filtrierte benzolisch-ätherische Lösung von 4 g Diketohydrinden ( $\frac{1}{6}$  Mol) unter Kühlung und Schütteln zugegeben. Nach einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade wurde der orangefarbene Niederschlag fast farblos. Als dann später mit wenig Eis und Säure zersetzt wurde, bildete sich eine klare Lösung. (Die wäßrige Schicht muß mehrfach ausgeäthert werden. Auch ist Aus-salzen von Vorteil.)

Die Benzol-Ätherschicht wurde zur Trockne eingedunstet, wobei ein klares, braunes Öl in einer Ausbeute von fast 4 g erzielt wurde. Dieses zeigte mit Alkali keine Spur einer Farb-reaktion — war mithin frei von Diketohydrinden. Es war in Äther leicht und restlos löslich, ebenso in Aceton und warmem Alkohol. Aber auch in Wasser war es zum beträchtlichen Teil löslich, während der geringere Rest dann erstarrte. Es war dadurch eine Trennung des offenbar aus zwei Körpern bestehenden Substanzgemisches gegeben. Das durch Digerieren mit Wasser und Verdampfen des letzteren erhaltene Öl war ziemlich dünnflüssig und nur schwach gefärbt. Der in Wasser unlösliche Rückstand konnte aus 80 prozent. Alkohol umkry-

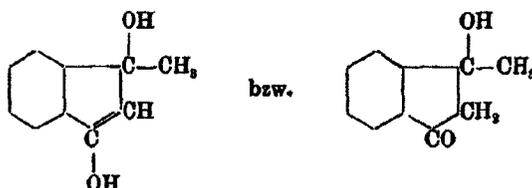
stallisiert werden und bildete dann rotbraune Kryställchen, die aber nicht einheitlich schmolzen. Die ölige Verbindung blieb auch beim starken Abkühlen flüssig. Es gelang, sie im luftverdünnten Raume unzersetzt überzudestillieren. Unter 10 mm Druck siedete das Öl bei 126° als schwach gelbe Flüssigkeit von etwas stechendem Geruch über. In diesem Zustande wurde es analysiert:

0,1801 g Subst.: 0,3528 g CO<sub>2</sub>, 0,0729 g H<sub>2</sub>O.

C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	Ber. C 74,07	H 6,17
Gef. „	73,85	„ 6,22

Das 3. Mol Methylmagnesiumjodid hat also an das Diketohydrinden die Elemente des Methans angelagert, eine Reaktion, die bei der Einwirkung auf Carbonylgruppen normal ist. Daß von den angenommenen zwei Carbonylgruppen des Diketohydrindens trotz des überschüssigen Methylmagnesiumjodids nur eine angegriffen wurde, spricht sehr dafür, daß das Diketohydrinden in der Enolformel (die ja nur eine Ketogruppe besitzt) reagiert hat.

Es kommen für die neue Verbindung zwei Formeln in Frage



Für das Vorhandensein einer Doppelbindung spricht die spontane Bromaddition (in Lösung). Im übrigen ist die Verbindung in den meisten Solventien leicht löslich. Kleine Mengen lösen sich in konz. Schwefelsäure und geben ihr eine grüne Fluorescenz; größere Mengen zeigen bei dem Versuch die typische Indenverharzung.

Bei wiederholter Vakuumdestillation — schneller beim Erhitzen unter Atmosphärendruck — spaltet das Öl Wasser (1 Mol) ab und wird dabei fest. Es bildet sich hierbei keine Anhydro-bis-Verbindung, wie folgende Analyse der bei 100° bis zur Gewichtskonstanz erhitzten Substanz zeigt:

0,1624 g Subst.: 0,4973 g CO<sub>2</sub>, 0,0787 g H<sub>2</sub>O.

C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> O	Ber. C 83,38	H 5,57
	Gef. „ 83,52	„ 5,40

Die Formel dieses  $\alpha$ -Methylindons ist

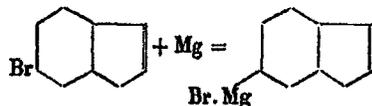


Wie schon erwähnt, ist in den im Fünfring gebromten Indonen die Beweglichkeit des Broms hervorragend groß. Darauf ist wohl die Tatsache zurückzuführen, daß nach den Versuchen von Simonis und Kirschten<sup>1)</sup> durch Methylmagnesiumjodid ein Bromatom gegen Jod ausgetauscht wird. Nach den gleichen Forschern hört beim Modifizieren der Carbonylgruppe, nämlich nach der Umwandlung des -CO- in -CR(OH)- die Beweglichkeit des im gleichen Kern stehenden Bromatoms auf.

Ich untersuchte nun, welchen Einfluß die Reduktion der CO-Gruppe zu CH<sub>2</sub> auf die Labilität der Bromatome ausübe, und nachdem festgestellt wurde, daß die erwähnte Liebermannsche Reaktion mit malonesterartigen Körpern bei derartigen Verbindungen versagte und das Brom ungefähr die gleiche Stabilität zeigte wie dasjenige im Brombenzol, untersuchte ich im Hinblick darauf, daß auch beim letzteren das Brom zwar außerordentlich fest sitzt, aber doch die Grignardsche Reaktion erlaubt die Anwendung letzterer Reaktion auf die gebromten Indene.

Zur Vervollständigung der Untersuchungen und zu Vergleichszwecken wurde auch das am Benzolkern bromierte und bekannte Brominden auf seine Fähigkeit zur Bildung von Indylmagnesiumhaloidlösungen hin untersucht.

**Einwirkung von Magnesium und Äther auf das 5-Monobrominden**



10 g des Monobromindens wurden mit 1,2 g Magnesiumspänen, welche in 10 cm absoluten Äther suspendiert waren,

<sup>1)</sup> Ber. 45, 587 (1912).

in Reaktion gebracht. Nach einiger Zeit wurde etwas Jodmethyl und einige Körnchen Jod als Katalysator zugesetzt.

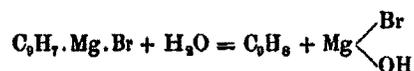
In der Kälte trat keine Reaktion ein. Nach mehrtägigem Erwärmen auf dem Wasserbade zeigte es sich, daß das Magnesium sich langsam aufzehrte und die Bildung von Indylmagnesiumbromid allmählich von statten ging.

Darauf wurde mit weiteren 10 g des Präparates wie oben aber unter Anwendung von nach v. Baeyer aktiviertem Magnesium gearbeitet. Es zeigte sich hierbei bereits in der Kälte eine schwache Reaktion, die durch Erwärmen beschleunigt und schließlich zu Ende geführt werden konnte. Die Isolierung der Arylmagnesiumverbindung, in diesem Falle



ist bekanntlich äußerst schwierig bzw. meist nicht möglich. Das Reaktionsprodukt wurde deshalb mit Wasser und Säure unter Erwärmen zersetzt, um zu zeigen, daß sich in der Tat Indylmagnesiumbromid gebildet hatte.

Die Umsetzung mußte dann unter Rückbildung von Inden nach folgender Gleichung erfolgen:



Das durch Ausäthern erhaltene Öl wurde destilliert, wobei die größte Menge bei 179,5—180,5° überging und frei von Brom war. Die Analyse bewies das Vorliegen von Inden.

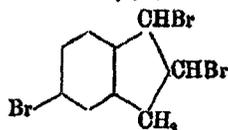
0,1344 g Subst.: 0,4567 g CO<sub>2</sub>, 0,0844 g H<sub>2</sub>O.

C <sub>6</sub> H <sub>8</sub>	Ber. C 93,1	H 6,9
	Gef. „ 92,87	„ 7,21

Die Einführung des Indenaryls läßt sich also auf diesem Wege verwirklichen, jedoch nur langsam und schwierig. Es mag das wohl gerade darin begründet sein, daß das Bromatom in dem verwendeten 5-Monobrominden im Benzolkern sitzt.

Es war fast mit Gewißheit vorauszusagen, daß die Reaktion mit einem Brominden, dessen Bromatom im Fünfring sich befindet, glatter verlaufen werde. Ich erstrebte deshalb die Herstellung eines solchen — bisher noch unbekanntes — Monobromindens, die mir auch gelang.

## 5-Bromindendibromid (1,2,5-Tribromhydrinden),



Die Herstellung dieser Verbindung gelang durch Addition von Brom an das 5-Brominden.

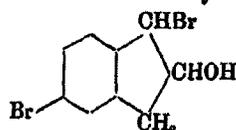
2,2 g desselben wurden in Petroläther gelöst und 1,0 g Brom tropfenweise zugegeben. Nach längerem Stehen wurde die Lösung völlig farblos. Das Ligroin verdampfte ich im Vakuum und mußte das zurückbleibende Öl wegen spontan eintretender Zersetzung umgehend analysieren.

0,1715 g Subst.: 0,2708 g AgBr.

$C_9H_7Br_3$  Ber. Br 67,60 Gef. Br 67,06

Beim Behandeln mit stark verdünntem Alkohol tauscht das Dibromid ein Bromatom gegen die Hydroxylgruppe aus. Hierbei entsteht das

## 5-Monobromindenoxybromid,



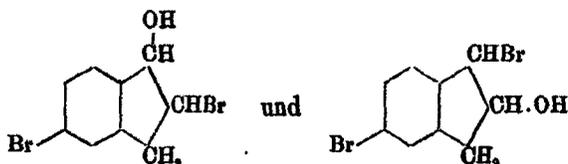
2 g Monobromindenbromid wurden mit 50 ccm 10 prozent. Alkohol längere Zeit am Rückflußkühler gekocht und die noch heiße Lösung filtriert. Es schied sich ein krystallinisches Produkt aus, welches aus Äther umkrystallisiert wurde; Nadeln vom Schmp. 80,5—81,5°.

Die Analyse ergab die Formel eines Monobromindenoxybromids.

0,1822 g Subst.: 0,2885 g AgBr.

$C_9H_8Br_2O$  Ber. Br 54,79 Gef. Br 54,55

Von den beiden möglichen Formeln



dürfte nach den Ergebnissen meiner Untersuchungen an der analogen, im Benzolring aber nicht gebromten Substanz, die auf S. 83 beschrieben ist, die letztere die richtige sein.

Über das bekannte Indendibromid,  $C_{10}H_8Br_2$ , kann ich noch folgendes mitteilen:

Die Darstellung erfolgt am besten nach den Angaben von Spilker und Dombrowski.<sup>1)</sup>

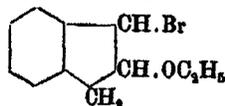
Man kann schneller zum Ziele kommen, wenn man 1 Mol Brom in eine siedende Chloroformlösung des Indens einträgt.

Der Siedepunkt des so erhaltenen Dibromids lag unter 10 mm Druck bei 143,5—144,5°. Weiße Krystalle, Schmelzpunkt 31,5—32,5° (genau wie in der Literatur angegeben<sup>2)</sup>).

Entgegen den Literaturangaben ist ein Destillieren der Substanz bei gewöhnlichem Drucke wohl ausführbar. Es spaltet sich aber hierbei 1 Mol Bromwasserstoff ab und es entsteht ein Monobrominden.

Von den beiden Bromatomen des Indendibromids ist wiederum das eine labil. Die Leichtbeweglichkeit des Broms ist aber nicht auf den Austausch gegen Hydroxyl beschränkt<sup>3)</sup>, denn wenn man statt des verdünnten 10prozent. Alkohols (vgl. den vorhergehenden Versuch) absoluten nimmt, so erhält man eine Äthoxyverbindung, für welche ich die Konstitution als

2-Äthoxybromhydrinden,



nachweisen konnte (vgl. S. 82).

5 g Indendibromid wurden etwa 4 Stunden unter Rückfluß mit absolutem Alkohol gekocht. Bei einer kürzeren Kochdauer geht die Umsetzung nicht vollkommen von statten.

Der Alkohol wurde verdampft und das Öl nach mehrstündigem Trocknen analysiert.

<sup>1)</sup> Ber. 23, 3279 (1890).

<sup>2)</sup> Ber. 42, 573 (1900).

<sup>3)</sup> Krämer u. Spilker, Ber. 23, 3280 (1890). Ob hierbei das  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Bromatom ersetzt wird, darüber konnte bisher keine Entscheidung getroffen werden.

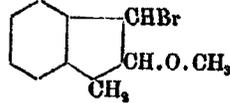
0,1468 g Subst.: 0,2984 g CO<sub>2</sub>, 0,0782 g H<sub>2</sub>O. — 0,1897 g Subst.:  
0,1095 g AgBr.

C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> BrO	Ber. C 54,77	H 5,89	Br 33,19
	Gef. „ 54,69	„ 5,55	„ 33,36

Die gefundenen Werte stimmen auf eine Äthoxyverbindung. Der Körper stellt ein leicht flüssiges, fast farbloses Öl dar, das nicht unzersetzt destilliert (siehe später) und in den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich ist.

Auch Methylalkohol wirkt bromsubstituierend. Hierbei entsteht das

2-Methoxy-1-bromhydrinden,



2 g Indendibromid wurden mit etwa 15 g reinstem Methylalkohol am Rückflußkühler einige Stunden gekocht. Dann wurde der Alkohol auf dem Sandbade schnell verdampft und das restierende Öl zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0,1829 g Subst.: 0,1515 g AgBr.

C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> OBr	Ber. Br 35,24	Gef. Br 35,31
-------------------------------------	---------------	---------------

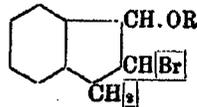
Die Substanz ist in organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

Was nun die Konstitution der Alkoxybromindene anbelangt, so konnte ich beweisen, daß die Alkoxygruppe das in 2-Stellung befindliche Bromatom des Indendibromids ersetzt.

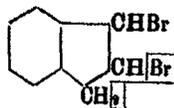
Es liegen nämlich folgende zwei Möglichkeiten vor:



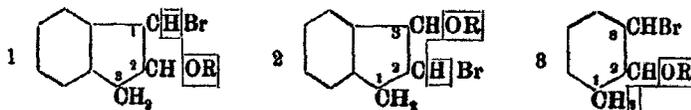
Die zweite Formel war vielleicht bei der erfahrungsgemäß größeren Beweglichkeit des dem Benzolkern benachbarten  $\alpha$ -Bromatoms die wahrscheinlichere. Dann aber hätte man erwarten müssen, daß die Verbindungen beim Erhitzen leicht 1 Mol Bromwasserstoff verlieren würden.



ähnlich, wie dies bei dem Dibromid selber der Fall ist.

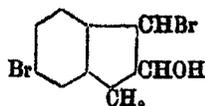


während sie tatsächlich 1 Mol Alkohol abgeben. Hierbei entsteht ein Monobrominden, und zwar kann es der Theorie nach ein 1-, 2- oder 3-Monobrominden sein, indem die Alkoholabspaltung wie folgt verlaufen kann:



Der dritte Fall scheidet insofern aus, als das entstehende Brominden nicht mit dem von mir gefundenen und später beschriebenen 3-Brominden identisch ist.

Aber auch zwischen den Fällen 1 und 2 konnte ich eine Entscheidung treffen, und zwar mittels der Grignardschen Carboxylierungsreaktion, d. h. Ersatz des Broms durch die Carboxylgruppe. Wie später gezeigt wird, ist die Formel 1 die richtige. Wenn nun aber in diesen Alkoxyverbindungen das 2-Brom des Indendibromids ersetzt ist, so ist das auch bei dem Indenoxybromid und dem Bromindenoxymbromid (vgl. S. 81) der Fall und dürfte für dieses dann auch die Konstitution als



aufgeklärt sein.



Die Abspaltung des Mol. Alkohols aus dem Äthoxybromhydrinden wurde wie folgt ausgeführt:

Ich destillierte die Äthoxyverbindung im Vakuum in einem Claisen-Kölbchen mit hohem Ansatz, und zwar unter 11 mm Druck. Bei konstant bleibender Temperatur von 135,5–136° ging die Hauptmenge in guter Ausbeute über.

0,2327 g Subst.: 0,4884 g CO<sub>2</sub>, 0,1189 g H<sub>2</sub>O. — 0,1999 g Subst.:  
0,1953 g AgBr.

C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> Br	Ber. C 55,89	H 3,59	Br 41,02
	Gef. „ 55,10	„ 3,76	„ 41,87

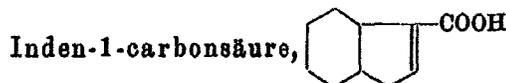
Dieses neue Monobrominden ist ein farbloses, leicht bewegliches Öl, das in allen üblichen organischen Solventien löslich ist. Mit konz. Schwefelsäure gibt diese Substanz ähnlich wie das 5-Monobrominden, eine intensiv rubinrote Färbung. Größere Substanzmengen verharzen hierbei, so daß die allgemeine Eigenschaft der Indene mit Schwefelsäure zu verharzen durch den Eintritt von Brom in die „typische“ -CH=CH-Gruppe des ungesättigten Fünfringes die Verharzung nicht aufhebt.

Die Verbindung siedet im Vakuum von nun an beträchtlich niedriger, als das bekannte 5-Brominden, nämlich bei 119°. Daß hier ein im Fünfring substituiertes Inden vorliegt, wurde folgendermaßen bewiesen:

Einige Gramm dieses Bromindens vom Sdp.<sub>11</sub> 136° wurden mehrere Stunden mit verdünnter Salpetersäure unter Rückfluß gekocht. Nach und nach ging das Brominden in Lösung. Beim Erkalten schieden sich aus dieser Lösung weiße Nadeln aus. Dieselben wurden nach dem Abpressen auf Ton durch Sublimation gereinigt und zeigten nun den Schmp. 128°. Sie waren bromfrei und unschwer als Phthalsäureanhydrid zu identifizieren.

Im folgenden wird noch speziell bewiesen werden, daß das Brom in der 1-Stellung steht (vgl. S. 85).

#### Anwendung der Grignardschen Carboxylierungsreaktion auf das 1-Brominden



In einem getrockneten Rundkolben (mit eingeschlifftem Rückflußkühler) wurden 10 g 1-Monobrominden und 80 g absoluter Äther gebracht. Zu dieser Lösung wurde portionsweise nach v. Baeyer aktiviertes Magnesium zugesetzt. Es zeigte sich, daß bereits in der Kälte bei jedesmaligem Zusetzen des Magnesiums eine Reaktion eintrat. Als bei einem neuen Zugesen keine Reaktion mehr sichtbar wurde, erwärmte ich noch

eine Stunde auf dem Wasserbade, um die Reaktion zu Ende zu führen. Nach dem Erkalten schied sich das Indylmagnesiumbromid zum Teil aus der Lösung aus.

Zur Bildung der Indencarbonsäure leitete ich nunmehr umgehend gut getrocknetes Kohlendioxyd mehrere Stunden ein. Später zersetzte ich das Reaktionsprodukt mit Eis, Wasser und Salzsäure, wobei sich die gebildete Indencarbonsäure neben anderen Produkten ausschied. Da bei diesem Versuch nur die Indencarbonsäure für mich von Interesse war, um durch ihre Identifizierung die Stellung des Bromatoms im Fünfring festzustellen, so wurden die Zersetzungsprodukte insgesamt mit Äther aufgenommen, aus der ätherischen Lösung der saure Anteil mit Sodalösung ausgeschüttelt und letztere so weiter behandelt, daß sie zunächst nochmals mit Äther gewaschen und schließlich angesäuert wurde. Da hierbei nur ein zu geringer Niederschlag ausfiel, also ein großer Teil der Carbonsäure in Lösung geblieben sein mußte, so wurde nicht abfiltriert, sondern mit Äther aufgenommen und alsdann der Äther verdampft, wobei die Carbonsäure zurückblieb. Die so erhaltene Indencarbonsäure war in verdünnter Sodalösung vollkommen und leicht löslich, ferner auch in Äther, Aceton, Alkohol, Eisessig und Benzol mit schwachgelber Farbe. Aus Benzol schied sie sich in schwach gelben Blättchen vom Schmelzpunkt gegen 70° aus. Der Schmelzpunkt ist nicht schärfer zu erhalten (CO<sub>2</sub>-Abspaltung?). Mit konz. Schwefelsäure tritt keine Verharzung und auch keine Farberscheinung auf.

0,1524 g Subst.: 0,4184 g CO<sub>2</sub>, 0,0714 g H<sub>2</sub>O.

C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	Ber. C 75,00	H 5,00
	Gef. „ 74,85	„ 5,21

Der niedrige Schmp. 70° läßt erkennen, daß die hier gebildete Indencarbonsäure mit der bisher bekannten 2-Indencarbonsäure vom Schmp. 230° nicht identisch sein kann. Die Stellung 1 der Carboxylgruppe ist dadurch bewiesen,



mithin auch die gleiche Stellung für das Ausgangsmaterial, das Brominden und das Bromäthoxyhydrinden. Die Stellung 8

der Carboxylgruppe ist ebenfalls nicht möglich, da die Inden-3-carbonsäure, wie ich später zeigen werde, höher schmilzt, nämlich bei 160°.

Gibt das im Fünfring gebromte Inden ein Dibromid?

Bei den Ortsbestimmungen von Bromatomen in ringförmigen Verbindungen zeigte es sich zuweilen, daß doppelte Bindungen sich dann nicht durch Brom aufheben lassen, wenn schon ein Bromatom an einem der beiden in Betracht kommenden Kohlenstoffatome sitzt.

So hat Simonis nachgewiesen, daß gebromte Cumarone vom Typus I oder II



keine Dibromide liefern im Gegensatz zum Cumaron selbst, und den nur im Benzolkern bromierten Cumaronen. Die Unfähigkeit, Dibromid zu bilden, ist also als ein Beweis für das Vorhandensein von Brom im Fünfring anzusprechen.

Da in dem 1-Brominden bewiesenermaßen ein im Fünfring bromiertes Inden vorliegen muß, so konnte der Versuch zur Bildungsmöglichkeit eines Dibromids entscheiden, ob die obige Regel auch in der Indenreihe Gültigkeit hat.

Das Inden selbst sowie das im Benzolkern bromierte Inden lieferten, wie beschrieben, glatt die zugehörigen Dibromide, und zwar an der „typischen“ Doppelbindung im Fünfring: Als nun äquimolekulare Mengen 1-Brominden und Brom in absolut ätherischer Lösung unter den gleichen Versuchsbedingungen zusammengebracht wurden, trat eine Entfärbung der Lösung auch nach mehrtägigem Stehen nicht ein! Das Brom blieb unabsorbiert und beim Abdämpfen wurde das Brominden vollkommen intakt zurückgehalten. Dem widerspricht auch nicht, daß bei sehr langem Stehen im Sonnenlicht allmählich die rote Farbe des Broms verschwand, denn die Flüssigkeit gab nunmehr andauernd sehr reichliche Mengen Bromwasserstoff ab — ein Zeichen, daß eine Substitution und keine Addition stattfand. Der beim Verdunsten des Äthers bleibende ölige Rückstand gab bei der

Brombestimmung einen viel geringeren Gehalt an Brom, als ihn Dibromid erfordert.

Es dürfte demnach der Schluß berechtigt sein, daß auch in der Indenreihe die Regel Gültigkeit hat, nach welcher in 1- und vermutlich auch in 2-Stellung, also an der Doppelbindung, gebromte Derivate zur Bildung von Dibromiden nicht befähigt sind. Die Stellung 3, d. h. die Methylengruppe des Fünfringes, kommt für die Regel nicht in Betracht, wie später noch gezeigt wird.

Für Ortsbestimmungen im Cyclopentadienring ist dieser Befund von genereller Bedeutung.

#### Darstellung eines dritten Monobrominden



Das auf S. 81 beschriebene und nach Spilker und Dombrowski<sup>1)</sup> erhaltene Indendibromid, das im Vakuum unter 10 mm Druck bei 143,5—144,5° siedet, ohne daß eine Zersetzung eintritt, ist bei Atmosphärendruck nicht unzersetzt destillierbar. Es spaltet Bromwasserstoff ab, verharzt zum großen Teil im Destillationskolben und läßt nur geringe Mengen eines leichtflüssigen Öles übergehen. Diese Destillation habe ich sehr oft wiederholen müssen, ehe es mir gelang, sie so zu gestalten, daß befriedigende Ausbeuten an diesem Öl erzielt wurden. Die im Destillationskolben verharzte Masse schäumt sehr und steigt überaus leicht in den Kühler über, auf diese Weise das Destillat verderbend.

Die Destillation muß deshalb höchst vorsichtig mit kleineren Mengen (10 g) und mit kleiner Flamme ausgeführt werden. Unter starker Bromwasserstoffentwicklung geht von 190° ab ein Öl über. Die Flüssigkeit selbst zeigte während dieser Zersetzung 200°. Man tut gut, die Vorlage häufiger zu wechseln, um brauchbares und unbrauchbares (mit Harz verunreinigtes) Destillat voneinander trennen zu können.

Das so gewonnene Öl wurde dann bei 11 mm fraktioniert. Ich erhielt 3 Fraktionen und bestimmte in jeder den Bromgehalt

<sup>1)</sup> Ber. 23, 8279 (1890); 42, 573 (1909).

- |    |              |            |        |      |
|----|--------------|------------|--------|------|
| 1. | bei 110—120° | enthaltend | 41,89% | Brom |
| 2. | „ 120—130°   | „          | 52,31% | „    |
| 3. | „ 130—140°   | „          | 55,18% | „    |

Das Monobrominden verlangt 41,02% Brom.

Die 2. und 3. Fraktion enthielten noch unzersetzt gebliebenes Indenbromid und wurden jede für sich nochmals bei gewöhnlichem Druck destilliert.

Hierbei fand von neuem eine starke Bromwasserstoffentwicklung statt und bei jeder Fraktion ging bei 220—225° ein Öl über, daß nunmehr bei der Analyse nur noch 36,36% Brom ergab, bzw. bei der Fraktion 3 sogar nur 33,83% Brom.

Aus diesen Versuchen ist ersichtlich, daß eine mehrmalige Destillation bei gewöhnlichem Druck und auch im Vakuum nicht empfehlenswert ist, sondern daß bei der Darstellung dieses Bromindens nur eine Destillation bei gewöhnlichem Druck und eine im Vakuum von Vorteil ist und daß nur die bei 11 mm und 110—120° übergehende Fraktion reines Brominden darstellt.

Da ein großer Teil des Dibromids bereits bei der Destillation unter gewöhnlichem Drucke verharzt, so sind im allgemeinen die Ausbeuten mäßig. In einem besonders günstigen Falle erhielt ich aus 55 g Dibromid 25 g Brominden.

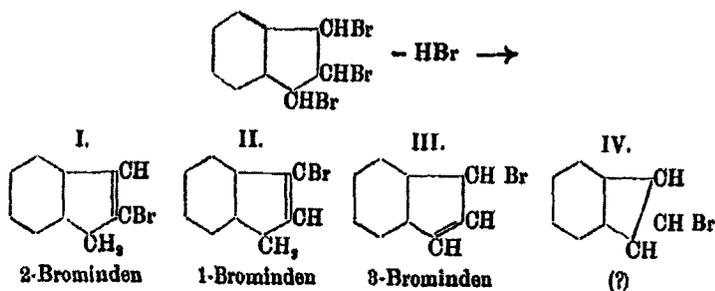
Die Analyse der im Vakuumexsiccator getrockneten und durch Aufbewahren über Marmor von Bromwasserstoffdämpfen befreiten Substanz ergab folgendes Resultat:

0,1592 g Subst.: 0,3224 g CO<sub>2</sub>, 0,0599 g H<sub>2</sub>O. — 0,2100 g Subst.: 0,2087 g AgBr.

C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> Br	Ber. C 55,39	H 3,59	Br 41,02
	Gef. „ 55,22	„ 3,80	„ 41,28

Zur Ortsbestimmung des Bromatoms oxydierte ich die Verbindung mit verdünnter Salpetersäure (wie schon auf S. 84 näher beschrieben) und erhielt auch hier ein bromfreies Oxydationsprodukt, das nach der Reinigung durch Sublimation als das Anhydrid der Phthalsäure vom Schmp. 128° identifiziert werden konnte. Mithin sitzt auch bei dieser Verbindung das Bromatom im Fünfring.

Bei der Abspaltung von Bromwasserstoff aus dem Indendibromid sind aber 4 Fälle möglich:



Formel IV ist unwahrscheinlich, da ein Vier- und ein Dreiring gebildet werden würde.

Ferner scheidet die Formel II aus, da das hier vorliegende Brominden mit dem auf S. 83 beschriebenen und wohldefinierten 1-Monobrominden nicht identisch ist.

Aber auch die Formel I scheidet aus, da das Monobrominden glatt ein Dibromid liefert, somit nach der oben aufgestellten Regel in der typischen Gruppe  $-\text{CH}=\text{CH}-$  kein Brom enthalten darf. Mithin bleibt nur noch die Formel III übrig.

Diese Anschauung konnte dann noch weiter dadurch gestützt werden, daß ich auf das vorliegende dritte Brominden Magnesium in Äther einwirken ließ und auch hier wieder die zugehörige Carbonsäure herstellte. Sie war mit der bisher bekannten 2-Carbonsäure nicht identisch, ebensowenig wie mit der von mir hergestellten und auf S. 84 angeführten 1-Carbonsäure.

#### Einwirkung von Magnesium auf 3-Monobrominden in Äther

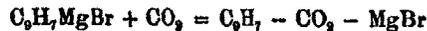
10 g 3-Monobrominden wurden in etwa 80 ccm absolutem Äther gelöst und die Lösung nach und nach mit etwa 5 g aktiviertem Magnesium versetzt. Es zeigte sich, daß jedesmal beim Zusetzen des Magnesiums bereits in der Kälte eine sehr lebhaftere Reaktion eintrat. Nachdem alles Magnesium zugegeben war, und die Reaktion vollständig nachgelassen hatte, erwärmte ich noch etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde auf dem Wasserbade und ließ alsdann erkalten. Hierbei schied sich das gebildete 3-Indylmagnesiumbromid als Niederschlag aus.

Bei der hieran sich anschließenden Arbeitsweise zur Bildung der Indencarbonsäure aus dem erhaltenen Indylmagnesiumbromid durch Einleitung von Kohlensäure und darauffolgender Zersetzung mit Wasser und konz. Salzsäure konnte ich aus dem Reaktionsgemisch im ganzen drei Verbindungen isolieren, und zwar:

1. die gesuchte Indencarbonsäure,
2. ein in Soda unlösliches Kohlensäurederivat (Diindylketon) und
3. Inden selbst.



In die ätherische Lösung des Indylmagnesiumbromids wurde unter Kühlung gut getrocknetes Kohlendioxyd, etwa 8 Stunden langsam eingeleitet. Der hierbei sich abspielende Prozeß



konnte dann als beendet angesprochen werden. Es wurden einige Eisstückchen in die Lösung geworfen und das Reaktionsprodukt mit konz. Salzsäure zersetzt, wobei sich die Indencarbonsäure neben anderem ausschied.

Nun wurde die Reaktionsmasse mehrfach mit Äther extrahiert. Die entstandenen gesuchten Produkte gingen vollkommen in den Äther über. Um zunächst die sodalöslichen Anteile zu isolieren, wurde die Ätherlösung mit verdünnter Soda ausgeschüttelt. Beim Ansäuern dieser Lösung fiel reichlicher Niederschlag einer Carbonsäure aus. Auch diese wurde wieder von Äther aufgenommen und durch Verdampfen des Äthers gewonnen.

Die Säure ist sehr schwer rein darzustellen und erst nach mehrmaligem Lösen in Benzol und Ausfällen mit Ligroin erhielt ich sie in schwachgelben Nadeln. Zum Unterschied von der bekannten Inden-2-carbonsäure, deren Schmelzpunkt bei 230° liegt, fand ich den Schmelzpunkt dieser neuen Indencarbonsäure gegen 160°. Ein scharfer Schmelzpunkt ist trotz offener Reinheit der Substanz nicht zu erzielen, weil beim Erhitzen etwas Kohlendioxyd abgespalten wird.

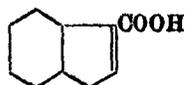
0,1488 g Subst.: 0,3929 g CO<sub>2</sub>, 0,0675 g H<sub>2</sub>O.

C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	Ber. C 75,00	H 5,00
	Gef. „ 74,79	„ 5,28

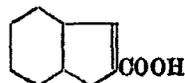
Diese Indencarbonsäure ist leicht löslich in Aceton, Alkohol und Äther, dagegen schwer löslich in kaltem Eisessig, Benzol und Chloroform und unlöslich in Wasser. Alkalien lösen sie spielend leicht.

Die Carboxylgruppe muß in dieser Indencarbonsäure in der gleichen Stelle 3 stehen, wie das Bromatom in der Ausgangssubstanz — dem 3-Monobrominden.

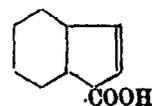
Es sind also nunmehr die drei möglichen Indencarbonsäuren, die die Carboxylgruppe im Fünfring haben, bekannt:



Inden-1-carbonsäure  
Schmp. gegen 70° (Jacobi)

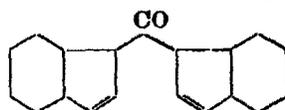


Inden-2-carbonsäure  
Schmp. gegen 230° (Perkin u. Revay)



Inden-3-carbonsäure  
Schmp. gegen 160° (Jacobi)

#### Di-indyl-keton (3-Indenophenon),



Bei der Einwirkung von Kohlendioxyd auf das Indylmagnesiumbromid, die ich mehrfach wiederholte, fiel mir bei einigen Ansätzen auf, daß die nach dem Zersetzen der additionellen Verbindungen ausgeschiedene Indencarbonsäure sich in Soda nicht völlig lösen wollte. Die ätherische Lösung derselben, die schöne Fluorescenz zeigte, wurde zuerst mit Soda und dann mit Wasser gewaschen und schließlich durch Erhitzen vom Äther befreit. Es hinterblieb ein Öl. Schon nach kurzer Zeit krystallisierten aus diesem Öle prächtige, grüngelb schillernde Blättchen aus. Als nach längerem Stehen die Ausscheidung nicht mehr zunahm, wurde die feste Sub-

stanz vom Öle durch scharfes Absaugen getrennt. Nunmehr kam die schöne schillernde Farbe noch mehr zum Vorschein. Durch sorgfältiges Abpressen zwischen gehärtetem Filterpapier wurde sie vom Öle gänzlich befreit. Sie zeigten dann den Schmp. 235° und erwiesen sich als bromfrei. Zur Reinigung wurde die Substanz aus Benzol umkrystallisiert.

0,1472 g Subst.: 0,4756 g CO <sub>2</sub> , 0,0789 g H <sub>2</sub> O.		
C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	Ber. C 88,87	H 5,42
	Gef. „ 88,12	„ 5,77

Die Formel C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O ist diejenige eines Diindylketons und die Eigenschaften der Verbindung entsprechen auch einer solchen Konstitution. Leider entstand die Substanz in so geringer Menge, daß Derivate nicht hergestellt werden konnten.

An der Konstitution jedoch konnte insofern kein Zweifel sein, als im Verein mit den Eigenschaften und gefundenen Analysenwerten auch das Phenylmagnesiumbromid nach Schröter<sup>1)</sup> neben Benzoesäure unter gewissen Bedingungen reichlich Benzophenon bildet. Also in meinem Falle:



Die neue Verbindung wird am rationellsten als 3-Indenophenon bezeichnet.

#### Inden

Das nach dem Absaugen vom Indenophenon zurückgebliebene Öl wurde zunächst destilliert. Der Siedepunkt lag bei 282°. Die Analyse lieferte folgende Werte:

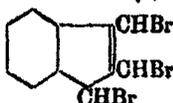
0,1232 g Subst.: 0,4157 g CO <sub>2</sub> , 0,0764 g H <sub>2</sub> O.		
C <sub>9</sub> H <sub>8</sub>	Ber. C 93,11	H 6,89
	Gef. „ 92,78	„ 7,01

Hieraus geht hervor, daß neben der Indencarbonsäure und dem Indenophenon noch als drittes Produkt Inden im Reaktionsgemisch nach dem Zersetzen mit konz. Salzsäure vorhanden war.

Das Kohlendioxyd hatte also trotz 8 stündigen Einleitens noch nicht quantitativ auf das Indylmagnesiumbromid eingewirkt.

<sup>1)</sup> Ber. 36, 8005 (1906).

## 3-Monobromindendibromid (1,2,3-Tribromhydrinden),



Die Stellung 3 des Broms im 3-Brominden konnte in erster Linie daran erkannt werden, daß die Verbindung ein Dibromid lieferte.

2,2 g des dargestellten 3-Monobromindens wurden in etwa 10 ccm absolutem Äther gelöst. Diese Lösung wurde auf 0° abgekühlt und hierauf tropfenweise mit 1,86 g Brom versetzt. Das zutropfende Brom wurde augenblicklich absorbiert. Nach beendeter Reaktion verdampfte ich den Äther, wobei ein farbloses Öl zurückblieb. Eine besondere Reinigung ist wegen leicht eintretender Zersetzung nicht angängig. Deshalb wurde das Öl nach mehrstündigem Trocknen im Exsiccator sofort analysiert.

0,1829 g Subst.: 0,2892 g AgBr.

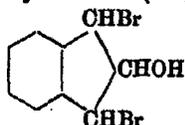
$C_9H_7Br_3$  Ber. Br 67,60 Gef. Br 67,88

Die Additionsfähigkeit des 3-Bromindens ist dadurch eklatant bewiesen und die auf S. 87 aufgestellte Regel gestützt. Es entsteht ein symmetrisches Dibromid, das man auch als 1,2,3-Tribromhydrinden bezeichnen kann.

Dieses 3-Monobromindendibromid ist leicht löslich in Aceton, Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin und Chloroform. Beim Destillieren mit oder ohne Vakuum findet unter Bromwasserentwicklung und Verharzung totale Zersetzung statt. Versuche, auf diese Weise ein im Fünfring zweifach gebromtes Inden herzustellen, waren erfolglos.

Dagegen gelang der Ersatz eines Bromatoms durch die Hydroxylgruppe.

## 3-Monobromindenoxybromid (Oxydibromhydrinden),



Einige Gramm des 3-Monobromindendibromids wurden längere Zeit mit 10 prozent. Alkohol unter Rückfluß gekocht.

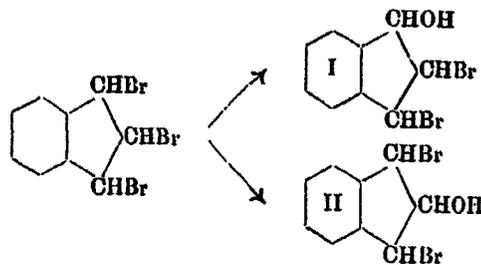
Nach und nach ging das gesamte Dibromid in Lösung. Nun wurde sofort heiß filtriert. Nach dem Erkalten schieden sich aus dieser Lösung kleine weiße Nadeln aus, die nach dem Absaugen und Trocknen scharf bei  $90^{\circ}$  schmolzen.

Die Analyse bewies, daß ein Monobromindenoxylbromid vorlag.

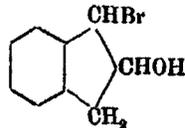
0,1591 g Subst.: 0,2158 g  $\text{CO}_2$ , 0,0406 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0,2030 g Subst.: 0,2601 g AgBr.

$\text{C}_9\text{H}_6\text{Br}_2\text{O}$	Ber. C 86,98	H 2,74	Br 54,79
	Gef. „ 86,91	„ 2,81	„ 54,51

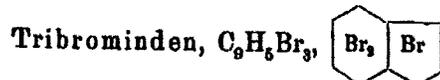
Für den Ersatz eines Bromatoms durch die Hydroxylgruppe liegen zwei Möglichkeiten vor



Da nach den Erörterungen auf S. 82 über die Konstitution des Indenoxylbromids für letzteres die Formel



als in hohem Maße wahrscheinlich hingestellt werden konnte, so dürfte auch das vorliegende Bromindenoxylbromid die entsprechende Konstitution II besitzen.



Auf S. 81 wurde angegeben, daß eine direkte Bromierung des Indens, d. h. eine Substitution von Wasserstoff in Chloroformlösung selbst, in der Siedehitze nicht ausführbar ist, daß man vielmehr hierbei wider Erwarten das Indendibromid (unter Addition von Brom) erhält.

Ganz anders verläuft der Versuch, wenn man die Brom-  
einwirkung statt in Chloroform als Lösungsmittel in Wasser  
sich vollziehen läßt. Hierbei findet spontan Substitution statt.  
Das Wasser nimmt den bei der Reaktion entstehenden Brom-  
wasserstoff auf, und falls die Masse genügend verdünnt ist,  
wird die durch den konz. Bromwasserstoff eintretende Verhar-  
zung des Indens hintangehalten. Ich fand es vorteilhaft, genau  
6 Grammatome Brom anzuwenden. Es bildet sich dann ziem-  
lich glatt ein Tribrominden nach der Gleichung:



Zu dem kochenden Gemisch von 10 g Inden und 100 g  
Wasser ließ ich 35 g Brom in dünnem Strahle zufießen, und  
zwar benutzte ich einen Rundkolben, der mit zwei Tuben ver-  
sehen war, in den einen Tubus war ein Tropftrichter und in  
den anderen ein Kugelhühler eingeschliffen. Nachdem die ge-  
samte Brommenge zugeführt worden war, kochte ich noch  
3 Stunden auf dem Sandbade. Nunmehr wurde das Reaktions-  
produkt sofort mehrmals mit Wasser ausgewaschen, wobei  
schließlich ein hellbraun gefärbtes, zähflüssiges Öl erhalten  
wurde, das Tendenz zum Erstarren zeigte. Dasselbe wurde  
in Äther aufgenommen und dieser verdampft. Nunmehr hinter-  
blieb ein fast weißer, fester Körper, der auf Ton abgepreßt  
und aus Alkohol gut umkrystallisiert werden konnte. Gelblich  
weiße Nadeln vom Schmp. 133,5–134°. Die Ausbeute betrug 10 g.

Die Analyse ergab, daß reines Tribrominden vorlag.

0,2217 g Subst.: 0,8098 g CO<sub>2</sub>, 0,0867 g H<sub>2</sub>O. — 0,1690 g Subst.:  
0,2880 g AgBr.

C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Br <sub>3</sub>	Ber. C 30,59	H 1,42	Br 67,98
	Gef. „ 30,27	„ 1,84	„ 67,53

Das Tribrominden ist in den üblichen organischen Lö-  
sungsmitteln leicht löslich; Wasser löst es nicht. Mit konz.  
Mineralsäuren tritt Verharzung ein. Über die Stellung der  
drei eingetretenen Bromatome war man in diesem Falle ohne  
jede Präzedenz.

Die Ortsbestimmung führte ich so aus, daß ich 1 g Tri-  
brominden mit verdünnter Salpetersäure mehrere Stunden auf  
dem Sandbade kochte. Es zeigte sich, daß nach und nach  
alles Tribrominden verschwand, indem sich eine klare Lösung

bildete. Bis zur vollkommenen Oxydation jedoch mußte sehr lange gekocht werden.

Aus der erkalteten Lösung schieden sich dann weiße Nadeln aus. Sie wurden abgesaugt und nach dem Auspressen auf Ton aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Nach dem nunmehr erfolgten Absaugen und Trocknen zeigten sie den Schmp. 135°.

Die Analyse ergab die Formel einer Dibromphthal-säure:

0,1898 g Subst.: 0,2213 g AgBr.

$C_6H_4Br_2O_4$  Ber. Br 49,88 Gef. 49,61

Hierdurch ist bewiesen, daß ein Bromatom des Tribromindens im Fünfring sich befindet, während die beiden anderen im Benzolkern sitzen müssen.

Altona, den 6. September 1930.

29-18  
29-16.

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Forsttechnischen  
Akademie zu Leningrad

## Terpentin- und Holzterpentinöle

Zur Frage über die Zusammensetzung der Holzterpentin-  
öle aus *Pinus sylvestris*

Von W. Krestinski, A. Liwerowski und W. Malmberg

Mit 2 Figuren

(Eingegangen am 11. August 1930)

In der vorangehenden Arbeit<sup>1)</sup> hatte einer von uns zusammen mit F. Ssolodki das Terpentinöl beschrieben, das nach dem Sodaverfahren wie auch mittels Wasserdampf aus dem uns von der Verwaltung der Lehr- und Versuchs-Forstwirtschaften an der Leningrader Forsttechnischen Akademie aus der Schelekower Forstwirtschaft des Gouvernements Archangelsk besorgten Wurzelharze gewonnen war. Das Wurzelharz war ein altes, gelagertes, das wenigstens 10—15 Jahre in der Erde gelegen hatte. Die Ausscheidung des Terpentinöls ist ausführlich in der erwähnten, wie auch in einer, diesem Gegenstande speziell gewidmeten Abhandlung<sup>2)</sup> beschrieben worden; wir erinnern hier nur daran, daß zwei Muster erzielt und untersucht worden sind: das sogenannte „alkalische“ und das „Dampf“-Terpentinöl. Auch verwiesen wir auf die in diesem Journal mitgeteilte Zusammensetzung jener Muster und ihre physikalischen Konstanten.

Es war von Interesse, die Untersuchung der Holzterpentinöle fortzusetzen, um aufzuklären welche Schwankungen in der Zusammensetzung stattfinden können, je nach der Änderung

<sup>1)</sup> W. Krestinski und F. Ssolodki. Über die Zusammensetzung der Holzterpentinöle aus dem Wurzelharz von *Pinus sylvestris*, dies. Journ. 126, 1—23 (1930); Journ. f. angew. Chem. (russ.) 2, 339—357 (1929).

<sup>2)</sup> F. Ssolodki, Das Sodaverfahren bei der Verarbeitung des Kiefernwurzelharzes, Journ. f. angew. Chem. (russ.) 2, 559—619 (1929).

Journal f. prakt. Chemie [3] Bd. 139.

wie des Materials, so auch der Ortslage der Anpflanzung. Als Objekt der vorliegenden Studie diente uns ein Wurzelharz, das von der Bakower Versuchs-Forstwirtschaft des Gouvernements Nishegorodsk herstammte. Dem Äußeren nach war das Harz jung, und auch der geringe Umfang der Baumstümpfe wies auf ein junges Alter der Anpflanzung hin. Das Material wurde wieder einer doppelten Behandlung unterworfen: nach dem Sodaverfahren und mit Wasserdampf, und beide Muster einzeln untersucht. Die Vorbereitungsarbeiten und die Extraktion des Terpentins aus dem Wurzelharz nach beiden Methoden, so auch die Untersuchung des „Dampf“-Musters sind von Stud. W. Malmberg, und die Untersuchung des „alkalischen“ Terpentins aus dem Wurzelharz nach beiden Methoden, so auch die Untersuchung des „Dampf“-Musters sind von Stud. A. Liwerowski ausgeführt worden. Das Abdestillieren des Terpentins mit Wasserdampf aus dem Wurzelharz geschah in der Versuchsanordnung im Laboratorium der Holztrockendestillation mit Erlaubnis von Prof. K. J. Nogin, dem wir hier unseren Dank aussprechen.

Im ganzen wurden 81,95 kg Sägespäne und Holzspäne verarbeitet und 948 g Terpentins erzielt, was eine Ausbeute von 2% des lufttrockenen Wurzelharzes ausmacht.

**Die Untersuchung des alkalischen Terpentins**  
(In Gemeinschaft mit A. Liwerowski)

Physikalische Konstanten des Musters<sup>1)</sup>:

$$d_{20} = 0,8660; \quad \alpha_D = + 13,64^\circ \text{ (Rohrlänge 10 cm);}$$

$$\text{Koeffizient der Rotationsdispersion } \frac{\alpha_v}{\alpha_f} = 1,18 \text{ und } \frac{\alpha_F}{\alpha_G} = 2,01;$$

$$n_D^{20} = 1,47168; \quad \text{Dispersion } n_G - n_C = 0,01624.$$

Zur Untersuchung wurden 400 g genommen.

Nach wiederholten Destillationen unter vermindertem Druck mit dem Birektifikator, System Golodetz, wurde das Produkt

<sup>1)</sup> Anmerkung des Herausgebers: Da die Zahlen sich nur auf das untersuchte Muster beziehen und der Größenordnung nach ganz ähnlich denen sind, die in der vorhergehenden Arbeit (dies. Journ. [2] 126, 7 [1930] mitgeteilt worden sind, haben die Verfasser auf den Abdruck der Tabellen verzichtet; wir bringen nur die Diagramme, die erkennen lassen, was für das Verständnis der Untersuchungen wichtig ist.



bei 18 mm in 21 Fraktionen geteilt; jede derselben wurde auf spez. Gewicht, die Rotation der Linien mit der Wellenlänge 656,3 (C), 589,3 (D), 578 (Hg), 546,1 (Hg) und 486,1 (F) in  $\mu\mu$  und auf Brechungsindizes für die Linien C, D, F und G untersucht; darauf wurden die Koeffizienten der Rotationsdispersion  $\frac{\alpha_D}{\alpha_C}$  und  $\frac{\alpha_F}{\alpha_G}$  wie auch die Dispersion  $n_G - n_C$  berechnet.

Die spez. Gewichte wurden mit Hilfe der Mohr-Westphalschen Waage bei 20° bestimmt, und nur für diejenigen Fraktionen, für welche die Molekularrefraktion berechnet worden ist mit Hilfe des Pyknometers ( $d_4^{20}$ ) ganz genau, unter Beachtung aller Korrekturen bei 20°. Bei derselben Temperatur wurden auch die Brechungsindizes bestimmt.

Sämtliche Angaben sind in einer Tabelle zusammengefaßt.

Tabelle 1

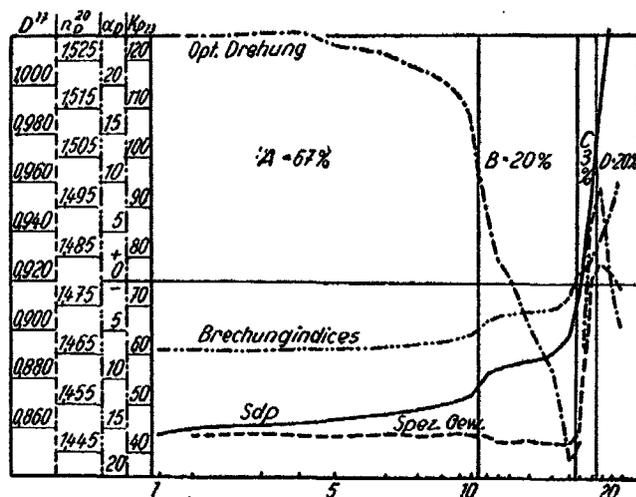


Fig. 1

Auf Grund der erzielten Daten wurde das Diagramm aufgestellt (Fig. 1), in dem in Form von Kurven die Siedegrenzen, spez. Gewichte, Brechungsindizes und Rotationsgrößen aufgetragen wurden.

Aus dem Diagramm ist zu ersehen, daß der Kohlenwasserstoffanteil die Zonen A (67%) und B (20%) einnimmt; die

Zone C (8%) — die Alkohole; die übrigen 10% kommen dem Sesquiterpenanteil und dem Rest zu. Die Zone A wird vom rechtsdrehenden  $\alpha$ -Pinen, die Zone B vom linksdrehenden  $\Delta^3$ -Caren eingenommen. Wie aus der Tabelle der auf Grund der Regel von E. Darmois<sup>1)</sup> nach der Biotschen Gleichung berechneten Konstanz der Verhältnisse zu urteilen ist, besteht der Kohlenwasserstoffanteil nur aus zwei Komponenten, da die Konstanz zweifellos besteht.

Tabelle 2  
Konstanz der Verhältnisse  
Biotsche Gleichung  $\frac{\alpha - \alpha_1}{\alpha_0 - \alpha_1} = \text{Konst.}$

Fraktionen $\alpha_0 \quad \alpha \quad \alpha_1$	1 656,8 (O)	589,8 (D)	578 (Hg)	546,1 (Hg <sub>2</sub> )	486,1 (F)
2— 6—15	0,96	0,96	0,98	0,96	0,96
9—12—14	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80
8—13—15	0,82	0,82	0,82	0,82	0,82
6—14—15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,16
6—14—16	0,32	0,32	0,32	0,32	0,34
7—11—14	0,48	0,45	0,45	0,45	0,45
4—11—15	0,51	0,48	0,48	0,48	0,49

Auf Grund der chemischen Untersuchung der einzelnen Fraktionen sind als solche Komponenten zu zählen:  $\alpha$ -Pinen und  $\Delta^3$ -Caren, von uns zum erstenmal in linksdrehender Form beobachtet.

#### Chemischer Teil

Um ein Urteil über die Natur des Terpens, das die Zone A umfaßt, zu erzielen, wurde die Fraktion 3 gewählt.

Gewinnung des  $\alpha$ -Pinen-Nitrosochlorids. Ein Gemisch von 5 ccm Kohlenwasserstoff, 5 ccm Eisessigsäure, 5 ccm Äthylalkohol und 10 ccm Äthylnitrit wurde bis auf  $-5^\circ$  gekühlt; allmählich wurde demselben unter Mischen 5 ccm konz. Salzsäure zugefügt. Der reichlich ausgeschiedene weiße Niederachlag wurde aus Chloroform mit Methylalkohol

<sup>1)</sup> Methode von E. Darmois, s. Ann. de Chem. et Phys. (8) 22, 247—281 und 405—590 (1911); B. A. Arbusow, J. R. Ph. Ch. Ges. 59, 247 (1927); W. Krestinski u. F. Ssolodki, dies. Journ. 126, 1—23 (1930); J. f. angew. Ch. (russ.) 2, 348 (1929).

umkrystallisiert und zeigte den Schmp. 104—105°, was mit den Literaturangaben für  $\alpha$ -Pinen (103—104°) übereinstimmt.

Gewinnung des  $\Delta^8$ -Caren-Nitrosats. Auf das Vorhandensein von Caren wurden die Fraktionen 11—17 durch Gewinnung des Nitrosats von Schmp. 141,5—142° (Simonsen) geprüft. Die Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt: zu einem Gemisch von 5 g Kohlenwasserstoff, 4 g Amylnitrit und 2 ccm Eisessigsäure unter Kühlung bis auf —5° und unter beständigem Schütteln wurden 3,5 g Salpetersäure (1,4) zugefügt. Nach Zugabe von Alkohol und nachher von Wasser bis zur Trübung, scheiden sich Krystalle aus, die aus einem Gemisch von Chloroform und Methylalkohol umkrystallisiert werden. Es wurden folgende Resultate erzielt:

Fraktion 11 . . . .	keine Fällung,	
„ 12 . . . .	sehr wenig,	
„ 13 . . . .	etwas mehr, Schmp. 139°,	
„ 14 . . . .	viel,	„ 141,5°
„ 15 . . . .	viel,	„ 142°
„ 16 . . . .	wenig,	
„ 17 . . . .	keine Fällung.	

Die Komponenten der höher siedenden Zonen sind nicht untersucht worden; es wurden nur Verbrennungsanalysen mit Kupferoxyd ausgeführt.

Es wurde noch eine interessante Beobachtung gemacht. Als das Abdestillieren des Terpentins beendet war, blieb im Destillationskolben ein harziger Rückstand zurück, der allmählich krystallisierte; er wurde sorgfältig mehrmals mit Alkohol gewaschen, und danach aus Chloroform mit Methylalkohol umkrystallisiert.

Es wurden weiße, glänzende, sehr feine, etwas zähe Krystalle in ziemlich großer Menge erzielt. Längere Zeit im Exsiccator auf einer Tonplatte gehalten, besaßen sie den Schmp. 51°. Dieselben Krystalle, aus den flüssigen Nachfraktionen durch Alkohol gefällt, besaßen den Schmp. 53—54°.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

0,510, 0,1511 g Subst.: 0,4712, 0,4740 g CO<sub>2</sub>, 0,1989, 0,1992 g H<sub>2</sub>O.  
Gef. C 85,11, 85,61      H 14,74, 14,81

Diese Zahlen passen am besten zu der Formel C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>, für welche C = 85,71 und H = 14,28 erforderlich ist.

Dieser Kohlenwasserstoff ist vorläufig nicht näher untersucht worden; wir hoffen, später darauf zurückkommen zu können. Aus dem Waschalkohol wurde noch eine kleine Menge einer anderen krystallinischen Substanz ausgeschieden, die gegen 90% schmolz und ebenfalls ununtersucht blieb.

Die Untersuchung des „Dampf“-Terpentinöls  
(In Gemeinschaft mit W. Malmberg)

Die physikalischen Konstanten des Musters:

$$d_{40} = 0,860; \quad \alpha_D = + 12,60^\circ \text{ (Rohrlänge 10 cm);}$$

$$\frac{\alpha_v}{\alpha_f} = 1,087; \quad \frac{\alpha_F}{\alpha_C} = 1,99.$$

Zur Untersuchung wurden etwa 700 g genommen.

Einer analogen Behandlung unterworfen, wie das vorige Muster, wurde es schließlich endgültig in 17 Fraktionen geteilt, und die Ergebnisse ihrer Untersuchung sind in einer Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 3

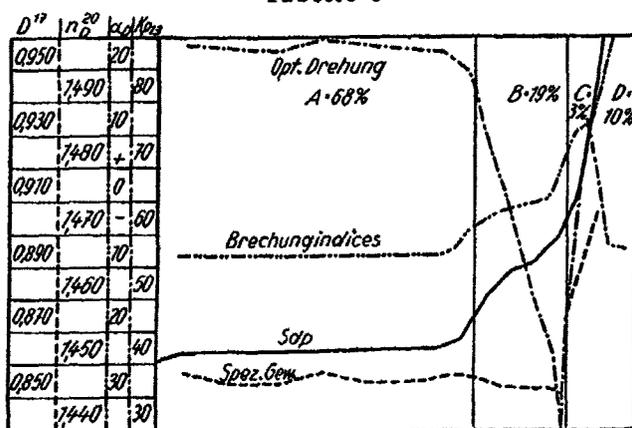


Fig. 2

Auf Grund derselben wurde das Diagramm aufgestellt (Fig. 2), das im allgemeinen das gleiche Bild wie beim vorigen Muster ergab.

Aus der physikalischen Analyse ist der Schluß zu ziehen, daß das erwähnte Muster aus den gleichen Komponenten be-

steht, die auf dem Diagramm völlig analoge Zonen umfassen. Diese Zusammensetzung läßt sich ausdrücken:

$\alpha$ -Pinen 68%,  $\Delta^2$ -Caren 19%, Alkohole — 3%,  
Sesquiterpene, Polyterpene und Rückstand — 10%

Das Pinen und das Caren auf chemischem Wege festzustellen, hielten wir in diesem Falle als überflüssig.

Die Zusammenstellung der erzielten Resultate mit denjenigen, die für altes Wurzelharz (aus der Schelekower Forstwirtschaft) erzielt worden sind, weist auf ziemlich große Unterschiede in der Menge des  $\alpha$ -Pinen und Carens hin. Der Zusammensetzung nach kommt das Terperinöl aus jungem Wurzelharz eher den Schwefelterpentinölen nahe, in denen im Mittel etwa 50—75%  $\alpha$ -Pinen und etwa 15% Caren enthalten sind. Eigentlich muß dem so sein, da jene Veränderungen, die bei andauerndem Verweilen des Baumstumpfes in der Erde stattfinden, noch keine Zeit hatten, von sich zu gehen. Unerwartet war die Linksdrehung der Carenfraktion; außerdem ist das Fehlen des Terpinolens und die geringe Menge von Alkoholen zu vermerken.

Zum Schluß halten wir es für unsere angenehme Pflicht, der Verwaltung der Lehr- und Versuchs-Forstwirtschaften der Leningrader Forsttechnischen Akademie in der Person des Herrn P. P. Sserebrennikow für die bei der Ausführung dieser Arbeit geleistete materielle Unterstützung und für die erwiesene Beihilfe unseren besten Dank auszusprechen.

---

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Forsttechnischen  
Akademie zu Leningrad

## Terpentin- und Holzterpentinöle

Über das linksdrehende Terpentinöl aus *Pinus sylvestris*

Von W. Krestinski und L. Baschenowa-Koslowskaja

Mit einer Figur

(Eingegangen am 11. August 1930)

Die aus unserer nördlichen Kiefer *Pinus sylvestris* erzielbaren Terpentinöle drehen bekanntlich in der Regel rechts. Unbekannt sind uns die physiologischen Ursachen, die bei verschiedenen Arten von Kiefern, Tannen, Fichten u. a. Pflanzen eine Drehung nach der einen oder der anderen Richtung bewirken. Durch zahlreiche Beobachtungen, die aber schwerlich systematisch durchgeführt wurden, ist festgestellt worden, daß das französische Terpentinöl aus *Pinus maritima* gewöhnlich links dreht, das Terpentinöl aus der Aleppokiefer (*Pinus halepensis*) rechts, dasjenige aus *Pinus laricio* links usw.

Aber mit dem Wachsen der Zahl der Beobachtungen wurden, wenn auch selten, Abweichungen von der allgemeinen Regel vermerkt, die sich durch eine scharfe Abnahme des Drehungsvermögens, manchmal fast bis auf Null äußerten. Noch seltener sind jene Fälle, wo das Drehungsvermögen nach der entgegengesetzten Seite übergeht. Dupont<sup>1)</sup> vermerkt, daß für das Terpentinöl von Bordeaux Beobachtungen eines Überganges von  $-40$  in einzelnen Fällen bis zu  $+4^{\circ}$  existieren. Die in den Lehr- und Versuchs-Distrikten der Ochtaschen Forstwirtschaft bei Leningrad an *Pinus sylvestris* angestellten Versuche haben gezeigt, daß es einzelne Bäume gibt, die sich morphologisch und der Rasse nach durch nichts von den sie umgebenden Bäumen, die bis  $-30^{\circ}$  linksdrehendes Öl liefern, unterscheiden. Es ist anzunehmen, daß systematische

<sup>1)</sup> C. Dupont, Les essences de terébenthine, Paris 1926, p. 88.

Beobachtungen solcher Individuen, die durch ihr ungewöhnliches Verhalten gekennzeichnet sind, zur Aufklärung derjenigen Bedingungen führen werden, die die Veränderung der optischen Aktivität in so hohem Maße beeinflussen, und daher von besonderem Interesse sind.

Das unserem Laboratorium übergebene Muster von Terpentinöl<sup>1)</sup> war durch Destillation mit Wasserdampf aus dem beim Versuchsanzapfen im Sommer 1928 auf einer Fläche von 1,5 Hektar in der Ochtaschen Lehr- und Versuchsforstwirtschaft auf der Waldparzelle Samarka (bei Leningrad) gesammelten Kiefern-Terpentin erhalten worden und lenkte unsere Aufmerksamkeit gerade durch seine beim *Pinus sylvestris* ungewöhnliche Drehung ( $\alpha = -6^\circ$ , bei einer Schichtlänge von 10 cm) auf sich. Die dendrologische Analyse der gesamten Anpflanzung wies nicht die Gegenwart von irgendeiner besonderen Kiefferrasse auf. Weiter zeigte sich, daß etliche Fraktionen dieses Terpentinöls anormale Drehungsdispersion besaßen. Zur Prüfung der Vermutung, ob hier  $\beta$ -Pinen (Nopinene) zugegen sei, das in russischen Terpentinölen aus *Pinus sylvestris* bisher nicht aufgefunden worden ist, wurde dieses Muster ausführlicher untersucht.

Zu diesem Zwecke wurden 700 g in die Arbeit genommen. Die physikalische Untersuchung des Rohprodukts ergab folgende Resultate:

$$\alpha = -6,01^\circ \text{ (Rohrlänge 10 cm); } d_{40} = 0,873; \quad n_D^{20} = 1,47262;$$

$$n_D^{20} - n_D^{25} = 0,01632; \quad \frac{\alpha_D}{\alpha_D} = 1,12; \quad \frac{\alpha_F}{\alpha_D} = 1,79.$$

Das ganze Öl wurde sorgfältig bei 13 mm Druck fraktioniert. Nach drei Destillationen, deren erste mit einem 1 m hohen Birektifikator von Golodetz durchgeführt wurde, schieden wir 20 Fraktionen ab.

Zuerst wurden diese physikalisch nach der Methode E. Darmais<sup>2)</sup> und G. Dupont<sup>3)</sup> untersucht.

<sup>1)</sup> Das Muster wurde uns vom Assistenten der Forsttechnologie und Exploitation der Forsttechnischen Akademie A. I. Terlezki übergeben, der das Versuchsanzapfen in dem erwähnten Distrikte leitete.

<sup>2)</sup> Ann. de Chim. et Phys. (8) 22, 247—281 et 495—590 (1911).

<sup>3)</sup> G. Dupont, Les essences de terébenthine. Paris 1926.

Für jede Fraktion wurden folgende Bestimmungen ausgeführt: Siedepunkte bei normalem Druck; spez. Gewicht (Mohrwestphalsche Waage); Drehungswinkel (Monochromat von Fues) für die Linien mit den Wellenlängen in Millimeter: 656,3 (C), 589,3 (D), 578 (Hg<sub>β</sub>), 546,1 (Hg<sub>α</sub>), 486,1 (F) und 435,8 (Hg); Koeffizienten der Rotationsdispersion  $\frac{\alpha_D}{\alpha_C}$  und  $\frac{\alpha_F}{\alpha_D}$ , Brechungsindizes bei 20° (Pulfrichsches Refraktometer) für die Linien C, D, F, G; Dispersion des Brechungsindizes  $n_D^{20} - n_B^{20}$ .

Für eine Reihe Fraktionen wurde die Molekularrefraktion  $M_D^{20}$  berechnet: in diesem Falle wurden für die entsprechenden Fraktionen genauere Bestimmungen des spez. Gewicht ( $d_4^{20}$ ) im Pyknometer gemacht.

Die so erhaltenen Resultate wurden in einer Tabelle zusammengestellt.<sup>1)</sup>

Tabelle 1

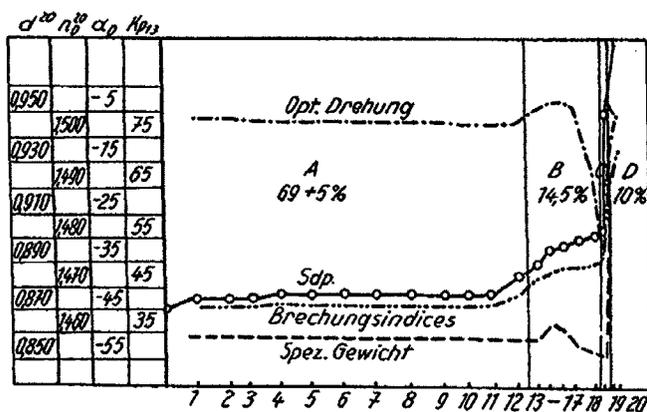


Fig. 1

Auf Grund der Daten konstruierten wir Kurven in der Weise, daß auf der Ordinatenachse, die den Siedepunkten, Brechungsindizes, Drehungswinkel und spez. Gewichten entsprechenden Größen aufgetragen wurden, und auf der Abszissenachse die Mengen der Fraktionen in Prozenten des Ausgangsmaterials (s. Tabelle 1).

<sup>1)</sup> Vgl. die Anmerkung auf S. 98.

Die vier Kurven des Diagramms lassen deutlich bestimmte Teile erkennen, die von einer sehr komplizierten Zusammensetzung des untersuchten Terpentinöls zeugen.

Die erste Zone (A) macht 74% der Gesamtmenge des Öls aus und besteht aus den ersten 12 Fraktionen und einem Teile der 13.

Angefangen von der ersten Fraktion und bis zur zwölften beobachten wir einen fast horizontalen Verlauf der parallelen Kurven. Dieser Umstand führte uns zur Annahme, daß wir in diesem ganzen Abschnitt nur einen Bestandteil hätten, nämlich das  $\alpha$ -Pinen. Das Vorhandensein desselben wurde durch die Darstellung des entsprechenden Nitroschlorids und der Pinensäure aus der 7. Fraktion bestätigt.

Nähern wir uns der 13. Fraktion, so ändert sich allmählich der Lauf der Kurven, was vom Auftauchen eines neuen Komponenten zeugt.

Hier fängt der folgende Abschnitt der Kurven an, der die Fraktionen 13, 14, 15 umfaßt, die unsere Aufmerksamkeit durch ihre anormale Dispersion auf sich gelenkt haben. Für die Erklärung der letzteren wurden zwei Vermutungen aufgestellt.

Erste Vermutung: In unserm linksdrehendem Terpentinöl war etwas rechtsdrehendes Terpentinöl enthalten; infolgedessen blieb die Rotation zwar links, aber es wurde eine anormale Dispersion bei den drei genannten Fraktionen erzeugt. Indessen ergab die vorhergehende dendrologische Analyse der Anpflanzung auf dem Areal, von welchem das Terpentin geliefert worden war, kein Vorhandensein irgendeiner besonderen Rasse von *Pinus sylvestris*.

Zweite Vermutung: Es war etwas  $\beta$ -Pinen zugegen, für welches normalerweise ein Maximum bei 465  $\mu\mu$  besteht. Aus diesem Grunde wurde eine eingehende chemische Untersuchung der entsprechenden Fraktionen unternommen. Für  $\beta$ -Pinen ist die bei seiner Oxydation entstehende Nopinsäure charakteristisch, deren Natriumsalz in Wasser wenig löslich ist. Wir stellten einen Versuch der Gewinnung dieser Säure<sup>1)</sup> an, aber das Ergebnis war ein negatives, es wurde keine Nopin-

<sup>1)</sup> Wallach, Ann. Chem. 356, 228 (1907).

säure erhalten, und folglich war  $\beta$ -Pinen allem Anscheine nach in unserem Terpentinöle nicht enthalten.

Nopinsäure ist allerdings nicht leicht zu isolieren; jedenfalls hätten wir aber beim Vorhandensein von  $\beta$ -Pinen eine, wenn auch geringe Menge<sup>1)</sup> derselben erhalten müssen.

Man kann annehmen, daß die dreizehnte Fraktion eine Übergangsfraction darstellt, und daß mit der vierzehnten die zweite Zone (B), die des Carens anfängt, welche die Fraktionen 15, 16 und 17 enthält und 14,5% ausmacht.

$\Delta^3$ -Caren wurde in allen diesen Fraktionen angefangen mit der 14. durch das Nitrosat von Schmp. 140—141,5° nachgewiesen. Aus der Fraktion 17 wurde außerdem Carenglykol erhalten.

Die dritte Zone (C) macht 1,5% aus und enthält die letzte Kohlenwasserstoffreaktion, die 18. Der letzte Kohlenwasserstoff ist, nach dem Siedepunkt und der Molekularrefraktion zu urteilen, ein monocyclisches Terpen. Zieht man seine bedeutende optische Aktivität ( $\alpha_D = -33,31^\circ$ ) in Betracht, so ist es entweder als Limonen oder als Phellandren anzusprechen. Das für Limonen charakteristische Tetrabromid wurde nicht gewonnen.

Das Phellandren wurde durch Darstellung des Phellandrennitrits nachgewiesen.

Nach der 18. Fraktion zeigt sich im Laufe der Kurven ein scharfer Sprung.

Die Fraktionen 19 und 20, welche die Alkohole von der Zusammensetzung  $C_{10}H_{18}^o$  und den Rest (Sesquiterpene) enthalten und im ganzen 10% ausmachen, wurden näher nicht untersucht.

Aus allem oben mitgeteilten folgt, daß, wenn die Vermutung von dem Vorhandensein des  $\beta$ -Pinens ausgeschlossen wird, wir auf der ganzen Strecke bis zur 18. Fraktion nur zwei Komponenten:  $\alpha$ -Pinen und  $\Delta^3$ -Caren besitzen.

<sup>1)</sup> Von uns wurde ein paralleler Versuch der Gewinnung der Nopinsäure aus der Fraktion Sdp. 160°—162° angestellt, die bei der Fraktionierung des amerikanischen Terpentins erzielt wurde; der Versuch ergab ein positives Resultat. Es wurden aus 12 g Öl etwa 3 g einer krystallinischen Säure vom Schmp. 125° erhalten, was der Nopinsäure entspricht.

Aber, wie aus der Tabelle 2 zu ersehen ist, zeigt die Berechnung der Verhältnisse, für eine ganze Reihe Fraktionen auf Grund der Regel von E. Darmois<sup>1)</sup> nach der Biotschen Gleichung  $\frac{\alpha - \alpha_1}{\alpha_0 - \alpha_1} = \text{konst.}$  ausgeführt wurde, daß die Konstanz der Verhältnisse, die im Falle des Vorhandenseins von nur zwei Komponenten im Gemische stattfinden müßte, nicht vorhanden ist.

Tabelle 2

Berechnung der Verhältnisse nach der Biotschen Gleichung

Fraktionen $\alpha_0 \quad \alpha \quad \alpha_1$	<i>O</i> 656,8	<i>D</i> 589,8	Hg <sub>1</sub> 578	Hg. 546,1	<i>F</i> 486,1
7-14-17	1,18	1,26	1,28	1,80	1,40
7-15-18	1,10	1,13	1,13	1,15	1,18
10-18-16	0,12	0,13	0,11	0,10	0,07
12-15-18	1,15	1,16	1,16	1,17	1,19
12-14-17	1,82	1,85	1,85	1,87	1,42
5-14-17	1,19	1,26	1,26	1,29	1,89
18-15-16	- 3,50	- 2,95	- 3,94	- 4,14	- 5,29
4-10-18	1,82	1,85	1,26	1,18	1,10
4- 9-12	0,82	0,79	0,84	0,89	0,90
4- 7-11	0,94	0,97	1,02	1,09	1,02
4- 8-10	0,92	0,92	0,93	1,00	1,02

Folglich mußte noch irgendein Kohlenwasserstoff, vielleicht auch zwei, beigemischt sein, die auf chemischem Wege zu ermitteln waren. Es lag am nächsten, als solche Kohlenwasserstoffe Camphen und  $\Delta^4$ -Caren zu vermuten. Das erstere wurde durch die Reaktion von Bertram und Wahlbaum in untrennbarem Gemische mit  $\alpha$ -Pinen in allen Fraktionen, angefangen von der zwölften bis einschließlich der ersten festgestellt, wobei dessen Menge allmählich abnimmt. Im ganzen macht Camphen in der Zone *A* etwa 5% von der Gesamtmenge (74%) aus. Was das  $\Delta^4$ -Caren betrifft, so ist dessen Gegenwart, wenn auch in unbedeutender Menge, sehr wahrscheinlich, in Anbetracht des Auftretens der Carensäure vom Schmp. 179°

<sup>1)</sup> In betreff des Verfahrens von E. Darmois s. Ann. de Chim. et Phys. (8) 22, 247-281 und 495-590 (1911): s. auch B. Arbusow, J. R. Ch. Ges. 59, 247 (1927) und W. Krestinski und F. Ssolodki, J. angew. Ch. (russ.) 2, 848 (1929) und dies. Journ. 126, 1-28 (1930).

unter den Produkten der Oxydation, die auf  $\beta$ -Pinen geprüft wurden.

Die annähernde Zusammensetzung des untersuchten Terpentins war:  $\alpha$ -Pinen 69%, Camphen 5%, Carenfraction 14,5%, Phellandren 1,5%, Alkohole und Rest (Sesquiterpene) 10%.

Alle Komponenten drehen links.

#### Chemische Untersuchung

Mittels chemischer Methoden wurden zuerst folgende Fraktionen untersucht: die 7. als die für  $\alpha$ -Pinen typische; die 13., 14. und 15., in denen, infolge der anormalen Dispersion,  $\beta$ -Pinen angenommen wurde; die 17. als die für  $\Delta^3$ -Caren charakteristische, und die 18. mit der höchsten Linksdrehung ( $\alpha_D = 33,31$ ) und der erhöhten Molekulrefraktion, welche auf die Gegenwart von Phellandren (1,5%) vermuten ließ. Außerdem wurden die ersten zwölf Fraktionen auf Camphen nach Bertram und Wahlbaum geprüft.

#### $\alpha$ -Pinen

Analyse der Fraktion 7:

0,2884 g Subst.: 0,7717 g  $\text{CO}_2$ , 0,2484 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	Ber. C 88,15	H 11,85
	Gef. „ 88,28	„ 11,66

#### I. Gewinnung des Nitrosochlorids aus Fraktion 7

Einem Gemisch von 5 ccm Pinen mit denselben Gewichtsmengen Eisessigsäure und Äthylalkohol und 15,5 ccm Amylnitrit wurden allmählich 5 ccm konzentrierte Salzsäure im Verlauf von drei Stunden bei sorgfältiger Kühlung bis auf  $-5^\circ$  hinzugefügt. Es scheiden sich kleine, sehr zersetzliche Krystalle des Nitrosochlorids aus, die sofort in der Kälte aus Chloroform-Methylalkohol umkrystallisiert werden und bei  $103^\circ$  schmelzen.

#### II. Gewinnung der Pinonsäure aus Fraktion 7

10 g Pinen wurden mittels 24 g  $\text{KMnO}_4$  (3 Atome aktiver Sauerstoff auf 1 Mol Kohlenwasserstoff) in 600 ccm Wasser oxydiert. Das Kaliumpermanganat wurde in kleinen Portionen

unter mechanischem Schütteln während 5 Stunden hinzugefügt. Die wäßrige Lösung der Oxydationsprodukte wurde konzentriert, angesäuert und während 12 Stunden mit Äther extrahiert.

Nach Entfernung des Äthers schieden sich Krystalle aus, die, aus Benzol umkrystallisiert, bei 104—105° schmolzen (nach v. Baeyer schmilzt die inaktive Pinonsäure bei 104—105°).

0,1210 g Subst.: 0,2901 g CO<sub>2</sub>, 0,0989 g H<sub>2</sub>O.

C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	Ber. C 65,17	H 8,76
	Gef. „ 65,38	„ 8,68

### Camphen

#### I. Gewinnung des Isoborneols

Das Vorhandensein von Camphen in den Pinenfraktionen wurde durch Darstellung des Isoborneols nach der Reaktion von Bertram und Wahlbaum<sup>1)</sup> in allen Fraktionen, 1—12, nachgewiesen, wobei jedesmal ein und dieselbe Menge Kohlenwasserstoff und reagierender Substanzen gewählt wurde. Das Gemisch von 15 g Kohlenwasserstoff und 37,5 g Eisessig wurde in Gegenwart von 3 g 50prozent. Schwefelsäure bei 50—60% während 3—4 St. auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Abkühlung wurde die Substanz mit Wasser und Soda gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Das Produkt wurde bei 12—15 mm Druck fraktioniert. Diejenigen Fraktionen, welche dem Schmelzpunkt nach dem Isoborneolessigsäureester nahestanden, wurden mittels alkoholischen Kaliumhydroxyds verseift, indem dieselben auf siedendem Wasserbade während einer Stunde erhitzt wurden.

Bertram und Wahlbaum haben auf 49 g Ester 80 ccm einer alkoholischen Lösung von 20 g KOH 80 ccm Alkohol verwendet.

Darauf wurde der überschüssige Alkohol abdestilliert und das Verseifungsprodukt wurde in kaltes Wasser gegossen, es war teilweise krystallinisch und wurde durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt.

Das Ergebnis war jedesmal eine flüssige Substanz und eine krystallinische mit dem Schmp. 206—208°. Die beste

<sup>1)</sup> Dies. Journ. (2) 49, 1 (1894).

Ausbeute an Krystallen wurde aus der zehnten Fraktion erhalten; sie betrug 2,15 g.

Aus den Fraktionen 12, 11, 9, 8, 7, 6, wurde je 1 g und aus den übrigen niedriger siedenden je 0,5 g entnommen.

Da das erzielte Isoborneol keinen genügend hohen Schmelzpunkt besaß, so wurde es zur Feststellung seiner Natur nach Bertram und Wahlbaum durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure während 8 Stunden auf siedendem Wasserbade wieder in Camphen umgewandelt.

In das mit dem Kolben verbundene Rohr waren Krystalle von Schmp.  $53^{\circ}$  sublimiert. Das Produkt wurde mit Wasserdampf destilliert und die Krystalle durch Sublimation gereinigt; die zuerst sublimierten Krystalle schmolzen bei  $53-55^{\circ}$ .

#### Die Oxydation der Fraktionen mit anormaler Dispersion

Die Oxydation dieser Fraktionen wurde zwecks Gewinnung der Nopinsäure als Beweis des Vorhandenseins von  $\beta$ -Pinen angestellt; die Menge des  $\text{KMnO}_4$  wurde so berechnet, daß drei Atome aktiven Sauerstoffs auf 1 Mol Kohlenwasserstoff kamen.

Im ersten Falle wurden 15 g (eines Gemisches von 3 Teilen der 13. und 7 Teilen der 14. Fraktion) oxydiert, wozu 36,45 g  $\text{KMnO}_4$ , 900 g Wasser und 7,5 g NaOH verwendet wurden.

Im zweiten Falle wurden zur Oxydation der 15. Fraktion 8 g Kohlenwasserstoff und die entsprechende Menge  $\text{KMnO}_4$  genommen.

Beim Abdampfen der wäßrigen Lösung wurde kein in Wasser schwer lösliches Natriumsalz der Nopinsäure erhalten.

Aus der angesäuerten Lösung wurde mittels Äther eine kleine Menge Pinonsäure vom Schmp.  $104-105^{\circ}$  extrahiert.

Außerdem wurden Krystalle gefunden, deren Schmp. dem der cis-Caronsäure ( $179^{\circ}$ ) entsprach.

Somit konnte in den Fraktionen mit anormaler Dispersion kein  $\beta$ -Pinen konstatiert werden, das die anormale Dispersion hätte erklären können. Daher ist der Grund dieser Erscheinung doch wohl in der ersteren Annahme zu suchen, nämlich in einer Beimengung von kleinen Mengen Terpentinöl, das von Bäumen stammt, die rechtsdrehendes Öl liefern.

$\Delta^3$ -Caren

Analyse der Fraktion 17:

0,0049 g Subst.: 0,2075 g CO<sub>2</sub>, 0,0666 g H<sub>2</sub>O

C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	Ber. C 88,15	H 11,85
	Gef. „ 87,20	„ 11,48

I. Gewinnung von Carenglykol

Zum Nachweis von  $\Delta^3$ -Caren wurde aus der Fraktion 17 nach Simonsen und Rao Caren-Glykol dargestellt. Zu diesem Zwecke wurde die Oxydation mittels 1 Atom aktiven Sauerstoffs auf 1 Mol. Caren durchgeführt. Es wurden verwendet: 15 g Kohlenwasserstoff, 5 g NaOH in 400 g H<sub>2</sub>O und 12 g KMnO<sub>4</sub> in 600 g H<sub>2</sub>O.

Aus der konzentrierten wäßrigen Lösung wurde das Glykol mittels Äthers während 25 Stunden extrahiert.

Die Ausbeute des Glykols war gering; Schmp. 70—71°. Eine Mischprobe mit Carenglykol vom Schmp. 71° gab keine Depression.

II. Gewinnung von Caren-Nitrosat<sup>1)</sup>

Das Nitrosat wurde aus den Fraktionen 17, 16, 15 und 14 gewonnen.

Zu einem Gemische von 5 g Kohlenwasserstoff mit 4 g Amylnitrit und 2 com Essigsäureanhydrid wurden allmählich unter Schütteln und Abkühlung 3,5 g HNO<sub>3</sub> (Spez. Gew. 1,4) hinzugefügt. Es scheidet sich ein feiner krystallinischer Niederschlag aus, der sich nach Zugabe von Äthylalkohol vermehrt. Mit Äthylalkohol gewaschen und auf einer Tonplatte abgepreßt, schmolzen die Krystalle bei 140°, in zugeschmolzener Capillare bei 141,5°, was den Literaturangaben entspricht.

Phellandren

Analyse der Fraktion 18:

0,0559 g Subst.: 0,1811 g CO<sub>2</sub>, 0,0574 g H<sub>2</sub>O

C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	Ber. C 88,15	H 11,85
	Gef. „ 88,35	„ 11,48

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 461, 20 (1928).

Journal f. prakt. Chemie [2] Bd. 120.

**Gewinnung des Phellandrennitrits<sup>1)</sup> aus Fraktion 18**

6 g Kohlenwasserstoff wurden in 24 g Ligroin gelöst und verdünnte Schwefelsäure hinzugefügt. Diesem Gemische wurde durch einen Tropftrichter unter Schütteln Natriumnitrit zugegeben (die Temperatur darf nicht über + 4° steigen). Aus dem Ligroin scheiden sich Krystalle aus, die, in Methylalkohol gelöst und durch Äther gefällt, bei 102° schmolzen. Von Wallach ist der Schmp. 103—104° und 105° angegeben.

Diese Arbeit wurde anfangs vom Untersuchungsrat der Forsttechnischen Akademie und vom Chemischen Trust zu Leningrad, später vom Chemisationsausschuß der Volkswirtschaft d. U. d. SSR. materiell unterstützt. Diesen Organisationen sprechen wir dafür unseren Dank aus.

---

<sup>1)</sup> Wallach, Beschke, Ann. Chem. 836, 40 (1904); Wallach, Ann. Chem. 287, 878 (1895).

29-17

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Forsttechnischen  
Akademie zu Leningrad

## Terpentin- und Holzterpentinöle

### Zur Frage über die Zusammensetzung der Alkohol- fraktion der Holzterpentinöle

Von W. Krestinski, F. Ssolodki und G. Tolski

Mit 2 Figuren

(Eingegangen am 11. August 1930)

In der Arbeit „Über Zusammensetzung der Terpentinöle aus dem Wurzelharz der *Pinus sylvestris*“<sup>1)</sup> haben wir gezeigt, daß gleich nach dem Kohlenwasserstoffanteil der Öle eine Fraktion von Terpenalkoholen von der Zusammensetzung  $C_{10}H_{18}O$  in einer Menge von 7—14% überdestilliert.

Die Frage über die Struktur dieser Alkohole wurde damals wegen Mangel an Material offengelassen; an ihre Beantwortung konnte erst gegangen werden, nachdem der Trust „Ljessochim“ Ende 1928 uns etliche Mengen „Terpentinöl“ vom Werke „Wachtan“ zur Verfügung stellte; dasselbe besteht wesentlich aus jenen Alkoholfraktionen. Unter den dortigen Fabrikationsbedingungen werden diese Fraktionen besonders aufgefangen und in bedeutenden Mengen angesammelt, die Kenntnis ihrer Zusammensetzung ist daher von selbständigem Interesse. Bisher haben sie als Flotationsmittel teilweise Anwendung gefunden, aber das Fehlen der Kenntnis über ihre Zusammensetzung bildet ein Hindernis für ihre Ausnutzung in chemischer Hinsicht. Es existieren jedoch Nachrichten, daß die analogen Fraktionen aus Wurzelharzen von amerikanischen Kiefern, z. B. zur Gewinnung von Terpentinöl für Parfümeriezwecke, ausgenutzt werden. Zweifellos ist die Kennt-

<sup>1)</sup> Dies. Journ. 126, Nr. 4 (1930); J. f. angew. Ch. (russ.) 2, 337 (1929).

nis der chemischen Zusammensetzung ausschlaggebend für die technische Ausnutzung unseres heimischen Produkts. Einer vorläufigen Untersuchung wurde zuerst das Muster 1 und danach einer ausführlicheren das Muster 2 unterworfen, dessen Studium wir zur Zeit fortsetzen. Da es sich im Verlauf der Arbeit erwies, daß diese Aufgabe eine ziemlich komplizierte ist und nicht wenig Zeit erfordert, so schien es uns von Nutzen, die erhaltenen Resultate kurz mitzuteilen; um so mehr, da schon etliche Angaben über die Untersuchungen von Kolophonium- und Terpentinöl vom Werke „Wachtan“ veröffentlicht worden sind.<sup>1)</sup>

Physikalische Konstanten des Musters 1:

$$d_{15} = 0,920; \alpha_D = +15,56^\circ; n_a - n_r = 0,01627; \frac{\alpha_v}{\alpha_j} = 1,42.$$

Physikalische Konstanten des Musters 2:

$$d_{15} = 0,916; \alpha_D = +20,16^\circ; \frac{\alpha_v}{\alpha_j} = 1,54.$$

Beide Muster wurden einer sorgfältigen Fraktionierung unter vermindertem Drucke (der alkoholische des zweiten sogar bei 1 mm) unterworfen, worauf alle Fraktionen nach dem Verfahren der physikalischen Analyse nach Darmois<sup>2)</sup> und Dupont<sup>3)</sup> untersucht wurden. Es wurde bestimmt: das Drehungsvermögen, die Brechungsindices, der Siedepunkt und das spez. Gewicht. Die Ergebnisse dieser Beobachtungen haben wir in Tabellen<sup>4)</sup> zusammengestellt. In den Diagrammen, die 1. für das erste Muster und 2. für das zweite Muster, sind die auf Grund der physikalischen Bestimmungen aufgezeichneten Kurven enthalten (vgl. Fig. 1 und 2).

Bei der Durchsicht dieser Tabellen ist zu ersehen, daß jedes Muster in fünf Zonen zerfällt (*A—E*), von denen *A* und *B* die Zonen der Kohlenwasserstoffe, *C* und *D* diejenigen der Terpenalkohole und *E* diejenige der höchst siedenden Substanzen (Sesquiterpene, vielleicht Diterpene u. a.) darstellen.

<sup>1)</sup> B. A. Arbusow, J. f. angew. Ch. (russ.) 2, 585—594, 595—598 (1920).

<sup>2)</sup> Vgl. die Anm. auf S. 98.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Phys. (8) 22, 247—281, 495—590 (1911).

<sup>4)</sup> S. Dupont, Les essences de terébenthine, Paris 1926.

Die Zusammensetzung des Musters 1 war:  $A = 5\%$ ;  $B = 12\%$ ;  $C = 37\%$ ;  $D = 28\%$ ;  $E = 23\%$ .

Die Zusammensetzung des Musters 2 war:  $A = 10,2\%$ ;  $B = 9,8\%$ ;  $C = 48\%$ ;  $D = 24\%$ ;  $E = 8\%$ .

Tabelle 1

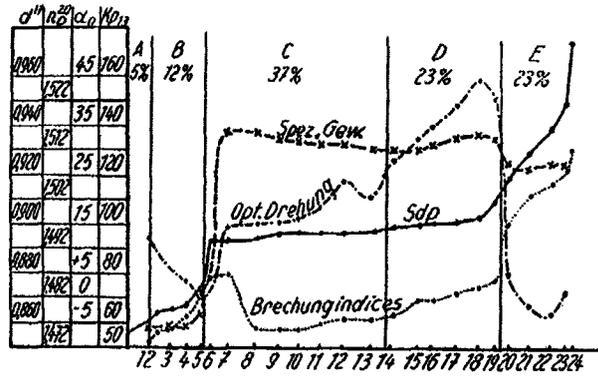


Fig. 1

Tabelle 2

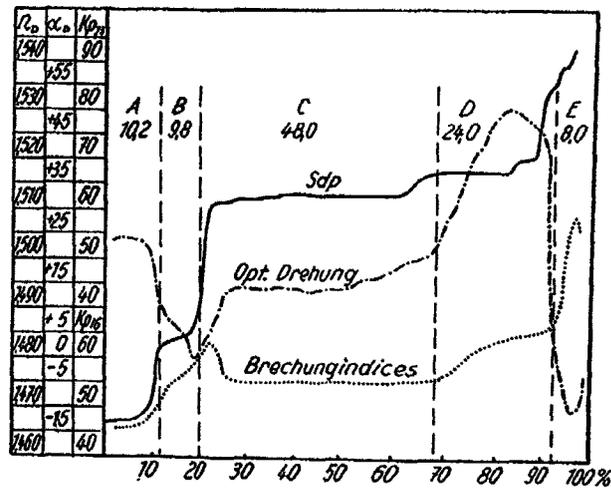


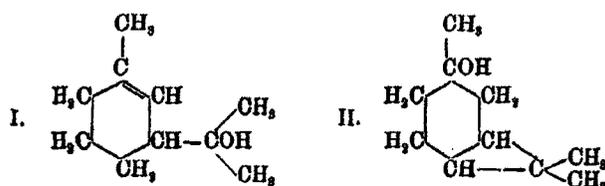
Fig. 2

In der Zone A ist  $\alpha$ -Pinen (charakterisiert durch sein Nitroschlorid), und in der Zone B  $\Delta^3$ -Caren (Nitrosat, Schmelz-

punkt 141°) festgestellt worden; einer weiteren Untersuchung wurden diese Zonen nicht unterworfen.

Für die Zonen *C* und *D* wurde folgendes festgestellt:

1. Bei der Dehydratation nach Bayer mittels Oxalsäure der beiden Zonen zusammen (aus Muster I) wurde ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen, wahrscheinlich aus Terpinen und Sylvestren bestehend, erzielt. Der höher siedende Anteil derselben (177—182°) gibt mit Essigsäureanhydrid und einem Tropfen Schwefelsäure die schöne Reaktion der Blaufärbung auf Sylvestren. Hieraus ist zu schließen, daß unter diesen Alkoholen entweder Alkohole der Metareihe Sylvesterpineole (I) oder des Carentypus (II) vorhanden ist.



2. Beim Sättigen verschiedener Fraktionen der Zonen *C* und *D* (aus Muster 1) mit Chlorwasserstoff wurden Dihydrochloride erhalten: in der Zone *C* vom Schmp. 50—54° (Terpinen- oder Dipentendihydrochlorid) und in der Zone *D* vom Schmp. 70—71° (Sylvestrendihydrochlorid), d. h. der Zone *C* entsprechen Alkohole der Parareihe und der Zone *D* solche der Metareihe. Hier ist noch zuzufügen, daß auch die Alkohole der Zone *D* die Reaktion der Blaufärbung aufweisen.

3. Bei sorgfältiger Fraktionierung der Zone *C* (aus Muster 2) unter einem Druck von 1,5 mm schieden sich daraus Krystalle von rechtsdrehendem Campher aus, die sich am oberen Teil des Dephlegmators festsetzten, und durch das Oxim und Semicarbazon von den richtigen Schmp. 118° und 238° charakterisiert wurden. Die Gesamtmenge von Campher, die mittels des Semicarbazonverfahrens bestimmt wurde, ist, auf die Gesamtmenge des Öls bezogen, nicht groß (1—1,5%), aber seine Gegenwart in der Zone *C* stört die Analysen, indem dadurch Abweichungen von der Formel der Alkohole  $C_{10}H_{18}O$  gerufen werden. Da der Campher in Form von Semicarbazon auch im Muster 1 nachgewiesen wurde, so ist anzunehmen, daß er

in kleinen Mengen ein regelmäßiger Bestandteil der zu untersuchenden Fraktion der Holzterpentinöle ist.

Nach Entfernung des Camphers erwies es sich, daß in der Zone *C* zweierlei Alkohole enthalten sind: ein ungesättigter (läßt sich mit Brom titrieren, durch Kaliumpermanganat oxydieren, indem ein Triol mit Schmp. 128° entsteht), wahrscheinlich Terpinenol -4, und ein gesättigter (unoxydierbar, addiert kein Brom, reagiert mit Natrium), dessen Natur aufgeklärt werden wird. Wahrscheinlich besteht auch die Zone *D* aus mehreren Komponenten in Anbetracht des Charakters der Kurven und einiger chemischen Tatsachen; z. B. werden durch Titrieren mit Brom etwa 80% als ungesättigte Komponente bestimmt.

4. Endlich ist zu vermerken, daß in der Zone *E* bei Einwirkung von HCl (im Muster 1) zwei Dihydrochloride ausgeschieden worden sind: das eine in Form von Nadeln vom Schmp. 114—115°, wahrscheinlich dem Cadinen entsprechend und das andere — in Form von Tafeln vom Schmp. 82—83° — scheinbar irgendeines anderen Sesquiterpens.

Ihr Chlorgehalt stimmt zu der Formel  $C_{15}H_{26}Cl_2$  (25,53 und 25,40%).

Aus diesen vorläufigen Daten ist zu ersehen, daß während der Arbeit bedeutende Schwierigkeiten infolge großer Nähe der Siedepunkte und anderer physikalischen Eigenschaften der das Gemisch bildenden Komponenten auftreten. Nur die Anwendung von hohem Vakuum (1—1,5 mm) bei einem meterlangen Birektifikator, System Golodetz, ermöglichte uns eine annähernde Trennung der enthaltenen Individuen zu erreichen, das Vorhandensein von Campher nachzuweisen und durch chemische Untersuchung die obenerwähnten Tatsachen festzustellen. Die Anwendung des physikalisch-analytischen Verfahrens allein dient nur als erster Anhalt zur weiteren Arbeit.

Der Vergleich unserer Kurven mit den von B. A. Arbusow veröffentlichten zeigt, daß ihr allgemeiner Verlauf ungefähr der gleiche ist. Es ist aber zu berücksichtigen, daß je nach den Fabrikationsbedingungen die Zusammensetzung des Öles bedeutenden Schwankungen unterworfen sein kann, d. h. je nach dem Maße, in welchem der Kohlenwasserstoffanteil (Terpentinöl) abdestilliert und in welchem der hochsiedende Sesquiterpen-

anteil zugegen ist. Allem Anscheine nach wird vorläufig auf dem Werke darauf wenig geachtet und es finden große Schwankungen statt. Rechnet man nur mit den Alkoholfraktionen, so erhält man wahrscheinlich stabilere Verhältnisse.

Als ein die Zusammensetzung bestimmender Faktor erscheint zweifellos das Wurzelharz selbst. Seine Eigenschaften, die vom Alter der gefällten Anpflanzung, von der Dauer des Lagerens in der Erde, von Bodenverhältnissen und dergleichen abhängen, sind entscheidend. Soweit aber nur die eine Kieferart (*Pinus sylvestris*) in Betracht kommt, scheint die chemische Natur der Komponenten gleichzubleiben. Mit der Aufklärung ihrer Natur sind wir gegenwärtig beschäftigt.

Zum Schluß sei noch bemerkt, daß die physikalische Untersuchung beider Muster und die chemische Untersuchung des ersten unter fleißiger Mitwirkung von Stud. G. Tolski ausgeführt wurden, der uns bei dieser mühevollen Arbeit eifrig unterstützt hat.

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

## Über Propylen-bis-thioglykolsäure und Propylen-bis-sulfonessigsäure

Von J. A. Reuterskiöld

(Eingegangen am 28. Oktober 1930)

In der Absicht, Komplexsalze einer optisch-aktiven Disulfid-  
säure zu studieren, habe ich auf Vorschlag von Herrn Pro-  
fessor L. Ramberg versucht, die Propylen-bis-thioglykol-  
säure darzustellen. Die von Ramberg und Tiberg<sup>1)</sup> an-  
gewandte Methode zur Darstellung von Äthylen-bis-thioglykol-  
säure eignete sich nicht für meine Zwecke, weshalb ich von  
Propylenmercaptan ausging, das mit Chloressigsäure umgesetzt  
wurde. Propylenmercaptan wurde in ähnlicher Weise dar-  
gestellt, wie Strömholm<sup>2)</sup> es für Äthylenmercaptan angegeben  
hat. Eine 10 prozent. Lösung von NaOH in gewöhnlichem  
Alkohol wurde mit H<sub>2</sub>S gesättigt und sodann die Hälfte der  
entsprechenden Menge Propylenbromid zugesetzt. Man läßt  
die Reaktion bei 40° C stattfinden, bei welcher Temperatur sie  
nach etwa 8 Stunden beendet ist. Sodann wird die Lösung  
mit Eisessig angesäuert und der Schwefelwasserstoff durch einen  
kräftigen Kohlensäurestrom abgeblasen. Nach Zusatz von Blei-  
acetat erhält man das Bleimercaptid als gelbe Fällung, die ab-  
genutzt wird. Die Filtrierung kann durch vorheriges Auf-  
kochen der Lösung erleichtert werden. Man wäscht die Fällung  
mit Wasser und Alkohol und behandelt sie dann in der  
Schüttelmaschine mit Äther und Schwefelsäure, wobei man  
eine ätherische Lösung des Mercaptans erhält. Der Äther  
wird abdestilliert und das Mercaptan im Kohlensäurestrom  
fraktioniert.

<sup>1)</sup> Ramberg u. Tiberg, Ber. 47 (1), 733 (1911).

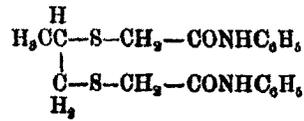
<sup>2)</sup> Strömholm, Ber. 32, 2897 (1899).

Das derart erhaltene Mercaptan wird bei 0° C in 8 Prozent. Natronlauge gelöst. Eine äquivalente Menge Chloressigsäure wird bei 0° C unter Turbinieren mit einer Lösung von kristallisierter Soda in  $\frac{2}{3}$  ihres Gewichts Wasser neutralisiert. Zu dieser Lösung setzt man im Laufe einer halben Stunde unter Einhaltung einer Reaktionstemperatur von etwa 0° C die Mercaptanlösung und läßt dann das Gemisch eine Zeitlang bei Raumtemperatur stehen. Man versetzt dann mit Schwefelsäure bis zu schwach saurer Reaktion und schüttelt einigemal mit Äther aus. Dann erst setzt man einen Überschuß an Schwefelsäure zur wäßrigen Lösung und schüttelt die Propylen-bis-thioglykolsäure mit Äther aus. Die ätherische Lösung wird mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und dann rasch mit  $\text{CaCl}_2$  getrocknet. Beim Abdestillieren des Äthers erhält man die Säure als feuchten, schwach gelben Sirup. Zwecks Reinigung der Säure muß man das Kupfersalz darstellen, das in essigsaurer Lösung mit Cu-Acetat gefällt werden kann. Das Kupfersalz wird aus Wasser umkristallisiert und dann mit Schwefelwasserstoff behandelt. Man leitet zu diesem Zweck in eine mit etwas Schwefelsäure versetzte wäßrige Aufschlammung des Salzes  $\text{H}_2\text{S}$ , bis die Lösung damit gesättigt ist, schüttelt dann auf der Maschine, leitet nochmals  $\text{H}_2\text{S}$  ein usw., bis das Kupfersalz vollständig umgesetzt ist. Die derart erhaltene Lösung wird filtriert, in einem Luftstrom angereichert und nach Zusatz von Schwefelsäure mit fraktioniertem Äther ausgeschüttelt. Nach Abdestillieren des Äthers erhält man einen Sirup, der im Kältegemisch teilweise erstarrt. Nach Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure erhält man eine harte, farblose, kristallinische Masse, die aus reiner Propylen-bis-thioglykolsäure besteht. Es ist mir nicht gelungen, ein geeignetes Lösungsmittel zur Umkristallisation der Säure zu finden. An der Luft zerfließt die Säure sehr rasch unter Wasseraufnahme, um dann im Exsiccator wieder zu erstarren, Schmp. 32—35° C. Die Säure ist in Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther schwer löslich, in anderen Lösungsmitteln, auch in Chloroform, leicht löslich.

0,1032 g Subst.: 11,30 ccm 0,09187 n-Natronlauge. — 0,1189 g Subst.: 0,2466 g  $\text{BaSO}_4$ . — 0,1809 g Subst.: 0,2487 g  $\text{CO}_2$ , 0,0875 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4\text{S}_2$	Ber. Äquiv.-Gew.	112,12	S 28,55	C 37,47	H 5,40
	Gef.	112,25	28,49	37,51	5,41

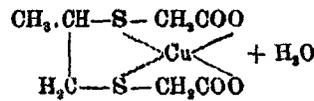
Die Säure geht beim Behandeln mit Thionylchlorid in Chlorid über. Wenn man dieses mit Anilin in Chloroform behandelt, erhält man das Dianilid, das vorteilhaft aus Essigester umkrystallisiert wird.



0,1689 g Subst.: 0,2108 g BaSO<sub>4</sub>. — 0,1855 g Subst.: 8,62 ccm N<sub>2</sub> (16°, 770,1 mm).

C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>7</sub> S <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	Ber. S 17,18	N 7,48
	Gef. „ 17,15	„ 7,62

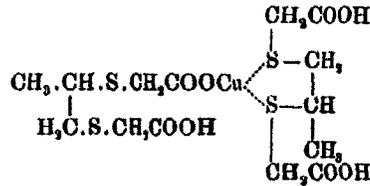
Die Salze der Propylen-bis-thioglykolsäure verhalten sich ähnlich wie die entsprechenden Salze der Äthylen-bis-thioglykolsäure.<sup>1)</sup> Das Kupfersalz ist hellgrün, krystallisiert in Nadeln, seine wäßrige Lösung zersetzt sich bei längerem Erhitzen. Das Salz ist in kaltem Wasser schwer löslich, in warmem löslich und krystallisiert daraus mit einem Molekül Wasser



0,1650 g Subst.: 0,0844 g Cu. — 0,2425 g Subst.: 0,8728 g BaSO<sub>4</sub>.

C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> Cu + H <sub>2</sub> O	Ber. Cu 20,92	S 21,11
	Gef. „ 20,85	„ 21,09

Wenn man die Säure in CO<sub>2</sub>-Atmosphäre mit Kupferoxydul behandelt, erhält man eine Fällung eines Kuprasalzes:



0,2510 g Subst.: 0,4562 g BaSO<sub>4</sub>.

C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> O <sub>6</sub> S <sub>4</sub> Cu	Ber. S 25,11	Gef. S 24,98
--	--------------	--------------

<sup>1)</sup> Tiberg, Ber. 49 (2), 2034, 2086 (1916).

Beim Versetzen einer neutralisierten Lösung der Säure mit Silbernitrat fällt das Silbersalz aus. Beim weiteren Zusatz von Silbernitrat geht die Fällung wieder in Lösung. Wenn man diese Lösung mit Schwefelsäure versetzt, fällt ein Produkt aus, das der von Tiberg beschriebenen Argentasaure ähnlich ist.

Die Propylen-bis-thioglykolsäure enthält ein asymmetrisches Kohlenstoffatom. Durch Krystallisation der neutralen Brucin- und Strychninsalze aus wäßriger Lösung wurde eine partielle Spaltung in optische Antipoden erreicht. Die wäßrige Lösung der aus dem 6 mal umkrystallisierten, in Wasser leicht löslichen Brucinsalz in Freiheit gesetzten Säure zeigte eine spez. Drehung von  $+15^{\circ}$ . Aus der Mutterlauge wurde ein schwach linksdrehendes Produkt isoliert. Aus dem Strychninsalz wurde nach zweimaligem Umkrystallisieren eine Säure mit einer spez. Drehung von  $+7,5^{\circ}$  in Wasser erhalten. Die Krystallisation der Salze aus organischen Lösungsmitteln erwies sich als weniger vorteilhaft. Weitere Versuche wurden ausgeführt mit den Alkaloiden Cinchonin, Chinin, Morphin, Spartein und den Basen Phenäthylamin und Benzylphenäthylamin. Die besten Ergebnisse wurden mit dem neutralen Phenäthylaminsalz in Chloroform erzielt; die erste Fraktion ergab eine spez. Drehung von etwa  $+9^{\circ}$  in Wasser. Die Krystallisation muß bei einer Temperatur von etwa  $40^{\circ}\text{C}$  erfolgen, bei  $0^{\circ}\text{C}$  konnte keine Spaltung festgestellt werden. Es ist jedoch zweifelhaft, ob sich irgendeine der geprüften Methoden zur Darstellung optisch reiner Säure eignet.

#### Propylen-bis-sulfonessigsäure

Diese Säure erhält man durch Oxydation von Propylen-bis-thioglykolsäure mit Permanganat. Die Oxydation muß so geleitet werden, daß man eine konz. Lösung der Säure erhält, da diese sehr leicht löslich ist, sich aus verdünnten Lösungen nur schwer ausschütteln läßt und wegen ihrer Unbeständigkeit nicht eingedampft werden kann. Man oxydiert deshalb eine neutrale, mit Magnesiumsulfat versetzte Lösung der Propylen-bis-thioglykolsäure (30 g Säure in 200 ccm Wasser) unter kräftigem Turbinieren bei  $0^{\circ}\text{C}$  mit festem Permanganat, bis bleibende Rotfärbung auftritt. Die dabei benutzte Säure

braucht nicht über das Kupfersalz gereinigt zu sein. Wenn alles Permanganat zugesetzt ist, leitet man in das Reaktionsgemisch einen kräftigen  $\text{SO}_2$ -Strom ein, um das  $\text{MnO}_2$  in Lösung zu bringen. Man beachte dabei, daß die Temperatur nicht über  $5-10^\circ \text{C}$  steigt. Die Lösung wird filtriert, mit Schwefelsäure angesäuert und mehrere Male mit Essigester ausgeschüttelt. Nach Trocknen mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und dann mit  $\text{CaCl}_2$  muß der Essigester im Vakuum abdestilliert werden.<sup>1)</sup> Die derart erhaltene Säure ist manganhaltig. Um sie vom Mangan zu befreien, löst man sie in wenig Wasser, schüttelt mit Essigester aus und destilliert diesen wie oben ab. Das Produkt wird in warmem Eisessig gelöst; nach dem Erkalten setzt man allmählich Petroleumäther zu, der kurz vorher über Kali destilliert worden ist, wobei die Säure krystallinisch ausfällt. Im allgemeinen ist die Säure nach zweimaligem Umfällen rein und schmilzt bei  $185-186^\circ \text{C}$ . Die Propylen-bis-sulfonessigsäure wird viel leichter durch Alkali gespalten als die Äthylen-bis-sulfonessigsäure<sup>2)</sup>; beim direkten Titrieren bei  $0^\circ \text{C}$  verbraucht die Säure eine äquivalente Menge Alkali, wenn man aber einen Laugenüberschuß zusetzt und nach einigen Stunden zurücktitriert, findet man einen 1,5 Säureäquivalenten entsprechenden Laugenverbrauch, was mit den Ergebnissen bei der Äthylen-bis-sulfonessigsäure übereinstimmt.

0,1550 g Subst.: 9,80 ccm 0,1171 n-Natronlauge.

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_6\text{S}_2$	Ber. Äquiv.-Gew.	144,1
Gef. „ „	„	148,9

Zu der Lösung wurden weitere 5,80 ccm Lauge zugesetzt, so daß also der gesamte Laugenzusatz 14,50 ccm betrug. Beim Zurücktitrieren wurden 0,84 ccm 0,0977 n-HCl entsprechend 0,70 ccm Lauge verbraucht.

Ber. für 1,5 mal die Äquiv. Menge	18,80 ccm
Gef. „ „ „ „ „	18,80 „

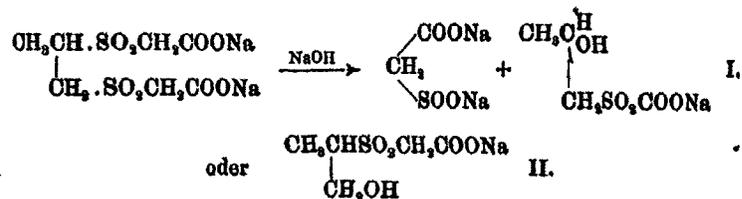
0,1870 g Subst.: 0,8009 g  $\text{BaSO}_4$ . — 0,2121 g Subst.: 0,2285 g  $\text{CO}_2$ , 0,0812 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

<sup>1)</sup> Reiner Essigester hat keinen Einfluß auf die reine Säure. Wenn man aber eine ausgeschüttelte Lösung bei höherer Temperatur eindampft, erhält man leicht ein schmieriges Produkt, das sich nur mit Schwierigkeit reinigen läßt.

<sup>2)</sup> Reuterskiöld, dies. Journ. [2] 127, 260 (1930).

$C_7H_{12}O_6S_2$	Ber. S 22,25	C 29,16	H 4,20
	Gef. „ 22,10	„ 29,39	„ 4,28

Nach Spaltung der Propylen-bis-sulfonessigsäure mit Alkali kann die Sulfinessigsäure in derselben Weise und mit derselben Ausbeute wie bei der Äthylen-bis-sulfonessigsäure<sup>1)</sup> isoliert werden. Da somit die Spaltung nach dem Schema



verläuft, könnte man neben der Sulfinessigsäure auch Oxypropyl-sulfonessigsäure erwarten. Es hat sich jedoch gezeigt, daß die erhaltene Säure ungesättigt ist und daß die Konstitution der primär entstehenden Säure der Oxysäure (I) entspricht (vgl. unten).

### Propen-2-sulfonessigsäure-3

Die bei der Spaltung der Propylen-bis-sulfonessigsäure mit Alkali erhaltene Lösung wird in der anlässlich der Äthylen-bis-sulfonessigsäure beschriebenen Weise von Sulfinessigsäure  $\text{SO}_2$  und Sr befreit. Die neutrale Lösung wird im Luftstrom bis fast zur Trockne eingengt und dann im Vakuum über Schwefelsäure vollständig getrocknet. Die Salzmasse wird pulverisiert und mit wenig Methylalkohol gekocht und die Lösung warm vom ungelösten Kochsalz abfiltriert. Beim Erkalten im Exsiccator über Schwefelsäure krystallisiert das Natriumsalz der Propen-2-sulfonessigsäure-3:

Der ungelöste Rückstand wird nochmals extrahiert, bis nichts mehr in Lösung geht. Das aus der methylalkoholischen Lösung krystallisierende Salz wird abgesaugt, die Mutterlauge kann eingedampft und der Rückstand nochmals extrahiert werden. Das in dieser Weise erhaltene Salz enthält immer noch Natriumchlorid und wird aus 96 Prozent Alkohol umkrystallisiert. Schon nach einmaligem Umkrystallisieren er-

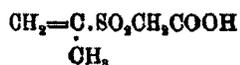
<sup>1)</sup> Reuterskiöld, dies. Journ. [2] 127, 260 (1930).

hält man mit 50 % Ausbeute ein schön krystallisierendes Produkt, das praktisch frei von Kochsalz ist.

0,1751, 0,1821, 0,1073 g Subst.: 0,0669, 0,0697, 0,0409 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . —  
0,1482 g Subst.: 0,1868 g  $\text{BaSO}_4$ . — 0,2071 g Subst. 0,2486 g CO  
0,0725 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4\text{SNa}$	Ber. Na 12,36	S 17,22	C 32,25	H 3,79
	Gef. „ 12,37, 12,39 12,34	„ 17,27	„ 32,09	„ 3,98

Die Isolierung der freien Säure in reinem Zustand ist nicht gelungen. Wenn man das Natriumsalz mit ätherischer HCl behandelt, erhält man nach Abdampfen des Äthers die Säure als Sirup. Das erhaltene Produkt gibt beim Kochen mit Silbernitrat und Salpetersäure keine Chlorreaktion. Der Umstand, daß die Säure nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte, kann teilweise darauf beruhen, daß ein Gemisch zweier geometrisch isomerer Formen vorliegt, teilweise auf Verunreinigung durch die strukturisomere Säure



#### Bromierungsversuche

##### Konstitutionsbestimmung, Darstellung von Hexabromdimethylsulfon

Wenn das oben beschriebene Natriumsalz in bicarbonat-alkalischer Lösung in derselben Weise, wie bei der Äthylen-bis-sulfonessigsäure angegeben, bromiert wird, erhält man eine Fällung, die aus Methylalkohol umkrystalliert werden kann. Die Verbindung ist darin sehr leicht löslich und die Ausbeute an reinem Produkt ist daher verhältnismäßig schlecht, nämlich nur etwa 47 %. Aus der Analyse und Molekulargewichtsbestimmung folgt, daß das Produkt Hexabrom-dimethylsulfon  $\text{Br}_3.\text{CSO}_2\text{CBr}_3$  ist, Schmp. 131—132,5 ° C.

0,1846 g Subst.: 0,3045 g AgBr, 0,0770 g  $\text{BaSO}_4$ . — 0,2527 g Subst.:  
0,0424 g  $\text{CO}_2$ , 0,0041 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_2\text{O}_4\text{SBr}_6$	Ber. Br 84,43	S 5,65	C 4,22	H 0,00
	Gef. „ 84,03	„ 5,73	„ 4,58	„ 0,18

Der gefundene Kohlenstoffgehalt ist etwas zu hoch; außerdem wurde ein geringer Wasserstoff gefunden. Es ist nicht ausgeschlossen, daß bei der Verbrennung zufolge des

hohen Bromgehalts und des Fehlens von Feuchtigkeit geringe Mengen Brom am Silberblech vorbeikommen und in den Absorptionsapparaten als  $\text{CO}_2$  und teilweise auch als Wasser bestimmt werden.

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde kryoskopisch in Benzol ausgeführt:

0,2332, 0,3417 g Subst.: 10,19 g Benzol:  $\Delta T = 0,204^\circ, 0,302^\circ$ .  
 $\text{C}_2\text{O}_2\text{SBr}_4$  Ber. 568 Gef. 572, 566

Da also bei der Bromierung zwei Kohlenstoffatome an Schwefel gebunden bleiben, liegt es nahe anzunehmen, daß die Doppelbindung an einem dieser Kohlenstoffatome lag. Wenn dies der Fall ist, muß sich im Filtrat der Bromverbindung Essigsäure nachweisen lassen. Das Filtrat wurde mit  $\text{SO}_2$  entfärbt und zur Entfernung von Brom mit Silbercarbonat geschüttelt. Die Lösung wurde filtriert und mit Schwefelsäure destilliert. Im Destillat wurde wie früher beschrieben<sup>1)</sup> Essigsäure als Silbersalz nachgewiesen. Ausbeute etwa 57%.

0,1728 g Subst.: 0,1120 g Ag.  
 $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2\text{Ag}$  Ber. Ag 64,61 Gef. Ag 64,82

Es ist eine oft beobachtete Tatsache, daß bei der Bromierung von Sulfoncarbonsäuren der Form  $-\text{SO}_2-\text{CH}_2\text{COOH}$ , im Zusammenhang mit Substitution an der  $\text{CH}_2$ -Gruppe Kohlen-säure abgespaltet wird. — Hexabrom-dimethylsulfon wird von Alkali leicht zersetzt, wobei sich u. a. Schwefelsäure bildet.

<sup>1)</sup> Reuterskiöld, dies. Journ. [2] 127, 260 (1930).

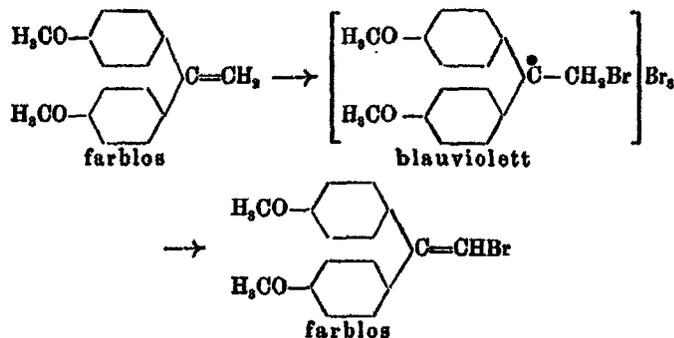
Mittellung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

**Zur Theorie der Halogensubstitution, II<sup>1)</sup>**

Von Paul Pfeiffer und Paul Schneider

(Eingegangen am 17. November 1930)

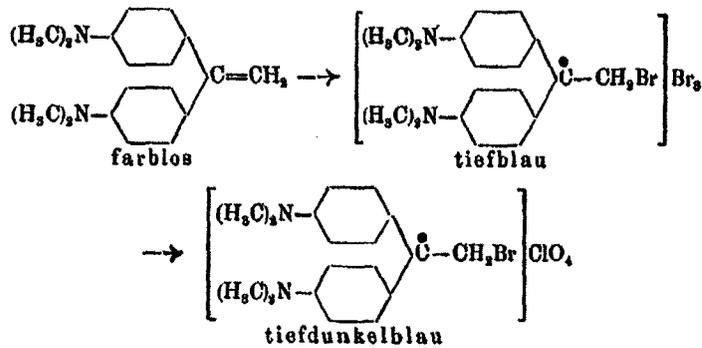
In der ersten Mitteilung über diesen Gegenstand haben P. Pfeiffer und R. Wizinger über die Einwirkung von Brom auf Dianisyläthylen, Tetramethyldiamino-diphenyläthylen und verwandte Verbindungen berichtet und gezeigt, daß sich hierbei primär tiefgefärbte, salzartige Verbindungen bilden, die sekundär, mit größerer oder geringerer Geschwindigkeit, in normale Bromsubstitutionsprodukte übergehen. Beim Dianisyläthylen haben wir daher das Bromierungsschema:



Diese salzartigen Zwischenprodukte machen sich vor allem dadurch bemerkbar, daß beim Anblasen der Äthylenkörper mit Bromdampf vorübergehend tiefe Farben auftreten, die bald wieder verschwinden.

Beim Tetramethyldiamino-diphenyläthylen ist das farbige Bromid so stabil, daß es sich isolieren und durch Überführung in ein Bromperchlorat scharf als Salz charakterisieren läßt:

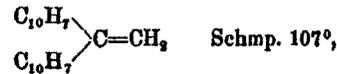
<sup>1)</sup> I. Abhandlung vgl. Pfeiffer u. Wizinger, Ann. Chem. 461, 133 (1928).



Die so beim Bromieren der Diaryläthylene gemachten Erfahrungen wurden von Pfeiffer und Wizinger dazu benutzt, eine neue Theorie der Substitution aromatischer Verbindungen zu entwickeln.

Um die für die farbigen Zwischenprodukte aufgestellten Konstitutionsformeln weiter sicher zu stellen, um vor allem zu zeigen, daß entsprechend unseren Formulierungen die Methoxy- und Dimethylaminogruppen ohne prinzipielle Bedeutung für den ganzen Vorgang sind, schien es uns unbedingt erforderlich zu sein, entsprechende Farbeffekte auch bei aromatischen Kohlenwasserstoffen nachzuweisen.

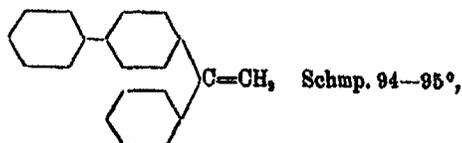
Die ersten nach dieser Richtung angestellten Versuche verliefen durchaus negativ. Weder Diphenyläthylen noch Di-p-tolyläthylen gaben mit Brom die geringsten Farbenreaktionen.<sup>1)</sup> Wir untersuchten dann das  $\alpha,\alpha$ -Dinaphthyläthylen:



welches wir über das entsprechende Carbinol vom Schmp. 146° aus  $\alpha$ -Naphthylmagnesiumbromid und Essigsäureäthylester erhielten. Der Kohlenwasserstoff löst sich in konz. Schwefelsäure mit intensiv malachitgrüner Farbe, zeigt aber gegen Bromdampf kein charakteristisches Verhalten. Es entsteht eine schnell vorübergehende rote Färbung, die nicht sehr verschieden von der Farbe des Broms selbst ist.

<sup>1)</sup> Vgl. die Abhandlung von Pfeiffer und Wizinger.



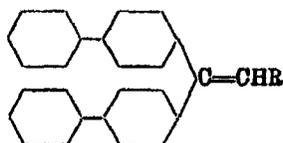


welches zuerst von Schlenk und Bergmann<sup>1)</sup> dargestellt worden ist, gibt mit Bromdampf eine grünlich-graue Färbung, die bald verschwindet und in Grau übergeht. Je nach den Reaktionsbedingungen lassen sich als Bromeinwirkungsprodukte die beiden farblosen Verbindungen



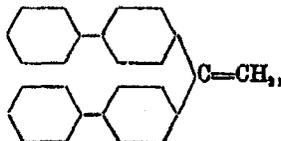
isolieren, von denen die erstere bei  $162^\circ$ , die letztere bei  $155^\circ$  schmilzt.

Auch diese Farbenreaktion befriedigte uns noch nicht, da die unreine Farbe, wenigstens zum Teil, durch Zersetzungsprodukte hervorgerufen sein konnte. Wir gingen daher zum Studium der Di-biphenyläthylene



über und hatten hier vollen Erfolg.

Der Grundkörper dieser Reihe, das Di-biphenyl-äthylen

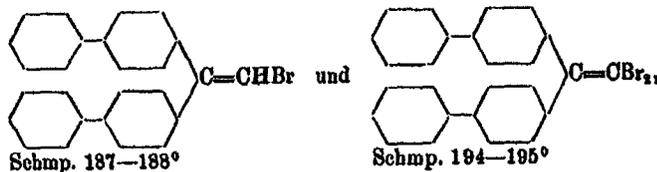


war schon in unseren Händen, als es in einer Arbeit von Schlenk und Bergmann<sup>2)</sup> beschrieben wurde. Schlenk und Bergmann stellten den Kohlenwasserstoff über das ent-

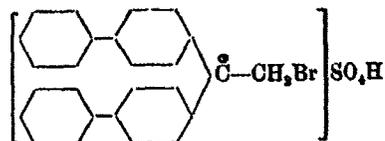
<sup>1)</sup> Ann. Chem. 464, 29 (1928).

<sup>2)</sup> Ann. Chem. 463, 42 (1928).

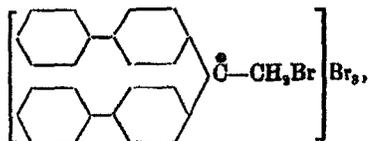
sprechende Carbinol dar; wir erhielten ihn direkt aus Dibiphenylketon und Methylmagnesiumjodid in Form eines schwach gelb gefärbten krystallinischen Pulvers vom Schmp. 211°, welches sich in konz. Schwefelsäure und in 80 Prozent. Oleum mit tief rotvioletter Farbe löst. Setzt man nun diesen Kohlenwasserstoff Bromdämpfen aus, so entsteht sofort eine tiefgrüne Färbung, die schnell wieder verschwindet. Auch hier ließen sich wieder, je nach den angewandten Bedingungen, zwei Bromsubstitutionsprodukte darstellen:



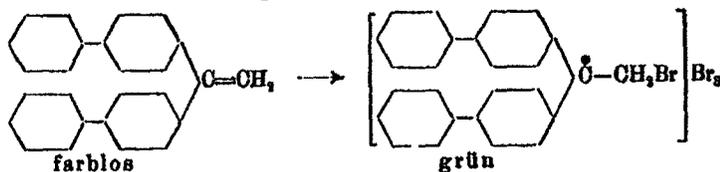
von denen uns besonders das erstere näher interessierte. Es löst sich in schwach erwärmter konz. Schwefelsäure mit intensiv blaugrüner Farbe zu einem Carboniumsalz, dem zweifellos die Formel

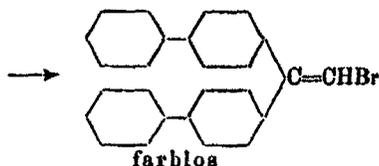


zukommt. Geben wir nun unserer grünen „Zwischenphase“, die viel zu kurzlebig ist, als daß wir sie isolieren konnten, gemäß unserer Theorie die Formel:

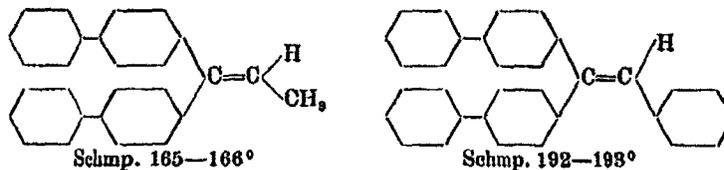


so wird ihre grüne Farbe ohne weiteres verständlich. Die Bromsubstitution erfolgt dann nach folgendem Schema:



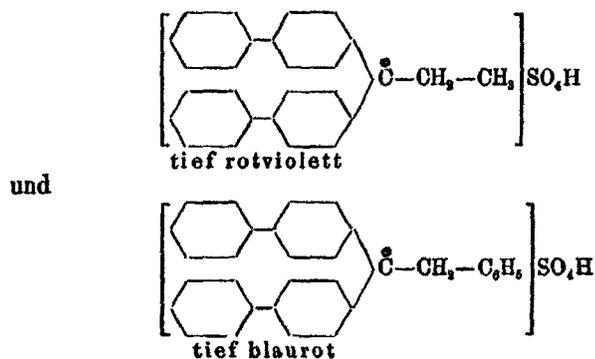


Dem Di-biphenyläthylen stellen sich ganz das Di-biphenyl-methyläthylen und das Di-biphenyl-phenyläthylen:



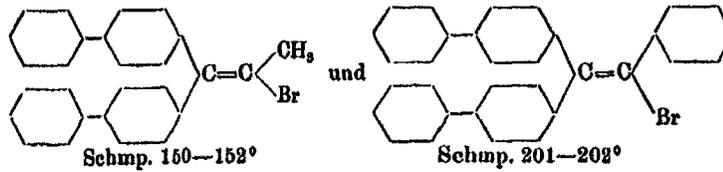
an die Seite. Sie entstehen leicht aus Di-biphenylketon und Äthylmagnesiumbromid bzw. Benzylmagnesiumchlorid.

Die erstere Verbindung löst sich in konz. Schwefelsäure mit tief rotvioletter, die letztere mit blauroter Farbe, wobei sich die beiden Salze

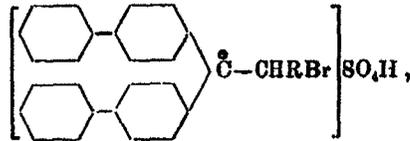


bilden. Setzt man den methylierten Kohlenwasserstoff Bromdämpfen aus, so färbt er sich sofort tiefgrün, nach wenigen Sekunden ist die Farbe verschwunden. Der phenylierte Kohlenwasserstoff gibt mit Bromdämpfen schlagartig eine grasgrüne Farbe, die in Bruchteilen einer Sekunde verblaßt ist; es hinterbleibt ein gelbliches Produkt, das allmählich farblos wird. Diese grünen Verbindungen sind die Zwischenphasen bei der Entstehung der Bromsubstitutionsprodukte, die man leicht bei der Einwirkung von Brom auf die  $\text{CCl}_4$ -Lö-

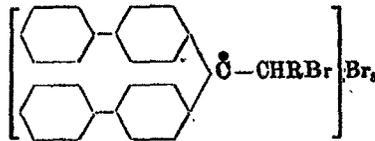
sungen der Kohlenwasserstoffe in reiner Form erhält. Es kommen ihnen die folgenden Formeln zu:



In konz. Schwefelsäure löst sich die erstere Verbindung mit tiefblauer Farbe; die zweite Verbindung löst sich in konz. Schwefelsäure überhaupt nicht, gibt aber mit 30 Prozent. Oleum bei gewöhnlicher Temperatur eine tief blaugrüne Lösung. Es entstehen also blau bis blaugrüne Bromosulfate



die den grünen „Zwischenphasen“, den Bromobromiden



an die Seite zu stellen sind.

Nach den Ergebnissen dieser Arbeit ist also die Bildung salzartiger farbiger Zwischenprodukte bei der Bromierung von Verbindungen der Diaryläthylenreihe nicht auf Verbindungen mit auxochromen Methoxy- und Dimethylamino-gruppen beschränkt. Auch Kohlenwasserstoffe können diese Farbenreaktion geben, ein für die Theorie der Bromierung wichtiges Resultat, da nunmehr alle Formulierungen der farbigen Salze, die auf den Sauerstoff- und Stickstoffgehalt Rücksicht nehmen<sup>1)</sup>, wegfallen. Die Tatsache, daß einfache Kohlenwasserstoffe der Diaryläthylenreihe keinen Farbeffekt mit Brom zeigen, kann entweder darauf beruhen, daß die Farbennuance ungünstig liegt (im ultravioletten oder im roten<sup>2)</sup> Teil

<sup>1)</sup> Bildung von Oxonium- bzw. Imoniumsalzen.

<sup>2)</sup> Sie wird dann durch die Farbe des adsorbierten Broms verdeckt.

des Spektrums), oder aber darauf, daß die farbige Zwischenverbindung zu kurzlebig ist, um durch das Auge wahrgenommen zu werden.

### Versuchsteil

#### Verbindungen der $\alpha, \alpha$ -Dinaphthyläthylenreihe

##### 1. $\alpha, \alpha$ -Dinaphthyl-methyl-carbinol

Man setzt 20 g  $\alpha$ -Bromnaphthalin mit 2,5 g Magnesium in 100 ccm absoluten Äther um und erwärmt nach Beendigung der Reaktion noch eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbad. Dann gibt man unter Eiskühlung in kleinen Portionen 10 g Essigsäureäthylester hinzu und erwärmt das Reaktionsgemisch auf dem Wasserbad, wobei sich zunächst zwei Schichten bilden, die aber allmählich unter Absetzung eines grauweißen Niederschlages verschwinden. Nach  $1\frac{1}{2}$  Stunden filtriert man den Niederschlag ab und arbeitet ihn wie gewohnt auf. Man erhält das Reaktionsprodukt zunächst als hellgelbes Öl, welches aber durch Impfen mit einem bei einer Krystallisation erhaltenen Krystall des Carbinols krystallinisch erstarrt. Mehrmals aus Ligroin umkrystallisiert: Schneeweiße Nadeln vom Schmelzpunkt  $146^{\circ}$ , die sich in konz. Schwefelsäure mit intensiv malachitgrüner Farbe lösen und sich mit Bromdampf vorübergehend ziegelrot färben.

4,658 mg Subst.: 15,180 mg  $\text{CO}_2$ , 2,56 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}$	Ber. C 88,59	H 6,04
	Gef. „ 88,59	„ 6,15

##### 2. $\alpha, \alpha$ -Dinaphthyläthylen

Man gibt zur Lösung des Carbinols in wenig Eisessig in der Siedehitze rauchende Salzsäure und erhitzt das Gemisch eine halbe Stunde lang zum Sieden. Beim Abkühlen krystallisiert dann der Äthylenkörper in farblosen, zu Büscheln vereinigten Nadeln aus. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig liegt der Schmelzpunkt der Verbindung bei  $107^{\circ}$ . Sie löst sich in konz. Schwefelsäure mit intensiv malachitgrüner Farbe und gibt mit Bromdampf ein schnell vergehendes Ziegelrot.

Zur Darstellung größerer Mengen des Äthylenkörpers kann man auch so verfahren, daß man das noch ölige Rohprodukt des Carbinols in siedendem Eisessig mit rauchender Salzsäure behandelt. Verdünnt man dann mit Wasser, kocht den Niederschlag mit Äther auf, wäscht die ätherische Lösung mit Soda-lösung und dann mit Wasser, trocknet mit Chlorcalcium, dampft ein und unterwirft den öligen Rückstand der Vakuumdestillation, so erhält man eine bei 11 mm Druck zwischen 150 und 250° übergehende Fraktion, die nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt und nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 107° schmilzt.

4,822 mg Subst.: 14,810 mg CO<sub>2</sub>, 2,28 mg H<sub>2</sub>O.

C <sub>22</sub> H <sub>16</sub>	Ber. C 94,28	H 5,72
	Gef. „ 93,46	„ 5,90

### 3. aa. (α,α)-Dinaphthyl-monobromäthylen

Man versetzt eine Lösung von 1 g Äthylenkörper in Tetrachlorkohlenstoff mit der Lösung von 0,5 g Brom im gleichen Lösungsmittel. Unter Entfärbung der Flüssigkeit tritt lebhaft Bromwasserstoffentwicklung ein. Nach dem Eindampfen auf dem Wasserbad hinterbleibt ein Öl, das bald erstarrt. Mehrmals aus Ligroin oder viel Alkohol umkrystallisiert: Farblose Nadelchen vom Schmp. 148°. Ausbeute, berechnet auf das angewandte Brom, 90 % der Theorie.

Die Verbindung löst sich in der Kälte in konz. Schwefelsäure kaum auf, die Flüssigkeit bleibt farblos; beim schwachen Erwärmen tritt Lösung mit blaugrüner Farbe ein. Bromdampf färbt rotbraun, die Farbe hellt sich allmählich auf.

0,1805 g Subst.: 0,0688 g AgBr.

C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> Br	Ber. Br 22,28	Gef. Br 22,27
------------------------------------	---------------	---------------

Beim Versuch mit einem Überschuß von Brom einen dibromierten Kohlenwasserstoff zu erhalten<sup>1)</sup>, entstand ein Tetrabromkörper vom Schmp. 69—70°, der gelblich gefärbte, würfelförmige Krystalle bildete, die sich in 30prozent. Oleum mit intensiv grasgrüner Farbe lösten.

0,0869 g Subst.: 0,0464 g AgBr.

C <sub>22</sub> H <sub>12</sub> Br <sub>4</sub>	Ber. Br 53,69	Gef. Br 53,51
---	---------------	---------------

<sup>1)</sup> In CHCl<sub>3</sub>-Lösung.

#### 4. Versuch zur Darstellung eines phenylierten Dinaphthyläthylens

Dieser Versuch führte nicht zum Ziel; statt des gesuchten Äthylenkörpers wurde Diphenylacetessigester erhalten.

30 g  $\alpha$ -Bromnaphthalin wurden in absolutem Äther mit 3,7 g Magnesium umgesetzt; dann wurden in Portionen unter Eiskühlung 12 g Phenyllessigsäureäthylester hinzugegeben. Es trat eine lebhafte Reaktion ein. Das Gemisch wurde auf dem Wasserbad erhitzt. Nach etwa 6 Stunden begann die Abscheidung eines krystallinischen, grünlich gefärbten Niederschlags, der sich während 2 Tagen erheblich vermehrte. Beim Aufarbeiten des Reaktionsgemisches ergab die ätherische Lösung nur Naphthalin. Der Niederschlag wurde vorsichtig mit Eis und verdünnter Schwefelsäure versetzt und dann ausgeäthert. Aus der ätherischen Lösung schieden sich beim Verdunsten in reichlicher Menge farblose Krystalle aus, die nach längerem Stehen abfiltriert und mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Glänzende, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt  $80^\circ$ .

Die so erhaltene Verbindung gab beim Erwärmen ihrer alkoholischen Lösung mit Eisenchlorid eine tief braunrote Färbung. Beim Behandeln mit alkoholischem Kali wurde sie gespalten, wobei über 80% Phenyllessigsäure entstanden. Die Analyse stimmte auf die Formel  $C_{18}H_{18}O_3$ . Es lag also Diphenylacetessigester vor, der bereits auf anderem Wege von Salkind und Baskow<sup>1)</sup> erhalten worden ist. Die Angaben der russischen Autoren stimmen mit unserem Befund aufs beste überein.

4,456 mg Subst.: 12,445 mg  $CO_2$ , 2,61 mg  $H_2O$ .

$C_{18}H_{18}O_3$	Ber. C 76,57	H 6,48
	Gef. „ 76,17	„ 6,58

Beim Behandeln mit Hydroxylamin geht der Diphenylacetessigester in das Dioxim des Phenyl-benzyl-glyoxals über. Eine Probe der Substanz wurde mit der fünffachen Menge salzsauren Hydroxylamins und der entsprechenden Menge Natriumacetat 2 Stunden lang in Eisessiglösung erwärmt. Nach

<sup>1)</sup> Chem. Zentralbl. 1914, II, 1268.

dem Erkalten wurde das Gemisch in 400 ccm Wasser gegossen und der Niederschlag nach zweitägigem Stehen abfiltriert. Mehrfach aus Eisessig umkrystallisiert: Feine, zu Sternen vereinigte Nadelchen vom Schmp. 202°.

5,160 mg Subst.: 18,400 mg CO<sub>2</sub>, 2,58 mg H<sub>2</sub>O. — 2,771 mg Subst. 0,265 ccm N (22,5°, 758 mm).

C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	Ber. C 70,86	H 5,55	N 11,03
	Gef. „ 70,82	„ 5,59	„ 11,04

H. Jörländer<sup>1)</sup> beschreibt das von ihm auf anderem Wege erhaltene Dioxim als farblose Blättchen vom Schmp. 207°. Auch uns gelang es, den Schmelzpunkt der Verbindung durch fortgesetztes Umkrystallisieren aus Eisessig auf 207° zu bringen. Die von Jörländer angegebenen Löslichkeitsverhältnisse stimmen mit unseren Beobachtungen aufs beste überein.

Als 1,2-Dioxim gibt unsere Verbindung ein innerkomplexes Nickelsalz. Löst man eine Probe des Dioxims in heißem Alkohol und gibt eine heiße, wäßrige Lösung von Nickelacetat hinzu, so fällt sofort ein tief orange gefärbter Niederschlag aus, der sich beim kurzen Erwärmen der Lösung zusammenballt und absetzt.

### Verbindungen der Biphenyl-phenyläthylenreihe

#### 1. as. Biphenyl-phenyläthylen

Man erhält diese Verbindung zweckmäßig nach den Angaben von Schlenk und Bergmann<sup>2)</sup> durch Einwirkung von Methyl-magnesiumjodid auf Biphenyl-phenylketon. Mehrfach aus Eisessig umkrystallisiert bildet sie glänzende, farblose Blättchen vom Schmp. 94—95°, die sich in konz. Schwefelsäure mit kirschroter Farbe lösen. Bromdampf färbt die Verbindung grünlichgrau. Die Farbe hellt sich rasch auf, der Rückstand bleibt aber hellgrau.

4,890 mg Subst.: 16,815 mg CO<sub>2</sub>, 2,84 mg H<sub>2</sub>O.

C <sub>10</sub> H <sub>10</sub>	Ber. C 93,70	H 6,30
	Gef. „ 93,78	„ 6,50

#### 2. Biphenyl-phenyl-bromäthylen

Man gibt zu einer Lösung von 0,5 g Äthylenkörper in Tetrachlorkohlenstoff eine Tetrachlorkohlenstofflösung von 0,3 g

<sup>1)</sup> Ber. 50, 417 (1917).

<sup>2)</sup> Ann. Chem. 461, 82 (1928).

Brom. Unter Wasserstoffentwicklung tritt schnell Entfärbung der Lösung ein. Nach dem Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbad hinterbleibt ein helles Öl, das beim Übergießen mit Alkohol krystallinisch erstarrt. Aus viel Alkohol krystallisiert die Verbindung in langen, farblosen Nadeln vom Schmp.  $162^{\circ}$ , aus Eisessig in glänzenden, schuppenförmigen Blättchen vom gleichen Schmelzpunkt. Ausbeute 80% der Theorie.

Die Verbindung löst sich in konz. Schwefelsäure in der Kälte nur wenig mit blaßvioletter Farbe, beim Erwärmen wird die Lösungsfarbe intensiv rotviolett. 30 Prozent. Oleum löst mit intensiv violetter Farbe. Bromdampf färbt sofort schwarzviolett; die Farbe ist sehr haltbar.

0,0789 g Subst.: 0,0411 g AgBr.

$C_{20}H_{15}Br$

Ber. Br 28,88

Gef. Br 29,67

### 3. Biphenyl-phenyl-dibromäthylen

Man versetzt eine Lösung von 1,2 g Äthylenkörper in Chloroform in der Kälte mit einer Lösung von 1,5 g Brom im gleichen Lösungsmittel. Nach dem freiwilligen Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt ein fester Rückstand, den man mehrmals aus Ligroin umkrystallisiert. Farblose, glänzende, blättchenartige Nadeln vom Schmp.  $155^{\circ}$ . Die Mischprobe mit dem Monobromkörper gibt eine starke Schmelzpunktsdepression.

Die Verbindung ist in konz. Schwefelsäure fast unlöslich, die Flüssigkeit bleibt farblos. Beim Erwärmen färben sich die Krystalle schwach rotviolett. 30 Prozent. Oleum löst nur wenig mit blaßvioletter Farbe. Bromdampf färbt die Krystalle nicht an.

0,0764 g Subst.: 0,0689 g AgBr.

$C_{20}H_{14}Br_2$

Ber. Br 38,65

Gef. Br 38,38

### Verbindungen der Di-biphenyl-äthylenreihe

#### 1. aa. Di-biphenyl-äthylen

Man setzt 17 g Methyljodid in 100 ccm absolutem Äther mit 3,5 g Magnesium zu Methylmagnesiumjodid um und trägt in Portionen 10 g Di-biphenylketon<sup>1)</sup> vom Schmp.  $229^{\circ}$  ein.

<sup>1)</sup> Darstellung vgl. P. Adam, Ann. chim. et phys. (VI) 15, 258 (1888).

Nach Beendigung der heftigen Reaktion erhitzt man noch 2 Stunden auf dem Wasserbad, wobei die anfangs grüne Farbe der Lösung über Violett nach Braun umschlägt, zersetzt vorsichtig mit Eis und verdünnter Schwefelsäure, äthert aus, trocknet die ätherische Lösung mit Chlorcalcium und dampft den Äther ab. Es hinterbleibt ein hellgelbes Pulver, welches aus Xylol oder Eisessig umkrystallisiert wird. Schwach gelb gefärbtes, krystallinisches Pulver vom Schmp. 211°. Ausbeute etwa 70% der Theorie.<sup>1)</sup>

Die Verbindung löst sich in konz. Schwefelsäure und in 30 Prozent. Oleum mit tiefrot-violetter Farbe. Mit Bromdampf gibt die Verbindung sofort eine tiefgrüne Färbung, die schnell wieder verschwindet; der Rückstand ist zunächst gelblich gefärbt und wird in einigen Minuten farblos.

## 2. Di-biphenyl-monobromäthylen

Man gibt zu einer Lösung von 1 g Di-biphenyläthylen in 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff eine Tetrachlorkohlenstofflösung von 0,4 g Brom. Nach dem Eindampfen des Reaktionsgemisches auf dem Wasserbad hinterbleibt ein fester Rückstand, der mehrfach aus Ligroin umkrystallisiert wird. Man erhält seidig glänzende, farblose Blättchen vom Schmp. 187—188°, die aus reinem Monobromkörper bestehen.

Die Verbindung löst sich in kalter konz. Schwefelsäure sehr schwer mit hellgrüner Farbe; beim Erwärmen nimmt die Löslichkeit zu, die Lösung färbt sich intensiv blaugrün. 30 Prozent. Oleum löst schon in der Kälte mit tiefblauer Farbe. Bromdampf färbt die Verbindung rotbraun, die Farbe verschwindet bald.

0,1817 g Subst.: 0,0884 g AgBr.

$C_{20}H_{10}Br$

Ber. 19,46

Gef. Br 19,54

## 3. Di-biphenyl-dibromäthylen

Man löst 1,5 g Di-biphenyläthylen in 20 ccm Chloroform und gibt in der Kälte eine Lösung von 2 g Brom in 10 ccm

<sup>1)</sup> Schlenk u. Bergmann [Ann. Chem. 463, 42 (1928)] erhielten zunächst das Carbinol der Reihe, welches dann in den Äthylenkörper übergeführt wurde.

Chloroform hinzu. Es tritt bald eine lebhafte Bromwasserstoffentwicklung ein. Beim freiwilligen Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt ein Gemisch von farblosen, gut ausgebildeten Würfeln und schwach rosa gefärbten Blättchen. Behandelt man das Gemisch zweimal mit etwa 20 ccm siedendem Eisessig, so bleiben die farblosen Krystalle des Dibromids im wesentlichen ungelöst zurück; sie schmelzen nach zweimaligem Umkrystallisieren aus viel Eisessig bei 194—195°. Der Mischschmelzpunkt mit reinem Monobromkörper zeigt eine starke Depression.

0,0981 g Subst.: 0,0747 g AgBr.

$C_{20}H_{18}Br_2$  Ber. Br 82,65 Gef. Br 82,40

Die obigen Extraktionsfiltrate enthalten neben einer geringen Menge des Dibromkörpers in der Hauptsache die Monobromverbindung.

Zur Konstitutionsbestimmung oxydiert man den Dibromkörper in siedendem Eisessig mit Chromsäure. Man erhält so glänzende, schwachgelb gefärbte Blättchen vom Schmp. 229°, die aus reinem Di-biphenylketon bestehen. Ein Gemisch des Oxydationsproduktes und des Di-biphenylketons ergab keine Schmelzpunktsdepression.

#### 4. as. Di-biphenyl-methyläthylen

Man stellt aus 20 g Äthylbromid in 100 ccm absolutem Äther und 4 g Magnesiumpänen Äthylmagnesiumbromid her und fügt in mehreren Portionen eine Aufschlammung von 10 g Di-biphenylketon in absolutem Äther hinzu. Nach Beendigung der heftigen Reaktion erhitzt man noch 3 Stunden auf dem Wasserbad, wobei die anfangs grüne Farbe der Lösung nach Braun umschlägt, zersetzt unter Eiskühlung vorsichtig mit Eis und verdünnter Schwefelsäure, äthert aus, trocknet die ätherische Lösung über Chlorcalcium und dampft ein. Es hinterbleibt so in sehr guter Ausbeute das Di-biphenyl-methyläthylen als hellgelbes Pulver. Nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Eisessig bildet die Verbindung ein leicht hellgelb gefärbtes, krystallinisches Pulver vom Schmp. 165—166°.

Der Kohlenwasserstoff löst sich in konz. Schwefelsäure schon in der Kälte mit tiefrotvioletter Farbe; 80 prozent. Oleum löst mit der gleichen Farbe. Setzt man die Verbindung Brom-

dämpfen aus, so färbt sie sich tiefgrün, nach 1—2 Sekunden ist die Farbe wieder verschwunden. Der Rückstand hat zunächst eine gelbbraune, dann eine gelbe und schließlich nach 1—2 Stunden eine gelbliche Farbe.

0,1487, 0,1470 g Subst.: 0,5096, 0,5082 g CO<sub>2</sub>, 0,0876, 0,0841 g H<sub>2</sub>O.

C <sub>17</sub> H <sub>11</sub>	Ber. C 98,64	H 6,36
	Gef. „ 98,46, 98,86	„ 6,59, 6,40

#### 5. as. Di-biphenyl-methyl-bromäthylen

Man gibt zu einer Lösung von 1 g Di-biphenyl-methyläthylen in 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff eine Lösung von 0,5 g Brom in 10 ccm Tetrachlorkohlenstoff. Die Bromfarbe verschwindet sofort. Beim Eindampfen auf dem Wasserbad entwickelt sich reichlich Bromwasserstoff und es hinterbleibt ein öliges Rückstand, der aus Eisessig in krystallisierter Form erhalten werden kann. Farblose, mikrokristalline Nadelchen vom Schmp. 150—152°. Ausbeute fast theoretisch.

Die Verbindung ist in der Kälte in konz. Schwefelsäure sehr schwer löslich; Lösungsfarbe hellblau. Erwärmt man schwach, so entsteht eine tiefblaue Lösung mit schwach violetterm Stich. Nach einigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wird die Farbe blaviolett. In 80prozent. Oleum löst sich die Verbindung schon in der Kälte mit violettstichiger tiefblauer Farbe. Mit Bromdampf entsteht eine schmutzige grauschwarze Färbung, die im Verlaufe einer Stunde abblaßt; es hinterbleibt ein graustichig-weißes Pulver.

0,1619 g Subst.: 0,0707 g AgBr.

C <sub>17</sub> H <sub>11</sub> Br	Ber. Br 18,82	Gef. Br 18,58
------------------------------------	---------------	---------------

#### 6. as. Di-biphenyl-phenyläthylen

Man führt 17 g Benzylchlorid in 100 ccm absolutem Äther mit 4 g Magnesiumspänen in Benzylmagnesiumchlorid über, gibt eine Aufschlammung von 10 g Di-biphenylketon in absolutem Äther hinzu und erwärmt 4 Stunden lang auf dem Wasserbad. Dann versetzt man die rotgefärbte Lösung unter Eiskühlung vorsichtig mit Eis und verdünnter Schwefelsäure, äthert aus, trocknet die ätherische Schicht über Chlorcalcium und dampft ein. Es hinterbleibt ein hellgelber Rückstand, der aus

Eisessig umkrystallisiert wird. Glänzende, farblose Nadeln vom Schmp. 192—193°. Ausbeute etwa 90% der Theorie.

Der Kohlenwasserstoff ist in der Kälte in konz. Schwefelsäure schwer löslich; Lösungsfarbe violett. Beim schwachen Erwärmen tritt völlige Lösung mit tiefblau-roter Farbe ein. In 30 Prozent. Oleum löst sich die Verbindung schon in der Kälte mit tiefblau-violetter Farbe.

Durch Bromdampf wird der Kohlenwasserstoff schlagartig grasgrün gefärbt. In weniger als einer Sekunde ist die Farbe wieder verschwunden. Es hinterbleibt ein gelblich gefärbtes Produkt, das allmählich völlig farblos wird.

0,1860 g, 5,170 mg Subst.: 0,8898 g, 17,790 mg CO<sub>2</sub>, 0,1000 g, 2,70 mg H<sub>2</sub>O.

C <sub>22</sub> H <sub>24</sub>	Ber. C 94,12	H 5,88
	Gef. „ 93,81, 93,86	„ 6,02, 5,84

#### 7. as. Di-biphenyl-phenyl-bromäthylen

Man gibt zu einer Lösung von 1 g Di-biphenyl-phenyl-äthylen in 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff eine Lösung von 0,45 g Brom in 10 ccm Tetrachlorkohlenstoff und dampft die schnell entfärbte Lösung auf dem Wasserbad ein. Unter reichlicher Entwicklung von Bromwasserstoff hinterbleibt ein krystallinischer Rückstand, der aus Eisessig oder Ligroin umkrystallisiert wird. Farblose, mikrokrystalline Nadeln vom Schmelzpunkt 201—202°.

Die Verbindung ist in der Kälte fast unlöslich in konz. Schwefelsäure; auch bei schwachem Erwärmen bleibt die Halochromie aus. In 30 Prozent. Oleum löst sie sich schon in der Kälte mit tief blaugrüner Farbe. Bromdampf erzeugt keine charakteristische Färbung; die Krystalle werden gelblich und dann allmählich wieder farblos.

0,1458 g Subst.: 0,0557 g AgBr.

C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> Br	Ber. Br 16,43	Gef. Br 16,26
------------------------------------	---------------	---------------

Bonn, Chem. Institut d. Universität, im November 1930.

25-47

## Über das Öl von Eucalyptus dives

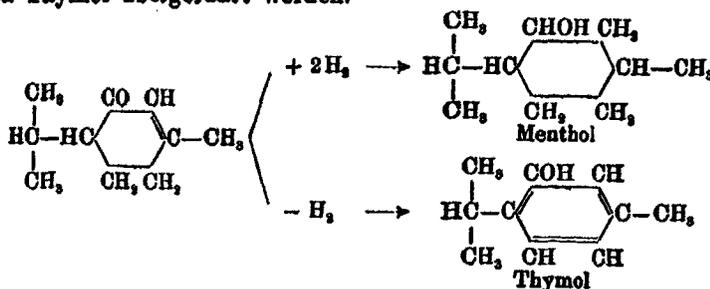
Von K. Stephan und Marg. Düker

(Eingegangen am 14. Oktober 1930)

In neuerer Zeit hat das ätherische Öl von Eucalyptus dives einige Bedeutung gewonnen, da sich das darin enthaltene Piperiton in Thymol und Menthol umwandeln läßt.<sup>1)</sup>

Es gibt vier Varietäten von Eucalyptus dives: A, B, C und E. Nur die Varietät E liefert größere Mengen Piperiton.

Wie aus dem nachstehenden Formelbild ersichtlich, kann Piperiton durch Reduktion in Menthol und durch Oxydation in Thymol übergeführt werden.



Von diesen beiden Reaktionen hat besonders die Darstellung des Thymols technisches Interesse; es sollen Verfahren zu seiner Herstellung in Australien und England ausgeführt werden.

Von der technischen Darstellung von Menthol hat man nichts gehört, nur als Laboratoriumspräparat scheint Menthol aus Piperiton bisher bereitet worden zu sein; doch ist es leicht, durch katalytische Reduktion Thymol in Menthol überzuführen.

Wir haben uns in der nachstehenden Arbeit also vor allem mit der Oxydation zu Thymol beschäftigt. Ferner war es wichtig, das Öl analytisch genau zu durchforschen und die Angaben früherer Bearbeiter nachzuprüfen.

<sup>1)</sup> Schimmel & Co., Ber. 61, 46 (1928).

## Vorprüfung

Es standen uns zwei Proben Öl I und II des Handels zur Verfügung. Da bei der Rohdarstellung unter Zusatz von starker Natronlauge destilliert wird, war es ganz natürlich, daß nur geringe Mengen Ester und Säuren gefunden wurden. Wir fanden folgende Konstanten für die Öle:

Öl I:  $d_{20}^0$ : 0,9194;  $n_{D,15}^0$ : 1,4858; opt. Drehung:  $-41,44^\circ$ .

Öl II:  $d_{20}^0$ : 0,8996;  $n_{D,15}^0$ : 1,4808; opt. Drehung:  $-56,80^\circ$ .

Gildemeister gibt in seinem bekannten Buch<sup>\*)</sup> folgende Werte für Öl aus *Eucalyptus dives* an:

$d_{15}^0$ : 0,882—0,887;  $n_{D,15}^0$ : 1,4894;

opt. Drehung:  $-62,68^\circ$  bis  $-72,45^\circ$ .

Eine Verseifungszahl zur Ermittlung der vorhandenen Ester ließ sich nach der üblichen Methode, d. h. durch Kochen von 1 g Öl mit 10 ccm n/2-alkoholischer Kalilauge nicht bestimmen, da durch die Bisulfitverbindung gereinigtes Piperiton selbst schon unter starker Braunfärbung eine Verseifungszahl gibt. Es wurde daher in der Kälte 48 Stunden verseift. Piperiton gibt in der Kälte eine Verseifungszahl von 119,3. Wir fanden für die beiden Öle:

I: 137,85

II: 136,6.

Zieht man nun den für Piperiton gefundenen Wert, bezogen auf 35 bzw. 34% Piperiton davon ab, so erhält man die wahre Verseifungszahl:

I:  $137,85 - 41,76 = 96,09$  V. Z.

II:  $136,60 - 40,56 = 96,04$  V. Z.

Um den Alkoholgehalt zu bestimmen, wurde das Öl acetyliert und verseift. Unter Berücksichtigung der Esterzahl des Piperitons wurden folgende Acetylzahlen ermittelt:

I: 109,84

II: 106,09.

Daraus berechnet sich für einen Alkohol der Formel  $C_{10}H_{17}OH$  ein Gehalt im ursprünglichen Öl von:

I: 80,46%

II: 80,25%.

<sup>\*)</sup> Die ätherischen Öle, 2. Aufl., III, 301.

Eine Säurezahl wurde in dem Öl nicht gefunden. Ebenso wenig enthielt das Öl Phenole. Methoxyl war nicht nachweisbar.

Um das Piperiton zu bestimmen, bedient man sich am besten des Verfahrens von Burgess<sup>3)</sup> mit Bisulfit im Cassiakölbchen, das quantitativ verläuft. Für die vorliegenden Öle ergaben sich auf diesem Weg folgende Werte:

Öl I: 35% Piperiton      Öl II: 84% Piperiton.

Die Bestimmung des Ketongehaltes durch Überführen des Ketons in das Semicarbazon ergab:

Öl I: 84,7% Piperiton      Öl II: 84% Piperiton.

Das Semicarbazon schmolz nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 217°. Das aus dem Semicarbazon mit verdünnter Schwefelsäure regenerierte Piperiton hatte die Konstanten:

$d_{20}^0$ : 0,9870;  $n_{D20}^0$ : 1,4851; V.Z.: 119,3.

Das aus der Bisulfitverbindung mit Natronlauge wiedergewonnene Piperiton hatte die Konstanten:

$d_{15}^0$ : 0,9871;  $n_{D11}^0$ : 1,488; opt. Drehung: -1,28.<sup>5)</sup>

Beide Öle lösten sich in jedem Verhältnis in 90 Vol.-%igem Alkohol. In 80 Vol.-%igem Alkohol tritt nur bei einem Mischungsverhältnis von 1:1 beider Flüssigkeiten klare Lösung ein. Bei Mehrzusatz opalisiert das Gemisch.

### Untersuchung

Da Schimmel & Co. in ihren letzten Berichten<sup>6)</sup> die Verläufe dieses Öls eingehend untersucht hatten, konnten wir auf die Wiederholung der Untersuchung verzichten. Schimmel & Co. fand darin Furfurol, Pentanol, n-Valeraldehyd, wenig Camphen, Phellandren, p-Cymol, Dipenten und  $\gamma$ -Terpinen.

1 kg der zusammengemischten Öle I und II wurde in der Kälte alkoholisch verseift. Das bei dieser Verseifung nicht

<sup>3)</sup> Gildemeister u. Hoffmann I, 742 (1928).

<sup>4)</sup> Schimmel & Co., 55, 28 (1922) (Schmp. 219—220°).

<sup>5)</sup> Schimmel & Co., Ber. 43, 78 (1910); 56, 194 (1923); 57, 173 (1924).

<sup>6)</sup> Schimmel & Co., Ber. 63, 41 (1930).

angegriffene Öl wurde mit Wasser ausgefällt und mit Kochsalzlösung und Wasser neutral gewaschen. Erhalten wurden 900 g Öl. Dieses wurde bei 12–14 mm Druck fraktioniert und wie folgt aufgefangen:

Nr.	Temp. in °	Druck in mm	Menge in g	$d_{20}$	$\alpha$ in °	$n_{D20}$	mittl. Sdp. unter Atm.-Druck in °
1.	60	12,5	141	0,8761	-57,48	1,4696	178,5
2.	60—72	12	148	0,8821	-58,44	1,4746	177,5
3.	72—98	12	75	0,8957	-11,01	1,4700	204
4.	98—116	18	78	0,9190	-6,96	1,4752	221
5.	115—119	18	77	0,9374	-4,84	1,4781	226
6.	117	20	84	0,9415	-3,75	1,4835	228
7.	115	16	81	0,9445	-1,64	1,4848	229
8.	115—118	16	50	0,9445	-1,16	1,4857	232
9.	115—175	14	12	0,9858	—	1,4968	Zersetzung
10.	175—210	14	12	1,0098	—	1,5050	„

Es verblieb ein Rückstand von 46 g.

Fraktion 1 und 2 enthielten Phellandren. Mit Natriumnitrit und Eisessig wurden in Petrolätherlösung leicht große Mengen von Phellandrennitrit abgeschieden. Mit Rücksicht auf die vorstehend erwähnte Untersuchung von Schimmel & Co. wurden die Terpenfraktionen nicht weiter untersucht.

Um die sauerstoffhaltigen Fraktionen 3—10 zu untersuchen, wurden sie mit Bisulfit ausgeschüttelt und das erhaltene Piperitonbisulfit mit verdünnter Natronlauge zersetzt. Das erhaltene Öl siedete unter 20 mm Druck bei 116—117°. Es wurde nun versucht, dieses Piperiton durch Oxydation in Thymol überzuführen. Mit Kaliumpermanganat, mit Bichromat und Schwefelsäure sowie mit Wasserstoffsuperoxyd wurde ein Resultat nicht erzielt. Leicht gelang die Oxydation aber mit Ferrichlorid. 30 g Piperiton wurden mit einer Lösung von 90 g Ferrichlorid in 80 ccm Eisessig und 300 ccm Wasser eine Stunde am Rückflußkühler gekocht. Das bei der nun folgenden Wasserdampfdestillation übergehende Ölgemisch bestand zu 90% aus Thymol, das nach der bekannten Methode ermittelt wurde. Aus dem Thymolnatrium ließ sich das Thymol durch Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure wiedergewinnen. Schmp. 49°.

Es sei noch bemerkt, daß bei der Oxydation mit Permanganat in neutraler Lösung ein brauner Körper erhalten wurde, der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 81° schmolz. Er wurde analysiert:

0,1774, 0,1836 g Subst.: 0,4638, 0,4794 g CO<sub>2</sub>, 0,1522, 0,1592 g H<sub>2</sub>O.

C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> (168)	Ber. C 71,48	H 9,52
	Gef. „ 71,25	„ 9,85

Es handelte sich in diesem Körper um Diosphenol, ein Ketophenol, das durch Reduktion von Fehlingscher Lösung identifiziert wurde. Bekanntlich kann man Diosphenol durch Erhitzen mit Salzsäure unter Druck quantitativ in Thymol überführen. Die Ausbeute an Diosphenol ist aber zu gering, um diesen Weg technisch gangbar erscheinen zu lassen.

Zur Untersuchung der in dem Öl enthaltenen Alkohole wurde das von Anton Deppe, Söhne und O. Zeitschel, Hamburg ausgearbeitete Verfahren zur Abtrennung von Alkoholen aus Gemischen angewandt.<sup>7)</sup> Zur Untersuchung wurden 200 g des mit Bisulfit ausgeschüttelten Öls mit gepulverter Borsäure behandelt. Die Ausbeute betrug 4,5%. Es konnte sich entweder um Piperitol oder um Terpinenol-4 handeln, da die physikalischen Konstanten beider Alkohole sich nur wenig voneinander unterscheiden<sup>8)</sup>, jedoch gelang es, den Alkohol als Terpinenol-4 zu identifizieren, da er beim Schütteln mit 5prozent. Schwefelsäure in Terpinenterpin überging, das nach zweimaligem Umkrystallisieren bei 136° schmolz.

Um die Säure kennenzulernen, an welche das Terpinenol eventuell gebunden sein kann, wurden die Verseifungslaugen, die bei der eingangs erwähnten kalten Verseifung erhalten wurden, zur Entfernung der letzten Reste öligter Bestandteile mehrmals mit Äther ausgeschüttelt und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Es bildete sich ein voluminöser, schwach brauner Niederschlag, der ausgeäthert wurde. Zurückblieb nach dem Verdampfen des Äthers eine dunkelbraune zähe Masse, die über Nacht erstarrte. Die Ausbeute an Rohprodukt

<sup>7)</sup> D.R.P. 448418, Kl. 120, Gr. 27.

<sup>8)</sup> Gildemeister u. Hoffmann I, 462, 467 (1928).

betrug 18 g. Die umkrystallisierte Säure schmolz bei 109 bis 112°. Die Bestimmung des Silbersalzes ergab:

0,0837, 0,072 g Subst.: 0,009, 0,0192 g Ag.

$C_{18}H_{34}O_3Ag$  Ber. Ag 26,7 Gef. Ag 26,7, 26,6

Es scheint demnach eine Oxysäure  $C_{18}H_{34}O_3$  vorzuliegen.

#### Zusammenfassung

Das untersuchte Öl von *Eucalyptus dives* enthielt 85 % Piperiton, das sich mit Ferrichlorid in einer Ausbeute von 90 % zu Thymol oxydieren ließ. Bei neutraler Permanganat-oxydation wurde Diosphenol erhalten. Ferner wurde in dem Öl Terpinenol-4 und eine Oxysäure  $C_{18}H_{34}O_3$  aufgefunden.

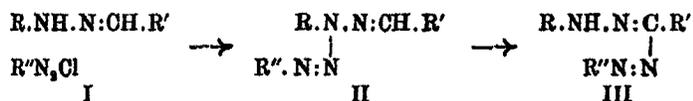
Mitteilung aus dem Institut für angewandte Chemie der Universität  
Erlangen

## Über das Verhalten von Ketonhydrazonen gegen Diazoniumsalze

Von M. Busch und Konrad Schmidt

(Eingegangen am 28. Oktober 1930)

Die Reaktion zwischen Aldehydhydrazonen und Diazoniumsalzen führt bekanntlich zu Formazylverbindungen. Nach neueren Untersuchungen<sup>1)</sup> vollzieht sich dieser Prozeß in der Weise, daß die Diazoniumverbindung mit der Iminogruppe koppelt; es entstehen primär Diazohydrazone (II), die bei aliphatischem R als relativ beständige Verbindungen zu fassen sind, bei aromatischem R sich aber sofort in die Formazylverbindung umlagern. Der Vorgang kommt in folgenden Formeln zum Ausdruck:



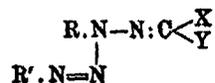
Aus Ketonhydrazonen



entstehen Formazylverbindungen, wenn X oder Y durch leicht abspaltbare Atomgruppen (wie COOH, COR) vertreten sind, während über das Verhalten der übrigen Ketonhydrazone, in denen also X wie Y durch Alkyl besetzt sind, soviel wir sehen, noch keine Angaben vorliegen, obwohl auch hier das Einsetzen einer Kupplungsreaktion unschwer erkennbar ist.

<sup>1)</sup> Vgl. Busch u. Pfeiffer, Ber. 59, 1162 (1926); ferner Busch u. Richard Schmidt, Ber. 63, 1950 (1930).

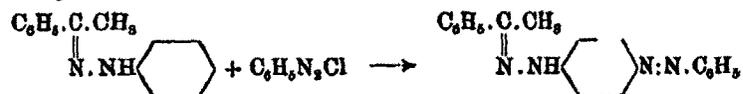
Nach unseren (oben angedeuteten) Erfahrungen hätte man erwarten sollen, daß Diazohydrazone als solche anfallen würden,



da ihre Umlagerung zur Formazylform nicht möglich ist.

Wir haben für unsere Versuche zunächst Hydrazone des Acetophenons herangezogen. Während nach v. Pechmann<sup>1)</sup> die Formazyleynthese am besten in alkalischem Medium, also mit Diazotaten, vorgenommen wird, werden Acetophenonhydrazone unter dieser Bedingung kaum angegriffen, dagegen setzt die Kupplung mit Diazoniumsalz sofort ein. Der Prozeß kann nach 2 Richtungen verlaufen, die vorwiegend durch die Natur des Diazoniumsalzes bestimmt werden.

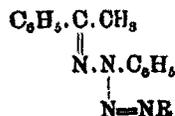
1. Die Diazoniumverbindung greift im Kern des Arylhydrazons an, führt also zu Hydrazone-Azoverbindungen, z. B.



Die Konstitution der resultierenden Azokörper konnte dadurch sicher gestellt werden, daß als Produkte der reduzierenden Spaltung p-Phenylendiamin, Anilin und Acetophenon nachgewiesen wurden:



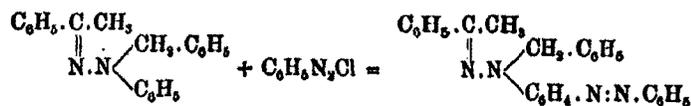
Ob der Kupplungsprozeß über das Diazohydraton



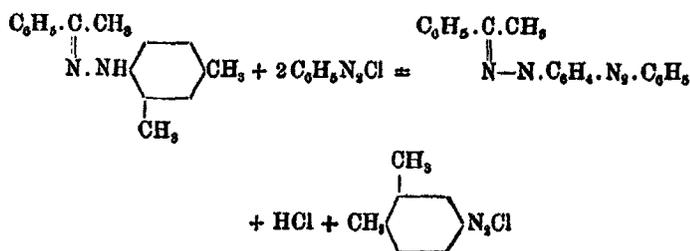
führt, wie man nach unseren Erfahrungen bei den Aldehydrazonen wohl vermuten könnte, scheint sehr zweifelhaft; abgesehen davon, daß es trotz mannigfacher dahinzielender Versuche nicht gelungen ist, ein derartiges Zwischenprodukt zu

<sup>1)</sup> Ber. 27, 1690 (1894).

fassen, spricht gegen solche Annahme auch die Tatsache, daß das Benzylphenylhydrazone des Acetophenons in ganz analoger Weise mit Diazoniumsalz koppelt:

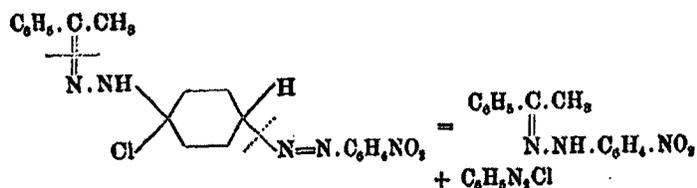


Bei p-substituiertem Phenylhydrazone erfolgt die Kupplung normalerweise in Orthostellung; wird aber der Eingriff der Diazoniumverbindung durch Besetzung der Para- und einer Ortho-Stellung erschwert, so wird das Hydrazin herausgeworfen und die Diazoniumverbindung tritt an seine Stelle; es findet also gleichsam eine Vertauschung der Rollen zwischen den beiden Stickstoffpaaren statt; die Reaktion bleibt aber hierbei nicht stehen, sondern das Phenylhydrazone koppelt weiter mit Diazoniumsalz, so daß wieder das obenerwähnte Benzol-azohydrazone als Endprodukt erscheint. Die Reaktion kommt in folgender Gleichung zum Ausdruck:



Sehr bemerkenswert ist bei diesem Vorgang, daß die offenbar vorliegende Erschwerung des Kupplungsprozesses bei o- und p-substituiertem Phenyl sich im Herauswerfen des hier der Kupplung schwer zugänglichen Hydrazins geltend macht.

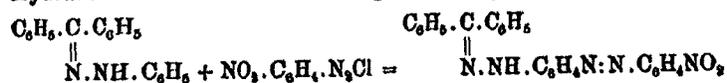
2. Nitriertes Diazoniumsalz scheint nach unseren Beobachtungen den Hydrazinrest stets zu verdrängen und sich an seine Stelle zu setzen. So erhielten wir sowohl bei Mono- wie Dinitrophenyldiazoniumchlorid die entsprechenden Nitrophenylhydrazone des Acetophenons. Nach der heutigen Auffassung über den Verlauf des Kupplungsprozesses dürfte das intermediär entstehende Additionsprodukt aus Hydrazone und Diazoniumsalz folgendermaßen zerlegt werden:



In gewissen Fällen kuppelt das neue Hydrazon dann weiter.

Offenbar liegen hier die energetischen Verhältnisse günstiger für die Bildung des Nitrophenylhydrazons.

Das Phenylhydrazon des Desoxybenzoins schließt sich in seinem Verhalten dem des Acetophenons an, während das Benzophenonphenylhydrazon mit Phenyl diazoniumsalz nur in minimalem Betrage kuppelte und Nitrophenyldiazoniumchlorid das entsprechende Azohydrazon lieferte, also das Hydrazin hier nicht zu verdrängen vermag:



Darnach erscheint der Hydrazinrest zwischen den beiden Benzolkernen fester verankert wie bei den oben behandelten Ketonen.

### Beschreibung der Versuche

#### Acetophenonphenylhydrazon und Phenyl diazoniumchlorid

Um gegenüber den Aldehydrazonen ein vergleichbares Resultat zu bekommen, haben wir zunächst nach der von v. Pechmann<sup>1)</sup> bei Benzalphenylhydrazon angegebenen Methode in alkalischer, verdünnt alkoholischer Lösung gearbeitet. Die Reaktionsflüssigkeit färbte sich zwar schwach rot, das Hydrazon wurde aber beim Verdünnen der Lösung mit Wasser fast quantitativ zurückgewonnen. Die weiteren Kuppelungsversuche lehrten, daß man am besten das Diazoniumsalz in reinem Alkohol (96%) zur Einwirkung bringt und Wasserzusatz den quantitativen Verlauf der Kuppelung sehr ungünstig

<sup>1)</sup> Ber. 27, 1690 (1894).

beeinflusst. Wir haben infolgedessen bei den folgenden Versuchen die Verwendung von festem Diazoniumchlorid vorgezogen und die Reaktion in Alkohol, oder meist noch besser in Benzol-Alkohol vorgenommen.

4,2g Acetophenon-phenylhydrazon wurden in 180ccm Alkohol gelöst und bei  $-5^{\circ}$  die ebenfalls gekühlte Lösung von 2,8g Phenyl Diazoniumchlorid in 50ccm Alkohol hinzugegeben. Dabei färbt sich die Flüssigkeit tief dunkelviolet; nach einiger Zeit, während der die Temperatur langsam auf  $10-15^{\circ}$  ansteigen kann, hat sich das salzsaure Salz des entstandenen Azofarbstoffes als mikrokristallines, dunkelgrün schillerndes, beim Verreiben dunkelbraunes Pulver abgeschieden. Ausbeute 4g. Aus dem Filtrat fällt auf Zusatz von Wasser der Rest des Kuppelungsproduktes als brauner Niederschlag aus, der sich als verunreinigte Farbbase erwies, deren Salze durch Wasser sehr leicht zerlegt werden. Wird das oben erwähnte schwarze Hydrochlorid mit Wasser übergossen, so entsteht sofort die gelbe Base, die beim Umkrystallisieren aus Alkohol, in dem sie sich mit bräunlich-roter Farbe löst, in glänzenden, orangegoldgelben Blättchen anfällt. Schmp.  $161^{\circ}$ . Löslich in siedendem Alkohol, leichter in Benzol, sehr leicht in Aceton und Chloroform, schwer in Petroläther. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelblichrot.

Die analytischen Daten stimmen mit den für das Benzol-azo-phenylhydrazon des Acetophenons,



berechneten überein.

0,1805 g Subst.: 0,8631 g  $\text{CO}_2$ , 0,0704 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0,1037 g Subst.: 16,8 ccm N ( $20^{\circ}$ , 784 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_4$	Ber. C 76,48	H 5,7	N 17,88
	Gef. „ 75,88	„ 6,03	„ 18,07

Molekulargewichtsbestimmung in Aceton nach der Siedemethode:

0,252 g Subst. in 84,86 g Aceton:  $d = 0,04$ .

Ber. M = 314                      Gef. M = 307.

Sehr gut und schneller läßt sich das Azohydrazon erhalten, indem man das Acetophenonphenylhydrazon in der etwa 10fachen Gewichtsmenge Benzol unter Zugabe von wenig

Alkohol löst, auf 0° abkühlt und die konz. alkoholische Lösung der äquivalenten Menge Diazoniumchlorid einlaufen läßt. Dabei kommt das dunkelgrüne Salz der Azoverbindung alsbald zur Abscheidung, ist aber noch mit wechselnden Mengen Diazoniumsalz verunreinigt. Ausbeute etwa 50 % der berechneten. Man löst das Salz in Alkohol, gibt Ammoniak hinzu, fällt die gelbe Base mit Wasser und krystallisiert aus Alkohol um. Aus der von Azosalz abfiltrierten Reaktionsflüssigkeit wird durch Äther ein bräunliches Salz zur Abscheidung gebracht, das im wesentlichen aus salzsaurem Phenylhydrazin besteht, ein Zeichen, daß die mangelhafte Ausbeute an Azoverbindung durch teilweise hydrolytische Spaltung des Hydrazons bedingt ist.

Durch den Eintritt der Azogruppe in das Hydrazon erscheint letzteres erheblich stabilisiert. Während das Hydrazon sich in kurzer Zeit zersetzt unter Hinterlassung einer dunklen, harzigen, nach Acetophenon riechenden Masse, ist das Azoderivat unbegrenzt haltbar. Erst beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure macht sich das Einsetzen der hydrolytischen Spaltung durch den Acetophenongeruch bemerkbar.

Löst man die gelbe Azobase in Alkohol und gibt alkoholische Salzsäure im Überschuß hinzu, so krystallisiert auf Zusatz von Äther das Hydrochlorid als schwarzbraunes, violett schimmerndes, mikrokrystallines Pulver aus.

0,1648 g Subst.: 0,0615 g AgCl.

$C_{20}H_{18}N_4 \cdot HCl$

Ber. Cl 10,15

Gef. Cl 9,86

Reduktion. Wird der Azokörper in Alkohol mit Zinnchlorür und Salzsäure behandelt, so verschwindet bei gelindem Erwärmen die violette Farbe des Salzes in wenigen Minuten. Beim Abkühlen der hellgelben Lösung kommt das Zinndoppelsalz einer Base zur Abscheidung, die nach dem Zerlegen des Salzes mit Lauge und Umkrystallisieren aus Ligroin in schwach rosa gefärbten Blättchen anfällt und als p-Phenylendiamin erkannt wurde. In der Reaktionsflüssigkeit waren außerdem Anilin und Acetophenon nachzuweisen.

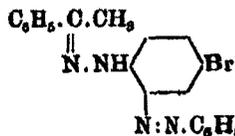
#### Acetophenon-p-bromphenylhydrazon und Phenyl- diazoniumchlorid

2,9 g Hydrazon wurden in 15 ccm Benzol gelöst, 1 ccm Alkohol hinzugefügt, auf 0° abgekühlt und nun die gleichfalls

gekühlte alkoholische Lösung von 2,8 g Diazoniumsalz zugegeben. Nach Verlauf einer Stunde wurde durch Äther das Hydrochlorid der entstandenen Azoverbindung ausgefällt; es bildet ein grüneschwarzes Pulver, das beim Übergießen mit verdünntem Ammoniak eine gelbe Base lieferte. Letztere krystallisiert aus Alkohol, in dem sie sich schwer löst, in goldgelben Nadeln vom Schmp. 183°.

Die Besetzung der p-Stellung macht sich darin geltend, daß die Ausbente an Azoverbindung hinter der beim Phenylhydrazon gewonnenen weit zurücktrat und viel Hydrazon unverändert blieb.

Es liegt das 1-Benzolazo-4-brom-phenylhydrazon des Acetophenons



vor.

0,0890 g Subst.: 11,2 ccm N (19°, 784 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{Br}$  Ber. N 14,24 Gef. N 14,21

#### Acetophenon-as-m-xylylhydrazon und Phenyl-diazoniumchlorid

Nachdem Vorversuche ergeben hatten, daß hier 2 Mol Diazoniumsalz in Reaktion treten, haben wir dementsprechend den Ansatz gemacht.

5 g Hydrazon wurden in etwa 20 ccm Benzol gelöst und bei -5° die alkoholische Lösung von 7 g Diazoniumsalz zugegeben. Der Farbenumschlag nach dunkel rotviolett zeigt an, daß die Reaktion sofort einsetzt, gleichzeitig machte sich geringe N-Entwicklung bemerkbar. Nach etwa 2 Stunden wurde die Reaktionsflüssigkeit mit einigen Tropfen alkoholischer HCl und dem gleichen Volumen Äther versetzt, worauf das Salz der entstandenen Azoverbindung als fast schwarzes Krystallpulver anfällt. Die aus dem Salz in Freiheit gesetzte gelbe Base krystallisierte aus Alkohol in goldgelben Blättchen vom Schmp. 161°, die sich als identisch erwiesen mit dem oben beschriebenen Benzol-azo-phenylhydrazon des Acetophenons.

**Acetophenon-benzyl-phenylhydrazon und Phenyl-  
diazoniumchlorid**

**Darstellung des Hydrazons:** 2 g Acetophenon werden mit dem gleichen Volumen Alkohol und der äquivalenten Menge *o*-Benzylphenylhydrazin unter Zusatz einiger Tropfen Eisessig zusammengebracht. Das nach etwa einstündigem Stehen der Reaktionsflüssigkeit durch Wasser als dickflüssiges Öl abgeschiedene Hydrazon erstarrt nach einiger Zeit krystallin. Es bildet lange, schwach gelbliche Nadeln, die sich sehr leicht in Benzol, weniger in Alkohol und ziemlich schwer in Petroläther lösen. Der Schmelzpunkt lag unscharf gegen 58°. Im Gegensatz zum nicht benzylierten Derivat ist das vorliegende Hydrazon unbegrenzt haltbar.

0,1208 g Subst.: 10,0 ccm N (20°, 737 mm).

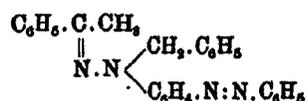
$C_{11}H_{10}N_2$  Ber. N 9,26 Gef. N 9,35

2 g Hydrazon wurden in 20 ccm Benzol unter Zugabe von 1 ccm Alkohol aufgenommen, auf  $-10^\circ$  abgekühlt und 1,2 g Diazoniumsalz in Alkohol eingegossen. Die Flüssigkeit ließen wir nun langsam auf Zimmertemperatur sich erwärmen, wobei nur eine minimale Stickstoffentwicklung zu bemerken war. Nachdem die dunkelrote Lösung darauf mit dem gleichen Volumen Äther versetzt worden war, kamen dunkelrote, derbe Krystalle zur Abscheidung, die sich als das Hydrochlorid des Kuppelungsproduktes erwiesen. Da die als rotgelbes Öl anfallende Azobase wenig Neigung zum Krystallisieren zeigte, haben wir das aus Alkohol-Äther umkrystallisierte Chlorhydrat analysiert; es wurde in schönen, hellroten Krystallen gewonnen.

0,1457 g Subst.: 15,9 ccm N (19°, 733 mm). — 0,201 g Subst.: 0,0680 g AgCl.

$C_{27}H_{24}N_4 \cdot HCl$  Ber. N 12,7 Cl 8,06  
Gef. „ 12,39 „ 8,36

Es liegt also das normale Kuppelungsprodukt, das Benzolazobenzyl-phenylhydrazon des Acetophenons vor:



**Acetophenon-phenylhydrazon und Nitro-phenyl-  
diazoniumchlorid**

Die Komponenten wurden unter entsprechender Kühlung in alkoholischer Lösung zusammengebracht, wobei die Lösung sich sofort rot färbte und Stickstoffentwicklung deutlich bemerkbar war. Nachdem die Flüssigkeit noch einige Zeit gestanden hatte, wurde Wasser bis zur Trübung hinzugegeben, worauf rotbraune, verfilzte Nadelchen ausfielen, die beim Umkrystallisieren aus Benzol in lebhaft glasglänzenden, braunen Nadeln erschienen. Schmp. 184°. Das Produkt erwies sich identisch mit dem p-Nitrophenylhydrazon des Acetophenons.  $C_6H_5 \cdot C(=N.NH-C_6H_4.NO_2) \cdot CH_3$ , von dem zum Vergleich eine Probe aus Acetophenon und p-Nitrophenylhydrazin hergestellt wurde. Auch ergab eine zur Kontrolle durchgeführte N-Bestimmung den erwarteten Wert.

0,0884 g Subst.: 12,6 ccm N (23°, 733 mm).

$C_{11}H_{12}O_2N_2$

Ber. N 16,47

Gef. N 15,85

Ganz analog verlief die Reaktion zwischen Acetophenon-p-bromphenylhydrazon und p-Nitrophenyldiazoniumchlorid, die wir in Benzol-Alkohol vornahmen. Nachdem die bald einsetzende N-Entwicklung beendet, wurde die Reaktionsflüssigkeit mit reichlich Wasser durchgeschüttelt, die Benzollösung abgehoben, mit Pottasche getrocknet und mit Petroläther versetzt, worauf bald braunrote Nadeln auskrystallisierten; sie erwiesen sich bromfrei und identisch mit Acetophenon-p-nitrophenylhydrazon.

Bei der Einwirkung von p-Nitrophenyldiazoniumchlorid auf Acetophenon-as-m-xyllylhydrazon, die wir in der gleichen Weise, wie beim vorigen Versuch einleiteten, fielen aus der Benzollösung dunkelrote Nadeln an, die von den gebräuchlichen Solventien kaum aufgenommen wurden. Nur aus siedendem Nitrobenzol ließen sie sich umkrystallisieren und wurden auf diese Weise in Blättchen von kupferbronzeähnlichem Aussehen gewonnen; sie begannen bei 290° zu sintern und waren bei 300° geschmolzen. Die aus 5 g Hydrazon erhaltene Menge war leider so gering, daß sie nur zu einer N-Bestimmung ausreichte.

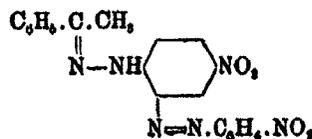
0,068 g Subst.: 12,2 ccm N (20°, 760 mm).

$C_{20}H_{16}O_4N_6$

Ber. N 20,79

Gef. N 20,1

Nach dem N-Gehalt zu schließen, dürfte bei dem vorliegenden Prozeß das intermediär entstandene Nitrophenylhydrazon einen weiteren Azorest aufgenommen haben und das Nitrobenzol-azo-nitrophenylhydrazon



vorliegen, doch sei diese Formulierung mangels näherer Untersuchung mit Vorbehalt gegeben.

Das Xylylhydrazon nimmt demnach auch hier wieder eine Ausnahmestellung ein (s. oben), die um so auffallender, als die in der 2. Phase der Reaktion einsetzende Kuppelung in der weniger begünstigten Orthostellung erfolgen muß.

#### Acetophenon-benzylphenylhydrazon und p-Nitrophenyldiazoniumchlorid

3 g Hydrazon wurden in 70 ccm absolutem Alkohol aufgenommen, die Lösung auf  $-5^\circ$  abgekühlt und die ebenfalls gekühlte alkoholische Suspension von 1,9 g Diazoniumchlorid langsam eingetragen. Nach Verlauf einer Stunde hatten sich aus der roten Lösung, die geringe Stickstoffentwicklung zeigte, dunkel rotbraune Krystalle abgeschieden (1,5 g). Leicht löslich in Aceton, erheblich schwerer in Alkohol und Benzol. Aus der mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzten Lösung in Aceton kommen beim Verdunsten des Acetons metallisch glänzende, braunrote Nadelchen zur Abscheidung, die bei  $128^\circ$  erweichen und bei  $130^\circ$  schmelzen.

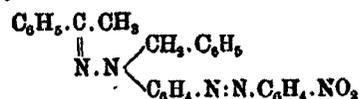
0,1159 g Subst.: 16,4 ccm N (24°, 738 mm).

$C_{17}H_{15}O_2N_5$

Ber. N 15,57

Gef. N 15,8

Der Analyse zufolge liegt das Nitrophenylazoderivat des angewandten Hydrazons



vor. Es hat also auch die Nitrodiazoniumverbindung das sekundäre Hydrazin nicht zu verdrängen vermocht.

#### Acetophenon-phenylhydrazon und m-Dinitrophenyl-diazoniumsulfat

Eine Lösung von 2,9 g Diazoniumsulfat in Eisessig wurde unter Kühlung in eine gleiche Lösung von 2,1 g Hydrazon gegeben. Die Flüssigkeit färbt sich dabei rotviolett und bald beginnt eine schwache N-Entwicklung. Nach 2 Stunden wurde die Lösung mit reichlich Wasser versetzt, wodurch ein rotbraunes Produkt gefällt wurde. Es löst sich leicht in Aceton und Chloroform, auch ziemlich leicht in siedendem Benzol, schwer in Alkohol. Aus Benzol krystallisiert es in feinen, dunkelbraunen Nadeln vom Schmp. 234°. Der N-Gehalt entspricht dem des erwarteten Dinitrophenylhydrazons



0,1194 g Subst.: 20,0 ccm N (20°, 728 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_4$  Ber. N 18,66 Gef. N 18,67

Mit Benzophenon-phenylhydrazon tritt Phenyl-diazoniumchlorid nur schwer in Reaktion; die Flüssigkeit färbte sich zwar nach einiger Zeit rotbraun, aber das Hydrazon wurde fast quantitativ zurückgewonnen.

Erheblich besser kuppelte Benzophenonphenylhydrazon mit p-Nitrophenyldiazoniumchlorid.

Es erwies sich auch hier sehr günstig, das Hydrazon in Benzol zu lösen und das Diazoniumsalz in Alkohol hinzuzufügen. Die beim Durchschütteln der Reaktionsflüssigkeit mit reichlich Wasser sich absetzende Benzolschicht lieferte nach dem Trocknen mit Pottasche auf Zusatz von Petroläther das Kuppelungsprodukt in prächtigen, blutroten, violett metallisch glänzenden, blättrigen Krystallen. Ausbeute etwa 30%. Leicht löslich in Aceton und Benzol, schwerer in Alkohol. Schmelzpunkt 194—196°.

Der N-Gehalt entspricht dem des Nitrobenzol-azo-hydrazons



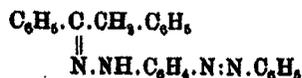
0,140 g Subst.: 20,4 ccm N (22°, 737 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_4$  Ber. N 16,6 Gef. N 16,4

Desoxybenzoin-phenylhydrazon und Phenyl-  
diazoniumchlorid

Den Kuppelungsprozeß ließen wir zwischen äquimolekularen Mengen der Komponenten wieder in Benzol-Alkohol vor sich gehen. Aus der durch wiederholtes Behandeln mit Wasser vom Alkohol befreiten Benzollösung fielen auf Zusatz von Petroläther goldgelbe Nadeln an; sie schmolzen nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 188°. Ausbeute gering.

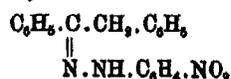
Der N-Bestimmung zufolge hat das Hydrazon einen Benzolazorest aufgenommen; der Verbindung ist also folgende Formel zu erteilen:



0,1885 g Subst.: 17,2 ccm N (25°, 780 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_4$  Ber. N 14,85 Gef. N 14,81

Bei der Einwirkung von p-Nitrophenyldiazoniumchlorid auf Desoxybenzoin-phenylhydrazon, die in der gleichen Weise wie oben eingeleitet wurde, entstand in einer Ausbeute von etwa 80% der berechneten das Nitrophenylhydrazon des Desoxybenzoin



Die in bekannter Weise aus der benzolischen Reaktionsflüssigkeit mittels Petroläther zur Abscheidung gebrachte Azoverbindung wurde nochmals aus Benzol-Petroläther umkrystallisiert und so in roten Nadelbüscheln erhalten, die schönen blavioletten Oberflächenglanz zeigen. Leicht löslich in Aceton, auch leicht in Benzol, erheblich schwerer in Alkohol; aus letzterem krystallisiert die Substanz in Blättchen, die in Farbe der Chromsäure ähneln. Schmp. 160°. Das zum Vergleich aus Desoxybenzoin und p-Nitrophenylhydrazin dargestellte Hydrazon zeigte die gleichen Eigenschaften.

0,1792 g Subst.: 20,0 ccm N (17°, 785 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_2$  Ber. N 12,65 Gef. N 12,7

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

**Innere Komplexsalze von Oxyaldiminen und Oxyketminen**

Von Paul Pfeiffer, E. Buchholz und O. Bauer

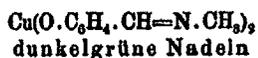
(Eingegangen am 17. November 1930)

Bei der Einwirkung von Nickelsalzen auf o-Oxyaldehyde in wäßrig-ammoniakalischer Lösung erhielten wir zu unserer Überraschung statt der innerkomplexen Nickelsalze der o-Oxyaldehyde Salze der o-Oxyaldimine, indem der Aldehydsauerstoff durch die Imingruppe =NH ersetzt wurde. Wir fanden dann beim Studium der Literatur, daß Beobachtungen ähnlicher Art schon aus älterer Zeit vorliegen, aber anscheinend vergessen worden sind.

Ettling<sup>1)</sup> beschreibt im Jahre 1840 die Einwirkung von Kupferacetat und Ammoniak auf Salicylaldehyd und zeigt, daß das erhaltene dunkelgrüne Kupfersalz identisch mit dem Produkt aus Kupferacetat, Ammoniak und „Hydrosalicylamid“  $\text{HO.C}_6\text{H}_4.\text{CH}(\text{N}=\text{CH.C}_6\text{H}_4\text{OH})_2$  ist. Er gibt dem Kupfersalz auf Grund seiner an sich richtigen Analysen eine recht komplizierte Formel, die 1899 von Delépine<sup>2)</sup> wesentlich vereinfacht wurde. Nach Delépine liegt die Verbindung



vor; es gelang ihm, entsprechende Kupfersalze mit Methylamin und Benzylamin zu erhalten:



Inzwischen hatte Schiff<sup>3)</sup> im Jahre 1869 bei seinen Untersuchungen über die „Schiffschen Basen“ durch direkte

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 35, 265 (1840). Es wird hier auch ein dem Cu-Salz analoges Fe-Salz beschrieben.

<sup>2)</sup> Bull. (3) 21, 944 (1899).

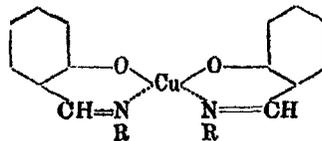
<sup>3)</sup> Ann. Chem. 150, 197 (1869).

Einwirkung von primären Aminen auf Kupfersalicylaldehyd (bei Ausschluß von Wasser) ebenfalls Verbindungen der allgemeinen Formel:



dargestellt, sich aber um die Konstitutionsaufklärung der Etti-lingischen Verbindung nicht weiter bemüht.

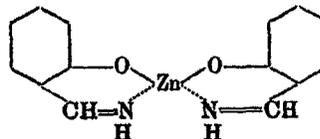
Die Eigenschaften all dieser Kupfersalze, ihre grüne Farbe, ihre Unlöslichkeit in Wasser, ihre große Stabilität usw. weisen unzweideutig darauf hin, daß wir es hier mit inneren Komplexsalzen der allgemeinen Formel



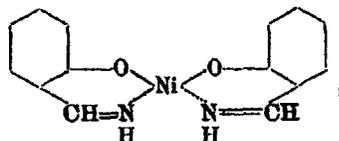
zu tun haben.

Dem Kupfer stellen sich nach unserem Befund (im Verhalten ihrer Salze gegen Salicylaldehyd und Ammoniak) ganz die beiden Metalle Zink und Nickel, die im periodischen System das Kupfer einrahmen, an die Seite.

Läßt man die heißen, wäßrig-ammoniakalischen Lösungen von Salicylaldehyd und Zinkacetat aufeinander einwirken, so entsteht recht glatt das gelblich gefärbte, in Pyridin leicht lösliche Imin-Zinksalz der Formel



Das entsprechende Imin-Nickelsalz



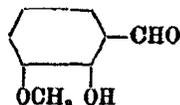
das sich schon bei gewöhnlicher Temperatur aus Salicylaldehyd, wäßrigem Ammoniak und Nickelacetat bildet, krystallisiert aus Pyridin in schönen, roten, goldglänzenden Nadelchen, deren Farbe, Unlöslichkeit in Wasser, gute Löslichkeit in

Chloroform und Alkohol zeigt, daß hier ein typisches inneres Komplexsalz vorliegt.

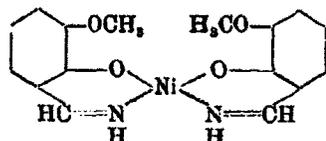
Abweichend von den Salzen des Kupfers, Nickels und Zinks verhalten sich die Salze des Calciums und Magnesiums gegen Salicylaldehyd und Ammoniak. Es findet keine Iminbildung statt, vielmehr entstehen die normalen Salze:



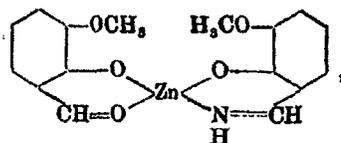
Von den Derivaten des Salicylaldehyds wurde nur das ortho-Vanillin



auf seine Komplexsalzbildung hin untersucht. Es ließ sich auch hier wieder glatt ein innerkomplexes, braunefärbtes Imin-Nickelsalz



darstellen. Ein entsprechendes Imin-Zinksalz konnten wir aber nicht erhalten. Vielmehr entstand bei der Einwirkung von Zinkacetat und wäßrigem Ammoniak auf o-Vanillin eine Zinkverbindung, die auf 1 Atom Zink nur 1 Atom Stickstoff enthielt. Die Analyse stimmt recht gut auf die Formel:

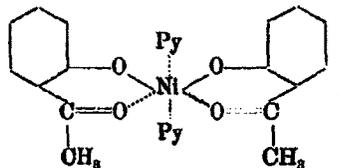


nach der wir es mit einem Übergangsglied zwischen dem Zinksalz des ortho-Vanillins selbst und seines Imins zu tun haben.

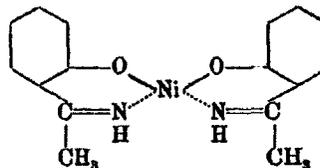
Etwas eingehender haben wir dann das Verhalten der o-Oxyketone gegen Nickelsalze und wäßriges Ammoniak studiert.

Läßt man auf o-Oxyacetophenon bei gewöhnlicher Temperatur verdünntes Ammoniak und Nickelacetat einwirken,

so entsteht ein gelbgrünes Komplexsalz, das aus Pyridin in schönen, gelbgrünen Blättchen oder mehr prismatischen Gebilden kristallisiert. Es liegt hier die Pyridinverbindung des inneren Nickelkomplexsalzes des o-Oxyacetophenons selbst vor, eine Iminbildung hat also nicht stattgefunden:

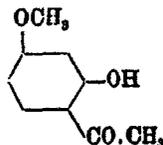


Diese Nickelverbindung löst sich leicht in konzentriertem wäßrigem Ammoniak mit schwach grünlicher Farbe<sup>1)</sup>; läßt man diese Lösung kurze Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so setzen sich rote Krystalle ab, in denen wir das innerkomplexe Nickelsalz des o-Oxyacetophenon-imins:



vor uns haben. Dieses Imin-Komplexsalz kristallisiert aus Pyridin in dunkelroten Krystallen, die völlig pyridinfrei sind, ein Zeichen, daß das Nickelatom im Imin-Komplexsalz weniger freie Restaffinität besitzt als im N-freien Komplexsalz.

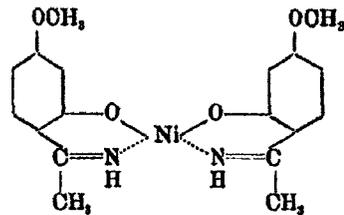
Ähnliche Erfahrungen wie beim o-Oxyacetophenon machten wir bei seinem p-Methoxyderivat, dem Päonol



Wieder erhielten wir mit Nickelsalzen und verdünntem Ammoniak ein stickstofffreies grünes Produkt, welches sowohl Pyridin wie Anilin zu addieren vermag, während mit Nickel-

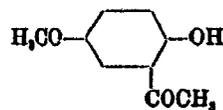
<sup>1)</sup> Läge ein gewöhnliches Nickelsalz vor, so müßte die Lösungsfarbe hellviolett sein.

salzen und konz. wäßrigem Ammoniak (namentlich in der Wärme) ein schön orange gefärbtes innerkomplexes Nickel-  
iminsalz der Formel:

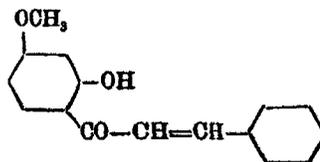


entstand, welches sich zwar aus Pyridin und Anilin gut umkrystallisieren läßt, aber weder Pyridin noch Anilin zu addieren vermag. Die Imingruppen beanspruchen also so starke Restaffinitäten des Nickelatoms, daß für weitere Addenden keine Affinität mehr zur Verfügung steht.

Dem Päonol schließen sich in ihrem Verhalten gegen wäßriges Ammoniak und Nickelsalze der Monomethyläther des Acetohydrochinons



und das Benzalpäonol

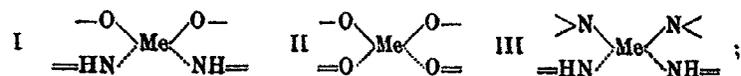


an. Das Nickelsalz des Imins des Acetohydrochinonmethyläthers bildet, aus Pyridin krystallisiert, rote Prismen, das Nickelsalz des Imins des Benzalpäonols rostbraune, kleine Kryställchen. Beide Komplexsalze scheiden sich aus Pyridin völlig pyridinfrei aus, ganz in Übereinstimmung mit den übrigen Nickel-Imin-Komplexsalzen.

Als wesentliches Ergebnis der vorliegenden Arbeit sei hervorgehoben, daß sich die o-Oxyaldehyde und o-Oxyketone leicht in Innerkomplexsalze der o-Oxyaldimine und o-Oxyketimine überführen lassen, und zwar unter Bedingungen— in wäßrig-ammoniakalischer Lösung —, unter denen die Imine

sonst nicht beständig zu sein pflegen. Die innere Komplexsalzbildung stabilisiert also die Aldimine und Ketimine in erheblichem Maße.

Dann sei noch darauf hingewiesen, daß die inneren Komplexsalze der Imine, entsprechend dem Schema I, den Übergang zwischen den N-freien Komplexsalzen der Formel II und den O-freien der Formel III bilden:



zu den letzteren gehören bekanntlich die Chlorophylle und der Blutfarbstoff.

### Versuchstell

#### a) Verbindungen des Salicylaldehyds (Bauer)

##### 1. Salicylaldehyd-calcium, $(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2\text{Ca}, 2\text{H}_2\text{O}$

Man erwärmt 0,6 g Salicylaldehyd mit 8 ccm 6,3 prozent. Ammoniak und 20 ccm Wasser, filtriert und fügt die Lösung von 1,1 g Calciumchloridhexahydrat in 5 ccm Wasser hinzu. Es krystallisiert ein gelb gefärbtes Salz aus, das über Chlorcalcium getrocknet wird. Die Substanz ist völlig stickstofffrei. Fast unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin, etwas löslich in Methylalkohol und Äthylalkohol, leicht löslich in Pyridin.

0,4841 g Subst. gaben bei der Temperatur des siedenden Toluols einen Gewichtsverlust von 0,0505 g.

$(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2\text{Ca}, 2\text{H}_2\text{O}$  Ber.  $\text{H}_2\text{O}$  11,32 Gef.  $\text{H}_2\text{O}$  10,43

0,1540 g wasserfreies Salz gaben 0,0311 g  $\text{CaO}$ .

$(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2\text{Ca}$  Ber. Ca 14,20 Gef. Ca 14,43

##### 2. Salicylaldehyd-magnesium, $(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2\text{Mg}, 2\text{H}_2\text{O}$

Die Darstellung dieses Salzes entspricht ganz der des Calciumsalzes der Reihe; man nimmt auf 0,6 g Salicylaldehyd 1,2 g Magnesiumsulfat. Gelbe Krystalle, die neben Chlorcalcium getrocknet werden. Das Salz ist völlig stickstofffrei; es ist unlöslich in Äther, schwer löslich in Wasser, löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Aceton, Benzol und Pyridin.

0,5494 g Subst. gaben bei der Temperatur des siedenden Toluols einen Gewichtsverlust von 0,0689 g.

$(C_7H_5O_2)_2Mg, 2H_2O$  Ber.  $H_2O$  11,91 Gef.  $H_2O$  12,54

0,2248 g wasserfreies Salz gaben 0,0848 g  $MgO$ .

$(C_7H_5O_2)_2Mg$  Ber.  $Mg$  9,18 Gef.  $Mg$  9,34

### 3. Salicylaldehydzink, $(C_7H_5ON)_2Zn, H_2O$

Man versetzt eine heiße Lösung von 0,6 g Salicylaldehyd in 10 ccm 25 Prozent. Ammoniak mit der heißen Lösung von 0,5 g Zinkacetat in 2,5 ccm Wasser und gibt noch 10 ccm Wasser hinzu. Beim Abkühlen scheidet sich dann das Salicylaldehydzink in gelblichen Krystalldrüsen aus. Man wäscht sie mit Wasser und trocknet sie im Vakuum neben Chlorcalcium. Die Verbindung löst sich leicht in Pyridin; beim Erkalten der heißen, konz. Pyridinlösung krystallisieren schöne, kompakte, gelbliche Krystalle aus, die beim Liegen an der Luft verwittern.

0,3649 g Subst. (getrocknet neben  $CaCl_2$ ) gaben bei der Temperatur des siedenden Toluols einen Gewichtsverlust von 0,0209 g. — 0,1269 g der gleichen Substanz gaben 8,95 ccm N ( $22^\circ$ , 762 mm).

$(C_7H_5ON)_2Zn, H_2O$  Ber. N 8,66  $H_2O$  5,57  
Gef. „ 8,19 „ 5,78

0,1014 g wasserfreie Substanz gaben 0,1188 g o-Oxychinolinzink.

$(C_7H_5ON)_2Zn$  Ber. Zn 21,42 Gef. Zn 21,66

Die aus Pyridin erhaltenen Krystalle bestehen aus dem Dipyridin-Additionsprodukt des Salicylaldehydzinks, in welchem durch Hydrolyse in geringem Maße  $C=NH$ -Gruppen durch  $C=O$ -Gruppen ersetzt sind. Beim Stehen über Phosphor-pentoxyd im Vakuum geben die Krystalle etwa  $1\frac{1}{2}$  Moleküle Pyridin ab; die verwitterten Krystalle sind noch stark pyridinhaltig.

0,4698 g Subst. gaben neben  $P_2O_5$  0,1284 g Pyridin ab.

Ber. für  $1\frac{1}{2}$  Pyridin 25,57

Gef. 27,34 % Pyridin.

0,0994, 0,1493 g der verwitterten Subst.: 0,0466, 0,0702 g  $ZnSO_4$ .  
— 2,878, 5,630 mg „ „ „ : 0,204, 0,391 ccm N ( $19^\circ$ , 756 mm).

$(C_7H_5ON)_2Zn, \frac{1}{2}Py$  Ber. Zn 18,96 N 10,15  
Gef. „ 19,04, 19,14 „ 8,24 8,08

4. Salicylaldimin-nickel,  $(C_7H_6ON)_2Ni, H_2O$ 

Man löst in der Wärme 0,6 g Salicylaldehyd in 8 ccm 6,3 procent. Ammoniak + 20 ccm Wasser, kühlt ab und gibt die Lösung von 0,45 g Nickelacetat in 8 ccm 6,3 procent. Ammoniak + 10 ccm Wasser hinzu. Es scheidet sich bald ein gelbbrauner Niederschlag ab, der sich aus Pyridin umkrystallisieren läßt. Schöne, rote, goldglänzende Nadelchen, die auf Ton an der Luft getrocknet werden. Unlöslich in Wasser und Äther, löslich in Chloroform, Aceton, Methyl- und Äthylalkohol, gut löslich in Pyridin.

## Analyse des primären Fällungsproduktes:

Die Substanz nahm bei der Temperatur des siedenden Toluols nur wenig an Gewicht ab.

0,1794 g im Toluoldampf getrocknete Substanz gaben 0,0420 g NiO.  
— 0,1406 g " " " " " 10,4 ccm N  
(16°, 759 mm).

$(C_7H_6ON)_2Ni, H_2O$	Ber. Ni 18,52	N 8,84
	Gef. „ 18,40	„ 8,73

## Analyse der aus Pyridin umkrystallisierten Substanz:

Beim Erhitzen trat kein Gewichtsverlust ein.

5,025 mg Subst.: 2,600 mg NiSO<sub>4</sub>. — 4,626 mg Subst.: 0,8655 ccm N  
(23°, 760 mm).

$(C_7H_6ON)_2Ni$	Ber. Ni 19,85	N 9,37
	Gef. „ 19,62	„ 9,11

## b) Verbindungen des o-Vanillins (Bauer)

1. o-Vanillin-calcium,  $(C_8H_7O_3)_2Ca, H_2O$ 

Man löst 0,55 g wasserfreies Chlorcalcium in 10 ccm Wasser, versetzt mit etwas verdünntem Ammoniak, filtriert, fügt in der Wärme eine filtrierte Lösung von 1,5 g o-Vanillin in 75 ccm 6,3 procent. Ammoniak hinzu und läßt erkalten. Es scheidet sich dann ein gelber Krystallbrei aus, der abgesaugt und neben Chlorcalcium im Vakuum getrocknet wird. Das Salz ist unlöslich in Äther und Ligroin, schwer löslich in Benzol und Chloroform, löslich in Wasser, Aceton und Methyl- und Äthylalkohol; es ist völlig stickstofffrei.

0,4142 g Subst. gaben im Toluoltrockenschraub einen Gewichtsverlust von 0,0177 g.

$(C_8H_7O_3)_2Ca, 1H_2O$  Ber.  $H_2O$  5,00 Gef.  $H_2O$  4,27

0,1985 g wasserfreies Salz gaben 0,0817 g  $CaO$ .

$(C_8H_7O_3)_2Ca$  Ber.  $Ca$  11,71 Gef.  $Ca$  11,71

### 2. o-Vanillin-magnesium, $(C_8H_7O_3)_2Mg$

Man kocht kurze Zeit eine Aufschlammung von 0,2 g Magnesiumoxyd in 20 ccm heißem Wasser mit einer Lösung von 1,5 g o-Vanillin in 8 ccm Alkohol, läßt einen Tag bei gewöhnlicher Temperatur stehen, filtriert den Niederschlag ab, löst ihn in Methylalkohol, filtriert wiederum und dampft die Lösung zur Trockne ein. Dann kocht man den Rückstand zur Entfernung von freiem o-Vanillin mit Äther aus und trocknet die gelbe Verbindung im Vakuum über Chlorcalcium bis zur Gewichtskonstanz. Löslich in Methyl- und Äthylalkohol und in Wasser, schwer löslich in Aceton, unlöslich in Ligroin, Chloroform und Äther. Beim Erhitzen tritt nur geringer Gewichtsverlust ein.

0,1723 g Subst. (getrocknet in siedendem Toluol): 0,0204 g  $MgO$ .

$(C_8H_7O_3)_2Mg$  Ber.  $Mg$  7,45 Gef.  $Mg$  7,14

Es gelang nicht, ein Magnesiumsalz des o-Vanillinimins darzustellen. Als o-Vanillin und Magnesiumsulfat mit 6,3 prozent. Ammoniak unter Zusatz von Chlorammonium bei Wasserbadtemperatur umgesetzt wurden, entstand ein Magnesiumsalz, welches nur 1,8% Stickstoff enthielt.

### 3. o-Vanillin-zink

N-freies Salz:

Man gibt zu einer Lösung von 1,5 g o-Vanillin in 8 ccm Alkohol die Lösung von 0,6 g Zinkacetat in 3 ccm Wasser, filtriert den gelben Niederschlag ab und krystallisiert ihn aus 60 prozent. Alkohol um. Gelbes Krystallpulver; löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Wasser, Aceton und Chloroform, schwer löslich in Benzol, unlöslich in Äther und Ligroin.

0,0848 g über Chlorcalcium getrocknete Substanz gaben in siedendem Toluol einen Gewichtsverlust von 0,0096 g.

$(C_8H_7O_3)_2Zn, 2H_2O$  Ber.  $H_2O$  10,65 Gef.  $H_2O$  11,40

0,0740 g wasserfreie Subst.: 0,0821 g  $Zn_3P_2O_7$ .  
 $(C_8H_7O_3)_2Zn$  Ber. Zn 17,79 Gef. Zn 18,61

N-haltiges Salz:

Man löst 1,5 g o-Vanillin in 40 ccm siedendem, 1,8 Prozent Ammoniak, kühlt ab, filtriert und gibt zum Filtrat in der Kälte die Lösung von 0,92 g Zinkacetat in 8 ccm Wasser. Ausscheidung eines gelben Niederschlags, der abgesaugt und mit Wasser gewaschen und neben Chlorcalcium im Vakuum getrocknet wird. Das Salz enthält dann etwa  $\frac{1}{2}$  Mol. Wasser.

0,2291 g wasserfreies Salz (im Toluoldampf getrocknet): 0,0508 g ZnO.  
 — 0,1885 g " " ( " " " ): 6,5 ccm N (20°, 768 mm).

$C_8H_6O_3N$	} Zn	Ber. Zn 17,85	N 3,81
$C_8H_7O_3$		Gef. " 17,81	" 4,03

Es gelang nicht, durch Abänderung der Bedingungen, ein Zinksalz des reinen Imins zu erhalten.

#### 4. o-Vanillin-imin-nickel

Man kocht 1,5 g o-Vanillin mit 30 ccm 2 Prozent wässrigem Ammoniak, filtriert und gibt zum Filtrat die filtrierte Lösung von 0,9 g Nickelacetat in 30 ccm des gleichen Ammoniaks. Es scheidet sich dann das gesuchte Nickelsalz als gelbbrauner Niederschlag aus, der abgesaugt und auf Ton getrocknet wird.

Durch Umkrystallisieren des Rohproduktes aus viel heißem Methylalkohol werden schöne, glänzende, rotbraune Nadeln erhalten, die gut mit Wasser gewaschen und dann auf Ton getrocknet werden. Sie zeigen die Zusammensetzung  $(C_8H_6O_3N)_2Ni$  und lösen sich leicht in Pyridin, schwer in Alkohol, Benzol und Chloroform. In Wasser sind sie unlöslich.

0,1024 g Subst.: 0,0443 g  $NiSO_4$ . — 3,449 mg Subst.: 1,504 mg  $NiSO_4$ . — 3,682 mg Subst.: 0,250 ccm N (20°, 774 mm).

$(C_8H_6O_3N)_2Ni$	Ber. Ni 16,36	N 7,82
	Gef. " 16,41, 16,54	" 8,06

#### c) Verbindungen der o-Oxyketone

##### 1. o-Oxyacetophenon-nickel (Buchholz)

Man gibt zu 0,5 g o-Oxyacetophenon 4 ccm Wasser und 2 ccm einer Aufschlämmung von 1,8 g Nickelacetat in 1 ccm

25 Prozent. Ammoniak und 10 ccm Wasser, und schüttelt 3 Stdn. lang gut durch. Dann filtriert man das gelbgrüne Reaktionsprodukt ab und kocht den Rückstand gut mit Äther aus, um überschüssiges o-Oxyacetophenon zu entfernen. Das so erhaltene Nickelsalz des o-Oxyacetophenons ist fast stickstofffrei. Es läßt sich sehr leicht aus wenig heißem Pyridin umkrystallisieren. Man erhält so kleine, gelbgrüne Blättchen, die zunächst an der Luft und dann neben Chlorcalcium getrocknet werden.

Die umkrystallisierte Verbindung ist pyridinhaltig, sie löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in konz. wäßrigem Ammoniak mit schwach grünlicher Farbe; nach kurzer Zeit scheiden sich dann — ohne daß man erwärmt — rote Krystalle des o-Oxyacetophenon-imin-nickels ab.

Beim Erhitzen der Verbindung auf 100° ist keine Gewichtskonstanz zu erzielen.

0,0668 g Subst.: 0,0102 g NiO. — 0,0971 g Subst.: 4,8 ccm N (20°, 766 mm).

$(C_6H_7O_2)_2Ni, 2C_6H_5N$	Ber. Ni 12,06	N 5,75
	Gef. „ 12,00	„ 5,81

## 2. o-Oxyacetophenon-imin-nickel (Buchholz)

Man kocht eine Lösung von 1 g Nickelsulfat in 10 ccm 25 Prozent. wäßrigem Ammoniak 1½ Stunden lang am Steigrohr mit 1 g o-Oxyacetophenon. Nach dem Erkalten saugt man den Niederschlag ab, kocht ihn mit Äther aus und trocknet ihn auf Ton. Orangeroter, voluminöser Niederschlag, der gut löslich in Chloroform, aber schwer löslich in Benzol ist. Ausbeute 0,9 g.

Aus heißem Pyridin krystallisiert die Verbindung in dunkelroten, glänzenden, kompakten Krystallen, die im Vakuumexsiccator neben Chlorcalcium getrocknet werden. Die Verbindung zeigt bei 100° nur eine minimale Gewichtsabnahme; sie ist pyridinfrei.

0,0982 g Subst.: 0,0226 g NiO. — 0,1280 g, 5,834 mg, 3,591 mg Subst.: 3,4, 0,4077, 0,271 ccm N (20, 19, 16°, 764, 755, 756 mm).<sup>1)</sup>

$(C_6H_5ON)_2Ni$	Ber. Ni 17,97	N 8,58
	Gef. „ 18,08	„ 8,60, 8,88, 8,87. <sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Die dritte N-Best. bezieht sich auf die unter 1. erwähnte rote Verbindung.

Aus heißem Anilin krystallisiert das Salz in sehr guter Ausbeute in dunkelroten Prismen, die nach dem Trocknen neben Chlorcalcium auf Ton annähernd 1 Mol. Anilin enthalten.

0,2895 g Subst. gaben bei 100° einen Gewichtsverlust von 0,0471 g.  
 0,0888 g " " " " " " " " 0,0188 g.  
 $(C_6H_5ON)_2Ni, C_6H_5NH_2$  Ber. Anilin 22,16 Gef. Anilin 19,87, 22,57

Wie eine N-Bestimmung gezeigt hat, besteht der Erhitzungsrückstand der anilinhaltigen Verbindung aus unverändertem Grundkörper.

### 3. Päonol-kupfer (Bauer)

Das nach Pfeiffer und Golther<sup>1)</sup> dargestellte Päonol-kupfer erwies sich als nicht ganz stickstofffrei. Ein völlig reines Produkt wird folgendermaßen erhalten: Man gibt zu einer filtrierten Lösung von 0,82 g Kupferacetat in 10 ccm Wasser eine Lösung von 0,55 g Päonol in 5 ccm Alkohol. Das Kupfersalz des Päonols fällt dann sofort als graugrünes Pulver aus, welches unter der Mutterlauge über Nacht in schöne, dunkel graugrüne Krystalle übergeht, die unter dem Mikroskop einheitliche Täfelchen bilden, die das Licht graugrün durchlassen. Die Verbindung wird mit Wasser gewaschen, mit Äther ausgekocht und neben Chlorcalcium getrocknet. Ausbeute 0,68 g.

0,1641 g Subst.: 0,0332 g CuO.  
 $(C_9H_9O_3)_2Cu$  Ber. Cu 16,15 Gef. Cu 16,16

Aus Pyridin krystallisiert Päonolkupfer in schönen, glänzenden, kompakten, grünen Krystallen, die an der Luft bald oberflächlich verwittern, sich aber in einem geschlossenen Gefäß gut halten.

0,1738 g Subst. gaben bei 180° 0,0496 g Pyridin ab.  
 $(C_9H_9O_3)_2Cu, 2C_5H_5N$  Ber. Pyridin 28,65 Gef. Pyridin 28,62

Auch aus Anilin läßt sich die Substanz gut umkrystallisieren. Es entsteht ein grünes Anilinadditionsprodukt, dessen Kupfergehalt annähernd auf  $(C_9H_9O_3)_2Cu, 1\frac{1}{2}C_6H_5NH_2$  stimmt.<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Ber. 60, 312 (1927).

<sup>2)</sup> Pfeiffer und Golther (a. a. O.) nehmen in der Verbindung 1 Mol. Anilin an.

Probe a) 0,0496 g Subst.: 0,0076 g CuO.

Probe b) 0,1465 g Subst.: 0,0221 g CuO.

Ber. Cu 11,92

Gef. Cu a) 12,24

b) 12,05

#### 4. Päonol-nickel (Bauer)<sup>1)</sup>

Man versetzt eine Lösung von 0,75 g Nickelsulfat in 5 ccm Wasser mit 2,5 ccm 6,3 prozent. Ammoniak, filtriert und gibt eine Lösung von 0,9 g Päonol in 5 ccm Alkohol hinzu. Es bildet sich ein grüner Niederschlag, der mit heißem Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und mit Äther ausgekocht wird. Er wird im Vakuum neben P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet. Die so dargestellte Substanz ist völlig stickstofffrei, wenn die angegebene Ammoniakmenge nicht überschritten wird.

0,1059 g Subst.: 0,0196 g NiO.

(C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ni

Ber. Ni 15,09

Gef. Ni 14,54

Das Salz läßt sich leicht aus heißem Pyridin umkrystallisieren. Trocknen der grünen Krystalle, die 2 Mol. Pyridin enthalten, über Chlorcalcium neben Pyridin.

0,1088 g Subst.: 0,0149 g NiO. — 0,0826 g Subst.: 3,7 ccm N (20°, 751 mm).

(C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ni, 2 C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N

Ber. Ni 10,73

N 5,12

Gef. „ 10,76

„ 5,16

Aus Anilin krystallisiert das Salz in grünen Krystallen, die annähernd 2 Mol. Anilin enthalten. Trocknen auf Ton an der Luft.

0,1804, 0,1012 g Subst.: 0,0224, 0,0126 g NiO.

(C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ni, 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>

Ber. Ni 10,21

Gef. Ni 9,76 9,78

Leitet man über das grüne Nickelsalz bei gewöhnlicher Temperatur trocknes Ammoniak, so findet weder eine Farbänderung noch eine Gewichtszunahme statt.

#### 5. Päonol-imin-nickel (Bauer)

Man versetzt eine wäßrige Lösung von 0,47 g Nickelsulfat mit überschüssigem, konz. wäßrigem Ammoniak, gibt eine Lösung

<sup>1)</sup> Siehe hierzu Pfeiffer und Golther, a. a. O.; nach der dort angegebenen Vorschrift wird die Verbindung leicht etwas N-haltig erhalten. Das von Pf. mit G. analysierte Anilin-Additionsprodukt (Mol.-Verh. 1:1) war offenbar partiell verwittert.

von 0,55 g Päonol in 5 ccm Alkohol hinzu und kocht auf. Der ursprünglich grüne Niederschlag geht bald in ein ziegelrotes Pulver über, welches bei längerem Stehen unter der Mutterlauge krystallinisch wird. Man wäscht mit heißem Wasser, dann mit Alkohol und Äther, und trocknet neben Chlorcalcium oder Phosphorperoxyd. In siedendem Toluol nimmt die Substanz nicht an Gewicht ab.

0,1856, 0,1292 g Subst.: 0,1861, 0,0946 g Nickeldimethylglyoxim.<sup>1)</sup>  
 — 0,0704 g, 8,967 mg Subst.: 4,65, 0,258 ccm N (16, 17°, 748, 761 mm).

$(C_6H_{10}O_2N)_2Ni$	Ber. Ni 15,17	N 7,24
	Gef. „ 14,90, 14,89	„ 7,62, 7,67

Aus Pyridin krystallisiert die Verbindung in schönen, rot-orangen, glänzenden, flachen Nadelchen, die unter dem Mikroskop ganz einheitlich aussehen. Trocknen auf Ton an der Luft. Die Krystalle sind pyridinfrei.

0,1087 g Subst.: 6,45 ccm N (19°, 765 mm).  
 Ber. N 7,24      Gef. N 7,32

Aus Anilin erhält man schöne, rote Kryställchen, die auf Ton an der Luft getrocknet werden. Sie sind anilinfrei.

0,1574 g Subst.: 9,9 ccm N (22°, 767 mm).  
 Ber. N 7,24      Gef. N 7,34

Leitet man über die Substanz trockenes Ammoniak, so findet keine Farbenänderung und keine Gewichtszunahme statt.

#### 6. Benzalpäonol-imin-nickel (Buchholz)

Man versetzt eine Lösung von 0,5 g Benzalpäonol in 25 ccm Alkohol mit einer Lösung von 0,28 g Nickelsulfat in 50 ccm 25 prozent. Ammoniak und kocht 2 Stunden lang auf dem Wasserbad am Steigrohr. Beim Zusammengeben der Komponenten entsteht zunächst ein orangegelber Niederschlag, der beim Erhitzen wieder verschwindet. Nach einiger Zeit scheidet sich dann ein orangeroter Niederschlag aus, der heiß abfiltriert wird. Ausbeute 0,35 g. Die Substanz zeigt bei 100° nur eine ganz geringfügige Gewichtsabnahme.

<sup>1)</sup> Aufschließen mit  $K_2S_2O_7$ .

0,0885 g Subst.: 0,0113 g NiO. — 0,1008 g Subst.: 4,5 ccm N (19°, 749 mm).

$(C_{10}H_{11}O_2N)_2Ni$	Ber. Ni 10,42	N 4,98
	Gef. „ 10,68	„ 5,14

Aus Pyridin krystallisiert die Substanz in kleinen, rostbraunen Nadelchen, die an der Luft auf Ton getrocknet werden. Sie sind nachweislich frei von Pyridin.

3,085 mg Subst.: 0,128 ccm N (18°, 767 mm).

Ber. N 4,98	Gef. N 4,91
-------------	-------------

#### 7. Aceto-hydrochinonmethyläther-imin-nickel (Buchholz)

Man vereinigt die Lösungen von 0,55 g Chinacetophenonmonomethyläther in wenig Alkohol und 0,94 g Nickelsulfat in 10 ccm 25 Prozent Ammoniak miteinander und kocht das Gemisch  $\frac{1}{2}$  Stunde lang am Steigrohr. Dann saugt man den voluminösen orangeroten Niederschlag ab, kocht ihn mit Äther aus und trocknet ihn auf Ton neben Chlorcalcium. Ausbeute 0,54 g. Aus wenig heißem Pyridin krystallisiert das Salz in schönen, roten Prismen, die fast pyridinfrei sind. Beim Erhitzen beträgt die Gewichtsabnahme nur 1%. Leitet man über das aus Pyridin krystallisierte Salz trocknes Ammoniak, so findet keine Gewichtsänderung statt.

0,0977 g bei 100° getrocknete Subst.: 0,0190 g NiO. — 0,1266 g, 5,791 mg bei 100° getrocknete Subst.: 8,1, 0,379 ccm N (21, 19°, 747 756 mm).

$(C_9H_{10}O_2N)_2Ni$	Ber. Ni 15,17	N 7,24
	Gef. „ 15,28	„ 7,30, 7,81

Aus Anilin krystallisiert das Salz in groben, dunkelroten Krystallen, die etwa 1 Mol. Anilin enthalten.

0,1082 g Subst. gaben bei 100° einen Gewichtsverlust von 0,0228 g.  
 $(C_9H_{10}O_2N)_2Ni$ ,  $C_6H_5NH_2$  Ber. Anilin 19,87 Gef. Anilin 22,09

Der Erhitzungsrückstand bestand aus reiner, anilinfreier Nickelverbindung.

0,0824 g Rückstand gaben 5,05 ccm N (19°, 759 mm).

Ber. N 7,24	Gef. N 7,15
-------------	-------------

Bonn, Chem. Inst. der Universität, im November 1930.

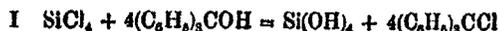
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

## Zur Kenntnis der Kieselsäuren, II

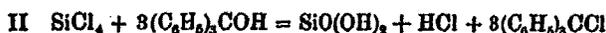
Von W. Dilthey und W. Nagel

(Eingegangen am 24. Oktober 1930)

Die Frage nach der Existenzfähigkeit der Ortho- und Meta-Kieselsäure —  $\text{Si}(\text{OH})_4$  bzw.  $\text{SiO}(\text{OH})_2$  — haben W. Dilthey und E. Hölterhoff<sup>1)</sup> dadurch zu lösen gesucht, daß sie erstere durch Einwirkung von Siliciumtetrachlorid auf Triphenylcarbinol nach folgender Gleichung zu gewinnen suchten:



Sie gingen dabei von der sich bestätigenden Erwartung aus, daß es dem sich abscheidenden Kieselhydrat unmöglich sein würde, in den wasserfreien Lösungsmitteln, in denen die Umsetzung vorgenommen wurde, Wasser durch Addition aufzunehmen. Höchstens war zu erwarten, daß das Lösungsmittel der zuerst gebildeten Orthokieselsäure —  $\text{Si}(\text{OH})_4$  — Wasser entziehen konnte, sofern sie unbeständig und zur Wasserabgabe befähigt war. Diese Annahme fand sich ebenfalls bestätigt: es gelang trotz vielen Versuchen nicht, eine Orthokieselsäure vom Wassergehalt von 37,5% zu erhalten, vielmehr ergaben sich wesentlich geringere Wasserwerte, die im Temperaturbereich von +2° bis 35° durchschnittlich 27%  $\text{H}_2\text{O}$  betrug und sich auch nicht sehr wesentlich änderten, wenn die Menge des in Reaktion gegebenen Tritols entsprechend der Gleichung



geändert wurde. Obwohl bei vollständiger Umsetzung nach dieser Gleichung Metakieselsäure (vom Wassergehalt 23%) hätte erhalten werden müssen, lagen auch hier die Wasserwerte stets höher. W. Dilthey und E. Hölterhoff zogen hieraus den Schluß, daß in ihren Präparaten Metakieselsäure

<sup>1)</sup> W. Dilthey u. E. Hölterhoff, Ber. 62, 24 (1929).

auch in hydratisierter Form nicht vorliegen könne, was auch durch Entwässerungs- und Wiederwässerungsversuche an ihren Präparaten, die keine Haltepunkte bei dem  $H_2O$ -Gehalt von 23% aufwiesen, bestätigt wurde. Diese Versuche wurden in der neuen 4. Auflage des Lehrbuchs der „Anorg. Chemie“ von Dr. Fritz Ephraim so bewertet, als ob durch sie der Nachweis von „Metakieselsäure“ geglückt sei, wobei daran zu erinnern ist, daß nach der übereinstimmenden Ansicht von R. Schwarz<sup>1)</sup> und W. Biltz<sup>2)</sup> Metakieselsäure schon bei Zimmertemperatur unbeständig ist. Wäre die Annahme von Ephraim richtig, dann müßte es verschiedene Metakieselsäuren geben, nämlich solche, die oberhalb  $-2^\circ$  zerfallen und solche, die bei  $+35^\circ$  noch ganz beständig sind. Daß eine solche Möglichkeit, wenn sie nicht mit der entwässernden Kraft des bei der Isolierung des Präparates angewandten Lösungs- oder Waschmittels zusammenhängt, vorhanden ist, ist bei der noch unbekanntem, aber wohl sicher verschiedenen Molekülgröße der verschiedenen Präparate ohne weiteres wahrscheinlich. Hierfür aber Beweise beizubringen, dürfte vorderhand unmöglich sein.

Wir haben uns aber die Aufgabe gestellt, die Angaben von W. Dilthey und E. Höpferhoff nachzuprüfen, indem wir einmal den Wassergehalt durch Umsetzung bei niedriger Temperatur möglichst hoch und dann denselben durch Herabsetzung der Tritolmenge möglichst gering zu erzielen suchten. Leider ließ sich Äther als Lösungsmittel bei  $-20^\circ$  nicht verwenden, so daß wir Chloroform wählten. In absolutem Äther schien nämlich bei den angegebenen tiefen Temperaturen die Umsetzung zwischen  $SiCl_4$  und Tritol nicht stattzufinden, da sich nichts ausschied. Trotzdem mußte die Reaktion stattgefunden haben, denn es genügte manchmal ein kleiner Anstoß, um Trübung, d. h. beginnende und sich dann rasch fortsetzende Abscheidung von Kieselsäure herbeizuführen. Man gewann den Eindruck, daß es vielleicht Kieselsäuren gibt, die in Äther löslich sind. Diese würden dann wohl solche von geringem Molekulargewicht sein.

<sup>1)</sup> R. Schwarz u. H. Richter, Ber. 60, 1114 (1927).

<sup>2)</sup> W. Biltz u. E. Rahlfs, Z. f. anorg. Chem. 172, 278 (1928).

Präparat Nr.	Versuch	Anzahl der Mole Carbinol	Lösungsmitt. in ccm	Versuchs- temperatur	Versuchs- dauer in Sdhn.	Gesamtzeit bis zur Ein- waage in Sdhn.	Wassergehalt in %	Bemerkungen	
I	1.	2,5	} abs. } } Äther }	250	35°	20	24	} entspricht einem } Mittelwert von } 26°/o	
	2.	2,5		100	35°	44	45		
	3.	2,5		100	35°	48	50		24,50
II	1.	4,5	} abs. } } CCl <sub>4</sub> }	350	-15° bis -18°	3,40	5,10	} Die Versuchs wur- } den unter Turbinie- } ren vorgenommen } ohne Turbinieren	
	2.	4,5		350	-15° bis -18°	2,80	4		20,85
	3.	4,5		350	-15° bis -17°	30	31		23,65
III	1.	4,5	} abs. } } CHCl <sub>3</sub> }	250	-20°	45	8	}	
	2.	4,5		250	-18° bis -20°	24	25		27,55
IV	—	2,5	abs. CCl <sub>4</sub>	150	78°	28	29	16,86	

Die Wassergehalte sind die Mittelwerte aus jeweils 2 Einwaagen ein und derselben Kieselsäure. — Die „Gesamtzeit“ entspricht der Versuchsdauer + der Zeit für Filtrieren, Auswaschen und Trocknen. — Die Zeit des Trocknens der Präparate an der Luft schwankt zwischen 25 bis 30 Minuten. — SiCl<sub>4</sub> wurde bei allen Versuchen in der Menge von 1 ccm = 1,49 g) entsprechend 1 Mol angewandt.

Wie aus der Tabelle ersichtlich, erhielten wir in CHCl<sub>3</sub>-Lösung eine Kieselsäure vom H<sub>2</sub>O-Gehalt von etwas über 27%. In diesem Lösungsmittel betragen somit die Wasserwerte mit 4,5 Mol Tritol

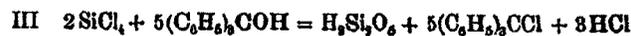
bei t = -20°	+ 2°	+ 15 bis 20°	+ 61°
% H <sub>2</sub> O = 27,3	24,9	22,6	19,5

bei Verwendung von 3 Mol Tritol:

$$\text{bei } t = 61^\circ \longrightarrow 20,5\%; 21,1\%,$$

woraus ersichtlich ist, daß der Wassergehalt abhängig ist von der Temperatur und wenig beeinflusst wird von der Menge des in Reaktion gegebenen Tritols.

Letzteres wurde auch in ätherischer Lösung besonders bestätigt, als wir versuchten, durch weitere Verminderung des Tritols entsprechend folgender Gleichung:



in absolutem Äther bei 35° Metadikieselsäure mit einem Wassergehalt von 13% zu erhalten. Das Resultat waren Kieselsäuren

mit einem durchschnittlichen Wasserwert von etwas über 26%. Es war also keineswegs die erwartete Metadikieselsäure ( $H_2O$ -Gehalt 13%) entstanden, ja nicht einmal Metakieselsäure ( $H_2O$ -Gehalt 23%) war hier mit Sicherheit als vorhanden zu betrachten.

Für Versuche bei tiefer Temperatur eignet sich  $CHCl_3$  besonders gut, da sich in ihm die Kieselsäure gut absetzt. Vergleichbare Werte mit den Versuchen in Äther erhält man aber nicht, da  $CHCl_3$  stärker Wasser aufzunehmen scheint als Äther. Bei  $-18$  bis  $-20^\circ$  wurden in diesem Lösungsmittel bei Anwendung von 4,5 Mol Tritol Wasserwerte von etwa 27% erhalten, die also den in Äther bei  $85^\circ$  gefundenen entsprechen würden. Obwohl bei dieser tiefen Temperatur Metakieselsäure existenzfähig sein könnte, wagen wir nicht, dieselbe als vorliegend anzunehmen, da der Wasserwert 4% zu hoch liegt. Bemerkenswert ist aber, daß auch bei so tiefer Temperatur Orthokieselsäure nicht erhalten wird. Noch bedeutend stärker entwässernd als  $CHCl_3$  wirkt Tetrachlorkohlenstoff, da in diesem Lösungsmittel bei  $-15$  bis  $-18^\circ$  die Wasserwerte bei etwa 20% (ein Wert bei 23,6%) lagen. Hier ist also die Entwässerung unter den Wert der Metakieselsäure gefallen. In siedendem Tetrachlorkohlenstoff (Sdp.  $78^\circ$ ) geht nach W. Dilthey und E. Hölterhoff der Wassergehalt auf 16—17% herunter und ist dann ebenfalls weitgehend unabhängig von der Menge des zugesetzten Tritols, sowie auch von der Behandlungsdauer:

bei $t = 78^\circ$ und	4,5 Mol	8 Mol	2,5 Mol Tritol
% $H_2O$ =	17,3	16,9	16,4.

Auch hier wäre die Annahme, daß Metadikieselsäure, die einen Wasserwert von 13% hat, vorliege, recht willkürlich.

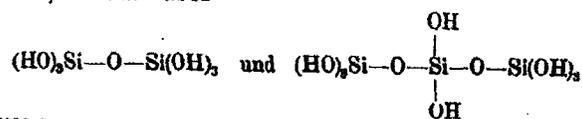
Über die Molekülgröße der vorliegenden Kieselsäurepräparate kann nichts Sicheres ausgesagt werden. Wahrscheinlich ist sie groß, denn die Produkte sind in Wasser so gut wie unlöslich. Die Löslichkeit wurde durch Dialyse bestimmt und betrug auch bei frischen Präparaten nicht über 6%. Dies entspricht im wesentlichen dem Verhalten aus in Wasser löslichen Silikaten gefällter Kieselsäure.

## Zusammenfassung

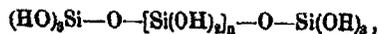
Es wird gezeigt, daß

1. Orthokieselsäure —  $\text{Si(OH)}_4$  — auch bei Temperaturen von  $-18$  bis  $-20^\circ$  nicht erhalten werden kann;
2. Metokieselsäure —  $\text{O}=\text{Si(OH)}_3$  — durch die angewandten Umsetzungen nicht erhalten wird;
3. die entwässernde Wirkung verschiedener Lösungsmittel auf Kieselhydrate, auch bei gleicher Temperatur, recht verschieden sein kann, was besonders dann der Fall ist, wenn bei tiefer Temperatur gearbeitet wird. Die entwässernde Wirkung nimmt zu in der Reihe Äther-Chloroform-Tetrachlorkohlenstoff. Aceton wurde noch nicht geprüft;
4. die Dialysierbarkeit der erhaltenen Kieselsäurepräparate gering ist und mit dem Alter abnimmt.

Alle Versuche sprechen nicht gegen die von W. Dilthey und E. Höltterhoff geäußerte Ansicht, daß im Sinne der alten Anschauungen Orthokieselsäure, wenn sie primär sich bildet, Wasser verliert, aber nicht intramolekular, sondern intermolekular, so daß über



schließlich



also eine kettenförmige Molekel entsteht. In welchem Stadium diese intramolekular Wasser verliert und damit in Metokieselsäure übergeht, war nicht feststellbar.

## Versuchsergebnisse

## A. Darstellung der Kieselsäuren

## Darstellung von Präparat I

1. Versuch: 1 ccm  $\text{SiCl}_4$  (1 Mol) und 5,7 g Tritol ( $2\frac{1}{2}$  Mol) wurden in ätherischer Lösung zur Umsetzung gebracht. Der trockene Äther bildete mit eingepreßtem Natriumdraht keine Bläschen mehr. Verwandt wurde so viel, als zur vollständigen Lösung des Tritols eben nötig war, im vorliegenden Falle 200 ccm.

Der Versuch ging in der Art vor sich, daß man die angegebene Menge Tritol in absoluten Äther löste und, da noch eine Trübung vorhanden war, die Lösung in einem Schliffkolben mit aufgesetztem Kühler einfiltrierte. Dann wurde 1 ccm  $\text{SiCl}_4$  zugegeben, die gesamte Lösung auf dem Wasserbad erwärmt und etwa 5 Stunden gekocht. Bei Zugabe des  $\text{SiCl}_4$  blieb die Lösung klar; erst nach einigen Stunden trat eine Trübung auf. Nach weiteren 5 stündigem Stehen bei Zimmertemperatur war die Kieselsäure vollständig ausgefallen und der darüberstehende Äther klar. In diesem Stadium wurde die Umsetzung als beendet angesehen und, da die Kieselsäure zum Teil an den Kolbenwandungen haftete, zunächst der Äther abgegossen und durch wiederholtes Auffüllen mit absoluten Äther mehrmals gewaschen, dann auf der Nutsche so lange ebenfalls — und zwar mit eiskaltem — Äther gewaschen, bis mittels konz. Schwefelsäure keine Halochromie mehr nachzuweisen war, was nach etwa 2 Stunden der Fall war, dann wurde das Präparat höchstens eine halbe Stunde auf einer Tonplatte ausgebreitet und an der Luft getrocknet. Nach dieser Zeit war die Substanz ätherfrei (vgl. W. Dilthey und E. Hölterhoff<sup>1)</sup>):

0,1208, 0,1452 g Subst.: 0,0321, 0,0373 g Wasserverlust.  
Gef.  $\text{H}_2\text{O}$  25,87, 25,69%.

2. Versuch: Der Versuch in gleichen Mengenverhältnissen und unter den gleichen Bedingungen, wie der erste angesetzt. Nur ergab sich diesmal die eigentümliche Beobachtung, daß nach 11 stündigem Kochen und 14 stündigem Stehen bei Zimmertemperatur eine Ausscheidung von Kieselsäure nicht stattfand. Dieselbe trat jedoch augenblicklich ein, als 100 ccm Lösungsmittel abdestilliert worden waren. Nach weiterem 4 stündigem Kochen wurde nach Absetzen der Kieselsäure filtriert, ausgewaschen und getrocknet. Die vorgenommene Analyse ergab:

	a	b
Substanz . . . . .	0,1409 g	0,1318 g
Wasserverlust . . . . .	0,0403 g	0,0380 g
Gef. $\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	28,50	28,85 %

3. Versuch: Siliciumtetrachlorid und Tritol wurden in gleichen Mengen wie oben in diesmal 100 ccm absoluten Äther

<sup>1)</sup> W. Dilthey u. E. Hölterhoff, Ber. 62, 25 (1929).

zur Einwirkung gebracht. Nach  $1\frac{1}{2}$  stündigem Kochen zeigte sich schwache Gelbfärbung, die eine halbe Stunde bis zur Ausscheidung der Kieselsäure anhielt. Nach 15 stündigem Kochen und 88 stündigem Stehen hatte sich die Kieselsäure abgesetzt und konnte analysiert werden.

	a	b
Substanz . . . . .	0,1982 g	0,1262 g
Wasserverlust . . . . .	0,0489 g	0,0807 g
Gef. H <sub>2</sub> O . . . . .	24,67	24,98 %

#### Darstellung von Präparat II

1. Versuch: Als Lösungsmittel wurde diesmal abs. CCl<sub>4</sub> (über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet) verwendet. Die Menge des Tritols betrug 4—5 Mol auf 1 Mol SiCl<sub>4</sub>, also 10,3 g. Der Versuch ging in der Weise vor sich, daß man die angegebene Menge Tritol in 350 ccm CCl<sub>4</sub> (es fand eben Lösung statt) in der Wärme löste, filtrierte und das Reaktionsgefäß, eine große Pulverflasche mit weitem Hals, in ein Eiskochsalzkältemischung brachte. Nach Zugabe von 1 ccm SiCl<sub>4</sub> wurde die Lösung (unter Feuchtigkeitsabschluß) stark gerührt. Bei der Versuchstemperatur von  $-15$  bis  $-18^{\circ}$  trat bereits nach einer Stunde Ausflockung der Kieselsäure ein, die starke Gelbfärbung zeigte. Nach weiterem  $2\frac{1}{2}$  stündigem Rühren war die CCl<sub>4</sub>-Lösung klar und der Versuch damit als beendet betrachtet. Nach Abfiltrieren wurde eine Stunde mit absoluten Äther ausgewaschen, wobei die Gelbfärbung des Präparates fast verschwand. Nach dieser Zeit blieb auch Gelbfärbung in konz. Schwefelsäure aus und das Präparat wurde auf der Tonplatte 30 Minuten getrocknet. Es war nur noch ein gelblicher Hauch, der der Kieselsäure anhaftete, festzustellen. Nach dem Glühen war das Präparat rein weiß. Die CCl<sub>4</sub>-Lösung war während des Versuchs schwach gelb gefärbt.

	a	b
Substanz . . . . .	0,1374 g	0,0871 g
Wasserverlust . . . . .	0,0286 g	0,0182 g
Gef. H <sub>2</sub> O . . . . .	20,81	20,89 %

2. Versuch: Die Menge des Tritols und des Lösungsmittels waren die gleichen wie oben, ebenso die Bedingungen. Die Lösung war auch hier nach Zugabe von Siliciumtetrachlorid gelb gefärbt.

	a	b
Substanz . . . . .	0,1496 g	0,1005 g
Wasserverlust . . . . .	0,0352 g	0,0240 g
Gef. H <sub>2</sub> O . . . . .	23,50	23,80%

3. Versuch: Angewandt wurden gleiche Mengen wie bei Versuch 1. Jedoch wurde diesmal nicht gerührt. Bereits 2 Stunden nach Zugabe des SiCl<sub>4</sub> trat eine flockige Ausscheidung ein, die jedoch noch nicht beendet war, da die CCl<sub>4</sub>-Lösung noch keineswegs klar erschien. Dies trat erst nach weiterem 28 stündigem Stehen im Kühlschrank bei der Versuchstemperatur — 15 bis — 17° ein. Auch bei diesem Versuch zeigte die Lösung, wie auch die ausgefallene Kieselsäure starke Gelbfärbung, die nach Auswaschen und Trocknen nur noch als gelblicher Anflug zu erkennen war.

	a	b
Substanz . . . . .	0,2343 g	0,1034 g
Wasserverlust . . . . .	0,0455 g	0,0200 g
Gef. H <sub>2</sub> O . . . . .	19,39	19,84%

### Darstellung von Präparat III

1. Versuch: In einem Kolben wurden unter Feuchtigkeitsausschluß etwa 10 g Tritol (4,5 Mol) in 250 ccm absolutem Chloroform gelöst. — Man verwendet vorteilhaft einen Überschuß von CHCl<sub>3</sub>, damit keine zu stark gesättigte Lösung entsteht, aus der dann bei der tiefen Versuchstemperatur das Tritol teilweise auskristallisieren würde. — Die schwach trübe Lösung wurde möglichst rasch abfiltriert und zu der nun klaren, farblosen Flüssigkeit 1 ccm SiCl<sub>4</sub> zugegeben und das Reaktionsgefäß in eine Eiskochsalzkältemischung eingestellt. Bei der Versuchstemperatur von etwa — 18° fiel die Kieselsäure bereits nach 45 Minuten aus und konnte sofort abfiltriert, gewaschen und getrocknet werden. Wie oben beschrieben, war auch hier der negative Ausfall der Halochromieprobe für Beendigung des Auswaschens maßgebend.

	a	b
Substanz . . . . .	0,1309 g	0,1688 g
Wasserverlust . . . . .	0,0374 g	0,0465 g
Gef. H <sub>2</sub> O . . . . .	27,57	27,54%

2. Versuch: Mengenverhältnisse und Bedingungen wie bei Versuch 1.

	a	b
Substanz . . . . .	0,1487 g	0,1899 g
Wasserverlust . . . . .	0,0890 g	0,0861 g
Gef. H <sub>2</sub> O . . . . .	27,10	27,20%

#### Darstellung von Präparat IV

Die Lösung von 5,7 g Tritol ( $2\frac{1}{2}$  Mol) in 150 ccm absolutem Tetrachlorkohlenstoff wurde mit 1 ccm Siliciumtetrachlorid (1 Mol) versetzt und auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt (Sdp. 78°). Bereits nach einstündigem Kochen fiel die Kieselsäure stark gefärbt (auch das Lösungsmittel zeigte gelbe Farbe) aus. Nach weiterem 7stündigem Kochen und 20stündigem Stehen bei Zimmertemperatur war die Lösung klar und es konnte abfiltriert werden. Nach dem Auswaschen und Trocknen war nur noch ein schwach gelblicher Anflug festzustellen. Während des Ausfallens der Kieselsäure war HCl-Abspaltung nachzuweisen.

	a	b
Substanz . . . . .	0,0939 g	0,0930 g
Wasserverlust . . . . .	0,0156 g	0,0150 g
Gef. H <sub>2</sub> O . . . . .	16,61	16,12%

#### B. Löslichkeitsbestimmung der Kieselsäuren durch Dialyse

Da sich die Kieselsäuren in Wasser nicht lösen, wurde versucht, mittels Dialyse zu prüfen, ob nicht wenigstens ein Teil in Lösung gehe. Als Dialysator diente ein Apparat nach Schultze, der verschieden große, auswechselbare Einsätze enthält, die am unteren Ende die Membran tragen. Dialysiert wurde in Wasser und gegen Wasser. Zu dem Zwecke war es nötig, ein möglichst reines Wasser zu bereiten, das nur wenig Rückstand beim Eindampfen hinterließ. Dies geschah folgendermaßen:

Das vorrätige destillierte Wasser wurde in einer Destillationsapparatur, bestehend aus Destillierkolben, Kühler und großem Erlenmeyer-Kolben, sorgfältig zweimal destilliert. Die Einzelteile waren vorher mehrmals ausgedämpft, um möglichst alles Alkali zu entfernen, und die verbindenden Korken ausgekocht und mit Stanniol belegt. Die ersten 100 ccm wurden jeweils weggegossen. Von dem so zubereiteten Wasser wurden dann etwa 70 ccm in einer Platinschale auf dem Wasserbade ein-

gedampft und auf den Rückstand geprüft. Als Durchschnitt von 3 Bestimmungen ergab sich ein Verdampfungsrückstand von 0,0012 g. — Als Dialysemembran diente Fischblase.

#### Dialyse von Präparat III (Wassergehalt 27,55%)

Das Alter des Präparats betrug bei Beginn der Dialyse 44 Stunden. Die Membran wurde zuvor auf Dichte geprüft und Kieselsäure in einer Menge von 0,0612 g eingewogen, in den Einsatz gebracht und dann vorsichtig reines Wasser zugegeben. Der Einsatz befand sich in einem äußeren Gefäß mit etwa 70 ccm Wasser. Die Dialyse ging bei Zimmertemperatur vor sich und erstreckte sich über die Zeit von 4 Stunden. Nach Eindampfen des Dialysats blieb ein Rückstand von 0,0040 g der sich bei Berücksichtigung der Verunreinigung des Wassers mit 0,0012 g auf 0,0028 g erniedrigt. Entsprechend der Einwaage wären also 4,5% Kieselsäure durch die Membran diffundiert. — Das Dialysat zeigte mit Silbernitratlösung eine schwache Trübung; eine Reaktion auf Lackmus war nicht festzustellen.

#### Dialyse von Präparat III (Wassergehalt 27,15%)

Das Alter des Präparat betrug 25 Stunden. Bedingungen und Zeitdauer wie oben.

Eingewogene Kieselsäure . . . . .	0,0406 g
Rückstand nach dem Eindampfen des Dialysats . . .	0,0082 g
Rückstand des gereinigten Wassers . . . . .	0,0012 g
Diffundierte Kieselsäure . . . . .	0,0020 g
Berechnet auf die Einwaage in Prozenten . . . . .	4,9

(Dialyse desselben Präparates mit einem Alter von 7 Tagen siehe weiter unten.)

#### Dialyse von Präparat I (Wassergehalt 28,67%)

Der Versuch wurde in der Weise abgeändert, daß bei erhöhter Temperatur im Wasserbad, unter Turbinieren und unter Verringerung der Menge des äußeren Wasser dialysiert wurde. Der Einsatz befand sich in einem Präparatenglas, das etwa 20 ccm reines Wasser faßte, wodurch eine größere Konzentration an eventuell dialysierender Kieselsäure erreicht werden konnte.

1. Die Temperatur des Wasserbades betrug 48—52° und wurde während 4 Stunden unter starkem Rühren des Einsatzinhaltes konstant gehalten. Anschließend ging die Dialyse 21 Stunden bei Zimmertemperatur ohne Rühren weiter, so daß die Gesamtzeit 25 Stunden betrug. Bei Beginn der Dialyse war die Kieselsäure 1 $\frac{1}{2}$  Stunden alt.

Eingewogene Kieselsäure . . . . .	0,0895 g
Rückstand nach dem Eindampfen des Dialysats . . . . .	0,0068 g
Rückstand des gereinigten Wassers in etwa 20 ccm . . . . .	0,0004 g
Kieselsäurerückstand . . . . .	0,0059 g

Berechnet auf die Einwaage sind demnach in 25 Stunden 5,9% Kieselsäure durch die Membran diffundiert.

2. Diesmal wurde in gleichen Zeiten, unter gleichen Bedingungen wie bei 1, nur ohne Rühren, dialysiert. Das Alter des Präparats war das gleiche wie oben.

Eingewogene Kieselsäure . . . . .	0,0668 g
Rückstand nach dem Eindampfen des Dialysats . . . . .	0,0081 g
Rückstand des gereinigten Wassers in etwa 20 ccm . . . . .	0,0004 g
Kieselsäurerückstand . . . . .	0,0027 g

Es sind also in 25 Stunden ohne Turbinieren 4,04% Kieselsäure diffundiert.

#### Dialyse von Präparat III (Wassergehalt 27,15%)

Die Dialyse der Kieselsäure wurde bei einem Alter des Präparats von 5 Tagen diesmal bei erhöhter Temperatur wiederholt. Wie bei vorhergehendem Versuch (2) hing der Einsatz in einem Präparatenglas mit etwa 20 ccm Wasser. Die Temperatur des Wasserbades betrug 45—50° bei einer Dauer der Dialyse von 4 Stunden.

Eingewogene Kieselsäure . . . . .	0,0798 g
Eindampfrückstand des Dialysats . . . . .	0,0012 g
Rückstand des gereinigten Wassers in etwa 20 ccm . . . . .	0,0004 g
Kieselsäurerückstand . . . . .	0,0008 g

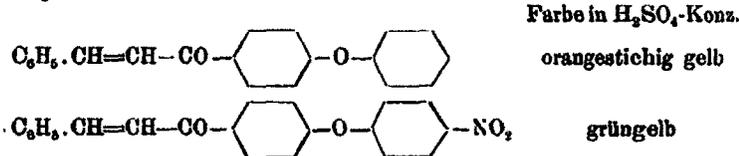
Auf die Einwaage berechnet sind in 4 Stunden demnach bei erhöhter Temperatur und bei einem 5tägigen Alter der Kieselsäure nur noch 1,00% diffundiert gegenüber 4,90% bei einem Alter von 25 Stunden.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

**Die Wirkung der Nitrogruppe auf die Salzfarbe positiver Ionen**(Heteropolare Kohlenstoffverbindungen, XIII<sup>1)</sup>)Von **W. Dilthey, C. Blankenburg, W. Brandt, W. Braun, R. Dinklage, W. Huthwelker und W. Schommer**

(Eingegangen am 26. November 1930)

Wie W. Dilthey, Leonie Neuhaus und W. Schommer<sup>2)</sup> gezeigt haben, hat eine in den Phenylkern der Ketonkomponente eines Chalkons eingeführte Nitrogruppe auf die Halochromie einen entschieden bathochromen Effekt, während sie auf der Aldehydseite eines Chalkons entweder gar keinen sichtbaren Einfluß ausübt oder sogar, und zwar meistens hypochrom wirkt. (Vgl. hierzu die auf S. 236 der zitierten Abhandlung gegebene Tabelle.) Diese letztgenannte Wirkung der Nitrogruppe ist im folgenden als die normale bezeichnet. Weiter wurde festgestellt, daß die Nitrogruppe, um die erwähnte bathochrome Wirkung auf die Salzfarbe zu haben, sich in dem mit der CO-Gruppe direkt verbundenen Phenylrest eines Chalkons befinden muß. Andernfalls — ist sie z. B. in einer Biphenyl- oder Phenoxygruppe — wird ihre Wirkung auf die Salzfarbe wieder normal. Nur ein Vergleichspaar dieser Art sei hier angeführt.

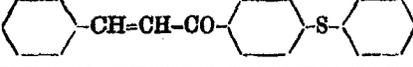
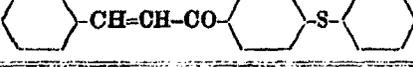
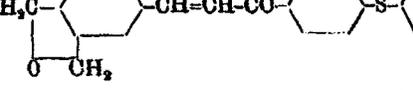
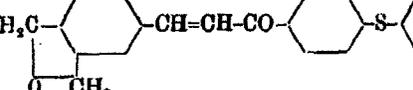


<sup>1)</sup> XI. Mitteilung: W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis und W. Schommer, dies. Journ. [2] 124, 81 (1930) (XII. Mitt. im Druck).

<sup>2)</sup> IX. Mitteilung: Dies. Journ. [2] 123, 235 (1929).

Dieses Ergebnis wurde weiter gesichert durch Untersuchung der nitrierten Schwefelverbindungen. Hierzu wurden aus dem bisher noch unbekanntem, aber durch Acetylierung von p-Nitrodiphenylsulfid leicht zugänglichen p-Nitro-phenthioacetophenon die entsprechenden Chalkone hergestellt und mit den nicht nitrierten Grundkörpern verglichen. Der folgenden Übersicht (A) ist zu entnehmen, daß die Nitrogruppe in der angegebenen Stellung eine relativ schwache Wirkung auf die Halochromie hat, so daß bei dem Piperonalderivat für das Auge kaum ein Unterschied besteht. Da, wo eine Wirkung sichtbar wird, bei der Benzaldehyd- und Anisaldehydverbindung, ist aber ein hypsochromer Effekt unverkennbar.

Tabelle A<sup>1)</sup>

Formel	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Konz.
1. 	orangerot
2. 	rotorange (dunkelt nach beim Stehen)
3. 	violettstichig rot
4. 	rot (nach- dunkelnd)
5. 	rot-violett
6. 	rotviolett (wird mit der Zeit dunkler)

Es wäre nun denkbar, daß die hier an Chalkonen ermittelte Tatsache allgemeine Gültigkeit hat, daß also ein ni-

<sup>1)</sup> Die Körper 1, 3, 5 wurden in der XI. Mitteilung a. a. O. beschrieben.

trierter Phenylkern, wenn er sich in Nachbarstellung zu einer CO-Gruppe befindet, auf die Salzfarbe bathochrom wirkt. Dies ist scheinbar nicht der Fall, denn nitrierte Benzophenone — geprüft wurden m- und p-Nitrobenzophenon (B) — lösen sich in konz. Schwefelsäure farblos oder ganz schwach farbig auf. Der besonders bei längerem Stehen auftretende grünliche Farbton beruht augenscheinlich auf einer Veränderung, die mit der Halochromie nichts zu tun hat. Wenn aber bei diesen Nitrobenzophenonen das Auge keinen Einfluß der Nitrogruppe auf die Salzfarbe konstatiert, so kann dies dadurch bedingt sein, daß sich die Farbvorgänge allzu weit im Ultraviolett abspielen. Sehr stark kann die bathochrome Wirkung, wenn überhaupt vorhanden, aber nicht sein, denn folgender Vergleich (C) bei Benzophenonderivaten zeigt, daß die Nitrogruppe,

Tabelle B

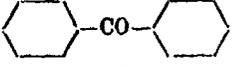
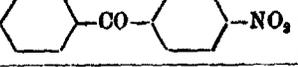
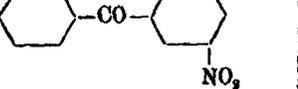
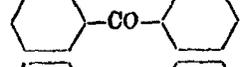
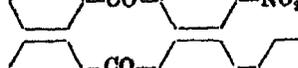
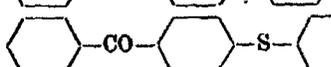
Formel	Eigenfarbe	Farbe in H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Konz.
	farblos	fast farblos
	aus Wasser farblos, aus Ligroin gelblich	farblos, beim Stehen grünlich
	fast farblos, mit gelblichem Ton, der beim Liegen bräunlich wird	fast farblos, mit leicht grünlichem Ton, der langsam stärker wird

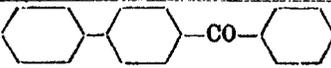
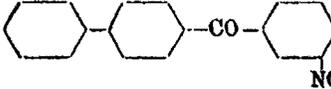
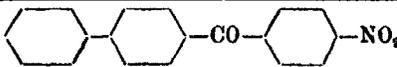
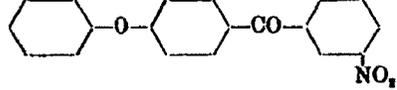
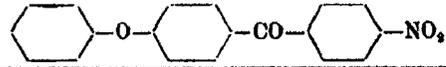
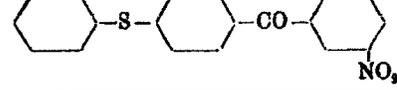
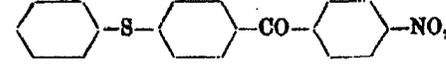
Tabelle C

Formel	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Konz.
	fast farblos
	fast farblos
	orange
	rotorange

die, wie W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis und W. Schommer beobachtet haben<sup>1)</sup>, in der Ketonkomponente eines Chalkons an bathochrome Wirkung direkt neben einer Phenyl- oder Phenthiolegruppe steht, an derselben Stelle, an der die beiden anderen genannten Gruppen kräftige bathochrome Wirkung zeigen, keinen wahrnehmbaren Effekt auslöst.

Ganz eindeutig wird das Bild jedoch da, wo schon beim Grundkörper sichtbare Halochromie auftritt, wie z. B. bei den folgenden Vergleichskörpern (D).

Tabelle D

Formel	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Konz.
1. 	gelb (grünstichig)
2. 	orange gelb
3. 	gelborange
4. 	grünlich gelb
5. 	gelb
6. 	orange
7. 	rotorange
8. 	orangerot
9. 	rot (orangestichig)

<sup>1)</sup> A. a. O.

In allen Fällen wirkt hier die Nitrogruppe bathochrom auf die Salzfarbe, am stärksten in der p-Stellung; aber auch in m-Stellung ist noch deutlich bathochrome Wirkung zu spüren. Daß dies aber auch hier, wie in der Chalkonreihe, nur für solche Nitrogruppen gilt, die sich in dem der CO-Gruppe benachbarten Phenylkern befinden, zeigt die Halochromie folgender beiden Vergleichspaare der Nitrodiphenyläther- und der Nitrodiphenylsulfid-Reihe, bei denen die Nitrogruppe deutlich hypsochrome Wirkung zeigt (E).

Tabelle E

	Formel	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Konz.
1.		grünlichgelb
2.		grünstichig gelb
3.		rotorange <sup>*)</sup>
4.		orange

Auch in der Reihe der Di-Nitrobenzoylderivate (F) zeigt sich die bathochrome Wirkung der Nitrogruppe.

Tabelle F

	Formel	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Konz.
1.		blaßgelb (grünstichig)
2.		gelb (bei Berührung orange)

<sup>1)</sup> W. Dilthey, E. Bach, H. Grütering u. E. Hausdorfer, dies. Journ. [2] 117, 880 (1927).

<sup>2)</sup> Die Farbe verblaßt bald nach gelb.

Journal f. prakt. Chemie [2] Bd. 129.

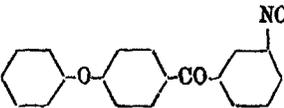
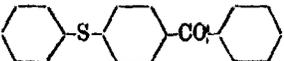
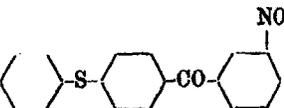
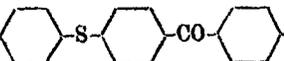
Tabelle F (Fortsetzung)

	Formel	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Konz.
3.		rotorange (bei Berührung rot)
4.		orange (gelbstichig)
5.		orangerot
6.		rot (orange- stichig)
7.		orangerot
8.		rot (orangeatich.)
9.		tiefrot

Die voranstehend beschriebenen Farberscheinungen an Nitrokörpern wurden ausnahmslos in konz. Schwefelsäure beobachtet. In diesem Medium darf ja wohl eine Salzbildung angenommen werden. Ob aber diese Salzbildung die Ursache der tiefen Farbe ist, bleibt noch zu erörtern. Bei einer solchen Salzbildung würde das die Nitrogruppe enthaltende Keton zum positiven Ion gehören, wie schon früher ausführlich erörtert wurde. Da in einem positiven Ion die Einführung einer Nitrogruppe normalerweise von hypsochromer Wirkung ist, bestand somit die Möglichkeit, daß der bei der Lösung des Nitrokörpers in konz. Schwefelsäure primär eintretende Salzbildungsvorgang einen normalen Einfluß auf die Halochromie habe und daß die auftretende tiefe Farbe einer besonderen Reaktion der konz. Schwefelsäure mit dem positiven Ion bzw. viel-

leicht mit der Nitrogruppe desselben zuzuschreiben sei. Deshalb wurden sämtliche Nitrokörper auch auf ihr Farbverhalten in Eisessig plus 2 Tropfen konz. Schwefelsäure und in Essigsäureanhydrid plus 3 Tropfen 70 Prozent. Überchlorsäure untersucht. Es kann darauf verzichtet werden, alle Einzelergebnisse hier anzuführen, da sich aus ihnen kein klares Bild ergeben würde, sei es, daß die Farbnuancen in den verschiedenen Säuren bei verschiedenen Konzentrationen nicht übereinstimmen, sei es, daß Zwischenfarben auftraten, oder daß wegen Schwerlöslichkeit in Eisessig oder Acetanhydrid keine Farbbeobachtung in der Kälte möglich war. Zur Beantwortung der gestellten Frage genügt es aber, das Verhalten einiger Benzophenon- und Chalkonderivate vergleichend zu betrachten (G).

Tabelle G

Benzophenonderivate	Eisessig + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Acetanhydrid + HClO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Konz.
	blaßgrünlichgelb	blaßgrünlichgelb	grünlichgelb
	fast farblos	fast farblos	gelb
	desgl.	desgl.	orange
	schwach grünlichgelb	grünlichgelb	rotorange
	blaßgrünlichgelb	grünlichgelb	orangerot
	blaßgelb	blaßgelb	rot (orangestichig)

Wie aus Tabelle G ersichtlich, tritt die tiefe Farbe in verdünnten Lösungen nicht ein, sondern erst bei höherer Säurekonzentration. Daß dies aber keine den nitrierten Körpern

eigentümliche Erscheinung ist, lehrt das Verhalten des nitrofreien Grundkörpers, dessen eigentliche Halochromie auch erst in konz. Säure sichtbar wird. Diese Benzophenonderivate sind vermutlich noch nicht basisch genug, um in verdünnten Säuren Salze zu bilden. Wenn der Grundkörper dies tut, seine Nitroderivate aber nicht, so folgt hieraus, daß die Nitrogruppe auch da, wo sie schließlich in konz. Säuren bathochrom wirkt, auf die Basizität (in positiven Ionen) abschwächend wirkt. Dies geht besonders klar hervor aus folgender Tabelle (H), die Chalkonderivate enthält.

Tabelle H

Chalkonderivate	Eisessig + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Acetan- hydrid + HClO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - Konz.
	grünlich- gelb <sup>1)</sup>	grünlich- gelb <sup>1)</sup>	grünlich- gelb <sup>1)</sup>
	blaß- grünlich- gelb	blaß- grünlich- gelb <sup>2)</sup>	orange- stichig gelb
	orange <sup>3)</sup>	gelb- orange <sup>4)</sup>	gelb- orange
		rotorange	rotorange
	rotorange	rotorange	orange- stichig rot
	rot- orange <sup>5)</sup>	orange- rot <sup>5)</sup>	rot

<sup>1)</sup> Der Farbton ist etwas verschieden.

<sup>2)</sup> In der Kälte! In der Hitze tritt gelbe bis orange Farbe auf.

<sup>3)</sup> Wird bei Erhöhung der Säurekonzentration gelber.

<sup>4)</sup> Im ersten Moment dunkel, dann heller.

<sup>5)</sup> Gegenüber dem nicht nitrierten Grundkörper deutlich bathochrom.

Hier finden wir in der Metareihe der Benzaldehydderivate ganz ähnliche Verhältnisse, wie sie voranstehend bei den Benzophenonderivaten beobachtet wurden — in verdünnten Lösungen zeigt sich kaum eine Halochromie, auch nicht in Acetanhydrid-Überchlorsäure in der Kälte, beim Erhitzen der Lösung tritt diese jedoch sofort kräftig auf, so daß die Mischung von 70 Prozent Überchlorsäure mit Essigsäureanhydrid vor Zugabe der Substanz geschehen muß, da die hierbei auftretende Wärmetönung genügt, um gelborange Halochromie zu erzeugen. In der Parareihe zeigt sich die tiefe Salzfarbe auch in kalten verdünnten Lösungen sofort. Ebenso ist dies der Fall in der Anisaldehydreihe, ja es ist hier das Meta-derivat noch so basisch, daß es schon in der Kälte mit Überchlorsäure dieselbe tiefe Halochromie zeigt wie in konz. Schwefelsäure (nur die Farbtönung ist etwas verschieden). Hier, das ist in Acetanhydrid-Überchlorsäure erkennt man auch deutlich die bathochrome Wirkung der Nitrogruppe auf der Halochromie. Damit ist nun die Frage, ob die tiefe Salzfarbe auf einer spezifischen Wirkung der konz. Schwefelsäure beruhe, in negativem Sinne entschieden.

Man darf es also als allgemeine Regel aussprechen, daß eine Nitrogruppe, die sich in einem der CO-Gruppe benachbarten Phenylkern eines Ketons befindet, die Salzfarbe bathochrom beeinflusst.

Diese bathochrome Wirkung der Nitrogruppe besteht, obwohl die Nitrogruppe, wie oben festgestellt, auf die Hydrolysenbeständigkeit der Salze abschwächend wirkt. Man könnte nun versucht sein, in der Basizitätsminderung die Ursache der bathochromen Wirkung zu sehen, haben doch schon vor zwei Jahren W. Dilthey und R. Wizinger auf einen Zusammenhang zwischen Basizitätsverstärkung und Farbaufhellung bzw. umgekehrt Basizitätsminderung und Farbvertiefung hingewiesen. Da jedoch mit einer solchen Erklärung die Diskrepanz mit der hypsochromen Wirkung andersständiger Nitrogruppen, die ebenfalls die Hydrolysenbeständigkeit der Salze herabsetzen, bestehen bliebe, muß noch ein anderer vorläufig unsichtbarer Grund für die eigentümliche Farbwirkung der Nitrogruppe vorhanden sein.

## Versuche

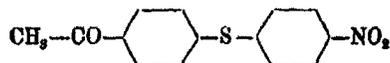
## 4'-Nitrophenyl-4-biphenylketon (Formel D, 3)

Dieses Nitroketon wurde aus Biphenyl und 4-Nitrobenzoylchlorid in Schwefelkohlenstoff mit Aluminiumchlorid mit fast 90% Ausbeute erhalten. Es bildet aus Benzol-Ligroin farblose, bei 164° schmelzende Krystalle, die sich in konz. Schwefelsäure mit gelb-oranger Farbe lösen.

0,1269 g Subst.: 0,8491 g CO<sub>2</sub>, 0,0501 g H<sub>2</sub>O. — 0,2581 g Subst.: 10,6 ccm N (23°, 760,5 mm).

C <sub>19</sub> H <sub>13</sub> O <sub>2</sub> N (M=303)	Ber. C 75,22	H 4,32	N 4,61
	Gef. „ 75,08	„ 4,41	„ 4,74

## 4-(4-Nitrophenylthio)-acetophenon,



Eine Lösung von 23 g p-Nitrodiphenylsulfid, welches nach der zur Erzielung besserer Ausbeuten etwas abgeänderten Vorschrift von F. Kehrman und E. Bauer<sup>1)</sup> bereitet wurde, in 150 ccm trockenem Nitrobenzol versetzt man unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Turbinieren derart mit 66 g heiß pulverisiertem Aluminiumchlorid, daß die hierbei auftretende Wärmetönung die Temperatur der Masse nicht über 45° steigert. Nach Absinken der Temperatur auf 35° gibt man unter weiterem Turbinieren tropfenweise 15,4 g Acetylbromid zu. Erst nach Aufhören der Bromwasserstoffentwicklung steigert man die Temperatur und hält sie noch etwa eine halbe Stunde bei etwa 50°. Nach Eingießen in mit Eisstückchen versetzte Salzsäure entfernt man das Nitrobenzol am besten durch Wasserdampfdestillation im Vakuum, so daß der Siedepunkt des Wassers etwa bei 50° liegt. Das zurückbleibende braune Öl erstarrt nach einiger Zeit und wird mit Ligroin ausgekocht. Die zunächst bräunlichen Krystalle werden durch Tierkohle weitgehend entfärbt, bleiben aber schwach gelblich und zeigen

<sup>1)</sup> F. Kehrman u. E. Bauer, Ber. 29, 2364 (1896), vgl. R. Dinklage, Diss. Bonn (1930).

einen Schmelzpunkt von 119°. Ihre Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangefarben.

0,149 g Subst.: 0,3355 g CO<sub>2</sub>, 0,0564 g H<sub>2</sub>O.

C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> O <sub>3</sub> NS (M=273)	Ber. C 61,54	H 4,08
	Gef. „ 61,41	„ 4,23

#### 4'-(4-Nitrophenylthio)-chalkon (Formel A, 2)

1 Mol 4-Nitrophenylthioacetophenon wird mit 1 $\frac{1}{5}$  Mol Benzaldehyd in heißem Äthylalkohol gelöst und nach Zusatz von Natriummethylatlösung bis zum plötzlich eintretenden Farbwechsel erhitzt. Die ausfallende Krystallmasse wird aus Ligroin umkrystallisiert und bildet dann schwefelgelbe Krystalle, die sich in konz. Schwefelsäure mit rotorange, mit der Zeit nachdunkelnder Farbe lösen. Der Körper schmilzt bei 142° (wird dann anscheinend wieder fest, so daß die Schmelze erst gegen 180° beginnt, klar zu werden).

3,176 mg Subst.: 0,106 ccm N (21,5°, 761 mm).<sup>1)</sup>

C <sub>21</sub> H <sub>15</sub> O <sub>3</sub> NS (M=361)	Ber. N 3,8	Gef. N 3,9
---	------------	------------

#### 4-Methoxy-4'-(p-Nitrophenylthio)-chalkon (Formel A, 4)

Anisaldehyd und 4-Nitrophenylthioacetophenon werden, wie oben beschrieben, kondensiert. Es resultieren aus Ligroin gelbe Krystalle vom Schmp. 154°, die sich in konz. Schwefelsäure mit roter, beim Stehen nachdunkelnder Farbe lösen.

3,163 mg Subst.: 0,106 ccm N (20°, 763 mm).<sup>2)</sup>

C <sub>22</sub> H <sub>17</sub> O <sub>4</sub> NS (M=391)	Ber. N 3,6	Gef. N 3,9
---	------------	------------

#### 3,4-Methylenedioxy-4'-(p-nitrophenylthio)-chalkon (Formel A, 6)

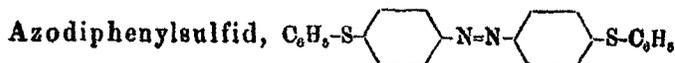
Dieses Piperonal-chalkon bildet aus Ligroin gelbe Krystalle vom Schmp. 174°, die sich in konz. Schwefelsäure rotviolett (nachdunkelnd) lösen.

3,151 mg Subst.: 0,098 ccm N (22,5°, 761 mm).<sup>1)</sup>

C <sub>23</sub> H <sub>17</sub> O <sub>4</sub> NS (M=403)	Ber. N 3,6	Gef. N 3,6
---	------------	------------

<sup>1)</sup> Analyse der Feinchemie Dr. Schoeller.

<sup>2)</sup> Die Mikro-N-Bestimmung verdanken wir Herrn Dr. A. Hansen.



Das voranstehend benötigte p-Nitrodiphenylsulfid wurde nach F. Kehrman und E. Bauer<sup>1)</sup> aus Thiophenolnatrium und p-Brom-nitrobenzol in alkoholischer Lösung bereitet. Bei einem Versuch, das p-Bromnitrobenzol durch p-Chlornitrobenzol zu ersetzen, wobei an Stelle von Äthylalkohol Isobutylalkohol zur Verwendung kam, wurde der gesuchte Nitrokörper nicht erhalten, sondern ein aus Ligroin in schönen orangegelben Nadeln krystallisierender Körper, dessen Schmelzpunkt bei 121 bis 122° liegt. Seine Lösung in konz. Schwefelsäure ist violett, in verdünnten Säuren ist er unlöslich.

4,822 mg Subst.: 12,9 mg CO<sub>2</sub>, 1,97 mg H<sub>2</sub>O. — 2,597 mg Subst.: 0,162 ccm N (22°, 765 mm). — 0,4313 mg Subst. in 21,9 g Benzol: 0,29° Gefrierpunktserniedrigung.

$C_{14}H_{15}N_2S_2$ (M=308)	Ber. C 72,4	H 4,5	N 7,04	Mol.-Gew. 308
	Gef. „ 72,96	„ 4,57	„ 7,26	„ 349

Daß es sich bei dieser Verbindung um einen Azokörper handelt, zeigte das Resultat der Reduktion. Während mit Zinkstaub und Eisessig die Reduktion nur bis zu einer zwar gut krystallisierenden, aber sehr unbeständigen Hydrazoverbindung führte, ergab die Reduktion mit Zinkchlorür in Eisessig die Spaltung an der Azobrücke unter Bildung des bei 98° schmelzenden p-Aminodiphenylsulfids, da die Mischschmelzprobe mit letzterem keine Schmelzpunktserniedrigung zeigte.

#### 4-(4-Nitrobenzoyl)-diphenyläther (Formel D, 6)

Zu einer Lösung von 10 g (1,5 Mol) Diphenyläther in wenig Schwefelkohlenstoff, der über 16 g (1,5 Mol) Aluminiumchlorid steht, läßt man allmählich eventuell unter Kühlung eine Schwefelkohlenstofflösung von 6,7 g (1 Mol) p-Nitrobenzoylchlorid fließen. Nach Beendigung der Chlorwasserstoffentwicklung gießt man den Schwefelkohlenstoff, der das unveränderte Diphenyloxyd enthält, ab und arbeitet in üblicher Weise auf. Man erhält in einer Ausbeute von 14 g aus Alkohol farblose Krystalle, die bei 121—122° schmelzen und mit konz. Schwefel-

<sup>1)</sup> A. a. O.

säure bei Berührung braunrot werden, dann in orange, allmählich ablassende Lösung gehen.

0,1612 g Subst.: 0,4218 g CO<sub>2</sub>, 0,0566 g H<sub>2</sub>O. — 0,1282 g Subst.: 5,05 ccm N (19°, 762 mm).

C <sub>19</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> N (M=319)	Ber. C 71,45	H 4,1	N 4,4
	Gef. „ 71,4	„ 3,9	„ 4,6

#### 4-(3-Nitrobenzoyl-)diphenyläther (Formel D, 5)

Die Darstellungsweise dieses Körpers war analog der voranstehend bei der p-Verbindung beschriebenen und verlief mit fast quantitativer Ausbeute. Die aus Alkohol erhaltenen farblosen Krystalle schmelzen bei 87—88° und lösen sich in konz. Schwefelsäure gelb.

0,1892 g Subst.: 5,2 ccm N (19°, 765 mm).

C <sub>19</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> N (M=319)	Ber. N 4,4	Gef. N 4,4
--	------------	------------

Die Reduktion dieses Nitrokörpers nach der voranstehend beschriebenen Methode ergab 4-(3-Aminobenzoyl-)diphenyläther, der als salzsaures Salz isoliert wurde, welches bei 200—206° unter Zersetzung schmilzt und in konz. Schwefelsäure eine gelbe Lösungsfarbe gibt.

0,1252 g Subst.: 0,0552 g AgCl.

C <sub>19</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> NCl (M=325,6)	Ber. Cl 10,89	Gef. Cl 10,91
--	---------------	---------------

Das mit Benzoylchlorid in Pyridin aus dem salzsauren Salz bereitete Benzoylderivat bildet aus Alkohol gelbweiße Nadeln, die bei 127° schmelzen.

0,1494 g Subst.: 4,7 ccm N (21°, 767 mm).

C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> N (M=333)	Ber. N 3,6	Gef. N 3,7
--	------------	------------

Das salzsaure Salz des Amins ist diazotierbar und liefert anschließend mit β-Naphthol alkalisch gekuppelt einen aus Ligroin in orangeroten Blättchen krystallisierenden Azofarbstoff, der sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe löst.

0,142 g Subst.: 7,8 ccm N (21°, 767 mm).

C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> (M=444)	Ber. N 6,3	Gef. N 6,4
---	------------	------------

#### 4,4'-Di-(4-nitrobenzoyl-)diphenyläther (Formel F, 3)

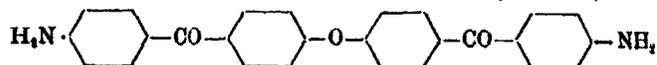
1 Mol Diphenyläther, 2 Mol p-Nitrobenzoylchlorid in Schwefelkohlenstoff werden nach und nach mit 2<sup>1</sup>/<sub>4</sub> Mol ge-

pulvertem Aluminiumchlorid versetzt. Die anfangs stürmische Reaktion wird schließlich auf dem Wasserbad zu Ende geführt. In fast quantitativer Ausbeute werden nach Reinigen des Rohproduktes durch Umlösen in Pyridin farblose Krystalle vom Schmp. 226° erhalten, die sich in konz. Schwefelsäure mit rot-oranger Farbe lösen.

0,1448 g Subst.: 0,3529 g CO<sub>2</sub>, 0,0487 g H<sub>2</sub>O. — 0,1844 g Subst.: 9,5 ccm N (15°, 755 mm).

C <sub>26</sub> H <sub>16</sub> O <sub>7</sub> N <sub>2</sub> (M=368)	Ber. C 66,65	H 3,4	N 6,04
	Gef. „ 66,4	„ 3,4	„ 6,07

4,4'-Di-(4-aminobenzoyl)-diphenyläther,



Bei der Reduktion des Nitrokörpers mit Zinnchlorür in Eisessig-Chlorwasserstoff scheidet sich das Zinndoppelsalz des Amins in orangefarbenen Krystallen teilweise aus. Da das Salz zerfließlich ist, isoliert man es nicht, sondern trägt es mit der Mutterlauge, wie voranstehend beschrieben, in 20 Prozent Natronlauge ein. Das Rohamin wird zunächst aus Pyridin-Alkohol, dann aus Toluol umkrystallisiert, so in hellgelben bei 177 bis 178° schmelzenden Krystallen, die sich in konz. Schwefelsäure orangestichig gelb lösen, erhalten.

0,1578 g Subst.: 0,4415 g CO<sub>2</sub>, 0,0709 g H<sub>2</sub>O. — 0,1392 g Subst.: 8,4 ccm N (23°, 750 mm).

C <sub>26</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub> (M=408)	Ber. C 76,4	H 4,9	N 6,86
	Gef. „ 76,3	„ 5,0	„ 6,9

Das salzsaure Salz wurde durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die Chloroformlösung des Amins als farbloser Niederschlag erhalten.

0,1396 g Subst.: 0,0808 g AgCl.

C <sub>26</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (M=481)	Ber. Cl 14,7	Gef. Cl 14,3
---	--------------	--------------

Das Chlorhydrat ist diazotierbar und dann kuppelungsfähig. Der Azofarbstoff mit β-Naphthol bildet ein rotorangefarbiges Pulver, welches sich in konz. Schwefelsäure dunkelrot, in auffallendem Licht blau löst.

0,1046 g Subst.: 6,95 ccm N (23°, 757 mm).

C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> O <sub>5</sub> N <sub>4</sub> (M=719)	Ber. N 7,8	Gef. N 7,6
---	------------	------------

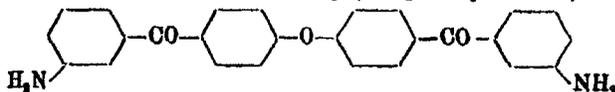
## 4,4'-(3-Nitrobenzoyl)-diphenyläther (Formel F, 2)

Die Darstellung dieses Nitrokörpers aus Diphenyläther und m-Nitrobenzoylchlorid geschah entsprechend der bei der p-Verbindung angegebenen Vorschrift. Das Rohprodukt wurde aus Pyridin mit Tierkohle umgelöst in farblosen, bei 175° schmelzenden Krystallen erhalten, die sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe lösen (beim Betupfen orange).

0,1104 g Subst.: 0,2694 g CO<sub>2</sub>, 0,0385 g H<sub>2</sub>O. — 0,1743 g Subst.: 9,05 ccm N (20°, 767 mm).

C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> (M=368)	Ber. C 66,65	H 3,4	N 6,0
	Gef. „ 66,55	„ 3,9	„ 6,1

## 4,4'-Di-(3-aminobenzoyl)-diphenyläther,



Auch hier wurde die Reduktion mit Zinnchlorür in Eisessig-Chlorwasserstoff vorgenommen. Nach üblicher Aufarbeitung wurde das Diamin aus Xylol als grünlichgelbes Krystallpulver erhalten, welches sich in konz. Schwefelsäure mit rot-oranger Farbe löst und bei 150—151° schmilzt.

0,1848 g Subst.: 0,379 g CO<sub>2</sub>, 0,0626 g H<sub>2</sub>O. — 0,1526 g Subst.: 8,8 ccm N (28°, 748 mm).

C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> (M=408)	Ber. C 76,4	H 4,9	N 6,9
	Gef. „ 76,7	„ 5,4	„ 6,6

Da der Körper in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer löslich ist, geschieht die Reinheitsprüfung am besten mit Natriumnitrit nach Aufkochen mit Salzsäure, wobei eine klare Diazoniumlösung entsteht. Diese Lösung gibt mit β-Naphthol einen aus Pyridin krystallisierbaren orangefarbenen, bei etwa 245° schmelzenden Azofarbstoff, der sich in konz. Schwefelsäure rot mit ganz schwach violetter Ablauf löst.

0,1294 g Subst.: 8,6 ccm N (21°, 767 mm).

C <sub>40</sub> H <sub>30</sub> O <sub>6</sub> N <sub>4</sub> (M=718)	Ber. N 7,8	Gef. N 7,6
---	------------	------------

## 3-(3-Nitrobenzoyl)-diphenylsulfid (Formel D, 8)

Aus 20 g Diphenylsulfid, 15 g m-Nitrobenzoylchlorid, 23 g Aluminiumchlorid in 140 ccm Schwefelkohlenstoff wurden bei langsam geleiteter Reaktion 17 g aus Ligroin umgelöst, fast

farblose Krystalle vom Schmp. 128—129° erhalten, die sich in konz. Schwefelsäure orangerot lösen.

0,1184 g Subst.: 4,1 ccm N (16°, 759 mm).

$C_{16}H_{16}O_3NS$

Ber. N 4,18

Gef. N 4,16

Di-4,4'-(3-Nitrobenzoyl)-diphenylsulfid (Formel F, 5)<sup>2</sup>

Eine Lösung von 4 g Diphenylsulfid, 9,2 g m-Nitrobenzoylchlorid in 100 ccm Schwefelkohlenstoff wird mit 17,5 g Aluminiumchlorid versetzt und die Reaktion bei Wasserbadtemperatur beendet. Nach üblicher Aufarbeitung wurden 10 g des Dinitrokörpers erhalten. Derselbe ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich, nur Nitrobenzol und Acetanhydrid nehmen ihn in der Hitze auf. Zur Reinigung wurde der Körper deshalb mehrmals aus Essigsäure-anhydrid umgelöst und so in fast farblosen Krystallen erhalten, die bei 220—230° zu gelblicher Flüssigkeit schmelzen. Ihre Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangerot.

0,1481 g Subst.: 7,1 ccm N (21°, 755 mm).

$C_{16}H_{16}O_3N_2S$

Ber. N 5,8

Gef. 5,58

Di-4,4'-(4-Nitrobenzoyl)-diphenylsulfid (Formel F, 6)

Aus 4 g Diphenylsulfid, 9,2 g p-Nitrobenzoylchlorid, 17,5 g Aluminiumchlorid in 100 ccm Schwefelkohlenstoff wurden 10,3 g Dinitrokörper erhalten, welcher seiner Schwerlöslichkeit in den meisten Solventien wegen aus Nitrobenzol umkrystallisiert wurde und so als fast farbloses Krystallpulver vom Schmp. 278° (wird vorher weich, gelbe Schmelze) erhalten wurde. Es löst sich in konz. Schwefelsäure orangestichig rot.

0,1994 g Subst.: 10,0 ccm N (18°, 755 mm).

$C_{16}H_{16}O_3N_2S$

Ber. N 5,8

Gef. N 5,84

Di-4,4'-(3-Nitrobenzoyl)-diphenylselenid (Formel F, 8)

Aus 5 g Diphenylselenid, 9,2 g m-Nitrobenzoylchlorid, 17,5 g Aluminiumchlorid in 100 ccm Schwefelkohlenstoff wurden nach Beendigung der Reaktion auf dem Wasserbad 11 g Dinitroverbindung erhalten. Auch dieser Selenkörper ist schwer löslich, kann aber aus viel Acetanhydrid umkrystallisiert und in fast farblosen Krystallen erhalten werden, die bei 221—222°

eine grünlichgelbe Schmelze geben. Ihre Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangestichig rot.

0,2016 Subst.: 8,8 ccm N (17°, 757 mm).

$C_{20}H_{16}O_6N_2Se$  Ber. N 5,3 Gef. N 5,12

Di-4,4'-(4-Nitrobenzoyl)-diphenylselenid (Formel F, 9)

Aus 5 g Diphenylselenid, 9,2 g p-Nitrobenzoylchlorid, 17,5 g Aluminiumchlorid in 100 ccm Schwefelkohlenstoff wurden in voranstehend beschriebener Weise gegen 11 g Selenid erhalten. Das sehr schwer lösliche Produkt fällt aus Nitrobenzol in gelblichen Kryställchen vom Schmp. 267—268° (wird vorher weich, gelbe Schmelze), die sich in konz. Schwefelsäure tiefrot lösen.

0,1894 g Subst.: 6,5 ccm N (15°, 745 mm).

$C_{20}H_{16}O_6N_2Se$  Ber. N 5,3 Gef. N 5,42

4-Benzoyl-4'-nitrodiphenylsulfid (Formel E, 4)

Da der Nitrokörper nur schwierig mit Säurechloriden in Reaktion tritt, wurde die Kondensation in Nitrobenzol vorgenommen. Zu einer Lösung von 20 g p-Nitrodiphenylsulfid, 18 g Benzoylchlorid in 200 ccm reinem Nitrobenzol gibt man unter Eiskühlung 46 g Aluminiumchlorid, wobei sich die Lösung dunkelrot färbte. Da sich hierbei auch bei Zimmertemperatur kein HCl entwickelte, wurde auf dem Wasserbad bis zum Aufhören der nunmehr stattfindenden Chlorwasserstoffentwicklung erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung und Abblasen des Nitrobenzols mit Wasserdampf wurde der rotbraune Rückstand mehrmals mit Ligroin ausgekocht. Man erhält so aus Ligroin mehrmals umgelöst, fast farblose, bei 145° gelb schmelzende Krystalle, die in konz. Schwefelsäure mit orange Farbe löslich sind. Die Ausbeute an reinem Produkt betrug 10,5 g.

0,2208 g Subst.: 7,85 ccm N (15°, 747 mm).

$C_{19}H_{15}O_2NS$  Ber. N 4,18 Gef. 4,14

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg

**Über N-Diäthylamino-N'-phenylharnstoff**

Von R. Stollé und W. Brandt

(Eingegangen am 6. Dezember 1930)

Charles D. Hurd und Le Roy N. Spence<sup>1)</sup> sprechen das Einwirkungsprodukt von Phenylisocyanat auf Diäthylhydrazin als einen Carbodiimidabkömmling



an und finden auch einen Stickstoffwert, der dem für  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}_3$  berechneten entspricht.

Edward Renouf<sup>2)</sup> hat bei der Einwirkung von Phenylisocyanat auf unsym. Dimethylhydrazin das zu erwartende Semicarbazid erhalten, das mit dem von R. Stollé<sup>3)</sup> und H. Nield durch Einwirkung von Phenylisocyanat auf das durch Verkochung von Dimethylcarbaminsäureazid gewonnene Produkt übereinstimmt.

Daß der bei der Einwirkung von unsym. Diäthylhydrazin entstehende Körper ein Carbodiimidabkömmling sein sollte, erschien uns so unwahrscheinlich, daß wir zu einer Nachprüfung mit dem nach der E. Fischerschen Methode (durch Reduktion von Nitrosodiäthylamin) dargestellten unsym. Diäthylhydrazin schritten. Dieses lieferte mit Phenylisocyanat unter den Bedingungen, wie sie Hurd und Spence<sup>4)</sup> anwandten, glatt

**N-Diäthylamino-N'-phenylharnstoff**

und zeigte auch den von diesen angegebenen Schmelzpunkt, ergab aber bei der Analyse nicht auf ein Carbodiimid-, sondern auf ein Semicarbazidderivat stimmende Werte.

3,710 mg Subst.: 8,680 mg  $\text{CO}_2$ , 2,750 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 3,675, 3,755 mg Subst.: 0,474, 0,663 ccm N (19°, 16°, 754, 754 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{ON}_3$ (207)	Ber. C 63,80	H 8,22	N 20,80
	Gef. „ 63,81	„ 8,04	„ 20,68, 20,69

<sup>1)</sup> Am. Soc. 49, I, 273; Chem. Zentralbl. 1927. I, 1484.

<sup>2)</sup> Ber. 13, 2172 (1880). <sup>3)</sup> Dies. Journ. 117, 202 (1927). <sup>4)</sup> A. a. O.

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

## Chinonbildung aus Nitroacetaminohydrochinon

Von **Gustav Heller** und **Theodor Hemmer**

(Eingegangen am 10. Dezember 1980)

Nietzki<sup>1)</sup> hat gefunden, daß Hydrochinondiacetat ebenso wie Dinitrohydrochinon unterhalb 0° durch rauchende Salpetersäure in Dinitrodioxychinon (Nitranilsäure) übergeführt wird. Da es nicht gelingt, dieses aus Chinon zu erhalten, so nimmt er an, daß durch die Oxydation die Chinongruppe neu eingeführt wird.

Wir haben gelegentlich untersucht, ob nach dem Austausch einer Nitrogruppe im Dinitrohydrochinon gegen die Acetaminogruppe die Oxydation noch in derselben Weise verläuft, und fanden, daß Nitroacetaminohydrochinon, welches durch partielle Reduktion der Dinitroverbindung leicht erhältlich ist, ebenfalls durch rauchende Salpetersäure zum Nitroacetaminodioxychinon oxydiert wird. Die orangegelbe Substanz ist sehr empfindlich und wird beim Erwärmen mit manchen Lösungsmitteln zersetzt. Aus Essigester sowie Eisessig läßt sie sich aber bei einiger Vorsicht umkrystallisieren; die rote alkalische Lösung verändert sich bald unter Braunfärbung. Im Gegensatz dazu bildet die schwarze alkalische Lösung des freien, aus Nitranilsäure erhaltenen Nitroaminodioxychinons nach Nietzki<sup>2)</sup> ein gut krystallisierendes Salz, aus dessen konz. Lösung Säure die Substanz in orangeroten Prismen abscheidet.

Chromsäure wirkt in anderer Weise auf Nitroacetaminohydrochinon ein. Es entsteht anscheinend ein Nitroacetaminomonooxychinon. Leider ließ sich die Substanz nicht ganz rein

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 215, 143 (1882).

<sup>2)</sup> Ber. 16, 2094 (1883); 18, 500 (1885).

erhalten, so daß eine weitere Erörterung des Reaktionsmechanismus unterbleiben muß.

Wird die alkoholische Lösung des Nitroacetaminodioxychinons mit Anilin erwärmt, so werden die Hydroxyle gegen Anilinreste ausgetauscht und es entsteht 4-Nitro-2-acetamino-3,6-dianilinochinon; die gleiche Verbindung wird auch aus der Monoxyverbindung erhalten.

### Beschreibung der Versuche

Das nach Nietzki durch Nitrieren von Diacetylhydrochinon erhaltene Dinitrohydrochinonacetat wird vorteilhafter nicht mit Natronlauge, sondern mit 5 prozent. Schwefelsäure verseift; unter Anwendung von 12—15 Teilen der Säure geht die Substanz beim Erhitzen auf dem Wasserbade innerhalb einiger Stunden in Lösung und krystallisiert acetylfrei beim Erkalten aus. Durch nochmaliges Umlösen aus Wasser wird die Verbindung rein vom Schmp. 136° erhalten.

### 2,5-Nitroacetaminohydrochinon

1 g Dinitrohydrochinon wurde in 3 g Eisessig suspendiert und mit der für die Reduktion einer Nitrogruppe berechneten Menge Zinnchlorür, 3,4 g, welche in der doppelten Menge konz. Salzsäure gelöst war, im Laufe einer Stunde versetzt, wobei man die Temperatur nicht über Handwärme steigen ließ. Die Substanz ging allmählich in Lösung; nach einigem Erwärmen auf 40—50° wurde kalt mit gesättigter Natriumacetatlösung nahezu abgestampft und Essigsäureanhydrid zugefügt, worauf beim Durchrühren rote Krystallnadeln sich abschieden. Ausbeute 74%. Durch Umkrystallisieren aus viel Wasser oder Alkohol erhielt man ziegelrote Nadeln, die gegen 226° verkohlen, ohne zu schmelzen. Die Substanz ist leicht löslich in Eisessig, schwer in Benzol und Äther.

0,1796 g Subst.: 0,2983 g CO<sub>2</sub>, 0,0642 g H<sub>2</sub>O. — 0,1944 g Subst.: 22 ccm N (16°, 754 mm).

C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> O <sub>5</sub> N <sub>2</sub>	Ber. C 45,28	H 3,77	N 18,20
	Gef. „ 45,30	„ 4,00	„ 18,26

Das Triacetylderivat schmilzt bei 183—184°.

## 2,5-Nitroaminohydrochinon

Die Abspaltung der Acetylgruppe erfolgt durch Erhitzen mit reichlichen Mengen 5 Prozent. Salzsäure unter Rückfluß bis zur Lösung. Nach starkem Eindampfen scheidet sich die Substanz auf Zugabe von Natriumacetat ab. Man erhält aus Benzol rote Krystalle, welche bei 154° verkohlen. Die Substanz ist in Aceton, Alkohol und heißem Wasser löslich.

0,2208 g Subst.: 0,8422 g CO<sub>2</sub>, 0,0669 g H<sub>2</sub>O. — 0,1563 g Subst.: 22,5 ccm N (18°, 749 mm).

C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	Ber. C 42,85	H 3,58	N 16,47
	Gef. „ 42,27	„ 3,89	„ 16,64

Durch Erhitzen mit verdünntem Alkali erfolgt Farbumschlag von Blau über Grün nach Gelb hin. Durch Diazotieren konnte keine charakteristische Substanz erhalten werden.

## 2-Nitro-5-acetamino-3,6-dioxychinon

Je 0,1g Acetaminonitrohydrochinon wurden in 1g Eisessig suspendiert und unter Eiskühlung und Schütteln tropfenweise mit rauchender Salpetersäure versetzt, bis Lösung eingetreten war, worauf in der Kälte Krystallisation erfolgte, welche nach 15 Minuten abfiltriert werden muß und mit wenig kaltem Eisessig gewaschen wird. Durch zweimalige vorsichtige Krystallisation aus Essigester wurden orangegelbe Prismen erhalten, die bei 130° sich rot färbten, bei 150° begann die Zersetzung und gegen 164° schmolz die Substanz unter Aufschäumen. Sie ist in Wasser, Alkohol, Aceton leicht löslich, auch in warmem Eisessig, schwer in Benzol, Chloroform, Äther. Aus der Mehrzahl der Lösungsmittel wurden nur Zersetzungsprodukte erhalten. In Natronlauge löst sich die Verbindung dunkelrot, nach einigen Minuten erfolgt Braunfärbung.

Im Exsiccator bis zur Konstanz getrocknet, hält die Substanz 1/2 Mol. Wasser fest, welches gegen 115° entweicht.

0,2082 g Subst.: 0,29 g CO<sub>2</sub>, 0,0616 g H<sub>2</sub>O. — 0,0958 g Subst.: 9,3 ccm N (20°, 761 mm).

C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> O <sub>7</sub> N <sub>2</sub> , 1/2 H <sub>2</sub> O	Ber. C 38,24	H 2,79	N 11,15
	Gef. „ 38,00	„ 3,31	„ 11,32

0,1069 g Subst.: 0,1565 g CO<sub>2</sub>, 0,0250 g H<sub>2</sub>O. — 0,1851 g Subst.: 19,25 ccm N (23°, 748 mm).

$C_8H_8O_2N_2$	Ber. C 88,66	H 2,47	N 11,57
	Gef. „ 88,92	„ 2,61	„ 11,80

Durch vorsichtige Oxydation des Acetaminonitrohydrochinons mit Chromsäure in Eisessig wurde eine Verbindung in geringer Menge erhalten, welche aus Essigester krystallisierte, sich oberhalb  $140^\circ$  allmählich schwärzte und nicht ganz einheitlich war. Sie scheint ein Monoxydnitroacetaminochinon zu sein, da sie mit Anilin in Alkohol das gleiche, nachstehend beschriebene Derivat gab.

0,0812 g Subst.: 8,6 ccm N ( $18^\circ$ , 764 mm).

$C_8H_8O_2N_2$	Ber. N 12,38	Gef. N 12,49
----------------	--------------	--------------

### 3,6-Dianilino-2-acetamino-5-nitrochinon

0,2 g Nitroacetaminodioxychinon wurden in 8—4 ccm Alkohol gelöst und mit 1 g Anilin versetzt. Bei vorsichtigem Erwärmen trat Farbvertiefung ein und beim Erkalten erfolgte Krystallisation. Aus viel Alkohol wurden stahlblaue Nadeln erhalten, welche sich ab  $260^\circ$  allmählich zersetzten. Leicht löslich in Aceton und heißem Eisessig, schwer in Benzol.

0,1251 g Subst.: 0,2804 g  $CO_2$ , 0,0445 g  $H_2O$ . — 0,0518 g Subst.: 6,88 ccm N ( $18^\circ$ , 752 mm).

$C_{20}H_{10}O_5N_4$	Ber. C 61,22	H 4,08	N 14,29
	Gef. „ 61,18	„ 8,98	„ 14,82

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

## Über die Einwirkung von Brom auf Phenole

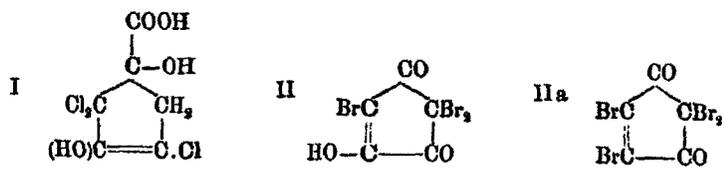
Von **Gustav Heller**

(Nach Versuchen von **Werner Dietrich**, **Theodor Hemmer**,  
**Horst Kätzel**, **Erhard Rottsahl** und **P. G. Zambalos**)

(Eingegangen am 10. Dezember 1930)

Aliphatische Ketten werden bekanntlich durch den Eintritt von Sauerstoff gelockert, so daß in vielen Fällen, namentlich durch Säure und Alkali, Spaltung oder Umformungen eintreten.

In der aromatischen Reihe hat man bei Phenolen unter der Einwirkung von Halogen manchmal tiefergreifende Veränderungen beobachtet. Brom und Chlor vermögen allerdings Phenol und auch die Dioxybenzole bei Wasserbadtemperatur nicht zu spalten; es bilden sich vielmehr Substitutionsprodukte oder es entsteht Chlor- und Bromanil. Mit Chlor und Alkali wird aber schon das einfache Phenol nach Hantzsch<sup>1)</sup> in eine Verbindung übergeführt, die zuerst als Trichlordioxyamethyl-carbonsäure, später als Trichlor-R-pentendioxy-carbonsäure (2,2,4-Trichlorcyclopentanol(1)-on-(2)-carbonsäure(1)<sup>2)</sup> (I) aufgefaßt wurde und nach Kekulé wird durch Chlordioxyd ( $H_2SO_4 + KClO_3$ ) schon Benzol zu Trichloracetylacrylsäure  $CCl_3 \cdot CO \cdot CH = CH \cdot COOH$  abgebaut.



<sup>1)</sup> Ber. 20, 2781 (1887); 22, 1246 (1889); G. Hoffmann, 22, 1264 (1889).

<sup>2)</sup> Bezeichnung im Handbuch von Beilstein.

Erst wenn drei Hydroxyle im Benzolkern enthalten sind, erfolgt mit Halogen Ringspaltung, so beim Phloroglucin und der Gallussäure. Bromanisäure (Dibromdioxychinon) wird von Brom und Alkali schon bei gewöhnlicher Temperatur in Tribromtriketo-R-pentan (II) übergeführt, wobei ein Bromadditionsprodukt als Zwischenstufe entsteht.<sup>1)</sup> Durch Phosphorpentabromid geht das Tribromderivat in Tetrabromdiketo-R-penten (IIa) über.

Es wurde nun beobachtet, daß 2,5-Nitroacetaminohydrochinon schon bei gewöhnlicher Temperatur durch überschüssiges Brom in das gleiche Endprodukt, Tetrabromdiketo-R-penten (II) verwandelt wird. Der Mechanismus der Reaktion konnte verfolgt und festgestellt werden, daß sich zuerst ein Dibrom-, darauf Tribromacetaminochinon bildet, welche beide isoliert wurden, und daß dann als nächstes Einwirkungsprodukt das Pentenderivat sich bildet. Bezüglich eines weiteren Zwischenproduktes siehe später. Es wird also zunächst die Nitrogruppe verdrängt; da andererseits Hydrochinon und Dinitrohydrochinon, wie wir uns überzeugten, durch Brom nur in Tetrabromchinon übergeführt werden, so war also die Acetaminogruppe die Veranlassung zur Aufspaltung, und es wurde weiter vermutet, daß in der Heteropolarität, welche die Substanzen durch die Anwesenheit von  $\text{NO}_2$ , Br einerseits und der Acetaminogruppe andererseits annehmen müssen, der Grund für die leichte Aufspaltbarkeit zu suchen sei. Einer der nächsten Versuche zeigte dann auch, daß diese Auffassung nicht unbegründet ist, da Acetpikraminsäure (2-Acetamino-4,6-dinitrophenol) durch Brom in Eisessig zwar nicht in der Kälte, aber bei Wasserbadtemperatur dasselbe Pentenderivat ergab.

Daraufhin ist unter dem neuen Gesichtspunkt das ganze Gebiet eingehend untersucht und das Verhalten von Nitroaminophenolen, Nitroacetamino-, Dinitroacetamino-, Nitrodiaacetaminophenolen und ähnlichen Substanzen gegen Brom in Eisessiglösung geprüft worden. Überraschenderweise verliefen die Reaktionen nicht nach einer oder wenigen Richtungen, sondern es traten zahlreiche Arten der Einwirkung auf. Um eine Über-

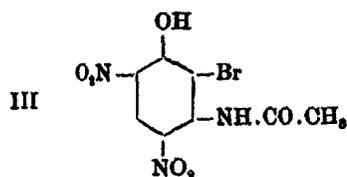
<sup>1)</sup> H. Landolt, Ber. 25, 842 (1892); Hantzsch, 21, 2440 (1888); Henle, Ann. Chem. 352, 50 (1906).

sicht über die einzelnen Umsetzungen geben zu können, scheint es zweckmäßig zu sein, verschiedene Kategorien aufzuführen, in welche das Material untergebracht werden kann.

I. Brom wirkt gar nicht ein. Es ist das zuweilen der Fall, wenn die Phenolgruppe geschützt ist. So wird 4,6-Dinitro-3-acetamino-1-acetoxybenzol von überschüssigem Brom-eisessig auf dem Wasserbade nicht angegriffen.

Auch eine tribromierte Substanz 2,4,6-Tribrom-3-acetamino-5-nitrophenol, welche aus der früher beschriebenen Aminoverbindung<sup>1)</sup> durch Acetylieren dargestellt wurde, blieb bei der Behandlung mit Brom-eisessig in der Hitze unverändert.

II. Brom tritt nur substituierend in den Kern ein. Wird 4,6-Dinitro-3-acetaminophenol mit Brom-eisessig auf dem Wasserbade erhitzt, so tritt das Halogen in 2 ein (III), gleich-



zeitig wird die Acetylgruppe eliminiert. Die Konstitution der Verbindung ergibt sich daraus, daß sie durch Diazotieren und Verkochen mit Wasser, ferner auch durch Erhitzen mit konz. Salpetersäure in 4,6-Dinitro-2-brom-1,3-resorcin übergeht.

Bei der Einwirkung von Brom-eisessig auf 4-Nitro-2-acetamino-1,3-resorcin tritt ein Bromatom wohl in 6 ein; stärkere Einwirkung verändert das Molekül in unübersichtlicher Weise.

Die Halogenierung von 6-Nitro-3-acetaminophenol führt zu 2,4-Dibrom-6-nitro-3-aminophenol (Filtrat A). Durch Diazotieren der Substanz und Behandeln mit Alkohol entsteht 2,4-Dibrom-6-nitrophenol, welches sich mit der von Goldstein beschriebenen Verbindung identisch erwies. Im Filtrat A war 2-Brom-6-nitro-3-aminophenol enthalten, aus welchem nach Eliminierung der Aminogruppe 2-Brom-6-nitrophenol erhalten wurde.

Durch Erhitzen von 3,5-Dinitro-4-acetaminophenol mit

<sup>1)</sup> G. Heller, Ber. 42, 2194 (1909).

Brom-eisessig treten unter Erhaltung der Acetylgruppen zwei Halogenatome in die noch freien Stellen 2 und 6 ein.

III. Es erfolgt außer der Substitution auch Verdrängung von Resten durch Brom. Beim energischen Bromieren von 4-Nitro-3-acetaminophenol entsteht 2,3,4,6-Tetrabromphenol, welches mit einem nach Kohn und Sussmann<sup>1)</sup> dargestellten Präparat identifiziert wurde. Bei gemäßigter Einwirkung des Halogens bildet sich zunächst 6-Brom-4-nitro-3-acetaminophenol. Die freie Aminoverbindung wurde zum Stellungsnachweis des Broms diazotiert und mit Alkohol verkocht, wobei das von Diels beschriebene 6-Brom-4-nitrophenol resultierte. Bei stärkerer Bromierung entsteht als zweites Zwischenprodukt 2,6-Dibrom-4-nitro-3-acetamino- und -aminophenol. Durch Diazotieren und Verkochen wird die Verbindung in 2,6-Dibrom-4-nitro-1,3-resorcin übergeführt.

Aus 2,4-Dinitroresorcin bildet sich bei energischer Bromierung Tetrabromresorcin, doch wurde in der Hauptsache 6-Brom-2,4-dinitroresorcin und etwas der 5-Bromdinitroverbindung erhalten.

Die Bromierung von 3- und 4-Nitrobrenzcatechin führt zu den bekannten Substanzen Tetrabrombrenzcatechin und Tetrabrom-*o*-chinon.

IV. Die Bromierung ist eine vollständige und führt zu Pentabromphenol.

Während beim Bromieren von 4-Nitro-3-acetaminophenol die Reaktion nur bis zur Bildung von Tetrabromphenol fortschreitet, entsteht unter den gleichen Bedingungen aus 3-Nitro-4-acetaminophenol Pentabromphenol. Das entspricht der Tatsache, daß einige Bromphenole leicht vollständig halogeniert werden, andere aber schwieriger.

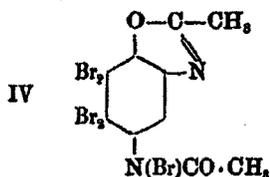
V. Außer der vollständigen Bromierung erfolgt Addition von Brom und Eintritt eines Halogenatoms in die Acetaminogruppe (Bromylbildung).

Dieser Vorgang findet bei der Einwirkung von Brom auf 2,4-Diacetaminophenol statt. Die Reaktion kann bemerkenswerterweise in zwei verschiedene Richtungen geführt werden, je nachdem man in der Kälte oder Hitze arbeitet. In ersterem

<sup>1)</sup> Monatshefte 46, 579 (1925).

Falle läßt sich das Fortschreiten der Halogenierung bei folgenden Stufen festhalten. Bei Anwendung von nur 1 Mol. Brom entsteht 2,4-Diacetamino-6-bromphenol, welches durch Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure in 2-Acetamino-6-bromchinon übergeführt wird. Nimmt man 2 Mol. Halogen, so bildet sich 2,4-Diacetamino-5,6-dibromphenol und diese Verbindung gibt mit Salpetersäure leicht 2-Acetamino-5,6-dibromchinon. Läßt man schließlich 4 Mol. Brom einwirken, so entsteht bei Vermeidung stärkerer Erwärmung 2-Acetamino-3,5,6-tribromchinon (gehört zu Abschnitt VI). Somit erfolgt bei fortschreitender Bromierung erst vollständige Substitution des Kerns und dann Chinonbildung. Bei fortgesetzter Einwirkung des Halogens schließt sich die unter X. beschriebene Aufspaltung des Benzolringes an.

Gibt man aber von vornherein einen Überschuß von Bromeisessig zum 2,4-Diacetaminophenol und erhitzt alsbald auf dem Wasserbade, so beginnt nach kurzer Zeit in der Hitze eine orangefarbene Verbindung sich auszuschcheiden, welche fünf Bromatome, aber auch noch beide Stickstoffatome enthält. Aus ihren Umsetzungen ergibt sich, daß sie 4-(N-Bromacetamino)-5,6-Tetrabrom-2,1-äthnylaminophenol (IV) sein muß, denn sie

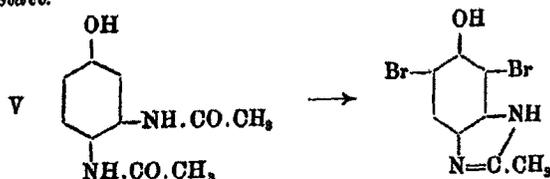


wird beim Verrühren mit Alkali in der Kälte farblos, verliert dabei drei Bromatome und geht in 4-Acetamino-5,6-dibrom-2,1-äthnylaminophenol über, welches sich durch Lösen in konz. Salzsäure zu dem beschriebenen 5,6-Dibrom-2,4-diacetaminophenol hydrolysiert. Die Bildung einer Äthnylverbindung findet nicht mehr statt, wenn durch Stehen in der Kälte Brom in das Molekül eingetreten ist; in diesem Falle erfolgt bei nachherigem Erwärmen Aufspaltung des Benzolringes (s. unter X.).

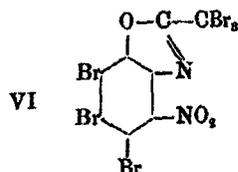
Ein in den Eigenschaften ähnliches Additionsprodukt wurde bei der Einwirkung von überschüssigem Brom in der Wärme auf 2,6-Diacetaminophenol erhalten, doch gab die Substanz, welche sich nicht umkrystallisieren ließ, wegen anscheinender

Uneinheitlichkeit keine brauchbaren Werte. Durch Erwärmen mit Natriumacetatlösung wurde auch hier Halogen herausgenommen und man erhielt durch Umkrystallisieren 6-Acetamino-3,4,5-tribrom-2,1-äthenylaminophenol. Der Umstand, daß die Reaktion nicht mehr zur Aufspaltung des Ringes führt, beruht wohl darauf, daß beim Erwärmen der Diacetaminophenollösung Äthenylbildung erfolgt, wodurch der spaltende Angriff des Broms abgeriegelt wird.

Auch in anderen Fällen wird das Molekül durch Bildung eines neuen Ringes stabilisiert. 3,4-Diacetaminophenol nimmt unter der Einwirkung von Brom-eisessig 1- und 2-Bromatome auf, dann aber bildet sich ein Benzimidazol (2-Methyl-5,7-dibrom-6-oxybenzimidazol) und eine weitere Halogenierung findet nicht statt.

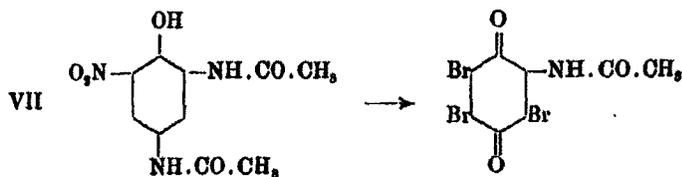


Auch die Bromierung von 3-Nitro-2-aminophenol ergab ein ähnliches Resultat. Es wurden zunächst 1- und 2-Bromatome aufgenommen, die wohl in 4 und 6 eintreten, dann aber bildet sich durch Einwirkung von Eisessig eine Äthenylverbindung, die noch 3 und 4 Atome Brom aufnimmt, welche vermutlich zum Teil in die  $\text{CH}_3$ -Gruppe eintreten, entsprechend VI,



was aus Mangel an Substanz nicht entschieden werden konnte, doch spricht die Farblosigkeit für die Annahme, da die erhaltenen Bromadditionsprodukte alle gefärbt und sehr schwer löslich waren. Ein Additionsprodukt enthält zwei Wasserstoffatome mehr, was durch die Analyse nicht ermittelt werden kann. Beim Bromieren des Diacetyl-3-nitro-2-aminophenols wurde die höchst bromierte Substanz ebenfalls erhalten.

VI. Es wird ein Chinon gebildet unter Erhaltung einer Acetaminogruppe. 2,4-Diacetamino-6-nitrophenol gibt bei der Bromierung 2-Acetamino-3,5,6-tribromchinon.

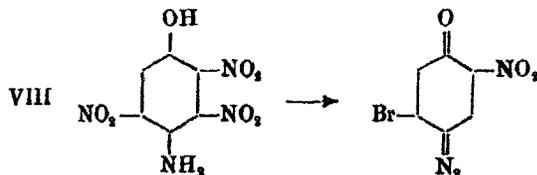


Verschiedene weitere Fälle sind in anderem Zusammenhange angeführt.

VII. Kommt es zur Bildung von Chinon, so erfolgt meist vollständige Bromierung unter Entfernung vorhandener Substituenten und Bildung von Bromanil (Tetrabromchinon), so beim 3-Nitro-4-aminophenol (ist die Substanz N acetyliert, so entsteht bemerkenswerterweise nur Pentabromphenol, wie oben erwähnt), ferner beim 2,6-Dinitro-4-acetaminophenol.

Aus 2,4-Dinitro-3-aminophenol bildet sich durch Einwirkung von Halogen zunächst das 6-Bromderivat, dessen Konstitution durch die Überführung in 2,4-Dinitro-6-brom-1,3-dioxybenzol über die Diazoverbindung, sowie in Styphninsäure (2,4,6-Trinitroresorcin) durch Salpetersäure sich ergibt, und mit überschüssigem Brom bildet sich Bromanil. Dieses wird auch aus 3,5-Dinitro-4-aminophenol, 2,3,5-Trinitro-4-acetaminophenol (bezüglich eines Zwischenproduktes siehe den übernächsten Abschnitt) und 2,5-Dinitrohydrochinon erhalten.

VIII. Sehr bemerkenswert ist folgendes Verhalten des 2,3,5-Trinitro-4-aminophenol.



Unter der Einwirkung von Brom-eisessig in der Wärme wird die Nitrogruppe in 5 durch Brom ersetzt, erstere wirkt diazotierend; es bildet sich ein Chinonazid. Die auch bei

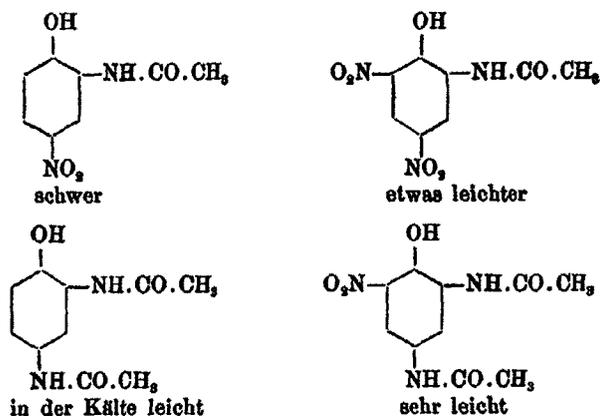
anderen Reaktionen<sup>1)</sup> als leicht beweglich erwiesene NO<sub>2</sub>-Gruppe in 3 tritt als Salpetersäure aus. Die explosive Substanz kuppelt mit alkalischer β-Naphthollösung und gibt, in Salzsäure gelöst, mit Kupferchlorür lebhaft Stickstoffentwicklung. Durch fortgesetzte Bromierung entsteht aus dem Chinonazid Bromanil.

Eine ähnliche, nicht ganz geklärte Reaktion erfolgt beim 3,5,6-Trinitro-2-aminophenol.

IX. Wie im Eingang erwähnt, führt in einzelnen Fällen der Angriff des Broms zur Aufspaltung des Benzolrings und Bildung von Tetrabromdiketo-R-penten.

Das ist der Fall beim 4-Nitro-2-acetaminophenol, leichter erfolgt die Reaktion beim 4,6-Dinitro-2-acetaminophenol. Dann gehören die im Abschnitt V näher aufgeführten Derivate des 2,4-Diacetaminophenols und 2-Acetamino-1,4-chinons hierher, sowie 2-Acetamino-5-nitrohydrochinon.

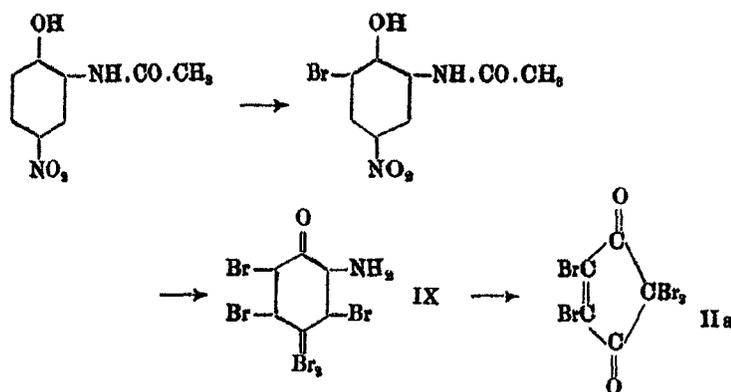
Wie man sieht, sind alle diese Substanzen Derivate des o-Acetaminophenols und sie gehen teils schwer, teils leicht mit Brom-eisessig in Tetrabromdiketopenten über, entsprechend der nachstehenden Übersicht.



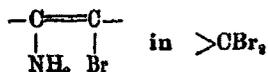
Der Reaktionsmechanismus hat sich beim 4-Nitro-2-acetaminophenol klar ermitteln lassen. Hier wird zunächst als

<sup>1)</sup> Meldola u. Stephens haben nämlich gefunden [Soc. 89, 928 (1906)], daß die Entfernung einer Nitrogruppe beim Diazotieren dadurch bedingt ist, daß sie in o- oder p-Stellung zur Diazoniumgruppe steht und daß eine zweite Nitrogruppe in o-Stellung zur ersten vorhanden ist.

Zwischenprodukt das 6-Bromderivat erhalten und aus diesem entsteht als weiteres faßbares Derivat 8,5,6-tribrom-2-amino-



1,4-chinondibromid, bei fortgesetztem Angriff des Broms folgt der Übergang des Chinondibromids in Chinon und die Aufspaltung des Moleküls, wobei die Gruppe



verwandelt wird.

Aus dem 2,4-Diacetaminophenol bildet sich zunächst 3,5,6-Tribrom-2-acetamino-1,4-chinon, worauf die Spaltung, wie vorher, schon bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt.

#### X. Bildung von Hexabromaceton.

Nach der Angabe von Hantzsch<sup>1)</sup> entsteht, wie schon Stenhouse fand, aber nicht richtig deutete, durch Einwirkung von Brom auf Bromanilsäure Hexabromaceton, wobei Tribromtriketo-R-pentan als Zwischenprodukt anzunehmen ist.

Ferner bildet sich Perbromaceton durch Einwirkung von überschüssigem Halogen auf salzsaures Triaminophenol nach Weidel und Gruber.<sup>2)</sup>

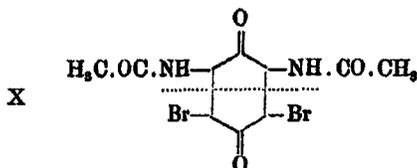
Läßt man Brom auf 2,6-Diacetylaminohydrochinon, oder besser -chinon einwirken, so treten zunächst ein und zwei Atome Halogen substituierend ein; werden dagegen 5 Mol. zur

<sup>1)</sup> Ber. 20, 2040 (1887); 21, 2441 (1888); Levy u. Sedlicka, Ann. Chem. 249, 80 (1888).

<sup>2)</sup> Ber. 10, 1145 (1877).

Anwendung gebracht, also diejenige Menge, bei deren Einwirkung auf o-Acetaminophenole sonst stets das Auftreten von Tetrabromdiketopenten beobachtet wird, so erfolgt in der Hauptsache nur Bildung von 3,5 Dibrom-2,6-diacetaminochinon und zugleich von geringen Mengen Hexabromaceton; dieses wurde als Hauptprodukt mit einem Überschuß von Brom erhalten. Tetrabromdiketopenten konnte in keinem Falle nachgewiesen werden und dürfte also wohl nicht als Zwischenprodukt entstehen.

Es ist deshalb nicht unwahrscheinlich, daß die Bildung des Perbromacetons analog der Entstehung aus Tribromtriketopentan in folgender Art vor sich geht.



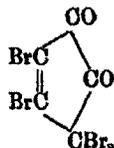
Wie schwer es ist, allgemeine Regeln aufzustellen, ergibt sich aus folgendem: Während, wie unter IX. angegeben, o-Acetaminophenole, aber auch o-Acetamino-1,4-chinone durch Brom in Tetrabromdiketohexen übergeführt werden und 2,6-Diacetaminochinon zu Perbromaceton aufgespalten wird, ist 3,6-Diacetamino-2,5-dioxychinon gegen Brom-eisessig in der Hitze beständig. Die Verbindung wurde durch Behandeln von Hexaacetyldiaminophentetrol mit dem Halogen in der Hitze erhalten, wobei nebenher in geringer Menge eine nicht näher ermittelte Aufspaltung unter Loslösung von Ammoniak erfolgt.

Im Gegensatz dazu wurde aus Nitroaminotetraoxybenzol mit Brom-eisessig in der Hitze Bromanilsäure ziemlich glatt neben etwas Perbromaceton und Bromammonium erhalten. Dies ist deshalb auffallend, weil das Natriumsalz der Bromanilsäure von Brom, welches also wie Halogen und Alkali wirkt, leicht aufgespalten wird.

Sicher ist nach dem vorliegendem Material, daß m-Aminophenole nicht zur Aufspaltung neigen, ebenso wenig p-Aminophenole, bei denen Bromanil oder Pentabromphenol als letztes Reaktionsprodukt erhalten werden; bei o-Aminophenolen ist dagegen die

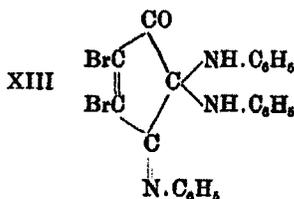
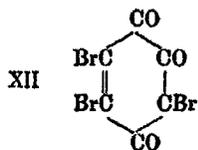
Ringspaltung häufig, und zwar nicht nur, wenn eine oder zwei Nitrogruppen im Molekül enthalten sind, sondern auch wenn in 4 eine zweite Acetaminogruppe steht; in diesen Fällen erfolgt die Aufspaltung mit überschüssigem Brom schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Tetrabromdiketo-R-penten. Wie sich aus der folgenden Abhandlung ergibt, genügt die Polarität zwischen orthoständigem Hydroxyl und Acetaminogruppe allein nicht, da auch bei schärfster Bromierung des 2-Acetaminophenols in der Hitze keine Ringspaltung erfolgt. Bei 2,6-Diacetaminophenol tritt Aufspaltung unter Bildung von Hexabromaceton ein.

Tetrabromdiketo-R-penten (IIa) ist in der Literatur<sup>1)</sup> mehrfach beschrieben und es ist auch die Formel XI



für die Verbindung in Betracht gezogen worden, doch spricht die Angabe von Zincke, daß die Substanz mit Natriumhypobromit in Bromoform und Dibrommaleinsäure zerlegt wird, für das andere Symbol.

Ob vielleicht als Zwischenprodukt bei der Bildung in allen Fällen das Triketon (XII) anzunehmen ist, welches beim Er-



hitzen mit Wasser in das Pentenderivat übergeht, muß dahingestellt bleiben. Bei der Bildung des letzteren aus Tetrabrom-

<sup>1)</sup> Jackson u. Russe, Chem. Zentralbl. 1906, I, 1011; Henle, Ann. Chem. 352, 51 (1906); Jackson u. Flint, Chem. Zentralbl. 1910, I, 1597; Diels u. Reinbeck, Ber. 43, 1273 (1910); Zincke u. Weisshaupt, Ann. Chem. 437, 86 (1924).

brenzcatechin mit Brom und Salpetersäure über das o-Chinon ist das Triketon als Zwischenprodukt isolierbar.

Die in der Literatur beschriebenen Tetrabromdiketopentene sind den Angaben ihrer Eigenschaften zufolge als identisch anzusehen; wir haben uns auch überzeugt, daß die nach Jackson dargestellte Verbindung und eine von Zincke zur Verfügung gestellte Probe mit allen hier erhaltenen Präparaten gleich waren (Mischschmelzpunkt). Doch schien ein anderer Umstand auf Isomerie hinzudeuten. Es herrscht nämlich keine Übereinstimmung in den Angaben der Anilinderivate. Während Zincke beobachtet hat, daß bei der Umsetzung mit Anilin in Eisessig eine Substanz vom Schmp. 182° entsteht, haben Jackson und Flint außer einem Anilid vom Schmp. 178° eine als Oxyanilinoanildiketocyclopenten bezeichnete Verbindung beschrieben, die nicht umkrystallisiert werden konnte und unterhalb 300° nicht schmolz, und bei unseren Versuchen wurde zunächst wieder eine andere Substanz erhalten, welche durch Eintritt von drei Anilinresten entsteht. Sie ist als 4,5-Dibrom-2-dianilino-3-anil-1-ketocyclopenten anzusehen von der Formel XIII. Es zeigte sich aber, daß es nur von den Versuchsbedingungen abhängt, ob das eine oder andere Anilid sich bildet.

### Beschreibung der Versuche

#### Bromierung des 4,6-Dinitro-3-acetaminophenols (4,6-Dinitro-3-amino-2-bromphenol) (Kätzel)

Das nach Reverdin und Widmer<sup>1)</sup> erhaltene Diacetylm-aminophenol wurde in Essigsäureanhydrid nitriert und so das Diacetat des 4,6-Dinitroaminophenols erhalten. Die Substanz blieb auch mit überschüssigem Brom in Eisessig bei längerem Erhitzen auf dem Wasserbade unverändert.

Zur Entfernung einer Acetylgruppe wurde die Verbindung mit Sodalösung zum Sieden erhitzt und die braunrote Flüssigkeit angesäuert. Der aus Essigsäure krystallisierte Niederschlag bildete schwach gelb gefärbte Nadeln vom Schmp. 167,5°.

<sup>1)</sup> Ber. 46, 4066 (1913).

1 g Dinitroacetaminophenol wurde mit 10 g Eisessig und 3,5 g Brom 8 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Die beim Erkalten sich ausscheidende Substanz krystallisiert aus Alkohol oder Eisessig und bildet gelbe Nadeln vom Schmp. 207°. Die Verbindung löst sich schwer in konz. Salzsäure, beim Erwärmen in verdünnter Natronlauge mit gelbbrauner Farbe. Die Verbindung ist das 2-Bromderivat.

0,0844 g Subst.: 11,0 cm N (19,5°, 752 mm). — 0,0662 g Subst.: 0,0451 g AgBr.

$C_8H_8O_6N_2Br$	Ber. N 15,12	Br 28,75
	Gef. „ 15,05	„ 28,99

Weitere Bromierungsversuche verliefen ergebnislos.

Das Diacetat der bromierten Verbindung entsteht durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und geringen Mengen konz. Schwefelsäure; es krystallisiert aus Alkohol in feinen Nadeln vom Schmp. 222°. Durch Lösen in konz. Schwefelsäure wird die Substanz wieder entacetyliert (ber. N 11,71, gef. N 11,58.)

Durch Erwärmen mit verdünnter Natronlauge bis zur Lösung und Ansäuern wird 4,6-Dinitro-3-acetamino-2-bromphenol erhalten, welches aus Alkohol in schwach gelben Nadeln vom Schmp. 223,5° krystallisiert (ber. N 13,13, Br 24,98, gef. N 12,92, Br 25,27).

#### Überführung des 4,6-dinitro-3-amino-2-bromphenol in 4,6-Dinitro-2-brom-1,3-dioxybenzol

1 g des Bromphenols wurde in konz. Salpetersäure (1,42) durch Erwärmen auf dem Wasserbade in Lösung gebracht und über Nacht stehen gelassen, wobei sich 0,7 g Krystalle abschieden; sie lösten sich beim Erwärmen in verdünnter Natronlauge und wurden mit Säure wieder ausgeschieden. Aus Essigsäure krystallisierten goldgelbe Nadeln vom Schmp. 192,5 bis 193°. Mit 8 Prozent. Natronlauge erhält man ein carminrotes Salz. Ausgenommen in Ligroin ist die Substanz im allgemeinen leicht löslich.

0,0643 g Subst.: 5,55 cm N (20°, 759 mm). — 0,0569 g Subst.: 0,0382 g AgBr.

$C_8H_8O_6N_2Br$	Ber. N 10,04	Br 28,67
	Gef. „ 10,04	„ 28,65

Dieselbe Verbindung entstand in folgender Weise. 0,5 g Bromdinitroaminophenol wurden in wenig konz. Schwefelsäure gelöst, etwas Wasser zugegeben und unter Eiskühlung diazotiert, wobei eine rotbraune Abscheidung erfolgte. Beim längeren Erhitzen mit Wasser hellte sich die Farbe der Substanz unter Stickstoffentwicklung auf. Durch Umkrystallisieren aus Essigsäure wurde dasselbe Dinitrobromresorcin erhalten.

#### 6-Brom-4-nitro-2-acetamino-1,3-resorcin (Hemmer)

0,1 g 2-Acetamino-4-nitroresorcin<sup>1)</sup> in 1 g Eisessig, gingen auf Zugabe von 1 Mol. Brom-eisessig beim Schütteln nach  $\frac{1}{4}$  Stunde in Lösung. Die nach 24 Stunden abgeschiedenen Krystalle wurden aus Eisessig in schwach gelben Nadeln erhalten, welche bei 173—174° schmolzen. Leicht löslich in Aceton, sonst meist schwer löslich.

0,1607 g Subst.: 13,2 ccm N (17°, 760 mm). — 0,0971 g Subst.: 0,0682 g AgBr.

$C_8H_7O_5N_2Br$	Ber. N 9,62	Br 27,49
	Gef. „ 9,66	„ 27,69

#### Bromierung von 6-Nitro-3-acetaminophenol

##### 2,4-Dibrom-6-nitro-3-aminophenol (Dietrich)

Man suspendiert 0,5 g 6-Nitro-3-acetaminophenol in 8ccm Eisessig, erwärmt auf dem Wasserbade und gibt ein Äquivalent Brom in 7 ccm Eisessig innerhalb 2 Stunden bei schwachem Erwärmen zu, worauf alles in Lösung ging. Beim Stehen schied sich ein Produkt vom Schmp. 188—190° ab (Filtrat A). Man zieht mit wenig Benzol aus und krystallisiert den Rückstand mehrmals aus Benzol und 70prozent. Alkohol, wodurch gelbe, verzweigte Nadeln vom Schmp. 199—200° erhalten wurden. Es ist 2,4-Dibrom-6-nitro-3-aminophenol.

2,472 mg Subst.: 0,191 ccm N (22°, 744 mm).

$C_{10}H_7O_5N_2Br_2$	Ber. N 8,97	Gef. N 8,75
-----------------------	-------------	-------------

Alkali löst mit roter Farbe, worauf sich ein orangegelbes Salz der unveränderten Verbindung abscheidet. Glatter ent-

<sup>1)</sup> G. Heller u. Lindner, Ber. 56, 1870 (1923).

steht dieselbe Substanz beim Bromieren mit 2 Mol. Halogen, mehr Brom ließ sich nicht einführen.

### 2,4-Dibrom-6-nitrophenol

Zum Stellungsnachweis wurde die Verbindung in konz. Schwefelsäure mit Nitrit diazotiert und allmählich Eis zugegeben. Die klare Lösung wurde mit 3—4 Teilen Alkohol versetzt; sie entwickelte beim Erhitzen lebhaft Stickstoff und schied gelbbraune Blättchen ab, welche nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 115° schmolzen. Die Darstellung der Vergleichssubstanz nach Goldstein<sup>1)</sup> stieß auf Schwierigkeiten, doch ließ sich die Verbindung durch Erwärmen von 2-Nitrophenol mit Brom und Eisessig und Wegdunsten des Broms erhalten. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol konnte der Schmelzpunkt auf 117° gebracht werden. Mischschmelzpunktdepression trat nicht ein.

Das Filtrat A wurde bis auf 3 ccm eingedampft und die beim Stehen ausgeschiedene Substanz mehrmals mit kleinen Mengen Benzol ausgezogen, wodurch unverändertes Ausgangsmaterial in Lösung ging. Der Rückstand, aus verdünntem Alkohol krystallisiert, lieferte gelbbraune Nadeln, welche nach vorheriger Dunkelfärbung bei 230° schmolzen. Die Substanz ist 2-Brom-6-nitro-3-aminophenol und im allgemeinen leicht löslich.

6,525 mg Subst. : 7,442 mg CO<sub>2</sub>, 1,333 mg H<sub>2</sub>O. — 2,991 mg Subst. : 0,321 ccm N (20°, 736 mm).

C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Br	Ber. C 30,91	H 2,15	N 12,02
	Gef. „ 31,11	„ 2,29	„ 12,11

Wird durch Erwärmen mit 75 prozent. Schwefelsäure gelöste Substanz mit festem Nitrit diazotiert und nach Zusatz von Alkohol bis zur Beendigung der Zersetzung erhitzt, so scheidet sich ein dunkles Öl ab, welches in der Kälte fest wird und nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 66—68° schmilzt. Das so erhaltene 2-Brom-6-nitrophenol wurde mit der nach Meldola und Streatfield<sup>2)</sup> dargestellten Substanz identisch befunden.

<sup>1)</sup> Journ. d. russ. chem. Ges. 10, 354 (1878).

<sup>2)</sup> Soc. 73, 688 (Chem. Zentralbl. 1899, I, 201).

### Einwirkung von Brom auf 3,5-Dinitro-4-acetaminophenol

#### 3,5-Dinitro-4-acetamino-2,6-dibromphenol (Kätzel)

Nach Reverdin und Dressel wurden 5 g Diacetyl-p-aminophenol in die fünffache Menge Salpetersäure (1,52) bei  $-13$  bis  $-10^{\circ}$  eingetragen und eine Stunde in der Kälte stehen gelassen, dann auf Eis gegossen. Die Monoacetylverbindung wurde durch Erhitzen mit Sodalösung bis zum Sieden erhalten.

0,7 g Dinitroacetaminophenol wurden in der zehnfachen Menge Eisessig suspendiert und mit 2,5 g Brom versetzt. Die Substanz ging nach einigem Schütteln in Lösung und dann erfolgte Krystallisation. Nach 3 Stunden wurde filtriert; aus starker Essigsäure schieden sich farblose Nadeln aus vom Zersetzungspunkt  $274,5^{\circ}$  (unter Bräunung ab  $245^{\circ}$ ). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol, in Natronlauge orangerot.

0,1106 g Subst.: 10,0 ccm N ( $18^{\circ}$ , 749 mm). — 0,0684 Subst.: 0,0644 g AgBr.

$C_8H_6O_6N_2Br_2$	Ber. N 10,53	Br 40,07
	Gef. „ 10,45	„ 40,06

Die acetylfreie Substanz, 3,5-Dinitro-4-amino-2,6-dibromphenol, wird durch Lösen der Acetylverbindung in konz. Schwefelsäure und einstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade gewonnen. Der mit Wasser erhaltene Niederschlag krystallisiert aus starker Essigsäure in braunen Nadeln vom Schmp.  $198^{\circ}$ . Der Körper ist leicht löslich, ausgenommen in Ligroin, von Salpetersäure wird er nicht verändert.

0,0842 g Subst.: 3,5 ccm N ( $21^{\circ}$ , 750 mm). — 0,0625 g Subst.: 0,0658 g AgBr.

$C_8H_6O_6N_2Br_2$	Ber. N 11,77	Br 44,79
	Gef. „ 11,72	„ 44,80

#### Bromierung des 3,5-Dinitro-4-aminophenols

Als 0,1 g Dinitroaminophenol in 1 g Eisessig mit 0,4 g Brom 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt wurden, schieden sich beim längeren Stehen gelbe Blättchen ab, die bei  $294^{\circ}$  schmolzen und mit Bromanil keine Depression gaben.

## Bromierung von 4-Nitro-3-acetaminophenol (Dietrich)

Nach Reverdin und Widmer<sup>1)</sup> wurde durch Nitrieren von Diacetyl-m-aminophenol die 4-Nitro- neben der 6-Nitro- Verbindung erhalten; erstere wird beim Eingießen in Eis leicht gewonnen, das Filtrat zweckmäßig alsbald mit Soda und Natriumacetat abgestumpft, wodurch die Ausscheidung des 6-Nitrokörpers beschleunigt wird. Man reinigt dann durch wiederholtes Ausziehen mit kleinen Mengen verdünnten Alkohols und kann durch Krystallisieren aus Alkohol und Eisessig oder auch aus Aceton die 6-Nitroverbindung rein erhalten.

## 6-Brom-4-nitro-3-acetaminophenol

0,5 g 4-Nitro-3-acetaminophenol in der zehnfachen Menge Eisessig wurden mit etwas mehr als 1 Mol. Brom in Eisessig versetzt; Reaktion erfolgt erst beim Erwärmen auf dem Wasserbade, ohne daß die Substanz in Lösung geht. Sie ist im allgemeinen schwer löslich und krystallisiert aus Eisessig in gelben Blättchen, welche sich von 270° ab dunkel färben und gegen 295° unter Zersetzung schmelzen.

2,895 mg Subst.: 0,248 ccm N (19°, 749,5 mm). — 0,1008 g Subst.: 0,0686 g AgBr.

$C_8H_7O_4N_2Br$	Ber. N 10,18	Br 29,09
	Gef. „ 9,88	„ 28,97

## 6-Brom-4-nitro-3-aminophenol

Wird die Acetylverbindung mit alkoholischem Kali unter Zusatz von starker wäßriger Lauge erwärmt, so tritt vorübergehend Lösung ein, beim Abkühlen scheidet sich das Kaliumsalz in orangefarbigem Blättchen ab. Das freie Phenol krystallisiert aus Eisessig in rotbraunen Nadelbüscheln, welche bei 244° unter Zersetzung schmelzen und im allgemeinen schwer löslich sind.

2,901 mg Subst.: 0,800 ccm N (28°, 749 mm). — 0,0717 g Subst.: 0,059 g AgBr.

$C_8H_8O_3N_2Br$	Ber. N 12,05	Br 34,41
	Gef. „ 12,03	„ 35,01

<sup>1)</sup> Ber. 46, 4066 (1918).

### Überführung in 6-Brom-4-nitrophenol

Man trägt 50 mg Bromnitroaminophenolkalium in 2 ccm 50 Prozent. Schwefelsäure ein und diazotiert unter Kühlung; nach erfolgter Lösung gibt man 6—8 ccm Alkohol zu, kocht auf bis zur beendeten Stickstoffentwicklung und dampft ein. Nach dem Abstumpfen mit wenig Soda hatten sich am anderen Tage Nadeln abgeschieden, welche sich aus verdünntem Alkohol krystallisieren ließen und bei 113° schmolzen; sie stimmten auch in den übrigen Eigenschaften mit dem 6-Brom-4-nitrophenol von Diels<sup>1)</sup> überein.

5,281 mg Subst.: 0,289 ccm N (17°, 743 mm). — 4,11 mg Subst.: 0,224 ccm N (17°, 743 mm).

$C_6H_4O_2NBr$  Ber. N 6,90 Gef. N 6,27

### 2,6-Dibrom-4-nitro-3-acetaminophenol

Wird die Halogenierung so wiederholt, daß man schnell mit etwas mehr als 1 Mol. Brom erhitzt, so erhält man neben dem 6-Bromderivat nach dem Einengen des Eisessigs ein Gemisch, aus dem durch fraktioniertes Krystallisieren aus verdünntem Alkohol als schwer löslich ein Rohprodukt vom Schmp. 192—195° und als leichter löslich eine Substanz B vom Schmp. 162,5° erhalten wird.

Ersteres ist gut löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig, Chloroform und wird durch wiederholtes Krystallisieren aus verdünntem Alkohol in gelb orangefarbenen Nadeln vom Schmp. 205° erhalten. Es ist 2,6-Dibrom-4-nitro-3-acetaminophenol.

3,744 mg Subst.: 3,645 mg CO<sub>2</sub>, 0,596 mg H<sub>2</sub>O. — 9,65 mg Subst.: 10,190 mg AgBr.

$C_8H_6O_4N_2Br_2$  Ber. C 27,12 H 1,71 Br. 45,12  
Gef. „ 26,55 „ 1,78 „ 44,95

### 2,6-Dibrom-4-nitro-3-aminophenol

Beim Erwärmen der Substanz mit 30 Prozent. Natronlauge tritt vorübergehend Lösung ein und beim Abkühlen scheidet sich ein tief orangefarbenes Natriumsalz ab. Die freie Substanz, welche identisch mit B ist, schmilzt bei 162,5° unter lebhafter Zersetzung. Die Verbindung wird auch durch Bro-

<sup>1)</sup> Ber. 38, 1491 (1905).

mieren des 6-Brom-4-nitro-3-aminophenol in der zehnfachen Menge Eisessig mit 1—2 Mol. Brom erhalten; sie ist leicht löslich und scheidet sich durch Lösen in Alkohol, Zugabe von Wasser und Verdunsten des Alkohols in eisgelben Nadeln ab. Die Substanz ist 2,6-Dibrom-4-nitro-3-aminophenol.

4,315 mg Subst.: 0,885 ccm N (28°, 749 mm).

$C_6H_4O_2N_2Br_2$  Ber. N 8,97 Gef. N 8,81

Löst man die Substanz in wenig konz. Schwefelsäure, diazotiert unter Kühlung mit festem Nitrit und versetzt allmählich mit Eis, so erhält man eine klare Lösung, welche beim Erhitzen unter Stickstoffentwicklung eine Verbindung abscheidet, die aus Alkohol mit Tierkohle, in bräunlich gelben Krystallen vom Schmp. 146,5° ausfällt. Der Körper erwies sich als identisch mit dem von Dahmer<sup>1)</sup>, sowie Raiford und Heyl<sup>2)</sup> erhaltenen 2,6-Dibrom-4-nitro-1,3-resorcin vom Schmelzpunkte 147—149°.

### 2,3,4,6-Tetrabromphenol

Erhitzt man 1 g 4-Nitro-3-acetaminophenol mit 10 ccm Brom-eisessiglösung (1:1) energisch unter Rückfluß, so erfolgt im Laufe einer halben Stunde völlige Lösung, worauf man den Überschuß des Halogens durch weiteres Erwärmen verjagt. Über Nacht krystallisiert Tetrabromphenol aus, welches durch Umkrystallisieren aus Ligroin in farblosen Nadeln vom Schmp. 140° erhalten wurde.

12,45, 10,04 mg Subst.: 8,09, 6,52 mg CO<sub>2</sub>, 0,63, 0,50 mg H<sub>2</sub>O.

$C_6H_2OBr_4$  Ber. C 17,59 H 0,49  
Gef. „ 17,72, 17,71 „ 0,57, 0,56

Die Verbindung wurde mit einem nach Benedikt<sup>3)</sup> dargestellten Präparat identifiziert, sowie durch die Überführung in Tribromchinon nach Kohn und Sussmann.<sup>4)</sup> Durch Erhitzen von 0,2 g mit 1 g Brom und 0,08 g Eisenchlorid im Rohr auf 60° wurde Pentabromphenol erhalten, welches nach

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 333, 360 (1904).

<sup>2)</sup> Amer. Chem. Journ. 44, 210 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 1217.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. 199, 132 (1879).

<sup>4)</sup> Monatsch. 46, 579 (1925).

dem Umkristallisieren aus Eisessig und dann aus Chloroform rein war.

#### 2,4-Dinitro-6-brom-1,3-resorcin (Hemmer)

2,4-Dinitroresorcin wurde in Eisessig gelöst und mit etwas überschüssigem Brom einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Die nach längerem Stehen ausgeschiedene Substanz wurde mit konz. Natriumacetatlösung erwärmt, worauf sich beim Erkalten ein Natriumsalz abschied, aus dem Dinitrobromresorcin erhalten wurde, welches nach dem Krystallisieren aus Eisessig sowie Petroläther bei 89° schmolz und mit der später beschriebenen Substanz identisch war.

0,756 g Subst.: 6,55 ccm N (23°, 753 mm).

$C_6H_3O_6N_2Br$  Ber. N 10,03 Gef. 9,89

Bei diesem Versuch entstanden nebenher in geringer Menge Nadeln vom Schmp. 67°, welche das in der Literatur beschriebene 5-Brom-2,4-dinitroresorcin sein dürften, auch etwas Tetrabromresorcin vom Schmp. 167° wurde isoliert.

Bei der Bromierung von 4,6-Dinitroresorcin konnte unter verschiedenen Verhältnissen nur das bekannte 2-Bromderivat erhalten werden, welches aus Eisessig krystallisiert und bei 192° schmilzt.

#### 2-Brom-6-nitro-4-acetamino-1,3-resorcin

0,1 g 4-Acetamino-6-nitroresorcin<sup>1)</sup> wurde in wenig Eisessig mit Brom-eisessig versetzt, worauf die Substanz in Lösung ging, dann wurde noch 15 Minuten auf 70° erwärmt. Nach 24 Stunden hatten sich gelbe Nadeln ausgeschieden, welche aus Alkohol in Nadelbüscheln krystallisierten und bei 226° unter Aufschäumen schmolzen. Aceton löst leicht, Benzol und Eisessig schwer.

0,0702 g Subst.: 5,85 ccm N (16°, 750 mm). — 0,0692 g Subst.: 0,0450 g AgBr.

$C_8H_7O_5N_2Br$  Ber. N 9,62 Br 27,49  
Gef. „ 9,71 „ 27,67

Bei einem schärfer durchgeführten Bromierungsversuch entstanden in geringer Menge Nadeln vom Schmp. 82—84°.

<sup>1)</sup> G. Heller, Ber. 43, 2583 (1922).

Tetrabrombrenzcatechin und Tetrabrom-o-chinon  
aus 3- und 4-Nitrobrenzcatechin (Rottsahl)

3- und 4-Nitrobrenzcatechin wurden nach Weselsky und Benedikt<sup>1)</sup> aus Brenzcatechin durch Nitrieren in ätherischer Lösung dargestellt. Der Schmelzpunkt der reinen 4-Nitroverbindung wurde bei 175° gefunden (W. u. B. 168°).

Da schon Monobromderivate beider Isomeren beschrieben sind, wurden 4 g des 4-Derivats mit 50 ccm Brom-eisessig (1:2) längere Zeit bis zum Sieden erhitzt, worauf beim Erkalten reichliche Mengen Tetrabrombrenzcatechin ausfielen (Filtrat B).

7,148 mg Subst.: 4,852 mg CO<sub>2</sub>, 0,482 mg H<sub>2</sub>O.

C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Br <sub>4</sub>	Ber. C 16,9	H 0,47
	Gef. „ 16,6	„ 0,76

Beim Verdünnen des Filtrats B mit Wasser schied sich rotes Tetrabrom-o-chinon ab. Dieselben Substanzen wurden auch bei energischer Bromierung des Isomeren erhalten.

Bromierung des 3-Nitro-4-acetylamino-phenols,  
Pentabromphenol (Kätzel)

Ausgegangen wurde von der Diacetylverbindung des p-Amino-phenols, welche mit 1 $\frac{1}{2}$  Teilen konz. Salpetersäure (1,5), nicht rote rauchende, wie angegeben ist, nitriert wurde; die krystallisierte Substanz führte man durch Lösen in Alkali und Ausfällen in 3-Nitro-4-acetylamino-phenol<sup>2)</sup> über. Dieselbe Verbindung wurde durch längeres Erwärmen des Diacetylkörpers mit Eisessig und 1 Mol. Brom auf dem Wasserbade erhalten.

Als 3 g der Monoacetylverbindung in 15 g Eisessig mit 4 g Brom in 8 g Eisessig längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt wurden, schied sich nach dem Erkalten Pentabromphenol ab, welches durch Krystallisation aus Alkohol rein vom Schmp. 225° erhalten wurde. Aus der Mutterlauge konnte nur dieselbe Substanz gewonnen werden.

0,0678 g Subst.: 0,180 g AgBr.

C <sub>6</sub> HOBBr <sub>5</sub>	Ber. Br 81,78	Gef. Br 81,59
-----------------------------------	---------------	---------------

<sup>1)</sup> Monatsh. 3, 386 (1882).

<sup>2)</sup> Hähle, dies. Journ. [2] 43, 62 (1891).

Bei der Bromierung des 3-Nitrodiacetyl-4-aminophenols wurde zuerst eine Acetylgruppe abgespalten, worauf die Reaktion den obigen Verlauf nahm.

#### Bromierung des 3-Nitro-4-aminophenols

Der Umstand, daß das in der Aminogruppe befindliche Acetyl in saurer Lösung schwer zu entfernen ist, bringt es mit sich, daß das freie 3-Nitro-4-aminophenol sich gegen Brom anders verhält als sein Acetylderivat.

0,5 g 3-Nitro-4-aminophenol, erhalten durch Kochen der Acetylverbindung mit konz. Salzsäure, wurden in 5 g Eisessig suspendiert und 2 g Brom zugegeben. Unter Erwärmen erfolgt Lösung und die Umsetzung wird durch weiteres Erhitzen auf dem Wasserbade zu Ende geführt.

Nach dem Erkalten gab man Wasser bis zur Trübung zu und ließ stehen. Die ausgeschiedene Substanz wurde zuerst aus Eisessig krystallisiert und dann wiederholt aus Alkohol, wobei gelbe Blättchen vom Schmp. 292° erhalten wurden, welche sich mit Bromanil identisch erwiesen.

#### Einwirkung von Brom auf 2,4-Diacetaminophenol (Zambalos). 2,4-Diacetamino-6-bromphenol

2 g des nach Stuckenberg sowie Lumière und Barbier<sup>1)</sup> dargestellten 2,4-Diacetaminophenol wurden in 10 g Eisessig mit 1 Mol. Brom-eisessiglösung versetzt; es erfolgte langsam Lösung und dann Krystallisation, 2,7 g. Aus Alkohol farblose Prismen vom Schmp. 215°. Die Verbindung ist auch in Eisessig und heißem Wasser löslich, schwerer in Essigester und Benzol (ber. Br 27,84, gef. Br 28,02).

#### 2-Acetamino-6-Bromchinon

2,2 g des Bromphenols wurden mit 10 ccm Salpetersäure (1,4) und 40 ccm Wasser erwärmt, wobei Lösung und Abscheidung des Chinons erfolgte. Aus Alkohol wurden orange-farbene Blättchen vom Schmp. 188° erhalten. Leicht löslich in Toluol, schwerer in Eisessig, Alkohol, von Alkali tiefbraun.

<sup>1)</sup> Chem. Zentralbl. 1905 II; 466.

0,0977 g Subst.: 4,65 ccm N (18°, 766 mm). — 0,1125 g Subst.:  
0,0873 g AgBr.

$C_9H_9O_2NBr$	Ber. N 5,74	Br 32,78
	Gef. „ 5,68	„ 33,02

Durch Lösen der Substanz in heißem Alkohol und Zusatz von schwefliger Säure tritt Entfärbung ein nach vorübergehender Dunkelfärbung und beim Erkalten erhält man das Hydrochinon vom Schmp. 154°, welches sich in Alkohol mit Eisenchlorid wieder in das Chinon verwandeln läßt.

#### Überführung in Tetrabromdiketo-R-penten

2-Acetamino-6-bromchinon geht in der achtfachen Menge Eisessig, mit überschüssigem Brom schon bei 24 stündigem Stehen in der Kälte, schneller und recht glatt beim Erwärmen in Tetrabromdiketo-R-penten über; durch Zusatz von Wasser wurde die Substanz abgeschieden und aus Ligroin krystallisiert. Schmp. 143—144°.

#### 2,4-Diacetamino-5,6-dibromphenol

Die Substanz entstand, wie die Monobromverbindung,<sup>2</sup> bei Anwendung von 2 Mol. Brom. Auf Zugabe von etwas Wasser schied sich der Körper ab; er krystallisiert aus heißem Wasser mit 2 Mol. Lösungsmittel und schmilzt bei 188,5°, wasserfrei bei 208°.

0,844 g Subst.: 0,0809 g  $H_2O$ . — 0,1003 g getrockn. Subst.: 6,6 ccm N (19°, 758 mm). — 0,0717 g Subst.: 0,0788 g AgBr.

$C_{10}H_{10}O_3N_2Br_2 + 2H_2O$	Ber. $H_2O$ 8,96	Gef. $H_2O$ 8,98
$C_{10}H_{10}O_3N_2Br_2$	Ber. N 7,65	Br 43,87
	Gef. „ 7,67	„ 43,80

Die Lösungsverhältnisse sind ähnlich wie bei der Monobromverbindung.

#### 2-Acetamino-5,6-dibromchinon

Die Oxydation mit verdünnter Salpetersäure erfolgt sehr leicht. Die aus Alkohol krystallisierte Verbindung bildet orangeglänzende Nadeln vom Schmp. 213°. Leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol, Essigester, Benzol; in Natronlauge mit hellbrauner Farbe.

0,0683 g Subst.: 2,55 ccm N (18°, 764 mm). — 0,0780 g Subst.:  
0,0902 g AgBr.

$C_9H_6O_3NBr_2$	Ber. N 4,33	Br 49,53
	Gef. „ 4,40	„ 49,22

Die Substanz tritt in Alkohol mit Anilin leicht in Reaktion. Das mit schwefliger Säure in Alkohol erhaltene Hydrochinon krystallisiert aus Benzol in farblosen Nadeln vom Schmp. 188° und wird von Salpetersäure oder Eisenchlorid wieder zum Chinon oxydiert. Mit Eisessig und Brom erfolgt leicht schon in der Kälte Überführung in Tetrabromcyclopenten. Mit weniger Brom wurde in der Kälte eine Verbindung vom Schmp. 115° erhalten, die sich nicht umkrystallisieren ließ.

Das gleiche Chinon entsteht auch aus Acetaminonitrohydrochinon (vgl. unten).

#### 2-Acetamino-3,5,6-tribromchinon

0,5 g 2,4-Diacetaminophenol in 3 g Eisessig wurden mit 1,55 g (4 Mol.) Brom versetzt. Es erfolgte Lösung unter Erwärmung des Gemisches. Nach kurzem Stehen schied sich bei vorsichtiger Zugabe von Wasser die Substanz aus. Aus Alkohol bildeten sich goldgelbe Blättchen vom Schmp. 198°.

0,0998 g Subst.: 3,05 ccm N (21,5°, 752 mm). — 0,0730 g Subst.:  
0,1023 g AgBr.

$C_9H_4O_3NBr_3$	Ber. N 3,48	Br 59,7
	Gef. „ 3,51	„ 59,64

Die Verbindung ist im allgemeinen leicht löslich, schwerer in Äther und Ligroin. Sie wird von Alkali mit grüner Farbe aufgenommen, die alsbald rotbraun wird; konz. Schwefelsäure färbt blaviolett. Das zugehörige Hydrochinon, in heißem Alkohol mit schwefliger Säure erhalten, schmilzt bei 212° und wird wieder zum Chinon oxydiert. Durch Stehen mit reichlichem Brom-eisessig in der Kälte geht das Tribromchinon leicht in Tetrabromdiketo-R-penten über.

#### Überschüssiges Brom und 2,4-Diacetaminophenol.

##### 4-(N-Brom-acetamino)-5,6-Tetrabrom-2,1-äthylenaminophenol (Formel IV)

2 g 2,4-Diacetaminophenol wurden mit 12 g Eisessig und 8 g Brom versetzt, wobei Lösung erfolgte; beim Erhitzen auf

dem Wasserbade begann sich nach 10 Minuten eine hellorange-farbene Verbindung abzuscheiden. Nach weiteren 10 Minuten wurde warm abfiltriert und mit Eisessig gewaschen. 3,7 g (Filtrat B). Die Substanz ließ sich nicht unverändert umkrystallisieren. Sie beginnt gegen  $180^{\circ}$  blaß zu werden und Gas zu entwickeln, färbt sich um  $200^{\circ}$  dunkel und schmilzt allmählich oberhalb  $210^{\circ}$ .

0,1524 g Subst.: 6,2 ccm N ( $20^{\circ}$ , 751 mm). — 0,1264 g Subst.: 0,1997 g AgBr.

$C_{10}H_7O_2N_2Br_2$	Ber. N 4,77	Br 68,14
	Gef. „ 4,68	„ 67,24

Das Filtrat B ergab mit Wasser eine Ausscheidung, die sich nach dem Krystallisieren aus Ligroin als Tetrabromdiketo-R-penten erwies.

#### 4-Acetamino-5,6-dibrom-2,1-äthylaminophenol

2,4 g des vorherigen Additionsproduktes wurden mit 20 g 2n-Natronlauge behandelt, wodurch die Substanz bei gewöhnlicher Temperatur, ohne in Lösung zu gehen, zunächst rot und dann farblos wurde; schließlich erwärmte man noch kurze Zeit, 1,2 g. Aus Alkohol bildeten sich farblose Nadeln vom Schmp.  $245^{\circ}$ .

0,1018 g Subst.: 7,1 ccm N ( $19^{\circ}$ , 754 mm). — 0,1088 g Subst.: 0,1175 g AgBr.

$C_{10}H_8O_2N_2Br_2$	Ber. N 8,05	Br 45,96
	Gef. „ 8,09	„ 45,96

Leicht löslich in Eisessig, Chloroform, schwer in Essigester, Benzol, Äther und Wasser. Durch Erwärmen mit Eisessig und Brom wird das orangefarbige Additionsprodukt zurück-erhalten.

0,3 g 4-Acetamino-5,6-dibrom-2,1-äthylaminophenol wurden mit 4 g rauchender Salzsäure versetzt, worin sich die Verbindung löste. Nach einer  $\frac{1}{4}$  Stunde verdünnte man mit der fünffachen Menge Wasser, worauf farbloses 2,4-Diacetamino-5,6-dibromphenol ausfiel, welches nach dem Umkrystallisieren aus Wasser den Schmp.  $188,5^{\circ}$  und die Eigenschaften der oben beschriebenen Substanz zeigte (Mischschmelzpunkt).

0,4 g der Äthylverbindung wurden in 6 g Salpetersäure (1,4) eingetragen und vorsichtig bis zur Orangefärbung erwärmt.

Nach dem Erkalten fiel auf Zusatz von Wasser 2-Acetamino-5,6-dibromchinon aus, welches aus Alkohol rein erhalten wurde (Mischschmp. 218°).

Einwirkung von Brom auf 2,6-Diacetaminophenol.  
2,6-Diacetaminophenol

4 g 2,6-Diaminophenolchlorhydrat, dargestellt nach Post, wurden mit 7 g Natriumsulfit in 40 g Wasser gelöst und 5 g Essigsäureanhydrid eingeführt; beim Stehen krystallisierte die Acetylverbindung aus. Aus Chloroform wurden farblose Nadeln vom Schmp. 170° erhalten. Die im allgemeinen leicht lösliche Substanz gibt in wäßriger Lösung mit Oxydationsmitteln eine kirschrote Färbung, darauf Abscheidung einer rotbraunen Verbindung.

2,6-Diacetylamino-(3,5?)-dibromphenol

Man versetzte 1 g 2,6-Diacetylamino-phenol in 5 g Eisessig mit 2,45 g Brom, wobei das Gemisch unter Erwärmung homogen wurde. Nach einer Stunde fiel das Dibromderivat auf Zusatz von Wasser krystallinisch aus, 1,1 g. Aus Eisessig schieden sich kleine, farblose Prismen vom Schmp. 208° ab. Ist im allgemeinen schwer löslich.

5,412 mg Subst.: 6,52 mg CO<sub>2</sub>, 1,49 mg H<sub>2</sub>O. — 0,1074 g Subst.: 7,1 ccm N (20°, 751 mm). — 0,092 g Subst.: 0,0908 g AgBr.

C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	Ber. C 32,79	H 2,73	N 7,65	Br 43,67
	Gef. „ 32,85	„ 3,08	„ 7,61	„ 43,90

Wandte man bei dem Versuche nur 1 Mol. Halogen an, so ließ sich ein Monobromderivat vom Schmp. 215° unter Zersetzung isolieren (ber. Br. 27,84, gef. Br 28,15).

Einwirkung von überschüssigem Brom  
auf 2,6-Diacetaminophenol

0,7 g 2,6-Diacetaminophenol in 5 g Eisessig wurden mit 2,8 g Brom versetzt, worauf Lösung erfolgte; beim Erwärmen schied sich allmählich eine orangegelbe Verbindung aus, 1,8 g. Sie ließ sich nicht umkrystallisieren, schmilzt gegen 161—163° unter Zersetzung und ist eine dem aus 2,4-Diacetaminophenol und überschüssigem Brom erhaltenen Additionsprodukt analoge Verbindung.

**6-Acetylamino-3,4,5-tribrom-2,1-äthenylaminophenol**

1 g des Additionsproduktes wurde mit 20 ccm Natriumacetatlösung behandelt. Die Substanz wurde zuerst tief carminrot, dann bräunlichweiß; es wurde noch  $\frac{1}{4}$  Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, 0,7 g. Aus Eisessig krystallisierten farblose Nadeln vom Schmp. 226°. Leicht löslich in Eisessig, Chloroform und Alkohol, schwerer in Benzol, nicht löslich in Alkali.

0,1077 g Subst.: 6,1 ccm N (18°, 748 mm). — 0,0919 g Subst.: 0,1213 g AgBr.

$C_{10}H_7O_2N_2Br_3$	Ber. N 6,56	Br 56,21
	Gef. „ 6,54	„ 56,17

**2,6-Diacetaminochinon**

0,5 g 2,6-Diacetaminophenol wurden in 5 g mit Eis gekühlte starke Salpetersäure eingetragen. Die Substanz geht mit tiefrotbrauner Farbe in Lösung; nach kurzer Zeit ließ sich das Chinon durch Eingießen in Eiswasser isolieren. Orangefarbige Nadeln aus Eisessig vom Schmp. 270° unter Zersetzung.

5,09 mg Subst.: 10,08 mg  $CO_2$ , 2,09 mg  $H_2O$ . — 0,0688 g Subst.: 7,45 ccm N (19°, 754 mm).

$C_{10}H_8O_4N_2$	Ber. C 54,06	H 4,5	N 12,6
	Gef. „ 53,78	„ 4,59	„ 12,55

Die Substanz löst sich in Alkali mit brauner Farbe. Die braune Lösung in konz. Schwefelsäure wird mit wenig Wasser tiefviolett. In organischen Lösungsmitteln ist die Verbindung schwer löslich. In Alkohol und Anilin bildet sich ein blauschwarzes Anilid vom Schmp. 202°.

**2,4,6-Triacetylaminophenol**

Die Substanz ließ sich einfacher als nach E. Bamberger erhalten durch Zusatz von 15 g Essigsäureanhydrid zu 9 g Triaminophenolchlorhydrat und 18 g Natriumsulfit in 140 g Wasser, 9,6 g. Durch Krystallisation aus Wasser wurde die Verbindung in farblosen Prismen vom Schmp. 265° gewonnen. Bei der Einwirkung von Brom konnten keine Halogenderivate isoliert werden.

**Überführung in 2,6-Diacetaminochinon**

2 g Triacetaminophenol wurden in 10 g Salpetersäure (1,5) langsam eingetragen. Die Substanz löste sich mit tiefblauer

Farbe, die dann in Rotbraun überging. Nach vorsichtigem Erwärmen wurde mit Wasser verdünnt, wobei 2,6-Diacetaminochinon ausfiel, 1,2 g. Aus Eisessig schieden sich verwachsene orangefarbige Nadeln vom Schmp. 270° (unter Zersetzung) ab. Die Verbindung war identisch mit dem aus 2,6-Diacetaminophenol erhaltenen 2,6-Diacetaminochinon.

#### Einwirkung von Brom auf 2,4-Diacetamino-6-nitrophenol

In Anlehnung an die Angaben des D.R.P. 191549 wurden 4 g 2,4-Diacetaminophenol in Wasser und verdünnter Schwefelsäure suspendiert und langsam unter Umschütteln eine Lösung von 4 g Natriumnitrit hinzugegeben. Die Umsetzung erfolgte als bald. Aus Wasser wurden orangefarbene Nadeln der 6-Nitroverbindung vom Schmp. 215° erhalten.

0,1008 g Subst.: 14,7 ccm N (21°, 743 mm).

$C_{10}H_{11}O_6N_3$  Ber. N 16,59 Gef. N 16,63

Leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol, sehr schwer in Äther und Benzol.

1 g 2,4-Diacetamino-6-nitrophenol wurden in 10 g Eisessig eingetragen und 2 g Brom zugegeben, worauf Lösung erfolgte. Nach einer  $\frac{1}{2}$  Stunde wurde durch Wasser 2-Acetamino-3,5,6-tribromchinon ausgeschieden (1,7 g), welches nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol mit der oben beschriebenen Verbindung identisch war.

Wurde derselbe Ansatz unter Zugabe von 4 Teilen Brom eine  $\frac{1}{2}$  Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, später mit Wasser versetzt, so ließ sich durch Umkrystallisieren aus Ligroin in guter Ausbeute Tetrabromdiketo-R-penten erhalten.

#### Bromierung des 2,4-Dinitro-3-aminophenol (Kätzel)

Acetanilid wurde in Dinitroanilin übergeführt und dieses mittelst Cyankalium in 2,4-Dinitro-3-aminophenol.<sup>1)</sup>

#### 2,4-Dinitro-3-amino-6-bromphenol

0,8 g davon wurden in 3 g Eisessig suspendiert und mit 0,3 g Brom versetzt. Da keine völlige Lösung erfolgte, er-

<sup>1)</sup> Lippmann u. Fleissner, Monatsh. 7, 95 (1886); Ladenburg, Ber. 17, 148 (1884); Pinnow u. Wiskott, Ber. 32, 900 (1899).

wärmte man noch 4 Stunden auf dem Wasserbade, ohne daß die Substanz ganz verschwand. Die beim Stehen abgeschiedene Verbindung wurde durch Extraktion mit Chloroform vom Ausgangsmaterial befreit und aus etwa 70 Prozent. Essigsäure krystallisiert, wobei lange gelbe Nadeln vom Schmp.  $148^{\circ}$  erhalten wurden. Das Bromderivat ist in Essigester und warmem Alkohol leicht löslich, schwer in Benzol.

0,0678 g Subst.: 8,9 ccm N ( $18^{\circ}$ , 744 mm). — 0,0856 g Subst.: 0,0588 g AgBr.

$C_6H_4O_2N_2Br$	Ber. N 15,15	Br 28,75
	Gef. „ 15,07	„ 28,98

Als 0,3 g 2,4-Dinitro-3-aminophenol in 3 g Eisessig mit 2 g Brom versetzt wurden, ging die Substanz unter Erwärmung in Lösung und nach vierstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade krystallisierte beim Stehen Bromanil aus, welches aus Eisessig rein erhalten wurde. Ein Teil des Materials war unverändert geblieben.

Die Diacetylverbindung des 2,4-Dinitro-3-amino-bromphenols, mit Essigsäureanhydrid und etwas Schwefelsäure erhalten, krystallisiert aus Alkohol in farblosen Rhomboedern vom Schmp.  $161^{\circ}$  (ber. N 11,79, gef. N 11,74).

Die Monoacetylverbindung entstand aus dem Diacetylkörper durch Erhitzen mit Natriumacetatlösung und Ansäuern der gelborangefarbigem Flüssigkeit und krystallisiert aus Essigsäure in schwachgelben Nadeln vom Zersetzungsp.  $221^{\circ}$  (ber. N 13,18, gef. N 13,09).

#### Überführung des 2,4-Dinitro-3-amino-6-bromphenols in 2,4-Dinitro-6-brom-1,3-resorcin

0,7 g 2,4-Dinitro-3-amino-6-bromphenol wurden in 10 g konz. Schwefelsäure gelöst, vorsichtig etwas Wasser zugegeben und bei niedriger Temperatur diazotiert. Am anderen Tage verdünnte man mit Wasser und erhitzte bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung auf dem Wasserbade. Die nach dem Erkalten neben Harz ausgeschiedenen Krystalle wurden aus Eisessig krystallisiert und schmolzen bei  $89^{\circ}$ , 0,4 g.

0,0712 g Subst.: 6,2 ccm N ( $20^{\circ}$ , 750 mm). — 0,0547 g Subst.: 0,0389 g AgBr.

$C_6H_4O_2N_2Br$	Ber. N 10,04	Br 28,67
	Gef. „ 10,01	„ 28,71

Dieselbe Verbindung entstand auch durch Eintragen des Dinitroaminobromphenols in konz. Salpetersäure (1,5), wobei dieses sich mit tieferer Farbe löste; nach vorsichtigem Verdünnen mit Wasser fiel ein brauner Niederschlag aus, der aus Eisessig dieselben Nadeln lieferte.

#### Überführung des 2,4-Dinitro-3-amino-6-bromphenols in Styphninsäure (Trinitroresorcin)

Die bromhaltige Substanz wurde mit Salpetersäure (1,42) auf dem Wasserbade erwärmt, wobei alsbald Lösung erfolgte. Nach einiger Zeit trat lebhaftere Reaktion ein und es schied sich in der Hitze gelbe Nadeln ab, die aus Wasser krystallisierten, bei 174° schmolzen und sich als Styphninsäure erwiesen.

#### Bromierung des 2,6-Dinitro-4-acetaminophenols

Die Dinitroverbindung wurde nach Meldola und Stephens aus je 2 g p-Aminophenol dargestellt. Eine Einwirkung des Broms fand erst bei Anwendung eines Überschusses statt.

0,8 g Dinitroacetaminophenol wurden in 8 g Eisessig mit 3 g Brom 5 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Die nach einigem Stehen abfiltrierten Krystalle wurden erst aus Eisessig, dann aus Benzol krystallisiert und ergaben reines Bromanil. Tetrabromdiketo-R-penten konnte in der Mutterlauge nicht nachgewiesen werden.

#### Brom und 2,5-Dinitrohydrochinon (Hemmer)

Versetzt man die Suspension von Dinitrohydrochinon in Essigsäure mit Brom-eisessig, so erfolgt zunächst Lösung und nach einigen Stunden Abscheidung eines krystallinischen gelben Niederschlages. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig wurde Bromanil erhalten.

#### Bromierung von 2,3,5-Trinitro-4-acetylamino-phenol und -4-aminophenol (Kätzel)

Als nach Meldola und Hay<sup>1)</sup> 2-Nitroacetaminophenol in

<sup>1)</sup> Journ. Chem. Soc. 95, 1881 (1909); Chem. Zentralbl. 1909, II, 1051.

14 cem Salpetersäure unter Kühlung eingetragen wurden, entstand nicht, wie angegeben, eine Dinitroverbindung, sondern das mit anderen Angaben übereinstimmende gelbe Trinitroderivat, dessen Schmelzpunkt nach der Krystallisation aus Essigsäure zu 171° gefunden wurde. Die Literaturangabe 178—179° konnte auch beim Nacharbeiten anderer Vorschriften nicht bestätigt werden.

0,1575 g Subst.: 0,1940 g CO<sub>2</sub>, 0,0847 g H<sub>2</sub>O. — 0,0658 g Subst.: 10,95 cem N (21°, 754 mm).

C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> O <sub>5</sub> N <sub>3</sub>	Ber. C 33,56	H 2,11	N 19,59
	Gef. „ 33,59	„ 2,47	„ 19,81

Die charakteristische von Meldola angegebene Doppelverbindung mit  $\beta$ -Naphthol vom Schmp. 181° wurde erhalten.

0,3 g Trinitroacetylaminophenol wurden in 3 g Eisessig suspendiert und mit 0,3 g Brom versetzt; beim Erwärmen auf dem Wasserbade ging die Substanz in Lösung. Nach 2 $\frac{1}{2}$  Stdn. wurde erkalten gelassen, worauf sich beim Stehen über Nacht orangefarbene Krystalle abschieden; aus Eisessig wurden gelbe Blättchen erhalten, die bei 170° explodierten. Im Filtrate war nur Harz. Bei einem zweiten Versuche entstanden aus 0,7 g 0,05 g explosiver Körper. Besser war die Ausbeute, wenn man von dem acetylfreien 2,3,5-Trinitro-4-aminophenol ausging, welches durch 20 Minuten langes Erhitzen der Acetylverbindung in konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade erhalten wurde.

#### 5-Brom-2-nitro-1,4-chinonazid (VIII)

0,9 g 2,3,5-Trinitro-4-aminophenol wurden mit 7 g Eisessig und 0,6 g Brom 3 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Schon in der Wärme begann die Abscheidung von Krystallen, die nach dem Erkalten filtriert wurden, 0,85 g. Aus Eisessig erhielt man gelbbraune Nadeln, welche gegen 186° verpufften. Die Substanz ist im allgemeinen schwer löslich und wird durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure nicht verändert.

0,0442 g Subst.: 6,65 cem N (18,5°, 753 mm). — 0,0729 g Subst.: 0,0566 g AgBr.

C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> O <sub>5</sub> N <sub>2</sub> Br	Ber. N 17,23	Br 32,77
	Gef. „ 17,45	„ 33,04

Die Substanz scheint mit der aus der Acetylverbindung erhaltenen nicht identisch zu sein; sie ergab, wie jene, durch Kupplung mit  $\beta$ -Naphthol einen roten Farbstoff; ferner erfolgte nach Lösung in konz. Salzsäure und Zugabe von Kupferchlorür-Lösung starke Gasentwicklung, die durch Erwärmen vervollständigt wurde. Nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig entstanden Nadeln vom Schmp.  $80^{\circ}$ , während der in gleicher Weise aus der Acetylverbindung erhaltene Körper bei  $122^{\circ}$  schmolz.

0,9 g Trinitroacetylaminophenol mit 9 g Eisessig und 2,7 g Brom  $2\frac{1}{2}$  Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, schieden nach dem Erkalten gelbe Blättchen von Bromanil ab.

#### Einwirkung von Brom auf 2-Acetamino- und 2-Amino-3,5,6-trinitrophenol

2-Acetamino-3,5,6-trinitrophenol wurden durch Eintragen von 2-Acetamino-5-nitrophenol in Salpetersäure (1,4) erhalten. Die mit Wasser ausgefällte Substanz krystallisierte aus Benzol in hellgelben Blättchen vom Schmp.  $151^{\circ}$ ; leicht löslich in Soda mit roter Farbe.

0,0681 g Subst.: 11,4 ccm N ( $19^{\circ}$ , 754 mm).

$C_8H_6O_8N_4$  Ber. N 19,58 Gef. N 19,41

0,2 g Trinitroverbindung wurden in 1,5 g Eisessig mit 0,5 g Brom versetzt, wobei Umsetzung unter Gasentwicklung erfolgte. Beim Stehen schied sich in geringer Menge eine gelbe Substanz ab, welche nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei  $218^{\circ}$  unter Zersetzung schmolz und bromhaltig war; sie wurde nicht näher untersucht.

1,5 g 2-Amino-3,5,6-trinitrophenol (erhalten durch kurzes Erwärmen der Acetylverbindung mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade, Eingießen in Wasser und Krystallisation aus Benzol, explodiert gegen  $167^{\circ}$ ) in 7,5 g Eisessig wurden mit 1,85 g Brom versetzt. Es erfolgte Lösung unter Erwärmung des Gemisches und kurz darauf Krystallisation, 0,75 g. Durch Aufnehmen in heißem Eisessig und Zugabe von Wasser wurde die Substanz in gelben Nadeln erhalten, die bei  $180^{\circ}$  explodieren. Auch bei Anwendung von mehr Brom wurde dieselbe Verbindung gewonnen. Sie ist leicht löslich in Eisessig und Alkohol, schwerer in Benzol, Wasser, Äther. Aus den Analysen ließ sich keine Formel aufstellen, doch deuten sie darauf

hin, daß eine ähnliche Reaktion vorgegangen war, wie bei der oben beschriebenen Einwirkung von Brom auf 2,3,5-Trinitro-4-aminophenol. Das beweist auch das Verhalten der alkoholischen Lösung gegen alkalisches  $\beta$ -Naphthol, wobei eine kirschrote Farbstoffbildung erfolgte.

#### Brom und 4-Nitro-2-acetaminophenol (Kätzel und Zambalos)

1 g 4-Nitro-2-aminophenol, dargestellt nach Post<sup>1)</sup> wurden in 5 g Eisessig gelöst und in der Wärme 2 g Essigsäureanhydrid zugegeben. Nach  $\frac{1}{2}$  stündigem Erhitzen ließ man abkühlen und krystallisierte die ausgeschiedene Substanz aus starker Essigsäure um. Farblose Nadeln vom Zersetzungspunkt 267°. Mäßig leicht löslich in Alkohol und Essigester, schwer in Benzol, in Natronlauge gelb, beim Erwärmen braunorange (ber. N 14,29, gef. N 14,30).

#### 2-Acetamino-4-nitro-6-bromphenol

0,5 g Nitroacetaminophenol wurden in 4 g Eisessig suspendiert und mit 0,5 g Brom versetzt. Die Reaktion setzt alsbald ein; beim Erwärmen erfolgt langsam Lösung und beim Erkalten wieder Krystallisation. Die Substanz scheidet sich aus Eisessig oder viel Wasser in farblosen Nadelchen vom Schmelzpunkte 206° (unter Zersetzung) ab und erwies sich als identisch mit der in folgender Weise erhaltenen Verbindung.

2,5 g 2,4-Dinitrophenol wurden mit 12 g Eisessig und 5 g Brom 4 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Die nach 24 Stunden abfiltrierten Krystalle zeigten den Schmp. 118–119° des reinen 6-Brom-2,4-dinitrophenols. Die Reduktion zum 6-Brom-4-nitro-6-aminophenol erfolgte sehr schwierig erst nach mehrfachem Behandeln der mit starkem Ammoniak und etwas Schwefel versetzten alkoholischen Lösung und Kochen, worauf sich das Ammoniumsalz krystallinisch abschied. Die freie Verbindung, aus Wasser umkrystallisiert, zeigte den Schmp. 162°.

Durch Behandeln mit Eisessig und Essigsäureanhydrid wurde die Acetylverbindung gewonnen, die, aus viel Wasser krystallisiert, bei 206° schmolz, wie oben.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 205, 72 (1880).

0,0852 g Subst.: 7,55 ccm N (20,5°, 762 mm).

$C_8H_7O_4N_2Br$  Ber. N 10,19 10,30

Durch starke Salpetersäure wurde die Substanz entweder nicht angegriffen oder es konnte nichts Faßbares erhalten werden.

3,5,6-Tribrom-2-amino-1-chinon-4-dibromid(?) (IX)

0,3 g 6-Brom-4-nitro-2-acetaminophenol wurden mit 3 g Eisessig und 1,5 g Brom 4 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, wobei Lösung erfolgte und die braune Färbung sich nach Orangegelb aufhellte. Beim Stehen über Nacht schied sich wenig Substanz ab (Mutterlauge A), welche aus Benzol in fast farblosen Nadelchen krystallisierte und bei 216° unter Zersetzung schmolz.

Die Mutterlauge A wurde mit der doppelten Menge Wasser versetzt, worauf sich beim Stehen Harz neben Krystallen abschied. Diese erwiesen sich nach dem Umlösen aus Eisessig und dann aus Ligroin als Tetrabromdiketo-R-penten. Das Harz enthielt noch etwas der Verbindung vom Schmp. 216°.

Die beste Ausbeute an dieser Substanz, dem Chinondibromid, wurde erhalten, als 0,6 g Bromnitroacetaminophenol in 5 g Eisessig mit 1,6 g Brom (4 Mol.) 4 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt wurden, 0,3 g. Da bei Anwendung von mehr Halogen im wesentlichen nur Tetrabromdiketo-R-penten gewonnen wird, so hat das Chinondibromid den Charakter eines Zwischenproduktes. Es konnte auch durch Bromieren des 4-Nitro-2-acetaminophenols mit reichlichen Mengen Halogen erhalten werden, und zwar durch 4 stündiges Erhitzen in dem zehnfachen Gewicht Eisessig mit 7 Mol. Brom.

Die aus Benzol wiederholt krystallisierte und bei 120° getrocknete Substanz lieferte folgende Zahlen.

14,59 mg Subst.: 8,14 mg  $CO_2$ , 0,65 mg  $H_2O$ . — 5,85 mg Subst.: 0,125 ccm N (28°, 761 mm). — 0,0581 g Subst.: 0,1076 g AgBr.

$C_8H_2ONBr_2$	Ber. C	14,29	H	0,40	N	2,78	Br	79,05
	Gef. „	15,20	„	0,50	„	2,47	„	78,82

Die Verbindung ist in verdünnter Natronlauge löslich und gibt mit stärkerer Lauge ein gelbrotes Salz. Durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade wird sie nicht alsbald verändert, sondern kann mit Wasser wieder ausgefällt

werden, auch durch Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure wird sie nicht angegriffen. Die Substanz ist leicht löslich in Aceton, auch in Alkohol, Toluol und Essigester, schwer in Äther und Ligroin.

Ein Acetylderivat wurde durch Erhitzen von 0,6 g des Chinondibromids mit 3 g Essigsäureanhydrid und einem Tropfen konz. Schwefelsäure zum Sieden erhalten. Beim Erkalten schied sich ein farbloser Niederschlag ab, der aus Eisessig in feinen Nadelchen vom Schmp. 208° kristallisierte. Die Substanz wurde im Exsiccator getrocknet, sie ist leicht löslich in Essigester, schwerer in Alkohol, Äther, Ligroin.

10,54 mg Subst.: 6,78 mg CO<sub>2</sub>, 0,86 mg H<sub>2</sub>O. — 6,66 mg Subst.: 0,185 com N (22°, 749 mm). — 0,0568 mg Subst.: 0,0974 g AgBr.

C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> NBr <sub>2</sub>	Ber. C 17,59	H 0,74	N 2,57	Br 72,23
	Gef. „ 17,54	„ 0,91	„ 2,36	„ 72,98

#### Bromierung des 2-Acetamino-4,6-dinitrophenols (Hemmer und Zambalos)

Das durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Eisessiglösung von Pikraminsäure erhaltene Acetaminodinitrophenol<sup>1)</sup> entstand auch, als 0,5 g 2-Acetaminophenol in 10 g Salpetersäure (1,4) suspendiert wurden. Die Substanz ging nach einer Stunde in Lösung und das mit Wasser isolierte Präparat wurde aus heißem Wasser rein erhalten.

Die Verbindung wurde erst angegriffen, als sie mit überschüssigem Halogen in Eisessig mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt wurde. Nach dem Erkalten versetzte man mit Wasser bis zur Trübung, worauf sich bis zum anderen Tage ein gelblicher Niederschlag neben Harz abgesetzt hatte. Die mit Natriumacetatlösung gut verrührte Substanz wurde verschiedentlich aus Eisessig und dann mehrere Male aus Ligroin kristallisiert, wobei schließlich reines Tetrabromdiketo-R-penten vom Schmp. 142—143° erhalten wurde. Bei einigen Versuchen wurde die Substanz sofort aus Ligroin mit dem richtigen Schmelzpunkte gewonnen.

0,0422 g Subst.: 0,0773 g AgBr.

C <sub>6</sub> O <sub>2</sub> Br <sub>4</sub>	Ber. Br 77,75	Gef. Br 77,95
---	---------------	---------------

<sup>1)</sup> Meldola u. Wechsler, Chem. Zentralbl. 1900, II, 1207.

### 2-Acetamino-5-nitrophenol (Zambalos)

Nach Ladenburg wurde o-Aminophenol mit Essigsäureanhydrid in die Äthylenverbindung übergeführt, diese nitriert und daraus 5-Nitro-2-aminophenol erhalten.

2,5 g 2-Amino-5-nitrophenol wurden in 50 ccm Wasser heiß gelöst, rasch abgekühlt und mit 7,5 g Essigsäureanhydrid versetzt, worauf die Umwandlung begann, welche schließlich durch 5 Minuten langes Erwärmen auf dem Wasserbade vervollständigt wurde. Fast farblose Blättchen aus Wasser vom Schmp. 258—259°; ist im allgemeinen leicht löslich, schwer in Äther und Benzol, in Alkali mit roter Farbe löslich (ber. N 14,83, gef. N 14,35).

Die Überführung in die Trinitroverbindung und die Einwirkung von Brom auf diese Substanz und ihre Acetylverbindung ist schon behandelt.

### Diazotierung von 2-Amino-3,5,6-trinitrophenol (3,5,6-Trinitro-1,2-chinonazid)

1 g 2-Amino-3,5,6-trinitrophenol wurden in 15 g konz. Schwefelsäure gelöst, mit wenig Wasser tropfenweise versetzt und allmählich mit 0,3 g Natriumnitrit. Nach kurzem Stehen wurde mit Wasser verdünnt, worauf sich eine gelbe Substanz (1,05 g) bildete, die aus Benzol mit Krystalllösungsmittel sich ausschied, welches bei 100° entwich; sie ist sehr explosiv.

0,0593 g Subst.: 13,9 ccm N (18°, 755 mm).

C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>6</sub>N<sub>6</sub> Ber. N 27,45 Gef. N 27,83

Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer in Benzol und Chloroform, in Alkali mit dunkelrotbrauner Farbe. Die alkalische Lösung gibt mit β-Naphthol eine tiefviolettrote Färbung und Krystallisation.

Wurde die wasserhaltige Diazolösung mit 4—5 Teilen Alkohol längere Zeit gekocht, so schied sich nach dem Eindunsten des Alkohols ein Öl ab, welches bei längerer Berührung mit Wasser gelbe Krystalle vom Schmp. 121—122° lieferte. Für 2,3,5-Trinitrophenol ist 119—120° angegeben.

### 3(?)-Äthoxy-5,6-dinitro-1,2-chinonazid

Als 0,7 g 3,5,6-Trinitro-1,2-chinonazid mit 14 g Alkohol 20 Minuten erhitzt wurden, wobei die Substanz in Lösung ging,

krystallisierten beim Stehen gelbe Blättchen (0,5 g) aus, welche nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 166° unter Zersetzung schmelzen. Bei raschem Erhitzen explodiert die Substanz. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Essigester, schwer in Ather, Wasser und Ligroin.

0,0952 g Subst.: 18,2 ccm N (18°, 747 mm).  
 $C_9H_8O_4N_2$  Ber. N 22,06 Gef. N 22,04

Die Verbindung löst sich in Natronlauge schwer mit gelber Farbe, durch Kupplung mit alkalischer  $\beta$ -Naphthollösung erhält man einen tiefkirschroten Farbstoff.

#### Brom und 2,5-Acetaminonitrohydrochinon, 2-Acetamino-5,6-dibromchinon (Hemmer u. Zambalos)

0,5 g Acetaminonitrohydrochinon<sup>1)</sup> wurden in 5 g Eisessig suspendiert und 2 Mol. Brom-eisessig zugegeben. Beim Umschütteln ging die Substanz nur teilweise in Lösung und es entstand allmählich ein orange-gelber Brei; als nach einer Stunde die Farbe sich nicht weiter änderte, wurde filtriert und das Präparat aus Eisessig oder Alkohol umkrystallisiert, wobei Prismen oder Nadeln vom Schmp. 213° erhalten wurden.

0,1554 g Subst.: 6,25 ccm N (23°, 746 mm).  
 $C_9H_6O_4NBr_2$  Ber. N 4,33 Gef. N 4,55

Die Verbindung ist identisch mit der aus 2,4-Diacetamino-5,6-dibromphenol durch Oxydation erhaltenen. Die dort erwähnte leichte Überführbarkeit in Tetrabromdiketo-R-penten, konnte, wenn auch nicht ganz so glatt, mit dem Acetaminonitrohydrochinon ausgeführt werden. Die nach 24 Stunden durch Eingießen in Wasser und Stehen ausgeschiedene Substanz ließ sich nach der Behandlung mit Natriumacetatlösung durch Krystallisation aus Ligroin rein erhalten.

#### 2-Acetaminotribromchinon

Als Zwischenprodukt läßt sich das Tribromderivat in folgender Art erhalten. Zu 1 g Acetaminonitrohydrochinon, welches in 10 ccm Eisessig fein verteilt ist, wurde 1 g Brom in 2 g Eisessig gegeben und zunächst geschüttelt. Wenn die Farbänderung nach gelb nicht weiter zunimmt und sich Krystalle abzuscheiden beginnen, wird schnell abgesaugt und das

<sup>1)</sup> Vgl. erste Arbeit: Chinonbildung aus Nitroacetaminohydrochinon S. 208.

Filtrat stehen gelassen. Es bilden sich wieder Krystalle, leichter auf Zugabe von Wasser. Aus Eisessig oder Benzol krystallisieren gelbe Nadeln, welche bei 189—190° unter Gasentwicklung schmelzen. In Alkali löst sich die Verbindung blaugrün unter Veränderung.

0,1154 g Subst.: 8,85 ccm N (19°, 748 mm). — 0,2021 g Subst.: 0,2893 g AgBr.

$C_6H_4O_2NBr_2$	Ber. N 8,48	Br 59,40
	Gef. „ 8,88	„ 59,65

#### Hexaacetyl-2,5-diaminophentetrol (Rottzähl)

Hat man nach Nietzki und Benkiser<sup>1)</sup> Nitronilsäure durch vollständige Reduktion in 2,5-Diaminotetraorphenzol übergeführt, so kann man die Ausfällung des Zinns unterlassen und das nach dem Erkalten ausgeschiedene salzsaure Salz verwenden. Wird dieses in Wasser gelöst, mit Natriumacetat vorsichtig bis zur beginnenden Ausfällung abgestumpft und Essigsäureanhydrid zugesetzt, so scheidet sich bald eine Acetylverbindung ab, die auffallenderweise 6 Acetylgruppen enthält; sie ist schwer löslich und krystallisiert aus viel Eisessig in farblosen Nadeln vom Schmp. 216° unter Zersetzung.

2,80 mg Subst.: 5,208 mg CO<sub>2</sub>, 1,20 H<sub>2</sub>O. — 4,046 mg Subst.: 0,220 ccm N (20°, 749 mm).

$C_{18}H_{20}O_{10}N_2$	Ber. C 50,9	H 4,75	N 6,60
	Gef. „ 50,7	„ 4,79	„ 6,24

#### 2,5-Diacetaminodioxychinon

Wird die Hexaacetylverbindung mit 5 Mol. Brom auf dem Wasserbade erhitzt, so erfolgt Lösung und nach längerer Einwirkung dunkle, krystallinische Abscheidung. Die schwer lösliche Verbindung krystallisierte aus Eisessig in rotbraunen Blättchen, welche bis 280° nicht schmolzen. In Natronlauge erfolgt Lösung mit roter Farbe und dann Abscheidung des hellrotbraunen Salzes. Die Analyse ergab, daß lediglich Oxydation zu 2,5-Diacetaminodioxychinon stattgefunden hatte, welches auch durch Luftoxydation der alkalischen Lösung der Acetylverbindung erhalten werden kann.<sup>2)</sup>

4,165 mg Subst.: 7,208 mg CO<sub>2</sub>, 1,458 mg H<sub>2</sub>O. — 3,825 mg Subst.: 0,363 ccm N (19°, 749 mm).

$C_{10}H_{10}O_6N_2$	Ber. C 47,2	H 3,97	N 11,0
	Gef. „ 47,2	„ 3,92	„ 10,9

<sup>1)</sup> Ber. 18, 500 (1885).

<sup>2)</sup> Nietzki u. Schmidt, Ber. 21, 1852 (1888).

**Bromierung des 3,4-Diacetaminophenols,  
3,4-Diacetamino-6-bromphenol**

Bei 1—2 tägigem Stehen von 0,5 g 3,4-Diacetaminophenol, welches nach Kehrmann und Gauhe<sup>1)</sup> dargestellt war, mit einem Mol. Brom-eisessig ging die Substanz allmählich in Lösung, während sich gleichzeitig das Derivat abschied. Es ist ein bromwasserstoffsäures Salz, welches sich mit Wasser zunächst löst, dann scheidet sich die freie Verbindung ab, die aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Zersetzungsp. 258° krystallisiert. Auch in Aceton löst sich die Substanz, schwer in Benzol, Essigester, Ligroin.

4,862 mg Subst.: 0,395 ccm N (18°, 754 mm).

$C_{10}H_{11}O_3N_2Br$  Ber. N 9,77 Gef. N 9,46

**3,4-Diacetamino-2,6-dibromphenol**

Führt man denselben Ansatz mit 2 Mol. Brom-eisessig durch, so erhält man eine Substanz, welche nach dem Behandeln mit Wasser aus Alkohol fast farblose Krystalle vom Schmp. 223° unter Zersetzung bildet.

4,55 mg Subst.: 0,298 ccm N (16°, 753 mm). — 0,0385 g Subst.:  
0,040 g AgBr.

$C_{10}H_9O_3N_2Br_2$  Ber. N 7,63 Br 43,7  
Gef. „ 7,66 „ 44,2

**2-Methyl-5,7-dibrom-6-oxybenzimidazol (V)**

1 g 3,4-Diacetylaminophenol wurden mit einem Überschusse von Brom (5 Mol.) auf dem Wasserbade erwärmt. Nachdem alles gelöst war, wurde das Erhitzen noch eine Stunde fortgeführt. Das nach zweitägigem Stehen abgeschiedene Produkt war das bromwasserstoffsäure Salz des Benzimidazols, welches durch mehrmaliges Lösen in Wasser und Ausfällen mit Bromwasserstoff rein und einheitlich erhalten wurde. Die freie Verbindung fiel mit Natriumacetatlösung in grünlichen Flocken aus, krystallisierte aber nicht. Durch Einwirkungen von Chromsäure, Salpetersäure und starkem Alkali erfolgte keine Änderung.

11,71, 8,857 mg Subst.: 10,647, 8,07 mg CO<sub>2</sub>, 1,912, 1,415 mg H<sub>2</sub>O. —  
5,808 mg Subst.: 0,346 ccm N (18°, 756 mm). — 0,0675 g Subst.: 0,0994 g  
AgBr.

<sup>1)</sup> Ber. 31, 2404 (1898).

$C_8H_7ON_2Br_2$	Ber. C 24,8	H 1,82	N 7,24	Br 62,0
	Gef. „ 24,8 24,9	„ 1,83 1,79	„ 7,21	„ 62,6

### 3-Brom-2,6-diacetaminochinon

2,6-Dinitrohydrochinon wurde nach Nietzki-Preusser<sup>1)</sup> und Richter<sup>2)</sup> dargestellt und durch allmähliches Eintragen in die Reduktionsflüssigkeit reduziert. Nachdem die Lösung farblos geworden und erkaltet war, wurde das Salz durch Einleiten von Salzsäuregas abgeschieden, filtriert, nochmals in wenig Wasser gelöst und in derselben Weise gefällt.

Die Substanz läßt sich direkt acetylieren durch Lösen in 5 Teilen Wasser, Schütteln mit 2 Teilen Essigsäureanhydrid und Zugabe von gesättigter Natriumacetlösung, worauf sich die Acetylverbindung beim Reiben und Schütteln abschied. Sie kristallisiert aus Alkohol oder Methanol nach Zugabe von etwas schwefliger Säure und schmilzt bei 240° unter Zersetzung.

0,1668 g Subst.: 17,8 ccm N (21°, 767 mm).

$C_{10}H_{11}O_4N_2$  Ber. N 12,5 Gef. N 12,5

Die alkoholische Lösung gibt auf Zusatz von Eisenchlorid das 2,6-Diacetaminochinon vom Schmp. 295°, welches sich auch durch Einleiten von Luft in die soda-alkalische Lösung in Form gelber Schlieren bildet.

Da das Hydrochinon auch durch Brom zunächst in Diacetaminochinon übergeführt wird, geht man am besten vom letzteren aus.

Zu der in 4 Teilen Eisessig gelösten Substanz wurde 1 Mol. Brom in Eisessig zugefügt, auf dem Wasserbade einige Zeit schwach erwärmt und der nach 2 Tagen abgeschiedene Niederschlag abfiltriert. Die Verbindung, 3-Brom-2,6-diacetaminochinon wurde aus Alkohol in rotbraunen Blättchen vom Schmp. 225° erhalten; sie löst sich auch gut in Eisessig. Mit Alkali entstand eine tiefrote Lösung, die alsbald nach Braun umschlag und beim Ansäuern rotviolett wurde.

0,1115 g Subst.: 9,3 ccm N (21,5°, 752 mm). — 0,1362 g Subst.: 0,0866 g AgBr.

$C_{10}H_9O_4N_2Br$  Ber. N 9,31 Br 26,6  
Gef. „ 9,58 „ 27,1

<sup>1)</sup> Ber. 11, 470 (1878); 19, 2247 (1886).

<sup>2)</sup> Ber. 46, 3435 (1912).

Das zugehörige 3-Brom-2,6-diacetaminohydrochinon entsteht durch Verrühren der Substanz in wenig Eisessig, Zugabe von schwefliger Säure und Erwärmen auf 40—50°, wobei allmählich Entfärbung eintritt. Die ausfallende Substanz läßt sich aus verdünnter Essigsäure, der etwas schweflige Säure zugesetzt ist, in Nadeln vom Schmp. 198° (unter Zersetzung) erhalten.

0,1092 g Subst.: 9,1 ccm N (24°, 750 mm).

$C_{10}H_{11}O_4N_2Br$  Ber. N 9,25 Gef. 9,45

### 3,5-Dibrom-2,6-diacetaminochinon

Die Verbindung entsteht unter den Bedingungen, welche bei o-Aminophenolderivaten stets die Bildung von Tetrabromdiketo-R-penten zur Folge hatten, nämlich durch mehrtägiges Stehen mit 5 Mol. Brom bei Zimmertemperatur. Die abgeschiedenen rotbraunen Nadeln krystallisierten aus Wasser und schmolzen bei 201°.

6,87 mg Subst.: 7,955 mg  $CO_2$ , 0,1471  $H_2O$ . — 4,884 g Subst.: 0,804 ccm N (16°, 745 mm).

$C_{10}H_9O_4N_2Br_2$	Ber. C 81,6	H 2,12	N 7,88
	Gef. „ 81,6	„ 2,89	„ 7,28

Das zugehörige Hydrochinon, wie vorhin dargestellt, schmolz bei 213° unter Zersetzung.

Aus der Mutterlange des Bromierungsgemisches fielen beim Eingießen in Wasser geringe Mengen einer farblosen Substanz aus, die als Hexabromaceton erkannt wurde. Tetrabromdiketopenten konnte nicht nachgewiesen werden.

### Bildung von Perbromaceton

Versetzte man 2,6-Diacetaminochinon mit einem reichlichen Überschuß von Brom-eisessig, so ging die Substanz unter Erwärmung in Lösung. Nach dem Abkühlen scheiden sich nach dem Eingießen in Wasser derbe, farblose Nadeln ab, welche aus Ligroin krystallisierten, bei 110° schmolzen und durchgängig leicht löslich waren, ausgenommen in Wasser. Beim Erwärmen mit Alkali entstand Bromoformgeruch. Die Substanz erwies sich auch durch Mischschmelzpunkt als Hexabromaceton.

10,59 mg Subst.: 2,65 mg CO<sub>2</sub>, 0,14 mg H<sub>2</sub>O. — 0,0726 mg Subst.:  
0,1545 g AgBr.

C <sub>5</sub> OBr <sub>2</sub>	Ber. C 6,77	H —	Br 90,3
	Gef. „ 6,82	„ 0,15	„ 90,7

#### Bromierung von Nitroaminophentetrol

Das nach Nietzki und Benkiser<sup>1)</sup> dargestellte nitranilsaure Kalium wurde durch partielle Reduktion in der angegebenen Weise in Nitroaminophentetrol übergeführt.

Die Verbindung gab beim Stehen mit einem Mol. Brom in Eisessig ein gelbes Additionsprodukt, aus welchem durch Behandeln mit Natriumacetat und Erwärmen mit schwefliger Säure die regenerierte Substanz erhalten wurde.

Bei Anwendung von 5 Mol. Brom in der Wärme wurde einmal neben Bromammonium eine Substanz von der Formel C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>4</sub>NBr<sub>2</sub> erhalten, welche aus wenig Wasser krystallisierte. Bei weiteren Versuchen wurde beim Arbeiten in konz. Lösung, längerem Erhitzen auf dem Wasserbade und Stehenlassen bis zur Krystallisation eine stickstofffreie Verbindung erhalten, deren wäßrige Lösung mit Natriumacetat bromanilsaures Salz (Dibromtetraoxybenzol) ergab, welches durch Vergleich identifiziert wurde (ber. Na 13,4, gef. Na 13,2). Auch die freie Verbindung ist analysiert worden. Nebenher bildete sich noch Perbromaceton, welches als Bromierungsprodukt der Bromanilsäure nachgewiesen ist, Bromoform und Bromammonium.

#### Pentaacetylnitroaminophentetrol

Durch Erwärmen von Nitroaminotetraoxybenzol mit 5 Teilen Essigsäureanhydrid und  $\frac{1}{3}$  Teil Natriumacetat auf 80° erfolgt Lösung. Mit Wasser wurde eine Acetylverbindung erhalten, welche nach zweimaligem Umkrystallisieren aus alkoholhaltigem Benzol bei 194° schmolz.

3,629 mg Subst.: 0,216 ccm N (18°, 740 mm). — 3,802 mg Subst.:  
0,328 ccm N (21°, 739 mm).

C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>11</sub> N <sub>2</sub>	Ber. N 6,8	Gef. N 6,8 6,77
--	------------	-----------------

Bei späteren Versuchen wurde eine Substanz mit dem Schmp. 144° gewonnen, deren Stickstoffgehalt etwas niedriger war.

<sup>1)</sup> Ber. 18, 499 (1885).

## Diacetylnitroaminophentetrol

Beim Schütteln von einem Teil Nitroaminophentetrol mit 30 Teilen Wasser, Natriumacetat und 50 Teilen Essigsäureanhydrid verwandelten sich die violetten Nadeln in eine gelbe Acetylverbindung, die mit heißem Wasser behandelt und aus Alkohol krystallisiert wurde. Es resultierten hellgelbe, asbestähnliche Nadeln, welche sich gegen 208—210° dunkel färbten und gegen 214° leicht verpufften.

5,221 mg Subst.: 8,068 g CO<sub>2</sub>, 1,688 g H<sub>2</sub>O. — 3,784 mg Subst.: 0,819 ccm N (17°, 757 mm).

C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> O <sub>6</sub> N <sub>2</sub>	Ber. C 41,9	H 3,52	N 9,79
	Gef. „ 42,1	„ 3,61	„ 9,88

Die Substanz lieferte beim 8 stündigen Erhitzen mit Bromeisessig auf dem Wasserbade beim Stehen allmählich, wie die freie Verbindung, Bromanilsäure neben Bromammonium.

## Brom und 3-Nitro-2-aminophenol

Diacetyl-o-aminophenol stellte man abweichend von Bamberger<sup>1)</sup> in folgender Weise her. Es wurden 10 g o-Aminophenol in verdünnter Salzsäure gelöst, mit Natriumacetat bis zur beginnenden Fällung versetzt und 20 g Essigsäureanhydrid zugegeben; die abgeschiedene Monoacetylverbindung wurde in 30 g 8 prozent. Natronlauge gelöst und mit 60 g Wasser verdünnt. Auf Zusatz von 10 g Essigsäureanhydrid entstand beim Schütteln eine milchige Trübung und dann Krystallisation des Diacetylkörpers. Die Substanz schied sich aus Alkohol mit wenig Tierkohle in farblosen Nadeln vom Schmp. 124,5° ab.

Die Nitrierung erfolgte nach der Vorschrift von Ingold und Ingold<sup>2)</sup>, die Zerlegung des Rohproduktes nach einer, in bezug auf die Mengenverhältnisse geänderten Vorschrift von Neuberg und Phillips.<sup>3)</sup>

22,5 g des acetylierten Nitroaminophenolgemisches wurden durch Kochen mit 75 ccm Salzsäure (1,16) verseift. Nach 45 Min.

<sup>1)</sup> Ber. 36, 2050 (1902).

<sup>2)</sup> Journ. Chem. Soc. 1926, I, 1820.

<sup>3)</sup> Journ. Chem. Soc. 1928, 116.

wurde erkalten gelassen und die dunkle Lösung mit 180 bis 140 ccm einer 10 procent. Natronlauge versetzt, worauf nach dem Erwärmen die gesamte Menge der 3-Nitroverbindung fast rein ausfiel, während das 5-Nitroderivat sich auf Zugabe von 70—80 ccm Lauge ebenfalls ziemlich rein abschied. Die Mutterlauge enthielt noch Nitroverbindung.

3-Nitrodiaacetyl-2-aminophenol erhält man durch vorsichtiges Erhitzen mit der dreifachen Menge Essigsäureanhydrid, scheidet sich beim Erkalten aus und krystallisiert aus Alkohol. Schmp. 183°. Wird mit mehr Substanz die Reaktion lebhafter, so krystallisiert beim Erkalten die Äthenylverbindung aus, die aus Wasser krystallisiert und bei 125° schmilzt. Sie geht beim Stehen mit konz. Salzsäure in die Monoacetylverbindung über und gibt mit Natronlauge freies Nitroaminophenol.

#### 2-Amino-3-nitro-6-bromphenol

Beim Erwärmen von 3-Nitro-2-aminophenol mit einem Mol. Brom-eisessig auf dem Wasserbade geht die Substanz allmählich in Lösung und es scheidet sich ein gelbbrauner Körper aus, der beim Behandeln mit Wasser rot wird. Man krystallisiert aus Wasser, dann aus Benzol, wobei der Schmelzpunkt auf 233° steigt.

4,766 mg Subst.: 0,494 ccm N (19°, 749 mm).

$C_6H_5O_2N_2Br$  Ber. N 12,0 Gef. 11,9

#### 2-Amino-3-nitro-4,6-dibromphenol

Die Verbindung bildet sich beim Stehenlassen mit Bromüberschuß und scheidet sich allmählich gut krystallisiert ab; sie löst sich in verdünnter Natronlauge mit roter Farbe und fällt auf Zugabe von verdünnter Salzsäure wieder in gelben Flocken aus. Durch Krystallisieren aus verdünnter Essigsäure erhält man glänzende, gelbe Blättchen vom Schmp. 182°, auch aus Toluol krystallisiert die Substanz.

4,43 mg Subst.: 0,35 ccm N (20,5°, 747 mm). — 3,753 mg Subst.: 0,293 ccm N (15°, 741 mm). — 0,0834 g Subst.: 0,1001 g AgBr.

$C_6H_3O_2N_2Br_2$  Ber. N 8,96 Br 51,2  
Gef. „ 9,03, 9,02 „ 51,1

2-Dibrommethyl-4-nitro-5,6,7-tribrombenzoxazol und  
2-Tribrommethyl-4-nitro-5,6,7-tribrombenzoxazol (VI)

3-Nitro-2-aminophenol wurde mit 6 Mol. Brom-eisessig auf dem Wasserbade bis zur Beendigung der Bromwasserstoffentwicklung erhitzt und dann noch 16 Stunden. Nach mehrtägigem Stehen wurde von geringen Mengen Substanz abfiltriert, mit Wasser bis zur Trübung versetzt und wieder erwärmt, worauf beim Stehen Krystallisation erfolgte. Es wurde filtriert, mit Eisessig gewaschen und getrocknet. Ein Teil der Substanz ging beim Ausziehen mit Ligroin in Lösung (A), der Rückstand krystallisierte aus Benzol, wurde durch wiederholtes Krystallisieren fast farblos und bildete Nadeln vom Schmelzpunkt 233°. Die gleiche Substanz wurde auch durch Bromieren des 3-Nitroätheryl-2-aminophenols erhalten.

11,235, 10,12 mg Subst.: 6,882, 6,203 mg CO<sub>2</sub>, 0,572, 0,45 mg H<sub>2</sub>O.  
— 6,096 mg Subst.: 0,242 ccm N (19°, 754,5 mm). — 0,0152 g Subst.:  
0,0249 g AgBr.

C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	Ber. C 16,8	H 0,18	N 4,89	Br 69,8
	Gef. „ 16,7, 16,7	„ 0,57, 0,50	„ 4,61	„ 69,7

Aus der Ligroinlösung A schied sich Substanz aus, welche durch mehrmaliges Umkrystallisieren farblos wurde und feine Nadeln vom Schmp. 172° bildete. Das gleiche Tribrommethyl-4-nitro-5,6,7-tribrombenzoxazol wurde durch zweitägiges Bromieren des 3-Nitrodiacetyl-2-aminophenols erhalten. Es schieden sich beim Stehen Krystalle ab, die zunächst aus Eisessig krystallisiert wurden, wodurch geringe Mengen einer roten, stickstofffreien Substanz in Wegfall kamen, und dann aus Ligroin, wodurch der Schmp. 172° erreicht wurde.

8,822, 5,181 mg Subst.: 4,586, 2,887 mg CO<sub>2</sub>, 0,316, 0,80 mg H<sub>2</sub>O.  
— 6,686 mg Subst.: 0,245 ccm N (20°, 752 mm). — 4,926 mg Subst.:  
0,176 ccm N (18°, 751 mm).

C <sub>6</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	Ber. C 14,7	H —	N 4,80	Br 73,6
	Gef. „ 14,9, 14,9	„ 0,48, 0,42	„ 4,27, 4,14	„ 72,6

Die Analysenzahlen der zwei Wasserstoffatome mehr enthaltenden Additionsprodukte weisen in beiden Fällen keine genügenden Differenzen auf.

### Einwirkung von Anilin auf Tetrabromdiketocyclopenten

Nach Jackson und Flint, ferner nach Henle dargestellte Tetrabromdiketocyclopentene, zeigten mit einem von Zincke überlassenen Präparat und den im Laufe der Untersuchung erhaltenen Substanzen den gleichen Schmp. 142—148° und keine Depression des Mischschmelzpunktes.

0,3 g Tetrabromdiketo-R-penten wurden in 1 g Alkohol suspendiert und einige Tropfen Anilin zugefügt. Es erfolgte Lösung unter Erwärmung des Gemisches und beim Stehen krystallisierten gelbe Krystalle, welche nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 179,5° schmolzen (Zincke und Weisshaupt 182°). In der Verbindung ist ein Bromatom des Ausgangsmaterials gegen den Anilinrest ausgetauscht.

#### 4,5-Dibrom-2-dianilino-3-anil-1-ketopentamethylen

0,2 g Tetrabromdiketopenten wurden in 1 g Alkohol gelöst und mit einigen Tropfen Anilin versetzt, wobei ein Farbumschlag nach Braun hin eintrat. Nach 2 Tagen hatten sich gelbe bis grünliche Krystalle abgeschieden, welche nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig oder Alkohol bei 261° unter Zersetzung schmolzen.

0,0685 g Subst.: 4,90 ccm N (18°, 765 mm). — 0,0632 g Subst.: 0,0469 g AgBr.

$C_{22}H_{17}ON_3Br_2$	Ber. N 8,21	Br 31,31
	Gef. „ 8,44	„ 31,58

Der gleiche Versuch mit 1 g Alkohol lieferte ein anderes Mal beim Stehen über Nacht zunächst die gelben Krystalle vom Schmp. 179,5° und nach 10 Minuten langem Erhitzen des Filtrates die Substanz vom Zersetzungsp. 261°.

Als schließlich Tetrabromdiketopenten in Eisessig gelöst und mit etwas Anilin versetzt, und am anderen Tage Wasser bis zur bleibenden Trübung zugefügt wurde, schied sich eine rote, amorphe Masse aus, die auch aus organischen Lösungsmitteln nicht krystallisierte, sondern wieder amorph ausfiel und nicht unter 300° schmolz, entsprechend den Angaben von Jackson und Flint.

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

## Einwirkung von Brom auf Acetaminooxybenzoesäuren und Acetaminophenole

Von Gustav Heller

(Nach Versuchen von Fritz Soldner)

(Eingegangen am 10. Dezember 1930)

Um den Einfluß verschiedener Substituenten auf die Spaltbarkeit der Aminophenole kennenzulernen, sind auch die Acetaminooxybenzoesäuren auf ihr Verhalten gegen Brom untersucht worden, wobei sich zeigte, daß die Carboxylgruppe das Molekül in jedem Falle festigte. Bei den verschiedenen Isomeren wurde in keinem Falle eine Aufspaltung des Benzolringes beobachtet.

Es hatte sich gezeigt, daß o-Acetaminophenole mit Brom schon bei gewöhnlicher Temperatur Aufspaltung des Ringes unter Bildung von Tetrabromdiketo-R-penten erleiden, nicht nur, wenn eine oder zwei Nitrogruppen in Molekül enthalten sind, sondern auch, wenn in 4 eine zweite Acetaminogruppe steht, so daß man vermuten konnte, daß die Polarität zwischen Hydroxyl und Acetaminogruppe in Orthostellung allein genügen würde, um die Ringspaltung herbeizuführen. Diese Ansicht ist aber nicht haltbar, wie das Verhalten des o-Acetaminophenols gegen Brom zeigte. Bei mäßiger Einwirkung erfolgt Bildung von Tribrom-2-acetaminophenol, bei stärkerer Halogenierung wird auch die Hydroxylgruppe durch Brom ersetzt und ein Halogenatom tritt in die Acetaminogruppe unter Bildung von Tetrabromacetbromaminobenzol. Bei noch energischerer Halogenierung wird auch das letzte Wasserstoffatom des Benzolkerns substituiert. Anzeichen einer Spaltung des Moleküls wurden nicht gefunden.

4-Acetaminophenol ging zuerst in 2,6-Dibrom-4-acetaminophenol über, dann bildete sich Tetrabromhydrochinon neben

Bromanil. Bei energischer Bromierung konnte auch Tetrabrom-4-acetaminophenol erhalten werden, welches durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure in Tetrabrom-4-aminophenol überging.

### Beschreibung der Versuche

#### Brom und 5-Acetamino-2-oxybenzoesäure

Diese Verbindung wurde nach Grandmougin<sup>1)</sup> durch Reduktion der Benzolazosalicylsäure mit Natriumhydrosulfit und Acetylieren mit Essigsäureanhydrid in alkalischer Lösung dargestellt; sie krystallisierte aus Wasser in langen Nadeln von Schmp. 218° unter Zersetzung.

Die Bromierung ergab, gleichgültig ob man mit einem oder bis zu drei Mol Brom in Eisessig arbeitete und zum Schluß noch längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzte, im wesentlichen nur das Monobromderivat, welches, aus Wasser umkrystallisiert, von 240° an sich dunkel färbte und bei 247° schmolz. Die Substanz ist löslich in heißem Alkohol, Eisessig, Aceton und Essigester, schwer in Benzol, gibt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine blaue Färbung.

0,1129 g Subst.: 5,0 ccm N (22°, 767,5 mm). — 0,1719 g Subst.: 0,1182 g AgBr.

$C_9H_9O_4NBr$	Ber. N 5,11	Br 29,20
	Gef. „ 5,14	„ 29,26

Erst wenn der Überschuß an Brom noch mehr ansteigt, sind der Bromverbindung nach längerem Stehen geringe Mengen gelber Blättchen beigemischt, die sich in Wasser nicht lösen. Die aus Alkohol oder Benzol in gelbroten Tafeln vom Schmelzpunkte 294° krystallisierende Substanz erwies sich als Bromanil (Br berechnet 75,47, gefunden 75,52%).

#### Nitro-5-acetamino-2-oxybenzoesäure

0,5 g 5-Acetamino-2-Oxybenzoesäure wurden in 10 ccm Eisessig suspendiert und langsam mit 0,7 g 25 prozent. Salpetersäure versetzt, worauf die Substanz in Lösung ging und beim Umrühren die Nitroverbindung sich abschied. Sie ist in Benzol schwer löslich und krystallisiert aus Alkohol in kleinen Nadeln.

<sup>1)</sup> Ber. 39, 3980 (1906).

Gibt violette Eisenchloridfärbung und wird von 270° ab dunkel, ist bei 300° schwarz ohne Schmelzerscheinung.

6,526 mg Subst.: 0,864 ccm N (24°, 754 mm).

$C_9H_8O_3N_2$  Ber. N 11,67 Gef. N 11,81

Die Substanz geht erst beim Kochen unter Rückfluß mit Brom-eisessig allmählich in Lösung, wobei Bromanil in besserer Ausbeute entsteht.

### 3-Acetamino-4-oxybenzoesäure

Die nach Barth erhaltene Nitro-4-oxybenzoesäure wurde mit Zinn und Salzsäure reduziert, die salzsaure Amino-Verbindung in Wasser gelöst und mit Essigsäureanhydrid versetzt. Der ausgeschiedene Acetylkörper wurde mehrere Male aus Alkohol umkrystallisiert; feine Nadeln vom Schmp. 251 bis 252° unter Zersetzung.

0,1168 g Subst.: 7,25 ccm N (21°, 757 mm).

$C_9H_9O_3N$  Ber. N 7,18 Gef. N 7,21

### Brom und 3-Acetamino-4-oxybenzoesäure

Man suspendierte 1 g 3-Acetamino-4-oxybenzoesäure in der zehnfachen Menge Eisessig und gab 2 Mol Brom hinzu. Die Umsetzung erfolgte bei mehrstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade, ohne daß die Substanz in Lösung ging. Es wurde aus Wasser fraktioniert krystallisiert und die bei 252° schmelzenden Anteile aus 20 Prozent Essigsäure umgelöst. Schmelzpunkt 254° unter Zersetzung. Dieses Monobromderivat wird in Alkohol mit Eisenchlorid braun gefärbt.

0,145 mg Subst.: 6,6 ccm N (22°, 747 mm). — 0,1889 g Subst.: 0,092 g AgBr.

$C_9H_8O_3NBr$  Ber. N 5,11 Br 29,28  
Gef. „ 5,18 „ 29,24

Dibrom-3-acetamino-4-oxybenzoesäure. Wird die Bromierung unter Anwendung von 5 Mol Brom wiederholt (es wurde ein enges Gefäß gewählt, so daß eine hohe Flüssigkeitssäule vorhanden war), so geht die Substanz allmählich fast völlig in Lösung. Das nach dem Erkalten ausgeschiedene Produkt wurde aus Essigsäure fraktioniert, wobei ein Dibromderivat vom Schmp. 219° erhalten wurde. Die Lösungsverhältnisse sind

der Monobromverbindung ähnlich, gibt keine Eisenchloridreaktion.

5,257 mg Subst.: 0,18 ccm N (21°, 747 mm). — 0,1163 g Subst.: 0,1286 g AgBr.

$C_8H_7O_4NBr_2$	Ber. N 3,97	Br 45,18
	Gef. „ 3,91	„ 45,23

Tribrom-3-acetamino-4-oxybenzoesäure. Als der Versuch in einem flachen Kolben wiederholt wurde, so daß die Temperatur etwas höher war, schied sich nach längerem Stehen das Tribromderivat aus, welches aus 50 Prozent. Essigsäure krystallisierte und schwach gelbe Nadeln vom Schmp. 230° unter Zersetzung bildete. Keine Eisenchloridreaktion.

5,895 mg Subst.: 5,355 mg CO<sub>2</sub>, 0,860 mg H<sub>2</sub>O. — 0,126 g Subst.: 3,5 ccm N (20°, 755 mm). — 0,090 g Subst.: 0,119 g AgBr.

$C_8H_5O_4NBr_3$	Ber. C 25,0	H 1,89	N 3,24	Br 55,56
	Gef. „ 24,77	„ 1,63	„ 3,22	„ 55,71

Eine Aufspaltung des Benzolkerns wird demnach durch die Carboxylgruppe verhindert.

#### Tribrom-2-bromaminophenol (?)

Wird der vorige Versuch in der Weise wiederholt, daß man nach erfolgter Lösung noch einige Stunden weiter erhitzte, so krystallisierte in der Kälte allmählich eine bräunliche Substanz. Aus 50 Prozent. Essigsäure wurden gelbbraune Nadeln erhalten, welche beim Erhitzen sich gegen 190° dunkel färbten und erst oberhalb 305° schmolzen. Die alkoholische Lösung gibt violette Eisenchloridreaktion. Die Sodalösung färbt sich beim Erhitzen gelb und beim Erwärmen mit freiem Alkali findet Bildung von amorpher Substanz statt.

0,1221 g Subst.: 3,65 ccm N (22°, 749 mm). — 0,1153 g Subst.: 0,2025 g AgBr.

$C_8H_5ONBr_4$	Ber. N 3,29	Br 75,29
	Gef. „ 3,41	„ 74,74

#### 2,5,6-Trinitro-3-acetamino-4-oxybenzoesäure

Eine Einwirkung erfolgt erst mit starker Salpetersäure, wobei sofort die Trinitroverbindung gebildet wird.

2 g 3-Acetamino-4-oxybenzoesäure wurden in 40 ccm Eisessig suspendiert und unter Wasserkühlung 13 ccm Salpeter-

säure (1,52) tropfenweise zugesetzt. Die Substanz geht in Lösung, worauf sich die Nitroverbindung ausscheidet. Aus dem Filtrat fällt auf Wasserzusatz eine weitere Menge. Sie löst sich in heißem Eisessig, Alkohol und krystallisiert aus heißem Wasser in langen gelben Nadeln vom Schmp. 204°. Gibt in Alkohol dunkelrote Eisenchloridreaktion.

4,85 mg Subst.: 0,727 ccm N (24°, 758 mm).

$C_9H_8O_4N_2$  Ber. N 16,97 Gef. N 17,07

#### Pentabromacetanilid

1,5 g Trinitroverbindung wurden mit 5 Mol Brom-eisessig versetzt, wobei auf dem Wasserbade nach einigen Minuten Lösung unter lebhafter Kohlendioxydentwicklung erfolgte. Man erwärmte noch längere Zeit; beim Stehen über Nacht schieden sich braune Nadeln ab. Die Verbindung löst sich in Alkohol, heißem Benzol und krystallisiert aus Eisessig mit Tierkohle in farblosen Nadeln vom Schmp. 222°.

6,888 mg Subst.: 0,155 ccm N (24°, 751 mm).

$C_8H_4ONBr_5$  Ber. N 2,64 Gef. N 2,58

Wird die Substanz 2 Stunden in Eisessig mit Bromwasserstoff gekocht, so scheidet sich nach dem Abstumpfen mit Soda das bekannte Pentabromanilin vom Schmp. 226° ab und dieses kann durch  $\frac{1}{2}$  stündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid in die Acetylverbindung zurückverwandelt werden.

#### 4-Acetamino-3-oxybenzoesäure

p-Nitro-m-oxybenzoesäure<sup>1)</sup> wurde mit Zinn und Salzsäure reduziert und das isolierte salzsaure Salz durch Versetzen der wäßrigen Lösung mit Essigsäureanhydrid in die Acetylverbindung übergeführt, die sich nach kurzer Zeit abschied. Aus Alkohol wurden farblose Nadeln vom Schmp. 250—251° erhalten.

0,1876 g Subst.: 8,6 ccm N (20°, 756 mm).

$C_9H_9O_4N$  Ber. N 7,18 Gef. N 7,24

#### Brom-4-acetamino-3-oxybenzoesäure

Die Acetaminobenzoesäure wurde in der 10fachen Menge Eisessig mit 2 Mol Brom mehrere Stunden auf dem Wasserbade

<sup>1)</sup> Ber. 20, 408 (1887); Ann. Chem. 311, 43 (1900).

erhitzt, wobei keine Lösung erfolgte. Durch fraktionierte Krystallisation aus Wasser erhielt man das Bromderivat in Nadeln vom Schmp. 255° unter Zersetzung nach vorheriger Dunkelfärbung. Die alkoholische Lösung gibt blaue Eisenchloridreaktion.

0,115 g Subst.: 5,15 ccm N (19°, 758<sup>3</sup>mm). — 0,0904 g Subst.: 0,082 g AgBr.

$C_9H_9O_4NBr$	Ber. N 5,11	Br 29,20
	Gef. „ 5,19	„ 29,19

Wurde derselbe Ansatz unter Verwendung von 5 Mol Brom wiederholt, so erfolgte Lösung und man erhielt schließlich eine bräunliche Substanz, welche mit dem oben erhaltenen Tribrom-2-bromaminophenol identisch zu sein scheint, aus Essigsäure krystallisiert werden konnte und die angeführten Eigenschaften zeigte.

Ber. N 8,29 Br 75,29 Gef. N 8,37 Br 74,56

### 3-Acetamino-2-oxybenzoesäure

Aus Salicylsäure wird durch Nitrieren in Eisessig ein Gemisch von 3-Nitro- und 5-Nitrosalicylsäure erhalten.<sup>1)</sup> Die leichter lösliche 3-Nitroverbindung läßt sich außer auf dem Umwege über das Bariumsalz auch durch fraktioniertes Eindampfen und Krystallisation aus wenig Wasser mit dem angegebenen Schmp. 125° erhalten. Die nach Zahr<sup>2)</sup> reduzierte Verbindung, deren salzsaures Salz beim Acetylieren in der Hitze die Äthenylverbindung liefert, gibt beim Behandeln der wäßrigen Lösung mit Essigsäureanhydrid die einheitliche Acetylverbindung, welche nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig farblose Nadeln bildet, die bei 280° unter Zersetzung schmelzen; zeigt tiefblaue Eisenchloridreaktion.

Ber. C 55,88 H 4,62 N 7,18 Gef. C 55,81 H 4,78 N 7,29

Durch Bromieren mit 2 Mol Brom-eisessig auf dem Wasserbade wurde eine Monobromverbindung von Schmp. 255° erhalten, welche indigoblaue Eisenchloridreaktion zeigt.

Ber. N 5,11 Br 29,2 Gef. N 5,09 Br 29,3

<sup>1)</sup> Hübner Ann. 195, 6 (1879).

<sup>2)</sup> Dies. Journ. 61, 538 (1900).

Mit 5 Mol Brom entstand die Tribromverbindung vom Schmp. 259°.

Ber. N 3,24 Br 55,56 Gef. N 3,50 Br 55,78

**Brom-6-acetamino-3-oxybenzoesäure.**

Die nach Friedländer<sup>1)</sup> dargestellte 6-Acetamino-4-oxybenzoesäure wird in 10 Teilen Eisessig durch 2 Mol Brom bei siebenstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade ohne äußere Veränderung halogeniert. Durch Fraktionieren aus Wasser erhält man die Substanz in farblosen Nadeln vom Schmp. 267°.

Ber. N 5,11 Br 29,2 Gef. N 5,18 Br 29,00

Wird die Einwirkung mit 5 Mol Brom-eisessig wiederholt, so erfolgt nach mehrstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade Lösung und dann Abscheidung. Die Substanz läßt sich aus Eisessig krystallisieren, wird von 200° ab dunkel und verkohlt; sie zeigt ähnliche Eigenschaften, wie das beschriebene Tribrom-2-bromaminophenol und scheint ein Derivat des p-Aminophenols zu sein.

0,1154 g Subst.: 3,4 com N (18°, 752 mm). — 0,1328 g Subst.: 0,2328 g AgBr.

$C_8H_8ONBr_4$	Ber. N 3,29	Br 3,42
	Gef. „ 75,29	„ 74,60

**5-Acetamino-2,4-dioxybenzoesäure<sup>1</sup>**

Zur Nitrierung von 20 g 2,4-Dioxybenzoesäure nach v. Hemmelmayr<sup>2)</sup> ist es vorteilhafter, die Salpetersäure in kleinen Mengen zuzugeben. Ist die Reaktion vollendet, so verdünnt man mit Wasser, saugt ab und fraktioniert aus heißem Wasser, wodurch man gelbliche Blättchen oder fast farblose Nadeln vom Schmp. 213—215° erhält. Die Reduktion kann mit Zinn und Salzsäure oder auch mit Zinkstaub erfolgen; in beiden Fällen erhält man Doppelsalze, deren wäßrige Lösung beim Schütteln mit Essigsäureanhydrid die Acetylverbindung abscheidet, welche aus heißem Wasser in schwach bräunlichen Nadeln krystallisiert und bei 220° unter Zersetzung schmilzt, wobei ein blaues Sublimat entsteht. Die Verbindung gibt in

<sup>1)</sup> Ber. 49, 964 (1916).

<sup>2)</sup> Monatshefte 25, 28 (1904).

alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine dunkelblaue, undurchsichtige Färbung.

0,109 g Subst.: 6,8 ccm N (22°, 754 mm).

$C_6H_4O_6N$  Ber. N 6,64 Gef. N 6,64

#### Brom-5-Acetamino-2,4-Dioxybenzoesäure

1 g Acetaminoresorzylsäure in 15 Teilen Eisessig, mit 2 Mol Brom versetzt, beginnt bei gewöhnlicher Temperatur zu reagieren. Die zusammenbackende Masse wurde verrieben und noch mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Durch Umkrystallisieren aus Wasser mit Tierkohle erhält man farblose Nadelbüschel, die nach vorheriger Veränderung sich gegen 260° unter Aufschäumen zersetzen. Gibt undurchsichtige tiefblaue Eisenchloridreaktion.

0,1886 g Subst.: 5,76 ccm N (24°, 754 mm). — 0,1283 g Subst.: 0,0881 g AgBr.

$C_6H_4O_6NBr$  Ber. N 4,88 Br 27,56  
Gef. „ 4,90 „ 27,56

Durch Einwirkung von überflüssigem Brom in Eisessig auf dem Wasserbad entstand ein Gemisch mehrerer Substanzen, die sich nicht trennen ließen.

#### Tetrabromacetanthranilsäure

Durch Einwirkung von Brom auf Acetantranilsäure wurde außer dem bekannten 5-Brom- und dem 3,5-Dibromderivat, sowie 3,5-Dibromanthranilsäure Tetrabrom-2-acetamino-benzoesäure in folgender Art erhalten.

1 g Acetantranilsäure wurde mit 5 Teilen Eisessig und 5 Mol Brom am Rückfluß erhitzt, bis die anfänglich starke Bromwasserstoffentwicklung nachgelassen hatte, und das in der Kälte Abgeschiedene aus 50 Prozent Essigsäure in 5 Fraktionen krystallisiert. Die beiden letzten Anteile vom Schmp. 225—227° geben bei weiterem Krystallisieren eine Substanz vom Schmelzpunkte 228° (Dunkelfärbung von 200° ab).

7,60 mg Subst.: 6,02 mg  $CO_2$ , 1,09 mg  $H_2O$ . — 7,182 mg Subst.: 0,182 ccm N (18°, 763 mm). — 0,1187 g AgBr Subst.: 0,1808 g AgBr.

$C_6H_2O_6NBr_4$  Ber. C 21,82 H 1,01 N 2,88 Br 64,65  
Gef. „ 21,60 „ 1,61 „ 3,01 „ 64,64

Wurde der Ansatz in der Weise wiederholt, daß nach Aufhören der Bromwasserstoffentwicklung unverdünntes Brom noch einige Male zugegeben wurde, so war die Reaktion nach etwa 20 stündigem Kochen beendet. Nach Abdampfen des Broms schied sich auf Wasserzusatz ein Öl ab, welches nach Zugabe von wenig Alkohol krystallinisch wurde. Man löst geringe Mengen Säuren mit Alkali heraus, krystallisiert aus Eisessig oder Alkohol und erhält farblose Nadeln vom Schmelzpunkte  $222^{\circ}$ , welche sich mit dem oben erhaltenen Pentabromacetanilid identisch erwiesen.

Ber. N 2,64 Br 75,47 Gef. N 2,98 Br 75,83

Die Ausbeute an dieser Substanz ist gering. Die Hauptmenge des Ausgangsmaterials scheint tiefgreifend verändert zu sein.

#### Brom und 4-Acetaminophenol

Salzsaures p-Aminophenol wird durch Brom-eisessig in Bromanil übergeführt. 1 g p-Acetaminophenol wurde mit 5 Mol Brom-eisessig versetzt, wobei unter Erwärmung und bei gelindem Nacherhitzen alles in Lösung ging. Die beim Stehen ausgeschiedenen Krystalle erhält man aus Wasser mit Tierkohle in farblosen Nadeln vom Schmp.  $188^{\circ}$ . Es ist 2,6-Dibrom-4-acetaminophenol.

5,625 mg Subst.: 0,221 ccm N ( $20^{\circ}$ , 748 mm).

$C_8H_8O_2NBr_2$  Ber. N 4,58 Gef. N 4,51

Das Filtrat der Bromierung wurde auf dem Wasserbade weiter erhitzt, wobei nach mehreren Stunden schon in der Hitze Krystallisation erfolgte. Sie ließ sich durch Alkohol in zwei Substanzen zerlegen. Der in Alkohol leichter lösliche Teil krystallisiert daraus in schwach bräunlichen Nadeln vom Schmp.  $249^{\circ}$  unter Zersetzung. Sie zeigen die Eigenschaften des Tetrabromhydrochinons und gehen durch Erwärmen mit Eisenchlorid in Bromanil über.

Ber. C 16,92 H 0,47 Gef. C 16,79 H 0,65

Der in Alkohol schwerer lösliche Teil ist Bromanil.

#### Tetrabrom-4-acetaminophenol

Als der gleiche Ansatz mit doppelten Mengen Halogen sofort 6 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt wurde, erfolgte

über Nacht Krystallisation (Filtrat C), die aus Eisessig fraktioniert wurde. Die bei 240° und höher schmelzenden Anteile ergeben bei weiterem Krystallisieren eine Verbindung, die bei 240° dunkler wurde und bei 246—247° schmolz; es ist Tetrabrom-4-acetaminophenol.

6,488 mg Subst.: 0,171 ccm N (20°, 746 mm). — 0,997 g Subst.: 0,1607 g AgBr.

$C_8H_6O_2NBr_4$	Ber. N 8,0	Br 68,5
	Gef. „ 8,02	„ 68,59

Aus dem Filtrate C ließ sich Tetrabrom-hydrochinon erhalten.

#### Tetrabrom-4-aminophenol

Die Acetylverbindung wird durch Erhitzen mit Alkali auf dem Wasserbad nicht gespalten, durch Kochen mit Eisessig und Bromwasserstoff wird sie in Tetrabromhydrochinon übergeführt. Die Ablösung der Acylgruppe erfolgt, wenn man in konz. Schwefelsäure 3 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Stehenlassen und vorsichtigen Verdünnen mit Wasser scheidet sich das freie Tetrabrom-4-aminophenol aus und krystallisiert aus Eisessig in langen Nadeln vom Schmp. 215° unter Zersetzung (ab 210° dunkler werdend).

6,005 mg Subst.: 3,77 mg CO<sub>2</sub>, 0,49 mg H<sub>2</sub>O. — 7,482 mg Subst.: 0,212 mg (19°, 753 mm).

$C_6H_5ONBr_4$	Ber. C 16,94	H 0,71	N 3,29
	Gef. „ 17,12	„ 0,91	„ 3,28

#### Tribrom-2-acetaminophenol

Brom-eisessig verändert o-Aminophenol auch bei vorsichtiger Einwirkung in unübersichtlicher Weise.

Als 0,5 g 2-Acetaminophenol, dargestellt durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Lösung von o-Aminophenol in heißem Wasser, mit 5 Mol Brom = 5,8 ccm Brom-eisessig langsam zusammengebracht wurde, erfolgte Erwärmung und Lösung. Nach einigen Stunden schieden sich Krystalle aus. Die Substanz ist leicht löslich und krystallisiert aus Eisessig in farblosen Nadeln vom Schmp. 163° unter Zersetzung.

6,21 mg Subst.: 0,203 ccm N (20°, 748 mm). — 0,1512 g Subst.: 0,2203 g AgBr.

$C_8H_6O_2NBr_3$	Ber. N 3,61	Br 61,86
	Gef. „ 3,75	„ 62,0

## Tetrabrom-acetbromaminobenzol

1 g 2-Acetaminophenol wurden mit 5 Mol Brom-eisessig sofort eine halbe Stunde gekocht, wobei sich nach 2 Minuten Substanz abzuscheiden begann. Sie wurde abgesaugt und mit Eisessig gewaschen. Aus demselben Lösungsmittel erhält man nach mehrmaligem Umkrystallisieren farblose Nadeln vom Schmp. 185° (ab 180° sintern unter Zersetzung).

7,62 mg Subst.: 0,169 ccm N (21°, 747 mm). — 0,1108 g Subst.: 0,196 g AgBr.

$C_8H_4ONBr_4$	Ber. N 2,64	Br 75,47
	Gef. „ 2,57	„ 75,28

Beim Verrühren mit Natronlauge erfolgt größtenteils Lösung, aber dann sofort Abscheidung amorpher Flocken; in der angesäuerten Flüssigkeit läßt sich Brom nachweisen. Auch durch Reduktion mit Essigsäure und Zinkstaub wurde nichts Krystallisierendes erhalten.

## Pentabromacetbromaminobenzol

1 g Tetrabromacetbromaminobenzol wurde in 5 ccm Eisessig mit 5 Mol Brom 4 Stunden unter Rückfluß gekocht, dann auf dem Wasserbade das überschüssige Halogen verdampft. Nach dem Abkühlen schieden sich Nadeln aus, welche nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 207—208° schmelzen. Unlöslich in Alkali, Ausbeute gering.

7,895 mg Subst.: 0,158 ccm (21°, 757 mm). — 0,111 mg Subst.: 0,2054 g AgBr.

$C_8H_3ONBr_5$	Ber. N 2,3	Br 78,82
	Gef. N 2,36	„ 78,75

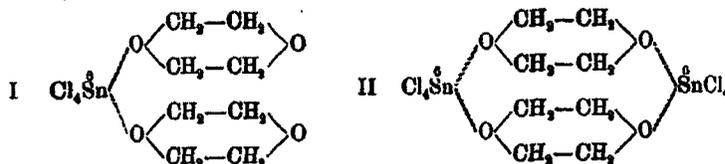
Mitteilung aus dem Chem. Institut der Universität Bonn, Anorg. Abtlg.

## Zinn(4)halide und Dioxan

Von Heinrich Rheinboldt und Richard Boy

(Eingegangen am 29. Dezember 1930)

Durch ein umfangreiches Tatsachenmaterial ist belegt, daß Zinn als Zentralatom in den Additionsverbindungen des Zinn(4)chlorids mit sauerstoffhaltigen organischen Molekülen stets 6-zählig auftritt.<sup>1)</sup> Da Dioxan zwei gleichartige Additionszentren besitzt, erschien es von Interesse, ob von diesen beide wirksam sind (II), oder ob nur eines zur Addition befähigt ist. Es zeigte sich, daß letztere Annahme zutrifft; die Molekülverbindung von Zinn(4)chlorid mit Dioxan ist nach dem Molekularverhältnis 1:2 zusammengesetzt, entsprechend der Formulierung I. Die dritte Möglichkeit, daß Dioxan als 2-zähliger Ligand zwei Koordinationsstellen desselben Zentralatoms besetzt, erschien von vornherein unwahrscheinlich.



Die Verbindung ist erhältlich aus den Komponenten, wie auch durch Verdrängung anderer Moleküle, wie Äther, Benzaldehyd, Acetophenon, Benzalaceton, aus ihren Verbindungen mit Zinn(4)chlorid.

Wie P. Pfeiffer<sup>2)</sup> gezeigt hat, nimmt die Additionsfähigkeit der Zinn(4)halide vom Chlorid über das Bromid zum Jodid stark ab, so daß z. B. Äther, der sich mit Zinn(4)chlorid leicht

<sup>1)</sup> P. Pfeiffer, Ann. Chem. 376, 285 (1910); 383, 92 (1911); 412, 275, 306 (1917).

<sup>2)</sup> P. Pfeiffer u. O. Halperin, Zs. anorg. Chem. 87, 335 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 523.

zu der Molekülverbindung  $\text{SnCl}_4 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)$  vereinigt, mit Zinn(4)bromid und -jodid keine isolierbaren Additionsverbindungen bildet. Während Zinn(4)bromid sich immerhin mit einigen sauerstoffhaltigen organischen Molekülen zu kristallisierten Additionsverbindungen vereinigen läßt, ist dies bei Zinn(4)jodid nach den bisherigen Kenntnissen nicht möglich. Im Gegensatz hierzu sind die der Molekülverbindung von Dioxan mit Zinn(4)-chlorid entsprechenden Additionsverbindungen des Dioxans an Zinn(4)bromid und Zinn(4)jodid isolierbar, letztere allerdings nur unter bestimmten Versuchsbedingungen.  $\text{SnJ}_4 \cdot 2$  Dioxan ist im Gegensatz zu den beiden anderen Molekülverbindungen wenig beständig, was sich auch darin ausdrückt, daß sie allein in Schwefelkohlenstoff löslich ist.

### Beschreibung der Versuche

Das zu den Versuchen verwendete Dioxan-1,4 wurde durch fraktionierte Destillation aus Handelsdioxan der J. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft gewonnen.<sup>1)</sup> Es besaß den Siedepunkt  $101,0\text{--}101,5^\circ$  und den Schmp.  $+11^\circ$ .

#### 1. Zinn(4)chlorid und Dioxan, $\text{SnCl}_4 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2)$

Gibt man zu überschüssigem Dioxan Zinn(4)chlorid, so scheidet sich sofort unter beträchtlicher Wärmeentwicklung ein weißes Produkt aus. Zur Reindarstellung der Verbindung wurden unter Kühlung mit Eiswasser zu 10 ccm Dioxan tropfenweise aus einer Bürette<sup>2)</sup> 2 ccm Zinn(4)chlorid zugegeben. Die ausgefallene Additionsverbindung wurde unter Abschluß von Feuchtigkeit von der Mutterlauge getrennt und dreimal aus wenig Dioxan umkristallisiert. Hierbei erhält man farblose Krystalle von bis zu 1 cm Länge. Zur Analyse wurden die Krystalle fein gepulvert und etwa 3 Stunden im Exsiccator über Phosphorperoxyd unter schwach vermindertem Druck belassen.

<sup>1)</sup> Vgl. L. Anschütz u. W. Brooker, Ber. 59, 2844 (1926); Chem. Zentralbl. 1927, I, 559; W. Herz u. E. Lorentz, Zs. physik. Chem., Abt. A 140, 408 (1929); Chem. Zentralbl. 1929, I, 2057.

<sup>2)</sup> Nach W. Hieber, Ann. Chem. 439, 116 (1924), in etwas abgeänderter Form; vgl. E. Motzkus, Diss. Bonn 1929, S. 30.

a) 0,8680 g Subst.: 0,1256 g  $\text{SnO}_2$ . — 0,2506 g Subst.: 0,3252 g  $\text{AgCl}$ .  
 b) 0,8470 g Subst.: 0,1192 g  $\text{SnO}_2$ . — 0,2676 g Subst.: 0,3480 g  $\text{AgCl}$ .

Die beiden Analysen beziehen sich auf zwei Präparate getrennter Darstellung.

$\text{SnCl}_4 \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})$	Ber. Sn 27,18	Cl 82,48
$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Cl}_2\text{Sn}$ (486,66)	Gef. „ 26,88, 27,06	„ 82,10, 82,17
Sn : Cl Ber. 1 : 4	Gef. 1 : 3,998	1 : 3,98.

Die Verbindung löst sich in kaltem Wasser leicht klar auf, in Schwefelkohlenstoff ist sie unlöslich.

Darstellung durch Verdrängung des Äthers aus der Verbindung  $\text{SnCl}_4 \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O})$ . Die Additionsverbindung von Äther an Zinn(4)chlorid<sup>1)</sup> wurde unter gelindem Erwärmen in wenig Dioxan gelöst; die nach einigen Tagen entstandenen, gut ausgebildeten Krystalle wurden viermal aus Dioxan umkrystallisiert.

0,2020 g Subst.: 0,0690 g  $\text{SnO}_2$ , 0,2688 g  $\text{AgCl}$ .  
 Gef. Sn 26,91 Cl 82,80 Sn:Cl = 1:4,02

Verdrängung von Benzaldehyd aus der Verbindung  $\text{SnCl}_4 \cdot 2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO})$  durch Dioxan. Die Additionsverbindung von Benzaldehyd an Zinn(4)chlorid<sup>2)</sup> wurde in überschüssigem Dioxan gelöst und die Lösung unter vermindertem Druck eingeeengt, bis eine Krystallisation einsetzte. Die Krystalle wurden zweimal aus Dioxan umkrystallisiert.

0,2008 g Subst.: 0,0688 g  $\text{SnO}_2$ , 0,2680 g  $\text{AgCl}$ .  
 Gef. Sn 26,99 Cl 82,40 Sn:Cl = 1:4,02

Verdrängung von Acetophenon aus der Verbindung  $\text{SnCl}_4 \cdot 2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}\cdot\text{CH}_3)$ . Löst man 2 g der Additionsverbindung von Acetophenon an Zinn(4)chlorid<sup>3)</sup> unter gelindem Erwärmen in 5 g Dioxan auf, so bleibt die Lösung nach Abkühlen auf Raumtemperatur zunächst klar. Erst nach einigen Tagen haben sich Krystalle von 2—3 mm Größe gebildet, die zur Analyse dreimal aus wenig Dioxan umkrystallisiert wurden.

0,1250 g Subst.: 0,0425 g  $\text{SnO}_2$ . — 0,1940 g Subst.: 0,2528 g  $\text{AgCl}$ .  
 Gef. Sn 26,78 Cl 82,28 Sn:Cl = 1:4,03

<sup>1)</sup> P. Pfeiffer u. O. Halperin, Z. a. Ch. 87, 348 (1914); W. Coldridge, Chem. Zentralbl. 1890, I, 958.

<sup>2)</sup> P. Pfeiffer u. V. Schwarzkopf, Ann. Chem. 376, 296 (1910)

<sup>3)</sup> P. Pfeiffer u. V. Schwarzkopf, Ann. Chem. 376, 302 (1910).

Verdrängung von Benzalaceton aus der Verbindung  $\text{SnCl}_4 \cdot 2(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)$  durch Dioxan. Die Additionsverbindung von Benzalaceton an Zinn(4)chlorid<sup>1)</sup> wurde unter gelindem Erwärmen in wenig Dioxan gelöst. Nach einigen Tagen hatten sich Krystalle gebildet, die noch erheblich von Benzalaceton durchsetzt waren. Erst nach sechsmaligem Umkrystallisieren aus Dioxan wurden reine Krystalle der Dioxanverbindung erhalten.

0,2804 g Subst.: 0,0786 g  $\text{SnO}_2$ , 0,8004 g  $\text{AgCl}$ .  
 Gef. Sn 26,87      Cl 82,25      Sn:Cl = 1:4,02

### 2. Zinn(4)bromid und Dioxan, $\text{SnBr}_4 \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$

4 g Zinn(4)bromid wurden mit 20 ccm Dioxan zum Sieden erwärmt, wobei sofort ein voluminöser Krystallbrei entsteht. Die kleinen farblosen Krystalle wurden unter Feuchtigkeitsabschluß von der Mutterlauge getrennt und aus Dioxan umkrystallisiert.

0,3176 g Subst.: 0,0784 g  $\text{SnO}_2$ , — 0,2190 g Subst.: 0,2676 g  $\text{AgBr}$ .  
 $\text{SnBr}_4 \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$       Ber. Sn 19,32      Br 52,02  
 $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_4 \cdot \text{Br}_2 \cdot \text{Sn}$  (614,49)      Gef. „ 19,44      „ 52,00  
 Sn:Br      Ber. 1:4      Gef. 1:3,97

Die Verbindung löst sich leicht klar in Wasser, sie ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff.

### 3. Zinn(4)jodid und Dioxan, $\text{SnJ}_4 \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$

Löst man Zinn(4)jodid in heißem überschüssigem Dioxan auf, so krystallisiert beim Abkühlen der Lösung auf Raumtemperatur unverändertes Zinn(4)jodid wieder aus:

0,3924 g Subst.: 0,0952 g  $\text{SnO}_2$ .  
 $\text{SnJ}_4$  (626,42)      Ber. Sn 18,95      Gef. Sn 19,11

Mitunter beobachtet man jedoch nach dem Abkühlen konz. Lösungen von Zinn(4)jodid in<sup>2</sup> Dioxan — namentlich unterhalb Raumtemperatur — neben dem leuchtend roten Zinn(4)jodid dunkler gefärbte, violett schimmernde Kryställchen.

Zur Darstellung der Additionsverbindung löst man 1 g Zinn(4)jodid in etwa 10 ccm Dioxan in der Wärme auf und

<sup>1)</sup> P. Pfeiffer u. V. Schwarzkopf, [Ann. Chem. 376, 303 (1910).

bringt die Lösung in einem Kältegemisch zum Erstarren. Die erstarrte Masse enthält die Additionsverbindung in festem Dioxan. Läßt man vorsichtig auftauen, so bleibt die Verbindung zurück. Man trennt sie schnell von der Mutterlauge, preßt die kleinen dunkelvioletten Krystalle auf Ton ab und bringt sie kurze Zeit in einen Exsiccator über Phosphor-pentoxyd.

a) 0,2250 g Subst.: 0,0456 g  $\text{SnO}_2$ . — 0,2154 g Subst.: 0,2508 g AgJ.

b) 0,1726 g Subst.: 0,0324 g  $\text{SnO}_2$ . — 0,2122 g Subst.: 0,2486 g AgJ.

Die beiden Analysen beziehen sich auf zwei Präparate gesonderter Darstellung.

$\text{SnJ}_4 \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$	Ber. Sn 14,79	J 63,26
$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_4\text{J}_4\text{Sn}$ (802,54)	Gef. „ 15,23, 14,79	„ 62,94, 63,03
Sn:J Ber. 1:4	Gef. 1:3,85	1:3,985

Die Verbindung ist ziemlich unbeständig; beim Liegen beobachtet man bereits nach einer Viertelstunde das Auftreten gelber Pünktchen, nach Verlauf von 2—3 Stunden sind einzelne Krystalle vollkommen gelborange geworden. Die Verbindung ist löslich in Wasser und in Schwefelkohlenstoff.

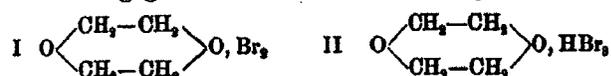
Mitteilung aus dem Chem. Institut der Universität Bonn, Anorg. Abtlg.

## Dioxan und Halogene

Von Heinrich Rheinboldt und Richard Boy

(Eingegangen am 6. Januar 1931)

A. Wurtz<sup>1)</sup> beschrieb im Jahre 1863 eine Verbindung, die er durch Einwirkung von Brom auf flüssiges Äthylenoxyd erhalten hatte. Nach seinen ausführlichen Angaben handelt es sich um eine Additionsverbindung von 1 Mol. Brom an 1 Mol. Diäthylendioxyd (I). Kehrman und Falke<sup>2)</sup>, die die Verbindung auf demselben Wege dargestellt haben, sprechen sie dagegen als Oxoniumsalz (II) an und bestreiten die Existenz der von Wurtz angegebenen Additionsverbindung.



Zur Kritik dieser differierenden Auffassungen ist folgendes zu bemerken: Wurtz hat eine Vollanalyse der Verbindung mitgeteilt, die für die Formulierung als Bromadditionsverbindung (I) spricht und mit der Formel eines Oxoniumperbromids (II) nicht vereinbar ist:

	Ber. für I	Ber. für II	Gef. Wurtz <sup>3)</sup>		Gef. Kehrman <sup>2)</sup>	
C	19,86	14,59	19,81	18,70	—	—
H	3,25	2,76	3,56	3,50	—	—
Br (grav.)	64,48	72,91	65,25	—	75,25	70,92
Br (titr.)	64,48	48,61	—	—	46,42	38,98

Atomverh. C:H:Br, nach Wurtz 1,97:4,29:1; ber. 2:4:1.

<sup>1)</sup> A. Wurtz, Ann. chim. phys. [8] 69, 321 (1863); J. 1863, 486.

<sup>2)</sup> F. Kehrman u. E. Falke, Helv. chim. acta 7, 992 (1924); Chem. Zentralbl. 1925, I, 496. Vgl. auch F. Kehrman, „Oxonium-Verbindungen“ in Houben, „Methoden der organischen Chemie“ III, 325 (1928).

<sup>3)</sup> Berechnet nach den Analysendaten der Verf. mit den neuesten Atomgewichten.

Ist die Verbindung, entsprechend der Auffassung Kehrmanns, ein Oxoniumperbromid, so muß dies analytisch darin zum Ausdruck kommen, daß sich auf titrimetrischem Wege nur Zweidrittel des Gesamtbromgehaltes erfassen lassen. Kehrmann hat diese Differenz zwischen gravimetrisch und titrimetrisch bestimmbarern Brom festgestellt; seine Analysenwerte stimmen, wenn auch nur annähernd, auf die Formel des Oxoniumsalzes II. Die Folgerung Kehrmanns, daß demgemäß die von Wurtz beschriebene Verbindung als Oxoniumsalz zu formulieren sei, erscheint aber nach den von Wurtz gegebenen analytischen Belegen nicht gerechtfertigt. Es erweckt vielmehr den Anschein, als lägen zwei verschiedene Verbindungen vor.

In einer in diesem Zusammenhang unbeachtet gebliebenen „Untersuchung über die Konstitution des Dioxyäthylens“ haben ferner Paternò und Spallino<sup>1)</sup> versucht, durch Gefrierpunktniedrigung in Benzol das Molekulargewicht der nach Wurtz dargestellten Verbindung zu ermitteln und Werte erhalten, die etwa für die Formel der Additionsverbindung sprechen. Auch beschreiben sie eine entsprechende Additionsverbindung von Jod an Dioxan.

Gelegentlich einer Prüfung der Eignung des Dioxans als Reaktionsmedium für Umsetzungen anorganischer Stoffe stießen wir auf das Reaktionsprodukt von Jod mit Dioxan, eine relativ stabile Verbindung, die sich einwandfrei als Additionsverbindung von 1 Mol. Jod an 1 Mol. Dioxan erweisen ließ. Daher haben wir auch das Einwirkungsprodukt von Brom auf Dioxan untersucht und für dieses ebenfalls die Zusammensetzung einer Halogenadditionsverbindung 1 Mol. Brom + 1 Mol. Dioxan (I) ermittelt. Damit ist die Existenz der von Wurtz aufgefundenen Verbindung bestätigt.

Dioxan vereinigt sich ferner mit je 1 Mol. Jodmonobromid und Jodmonochlorid zu wohlkristallisierten Verbindungen.

<sup>1)</sup> E. Paternò u. R. Spallino, *Gaz. chim. Ital.* 37, 106 (1907); *Chem. Zentralbl.* 1907, I, 1103.

## Versuche

1. Dioxan und Brom,  $(C_4H_8O_2)_2Br_2$ 

Zu 10 ccm Dioxan wurden 5 g Brom zugegeben, das sich unter Wärmeentwicklung auflöst. Nach wenigen Minuten schieden sich orange gefärbte Kryställchen ab. Die Krystallmasse wurde unter Fernhaltung von Feuchtigkeit von der Mutterlauge getrennt, auf Ton scharf abgepreßt und kurze Zeit bei normalem Druck in einen Exsiccator über Phosphorpentoxyd gebracht (I).

Bei einer erneuten Darstellung wurde während der Zugabe des Broms mit Eiswasser gekühlt (II). Bei einer dritten Darstellung wurde wiederum ohne Kühlung gearbeitet und das Präparat vor der Analyse 3 Stunden im Exsiccator bei gewöhnlichem Druck über Phosphorpentoxyd belassen (III).

Die Brombestimmung wurde nach drei Methoden ausgeführt:  
 1. durch Eintragen der Substanz in eine etwa 10 prozent. Jodkaliumlösung und Titration des in Freiheit gesetzten Jods mittels Thiosulfat  
 2. nach dem Vorgang von Kehrman und Falke durch Zersetzung der Substanzprobe durch Natriumbisulfatlösung und Fällung als Bromsilber („Bisulfat“) und 3. nach der Methode von „Carius“.

I. 0,2948, 0,2408 g Subst. verbrauchten 23,66, 19,20 ccm n/10- $Na_2S_2O_3$ . — 0,3948 g Subst. verbrauchten 81,51 ccm n/10- $Na_2S_2O_3$ .

II. 0,2008 g Subst.: 0,8030 g AgBr („Bisulfat“). — 0,2370 g Subst. 0,8574 g AgBr (Carius).

III. 0,1242 g Subst.: 0,1872 g AgBr (Carius).

$C_4H_8O_2Br_2$ (247,89)	Ber. Br 64,48	Gef. (titr.) 64,14, 63,72, 63,78
		„ (grav.) 64,21, 64,17, 64,14

Im Gegensatz zu dem Befunde von Kehrman und Falke tritt eine Differenz zwischen dem gravimetrisch und titrimetrisch bestimmten Bromgehalt der Verbindung nicht zutage. Der Mittelwert sämtlicher Brombestimmungen beträgt 64,08 %, liegt also 0,45 % unterhalb des für die Additionsverbindung theoretischen Wertes. Kehrman und Falke hatten gravimetrisch im Mittel 73,09 % und titrimetrisch 42,70 % Brom gefunden, was einer Differenz von +0,18 % und -5,91 % gegenüber den theoretischen Werten des Oxoniumperbromids entspricht.

Die Verbindung schmilzt bei 65—66°; sie ist nur kurze Zeit haltbar, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und

Schwefelkohlenstoff. Von kaltem Wasser wird sie nicht sichtbar angegriffen, leicht dagegen von Alkalien.

## 2. Dioxan und Jod, $(C_4H_8O_2)_2 \cdot J_2$

3 g Jod wurden unter gelindem Erwärmen in 20 ccm Dioxan gelöst. Beim Abkühlen der Lösung auf Raumtemperatur schieden sich große rotviolette, abgeflachte Nadeln aus, die eine Länge bis zu 5 cm besaßen. Die Krystalle wurden von der Mutterlauge getrennt, zur Analyse auf Ton fein zerrieben, scharf abgepreßt und unter gewöhnlichem Druck im Exsiccator über Phosphorpenoxyd aufbewahrt (I und II). Bei einer dritten Darstellung wurde die fein gepulverte Substanz vor der Analyse eine Stunde lang unter einem Druck von 20 mm Hg aufbewahrt (III).

I. 0,4548, 0,1934 g Subst. verbrauchten 2,18, 29, 11, 29 ccm n/10- $Na_2S_2O_3$ .

II. 0,2062 g Subst. verbrauchten 13,01 ccm n/10- $Na_2S_2O_3$ .

III. 0,2022 g Subst. verbrauchten 11,86 ccm n/10- $Na_2S_2O_3$ . — 0,2940 g Subst.: 0,4028 g AgJ („Bisulfit“). — 0,2186 g Subst.: 0,3010 g AgJ (Carius).

$C_4H_8O_2J_2$  (341,92) Ber. J 74,24 Gef. (titr.) 74,18, 74,10, 73,93, 74,45  
Gef. (grav.) 74,06, 74,43

Der gravimetrisch gefundene Jodgehalt stimmt mit dem titrimetrisch ermittelten überein. Der Mittelwert aus den sechs Jodbestimmungen = 74,19% liegt 0,05% unterhalb des theoretischen Wertes der Additionsverbindung von 1 Mol. Jod an 1 Mol. Dioxan. Für ein Oxonium-perjodid,  $C_4H_8O_2 \cdot HJ_2$ , berechnet sich ein Gesamtjodgehalt von 81,04%, von dem titrimetrisch 54,03% erfaßbar wären. Paternò und Spallino geben für die von ihnen dargestellte Verbindung einen Jodgehalt von 74,20% an, den sie durch Behandeln der Substanz mit Silberhydroxyd ermittelten.

Die Verbindung schmilzt bei 84–85°. Sie ist wesentlich beständiger als die Bromverbindung, erst nach mehreren Stunden macht sich beim Aufbewahren im Exsiccator eine Abspaltung von Jod bemerkbar. Von kaltem Wasser wird sie nicht angegriffen, in verdünnten Laugen löst sie sich leicht auf. Die Additionsverbindung ist leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Nach Behandeln der

ätherischen Lösung mit Kaliumhydroxyd wird unverändertes Dioxan zurückgehalten.

### 3. Dioxan und Jodmonochlorid, $(C_4H_8O_2).JCl$

2 g Jodmonochlorid wurden in 10 ccm Dioxan gelöst, wobei eine geringe Wärmetönung auftritt. Beim Abkühlen der Lösung auf Raumtemperatur schieden sich kleine rotbraune plättchenförmige Krystalle aus. Der Krystallbrei wurde unter Abschluß von Luftfeuchtigkeit von der Mutterlauge getrennt. zur Analyse wurden die Krystalle fein gepulvert und kurze Zeit in einen Exsiccator über Phosphorpenoxyd unter schwach verringerten Druck gebracht.<sup>1)</sup>

0,1820 g Subst.: 0,2720 g AgCl + AgJ (Carius). — 0,1522 g Subst.: 0,2274 g AgCl + AgJ („Bisulfit“).

Die beiden Analysen beziehen sich auf zwei Substanzen getrennter Darstellung.

$C_4H_8O_2ClJ$  (250,45) Ber. J + Cl 64,84 Gef. J + Cl 64,18, 64,16

Die Verbindung schmilzt bei etwa 56—58°. Sie ist wenig beständig, wird von kaltem Wasser nur schwach angegriffen, von verdünnten Laugen leicht gelöst.

### 4. Dioxan und Jodmonobromid, $(C_4H_8O_2).JBr$

Löst man 2 g Jodmonobromid unter gelindem Erwärmen in 10 ccm Dioxan, so scheiden sich nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur bis zu 1 cm große rotbraune Krystalle von ausgeprägtem Oberflächenglanz aus. Weitere Behandlung wie bei 3.

Der Schmelzpunkt der Verbindung, die nur kurze Zeit unzersetzt haltbar ist, liegt bei etwa 65°. Die Eigenschaften gleichen denen der unter 3. beschriebenen Verbindung.

0,2828 g Subst.: 0,8820 g AgBr + AgJ (Carius). — 0,2082 g Subst.: 0,2950 g AgBr + AgJ („Bisulfit“).

Die beiden Analysen beziehen sich auf Präparate getrennter Darstellung.

$C_4H_8O_2BrJ$  (294,91) Ber. J + Br 70,14 Gef. J + Br 69,80, 69,95

<sup>1)</sup> Das Evakuieren muß unterbrochen werden, sobald die Krystalle ein stumpfes Aussehen annehmen.

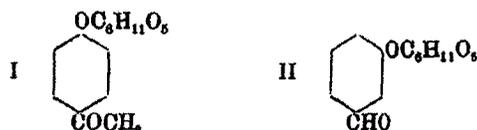
Mitteilungen aus dem II. chemischen Institut der Universität Budapest

## Die Synthese des Glucometaoxybenzaldehydes

Von F. Mauthner

(Eingegangen am 3. Januar 1931)

Vor längerer Zeit haben Jowett und Potter<sup>1)</sup> aus der Rinde der Schwarzweide ein Glucosid isoliert, das sie mit dem Namen Salinigrin bezeichnet haben. Nach ihren Untersuchungen zerfällt dieses Glucosid bei der Hydrolyse in *D*-Glucose und Metaoxybenzaldehyd; sie gaben seine Konstitution hiernach als Glucosido-*m*-oxybenzaldehyd an. Nun fanden Briedel und Rabate<sup>2)</sup> vor kurzem, daß das Salinigrin, das sie aus der Rinde von *Salix nigra* isoliert haben, in allen Eigenschaften identisch ist mit dem Picein, das Tauret aus der Edeltanne (*Pinus picea*) zuerst darstellte. Das Picein ist von mir<sup>3)</sup> vor längerer Zeit synthetisch aus Acetobromglucose und Paraoxyacetophenon dargestellt worden und hiernach in seiner Konstitution mit Sicherheit als Glucosido-*p*-oxyacetophenon (I) erkannt. Versuche zur Synthese des



Glucosido-*m*-oxybenzaldehyds sind in der Literatur von G. Bargellini und R. de Fazi<sup>4)</sup> verzeichnet. Sie haben aus Acetobromglucose und Metaoxybenzaldehyd den Tetraacetylglucometaoxybenzaldehyd gewonnen, konnten jedoch durch Verseifung mit Barytlauge daraus das freie Glucosid nicht gewinnen. Frühere experimentelle Erfahrungen über die Synthese des

<sup>1)</sup> Chem. Zentralbl. 1902, II, 803.

<sup>2)</sup> Chem. Zentralbl. 1930, I, 2568; 1930, II, 2782.

<sup>3)</sup> Dies. Journ. 88, 764 (1913).

<sup>4)</sup> Gazz. chim. ital. 45, II, 10; Chem. Zentralbl. 1915, II, 894.

Glucosyringaldehyds<sup>1)</sup> führten mich jetzt auch zur Synthese dieses Glucosides. Der durch Kondensation von Acetobromglucose mit Metaoxybenzaldehyd gewonnene Tetraacetylglucosmetaoxybenzaldehyd konnte durch Verseifung mit verdünnter Ammoniaklösung in den gut krystallisierten Glucosmetaoxybenzaldehyd (II) übergeführt werden. Das so dargestellte Glucosid erwies sich durch direkten Vergleich als vollständig verschieden von Picein.

### Experimenteller Teil

#### Tetraacetylglucosmetaoxybenzaldehyd

Bargellini und Fazi<sup>2)</sup> stellten diese Verbindung durch Schütteln einer ätherischen Lösung von Acetobromglucose mit einer alkalischen Lösung von Metaoxybenzaldehyd dar. Viel einfacher ist das nachfolgende, schnell verlaufende Verfahren:

2,7 g Metaoxybenzaldehyd und 9 g Acetobromglucose wurden in 20 ccm Aceton gelöst. Hierzu wurde eine Lösung von 0,9 g Natriumhydroxyd in 10 ccm Wasser unter äußerer Kühlung in kleinen Anteilen hinzugefügt, wobei die Temperatur 16° nicht überstieg. In Intervallen von 20 Minuten wurden noch dreimal je 10 ccm Aceton hinzugefügt und die Lösung 5 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stengelassen. Dann wurde das Aceton im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur abgesaugt, der Rückstand mit viel Wasser versetzt und das selige Reaktionsprodukt öfter mit kaltem Wasser gut ausgewaschen. Das Reaktionsprodukt wurde in Methylalkohol gelöst, mit Tierkohle entfärbt und vorsichtig mit Wasser versetzt, wobei Krystallisation eintrat.

0,1528 g Subst.;	0,3112 g CO <sub>2</sub> ;	0,0760 g H <sub>2</sub> O.
C <sub>21</sub> H <sub>24</sub> O <sub>11</sub>	Ber. C 55,75	H 5,30
	Gef. „ 55,61	„ 5,58

Der aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisierte Tetraacetylglucosmetaoxybenzaldehyd schmolz bei 108—109°.<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Dies. Journ. 124, 313 (1930).

<sup>2)</sup> A. a. O.

<sup>3)</sup> A. a. O.

## Glucometaoxybenzaldehyd

Die Verseifung des Tetraacetylglucosides mittelst verdünnter Barytlauge gab keine günstigen Resultate. Nach meinen früheren experimentellen Erfahrungen über die Verseifung des Tetraacetylglucosyringaldehyds<sup>1)</sup> mittels verdünnter Ammoniaklösung konnte aber dieses Verfahren auch hier mit Erfolg angewandt werden.

1 g des fein gepulverten Tetraacetylglucosides wurden mit 80 ccm 2,5% Ammoniaklösung 20 Stunden lang auf der Maschine gut durchgeschüttelt. Dann wurde von wenig unverändertem Ausgangsmaterial abfiltriert und die Lösung im Vakuum bei 12 mm Druck und 40° auf ein kleines Volumen eingedampft. Die Lösung wurde schließlich im Vakuumexsiccator eingetrocknet, der Rückstand gepulvert, nochmals im Vakuumexsiccator getrocknet und mit Essigester auf dem Wasserbade extrahiert. Die Lösung wurde warm filtriert. Aus der eingeengten Lösung krystallisierte das Glucosid aus. Zur weiteren Reinigung wurde das Glucosid nochmals aus Essigester umkrystallisiert.

0,1588 g Subst.: 0,3190 g CO<sub>2</sub>, 0,0881 g H<sub>2</sub>O.

C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O <sub>7</sub>	Ber. C 54,88	H 5,68
	Gef. „ 54,78	„ 5,81

Der Glucometaoxybenzaldehyd krystallisiert in farblosen Nadeln, die unter vorherigem Sintern bei 160—161° schmelzen. Das Glucosid ist leicht löslich in Wasser, in warmem Alkohol und in Essigester, schwer löslich in der Kälte. Die alkoholische Lösung des Glucosids gibt mit Eisenchlorid keine Farbenreaktion. Das Glucosid ist in allen Eigenschaften verschieden vom Picein.

<sup>1)</sup> A. a. O.

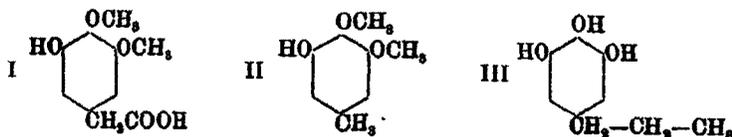
Mittellungen aus dem II. Chemischen Institut der Universität Budapest

## Die Synthese des Äthylpyrogallols

Von F. Mauthner

(Eingegangen am 3. Januar 1931)

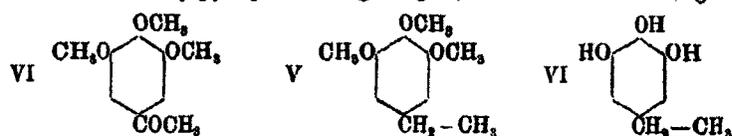
Von den Homologen des Pyrogallols sind beim Abbau von Pflanzenstoffen das Methyl- und das Propylpyrogallol erhalten worden. Aus der Veilchenwurzel (*Iris florentina*) haben F. Tiemann und G. de Laire<sup>1)</sup> ein Iridin genanntes Glykosid isoliert, eine Substanz, die bei der Hydrolyse in d-Glucose, Iretol und Iridinsäure zerfällt. Vor einigen Jahren führte ich<sup>2)</sup> die Synthese der Iridinsäure (I) durch, und da diese Säure durch Kohlensäureabspaltung in Dimethylmethylpyrogallol (II) übergeht, ist damit auch die Synthese dieses Stoffes (II) vollbracht. Aus dem Holzteer wurde von Hoffmann<sup>3)</sup> ein mit diesem isomeres Dimethylmethylpyrogallol isoliert. Das aus *Ramalina diracerata* isolierte Phenol Oxydivarin (III) ist, wie



meine vor einigen Jahren ausgeführte Synthese zeigte<sup>4)</sup>, ein Propylpyrogallol (III). Unbekannt ist bisher das Äthylpyrogallol (VI), zu dessen Synthese ich als Ausgangsmaterial das schon früher von mir dargestellte Trimethylgallacetophenon<sup>5)</sup> wählte. Dieses Keton lieferte bei der Reduktion mit amalgamierten Zink nach Clemmensen das Trimethyläthylpyrogallol (V). Durch Abspaltung der Methylgruppen aus diesem

<sup>1)</sup> Ber. 41, 920 (1908).<sup>2)</sup> Ann. Chem. 449, 102 (1926).<sup>3)</sup> Ber. 8, 66 (1875); 11, 329 (1878); 12, 1371 (1879).<sup>4)</sup> Dies. Journ. 112, 268 (1926).<sup>5)</sup> Dies. Journ. 82, 275 (1910).

Äther mittels Jodwasserstoffsäure wurde das Äthylpyrogallol (VI) erhalten. Auch führte ich Versuche aus, um aus dem Trimethylgallusaldehyd direkt durch Reduktion mit amalgamiertem Zink zum Methylpyrogallol zu gelangen; diese Versuche schlugen



aber fehl, da der Aldehyd hierbei verharzte. Indessen führten diese Versuche zu einer bequemen Darstellungsweise des für viele Synthesen anwendbaren Trimethylgallusaldehyds.

### Experimenteller Teil

#### Trimethyläthylpyrogallol

Das zu nachfolgenden Versuchen nötige Trimethylgallacetophenon stellte ich nach meinen früheren<sup>1)</sup> Angaben dar.

Zur Reduktion dieses Ketons wurden 14 g desselben mit 73 amalgamiertem Zink versetzt und mit 220 ccm Salzsäure (1 Teil konz. Salzsäure + 1 Teil Wasser) 8 Stunden lang im kräftigen Sieden erhalten. Während der Reaktion wurden noch 110 ccm konz. Salzsäure nach und nach hinzugefügt. Dann wurde die Reaktionsflüssigkeit öfter mit Äther ausgezogen, die ätherische Lösung mit verdünnter Natronlauge gewaschen und mit Calciumchlorid getrocknet. Das Lösungsmittel wurde hierauf abdestilliert und der ölige Rückstand der fraktionierten Destillation unterworfen, wobei die mittlere Fraktion bei 148 bis 149° unter 12 mm übergang. Ausbeute 3 g.

4,590 mg Subst.: 11,295 mg CO<sub>2</sub>, 3,485 mg H<sub>2</sub>O.

C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub>	Ber. C 67,84	H 8,11
	Gef. „ 67,11	„ 8,48

#### Äthylpyrogallol

Zur Abspaltung der Methylgruppen wurden 2 g Trimethylpyrogallol mit 10 ccm Jodwasserstoffsäure (1,96) versetzt und 5 Stdn. lang im Sieden erhalten. Dann wurde mit Wasser versetzt und die Lösung von ganz geringen Mengen unverseiften Ma-

<sup>1)</sup> Dies. Journ. 82, 275 (1910); 112, 270 (1926).

terials abgegossen. Die Lösung wurde öfter mit Äther ausgezogen, der Äther mit Natriumthiosulfatlösung gewaschen, und mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels erstarrt die Reaktionsmasse bald. Sie wird auf Tontellern getrocknet und das Ligroin umkrystallisiert. Schmp. 86—87°.

4,155 mg Subst.: 9,530 mg CO<sub>2</sub>, 2,510 mg H<sub>2</sub>O.

C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	Ber. C 62,34	H 6,49
	Gef. „ 62,50	„ 6,71

Das Äthylpyrogallol ist leicht löslich in Äther und Alkohol, schwer löslich in kaltem Ligroin, leichter in warmem. Seine alkoholische Lösung wird von Eisenchlorid violett gefärbt.

#### Trimethylgallusaldehyd

Zur Darstellung dieses Aldehyds schlug ich vor längerer Zeit<sup>1)</sup> vor, das Trimethylgalloylcyanid zu verseifen und aus der entstehenden Ketosäure durch Kohlensäureabspaltung den Aldehyd zu gewinnen. Seit der Auffindung der Rosenmundschen katalytischen Reduktion der Säurechloride<sup>2)</sup> und ihrer Erprobung beim Metadimethoxybenzoylchlorid<sup>3)</sup> stelle ich den Trimethylgallusaldehyd durch Reduktion des Trimethylgalloylchlorides dar, ein Weg, den auch schon Späth<sup>4)</sup> betreten hat.

Die zu nachfolgenden Versuchen nötige Trimethylgallussäure stellte<sup>5)</sup> ich nach meiner Vorschrift dar. Durch Phosphorpentachlorid wurde daraus das Chlorid gewonnen und zur weiteren Reinigung im Vakuum destilliert.

Die katalytische Reduktion führt man wie folgt aus:

4 g Trimethylgalloylchlorid wurden in 15 ccm über Natrium getrocknetem Toluol gelöst, mit 2 g Palladium-Baryumsulfat-Katalysator versetzt und in der Reduktionsröhre 5 Stunden lang ein trockener Wasserstoffstrom durchgeleitet. Während der ganzen Operation wurde die Reduktionsröhre im Ölbad auf 110° erwärmt. Dann wurde vom Katalysator noch warm abfiltriert und mit warmem Benzol gut nachgewaschen. Die benzolischen Lösungen von mehreren Operationen des Alde-

<sup>1)</sup> Ber. 41, 920 (1908).

<sup>2)</sup> Ber. 51, 585 (1918).

<sup>3)</sup> Dies. Journ. 100, 176 (1920).

<sup>4)</sup> Monatsh. 40, 142 (1919).

<sup>5)</sup> Organic Synthesis 6, New-York 1926.

hyds wurden gesammelt und das Benzol sowie Toluol im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wurde in Äther gelöst und die ätherische Lösung mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt, wobei die Trimethylgallussäure in Lösung geht; durch Salzsäure fällt man sie wieder aus. Erhalten 8,6 g aus 40 g Chlorid. Die ätherische Lösung wird hierauf öfter mit einer 40 prozent. Natriumbisulfidlösung ausgeschüttelt. Die ausfallende Bisulfidverbindung des Aldehyds wurde in Wasser gelöst, mit konz. Salzsäure versetzt und durch Erwärmen auf dem Wasserbade zersetzt. Beim Erkalten der Lösung krystallisiert der größte Teil des Aldehyds aus, wird abfiltriert, auf Ton getrocknet und der Rest durch Extraktion der Mutterlauge gewonnen. Die weitere Reinigung des Aldehyds erfolgt am zweckmäßigsten durch Krystallisation aus Ligroin. Ausbeute aus 40 g Trimethylgalloylchlorid 15,6 g reiner Aldehyd. In der mit Natronlauge und Bisulfidlösung behandelten ätherischen Lösung befindet sich ein Nebenprodukt, das keine Aldehydreaktionen zeigt. Der Äther wurde abdestilliert, das zurückbleibende Produkt auf Tonteller getrocknet und aus Ligroin umkrystallisiert. Erhalten wurden 7,7 g aus 40 g Chlorid. Die Verbindung lieferte sehr ähnliche analytische Daten wie die von Späth erhaltene. Schmp. 107°. Mit der Aufklärung der Konstitution dieser Verbindung bin ich des weiteren beschäftigt.<sup>1)</sup>

8,910 mg Subst.: 8,800 mg CO<sub>2</sub>, 2,210 mg H<sub>2</sub>O.

C 61,88      H 6,27

Zur Reduktion wurden 15 g Trimethylgallusaldehyd mit 78 g amalgamiertem Zink versetzt und mit 240 ccm Salzsäure (120 ccm konz. Salzsäure + 120 ccm Wasser) 7 Stunden lang am Rückflußkühler im kräftigen Sieden erhalten. Inzwischen wurden 160 ccm konz. Salzsäure nach und nach hinzugefügt. Dann wurde die Reaktionsflüssigkeit öfter mit Äther ausgeschüttelt; die Lösung mit Natronlauge gewaschen und der Äther abdestilliert. Der zurückbleibende ölige Rückstand zersetzte sich vollständig bei der Destillation.

<sup>1)</sup> Lange nach Abschluß dieser Arbeit erschien eine Untersuchung von K. H. Slotta u. H. Heller, Ber. 63, 8029 (1930) in dem Xylol als Lösungsmittel für die Reduktion empfohlen wird.

Mitteilung aus dem Chemisch-Technischen Institut der Technischen  
Hochschule zu Berlin

## Einwirkung von Ferrocyanwasserstoffsäure auf bicyclische Terpene:

Eine neue Partialsynthese von Terpenbasen  
und -alkoholen

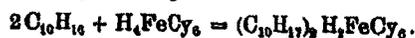
Von K. Stephan und Th. Hammerich

(Eingegangen am 5. Januar 1931)

### Theoretischer Teil

#### 1. Allgemeines

Es war bisher nicht bekannt, daß die bicyclischen Terpene Camphen,  $\alpha$ -Pinen<sup>1)</sup> und Nopinen mit der Ferrocyanwasserstoffsäure feste Anlagerungsverbindungen bilden, nämlich nach folgender Reaktionsgleichung:



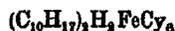
Nach Baeyer und Villiger<sup>2)</sup> ist die Ferrocyanwasserstoffsäure durch die Fähigkeit ausgezeichnet, bei Einwirkung auf sauerstoffhaltige Verbindungen wie Äther, Ketone, Alkohole, Oxyde mit Leichtigkeit krystallinische Anlagerungsverbindungen (Oxoniumsalze) zu bilden, die mit Wasser oder Alkalien sich leicht in die Komponenten spalten lassen. Aus der Terpenreihe sind es beispielsweise Cineol, Borneol, Campher, die sich so an die Ferrocyanwasserstoffsäure anlagern können. — Auch die Autoxydationsprodukte des Pinens (Verbenol und Verbenon) und das aus Pinen durch Hydratation leicht entstehende Terpeneol bilden, wie beobachtet wurde, solche Oxoniumsalze

<sup>1)</sup> In Pharmaceutisch Weckblad 1922, 668 erwähnt van der Wielen, daß Pinen beim Schütteln mit salzsaurer Ferrocyankaliumlösung krystallinische Niederschläge bildet.

<sup>2)</sup> v. Baeyer und Villiger, Ber. 34, 2679, 2612 (1901); 35, 1201 (1902).

und können durch Anlagerung an  $H_2FeCy_6$  dem Terpentinöl entzogen werden.

Ganz anders wie die leicht spaltbaren Oxoniumsalze verhalten sich aber die im Laufe dieser Arbeit gefundenen Anlagerungsverbindungen der Terpene. Sie entstehen, wenn man die reinen Terpene mit einer Lösung von Ferrocyanwasserstoffsäure — hergestellt aus wäßriger Ferrocyankaliumlösung durch Zusatz von überschüssiger Salzsäure — mehrere Stunden gut durchrührt. Aus der sich abscheidenden dicken Krystallmasse können diese Verbindungen von der Zusammensetzung



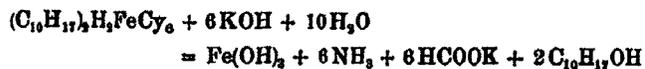
gewonnen werden; sie zeichnen sich vor allem durch eine große Beständigkeit gegen Alkalien aus und können nur durch mehrstündiges Erhitzen mit Kalilauge bei etwa  $160^\circ$  im Autoklaven gespalten werden. Als Spaltungsprodukte bilden sich — neben Eisenoxyduloxyd (Eisenschwarz), Kaliumformiat und Ammoniak — Basen von der Formel  $C_{10}H_{17}NH_2$ , alicyclische Alkohole ( $C_{10}H_{17}OH$ ) und Terpene ( $C_{10}H_{16}$ ).

Dieser überraschende Verlauf der Alkalisplaltung führte zu folgender Annahme über die Konstitution der gebildeten Anlagerungsverbindungen: es entsteht ein Gemisch von Isomeren der Formel  $(C_{10}H_{17})_2H_2FeCy_6$ , die sich entsprechend ihrer Konstitution bei der Spaltung verschieden verhalten.

1. Die Alkohole bilden sich aus Verbindungen der Ferrocyanwasserstoffsäure, die als deren wahre Ester angesehen werden können; hier ist das Radikal  $-C_{10}H_{17}$  an den Komplex ( $FeCy_6$ ) ionogen gebunden:

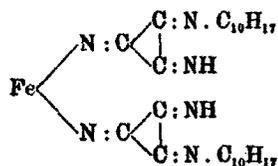


Die Verseifung muß dann nach folgender Gleichung verlaufen:

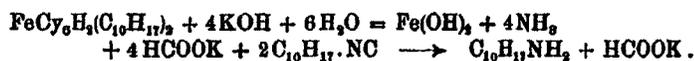


2. Daß die Alkohole im Entstehungszustande leicht Wasser abspalten, ist bei der hohen Verseifungstemperatur von  $160^\circ$  nicht verwunderlich; daraus erklärt sich die Bildung großer Mengen Terpene.

3. Die bei der Spaltung andererseits entstehenden Terpenbasen werden von Verbindungen der Ferrocyanwasserstoffsäure abgeleitet, in denen das Radikal  $-C_{10}H_{17}$  an den Stickstoff der Cyangruppen gebunden ist. Man könnte ihnen eine Konstitution zuschreiben, wie sie für bereits bekannte organische Ferrocyanverbindungen von Browning<sup>1)</sup> vorgeschlagen worden ist:

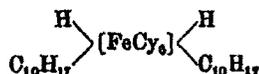


Besonders erwähnt seien die von Bamberger u. Storch<sup>2)</sup> dargestellte Phenylferrocyanwasserstoffsäure  $C_6H_5H_3FeCy_6$ , das von Freund<sup>3)</sup> beschriebene Ferrocyanäthyl  $(C_2H_5)_2FeCy_6$  und endlich das von Hartley<sup>4)</sup> erhaltene Tetramethylferrocyanid  $(CH_3)_4FeCy_6$ . Alle diese Verbindungen bilden mit Alkali Isonitrile. Die Terpenisocyanide sind aber, wie Forster und Attwell<sup>5)</sup> bei dem Bornylisocyanid nachgewiesen hatten, sehr unbeständig und werden leicht — auch in alkalischer Lösung — zu den entsprechenden Basen verseift. Für Verbindungen obiger Konstitution wäre also die Alkalisplaltung durch folgenden Reaktionsverlauf zu veranschaulichen:



### 2. Verhalten von Camphen

Aus dem Camphen bilden sich bei Einwirkung von Ferrocyanwasserstoffsäure auf den verflüssigten Kohlenwasserstoff ausschließlich schwer spaltbare Anlagerungsverbindungen, also keine Oxoniumsalze. Es entsteht vornehmlich (etwa 95 %) ein Ester des Isoborneols von der Formel



<sup>1)</sup> Browning, Journ. Chem. Soc. 77, 1233 (1900).

<sup>2)</sup> Bamberger u. Storch, Ber. 26, 480 (1893).

<sup>3)</sup> Freund, Ber. 21, 931 (1888).

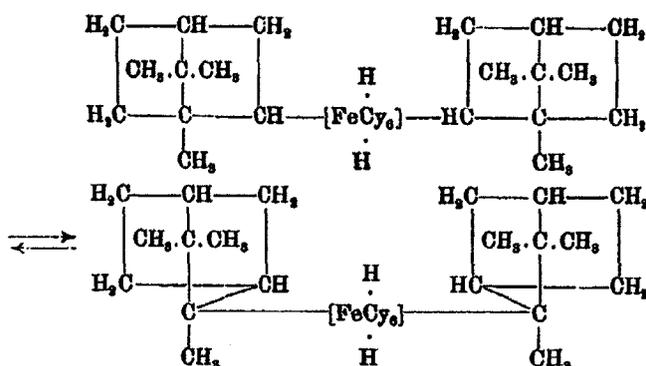
<sup>4)</sup> Hartley, Journ. Chem. Soc. 97, 1725 (1910).

<sup>5)</sup> Forster u. Attwell, Journ. Chem. Soc. 85, II, 1193 (1904).

Dagegen scheint sich in nur etwa 5 Prozent Ausbeute die isomere Anlagerungsverbindung zu bilden, bei der die Isobornylreste am Stickstoff der Cyangruppen sitzen. Bei der Spaltung wurden nämlich folgende Produkte erhalten:

- 7 % Isobornylamin,
- 50 % Camphen (fast rein),
- 48 % Gemisch von 74,4 % Camphen,  
28,1 % Camphenhydrat,  
2,5 % Isoborneol.

Die neben der Base auftretenden Spaltprodukte lassen darauf schließen, daß der aus Camphen entstehende Isobornylester Isomerisationserscheinungen zeigt, wie sie durch die eingehenden Untersuchungen Meerweins<sup>1)</sup> in der Campherreihe nachgewiesen und aufgeklärt worden sind. Der sekundäre Isobornylester lagert sich in wäßriger Lauge größtenteils in den tertiären Camphenhydratester um, wie durch folgendes Formelbild zu veranschaulichen ist:



Nach Meerweins Untersuchungen wird dieses Gleichgewicht



nach der rechten Seite hin weitgehend begünstigt:

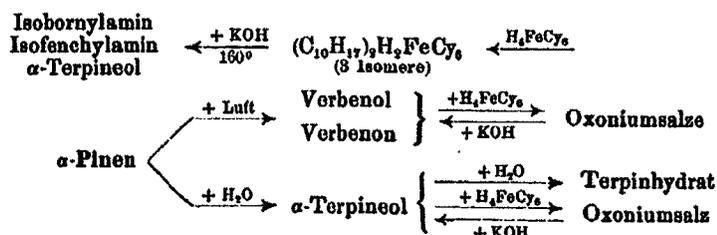
- a) bei steigender Dielektrizitätskonstante der Lösungsmittel und wachsender OH-Ionen-Konzentration, d. h. besonders also in wäßrigen Alkalien;
- b) bei steigender Temperatur;
- c) mit zunehmender Stärke der veresterten Säure.

<sup>1)</sup> Meerwein u. van Emster, Ber. 55, 2500 (1922); Ann. Chem. 453, 16 (1927).

Unter Berücksichtigung der erheblichen Stärke der Ferrocyanwasserstoffsäure und der Verseifungsbedingungen (160° in wäßriger Lauge) muß übereinstimmend mit Meerweins Beobachtungen der aus Camphen entstehende Isobornylester weitgehend zum Camphenhydratester isomerisiert werden, und die Verseifung nur zu einer geringen Ausbeute an Isoborneol führen.

### 3. Verhalten von $\alpha$ -Pinen

Die Einwirkung der Ferrocyanwasserstoffsäure auf Pinen verläuft anders als beim Camphen und führt zu verschiedenen Reaktionsprodukten, wie aus folgendem Schema zu ersehen ist:



a) Blumann und Zeitschel<sup>1)</sup> haben festgestellt, daß bei Gegenwart von Wasser durch den Luftsauerstoff merkliche Verharzung des Terpentins eintritt und haben als Autoxydationsprodukte Verbenol  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$  und Verbenon  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$  einwandfrei nachgewiesen. Diese beiden Pinenderivate werden, wie sich ergab, durch Luftzutritt beim Rühren des reinen Pinen mit der Ferrocyanwasserstoffsäure gebildet und von dieser als Oxoniumsalze gebunden.

Ferner wird das bekanntlich bei Einwirkung verdünnter Säure auf Pinen durch Hydratation entstehende Terpeneol an die Ferrocyanwasserstoffsäure angelagert und teilweise bis zum Terpinhydrat  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$  vom Schmp. 117° weiter hydratisiert.

Aus den Oxoniumsalzen konnten die angelagerten Terpen-derivate leicht abgespalten und nach der von Blumann und Zeitschel empfohlenen Methode getrennt und identifiziert werden.

<sup>1)</sup> Blumann u. Zeitschel, Ber. 46, 1178 (1913).

Journal f. prakt. Chemie [2] Bd. 129.

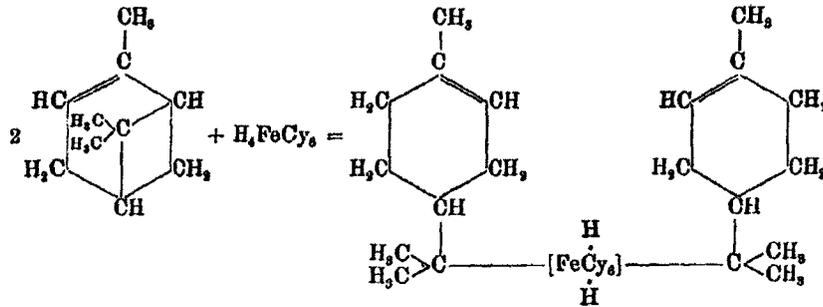
b) Durch Alkalisplaltung bei erhöhter Temperatur (160°) wurden erhalten:

Etwa 70% Gemisch von  $\alpha$ -Terpineol, Limonen und Dipenten.

Etwa 30% Gemisch von Isobornyl- und Isofenchylamin.

Daraus ergibt sich nach unserer Annahme über die Zusammensetzung der aus Pinen gebildeten schwer spaltbaren Anlagerungsverbindungen der Ferrocyanwasserstoffsäure folgendes Bild:

1. Es entsteht unter Aufspaltung des labilen Vierringes ein wahrer Ester des  $\alpha$ -Terpineols bei folgendem Reaktionsverlauf:



Die Verseifung dieses Esters muß zu  $\alpha$ -Terpineol führen, das neben hochdrehendem Limonen (mit etwas Dipenten) gefunden und durch das Phenylurethan vom Schmp. 113° identifiziert wurde.

2. Die Basen dürften sich von zwei isomeren Verbindungen ableiten, die den Isobornyl- bzw. Isofenchylrest am Stickstoff der Cyangruppen enthalten.

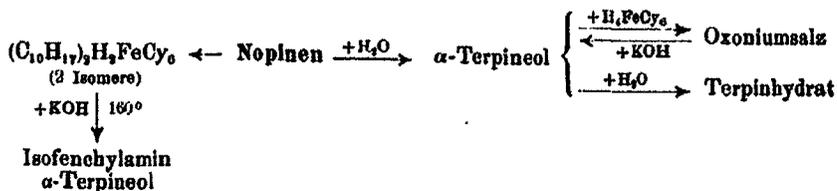
Die Entstehung dieser Derivate aus Pinen ist nicht verwunderlich; denn dessen leichte Umlagerung in Abkömmlinge der Campher- und Isocampherreihe unter dem Einfluß von Säuren ist eine bekannte Erscheinung. Es sei nur erinnert an die Darstellung des Isoborneols aus Pinenchlorhydrat, wobei stets auch Isofenchylalkohol<sup>1)</sup> gebildet wird.

#### 4. Verhalten von Nopinen

Wie zu erwarten, führt die Einwirkung der Ferrocyan-

<sup>1)</sup> Vgl. auch Austerweil, Chem. Ztg. 50, 5 (1926); Chem. Zentralbl. 1926, I, 2050.

wasserstoffsäure auf  $\beta$ -Pinen (Nopinen) zu ähnlichen Reaktionsprodukten wie beim  $\alpha$ -Pinen:



a) Durch Hydratation entsteht ebenfalls aktives  $\alpha$ -Terpineol, das durch Spaltung seines mit  $H_4FeCy_6$  sich bildenden Oxoniumsalzes leicht rein erhalten und in bekannter Weise nachgewiesen wurde. Daneben entsteht auch Terpinhydrat.

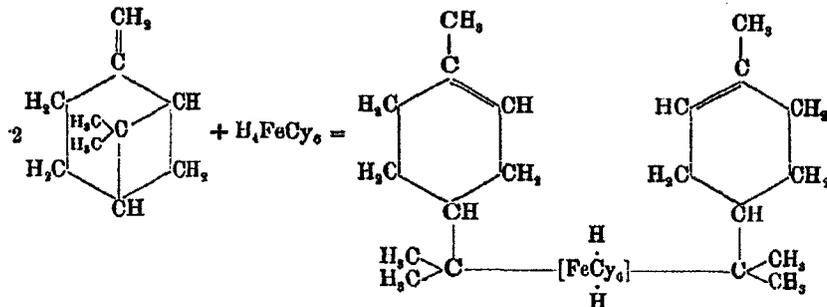
b) Aus den schwer spaltbaren Anlagerungsverbindungen des  $\beta$ -Pinsens wurden durch Einwirkung von Alkali bei  $160^\circ$  erhalten:

Etwa 45 % Isofenchylamin.

Etwa 55 %  $\alpha$ -Terpineol und Limonen.

Daraus würde sich nach unserer Annahme ergeben, daß aus  $\beta$ -Pinen durch  $H_4FeCy_6$  folgende Verbindungen gebildet werden:

1. In analoger Weise wie beim  $\alpha$ -Pinen entsteht durch Aufspaltung des labilen Vierringes dasselbe Terpeneolderivat, das man als einen Ester des  $\alpha$ -Terpineols ansprechen kann:



Bei der Verseifung bildet sich neben Limonen  $\alpha$ -Terpineol.

2. Das erhaltene Isofenchylamin wird von einer isomeren Anlagerungsverbindung der Ferrocyanwasserstoffsäure abgeleitet, wobei diesem Isofenchylderivat die Browningsche Konstitutionsformel zugrunde gelegt wird.

## Experimenteller Teil

### 1. Allgemeines

#### Eigenschaften der Terpen-Ferrocyanwasserstoff-Anlagerungsverbindungen

Es sind weiße krystallinische Substanzen, die leicht, besonders in der Wärme, bläuliche Farbe annehmen. Sie lösen sich schwer in kaltem, leichter in heißem Wasser und in Alkohol (grün gefärbt), sehr leicht (mit gelber Farbe) in Alkalien, aus denen sie mit Säure wieder ausgefällt und so auch von Verunreinigungen befreit werden können; in allen anderen organischen Lösungsmitteln sind sie unlöslich und lassen sich nicht umkrystallisieren. Oberhalb etwa  $180^{\circ}$  zersetzen sie sich, ohne zu schmelzen. Hält man die Substanz in die Flamme, so brennt sie leuchtend ab und hinterläßt  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  als Rückstand. Die selbst in bedeutender Verdünnung noch tief gefärbten alkoholischen oder wäßrigen Lösungen dieser Verbindungen lassen sich nicht polarisieren, so daß die Prüfung auf ihre optische Aktivität nicht möglich war.

Die Lösungen geben mit Schwermetallsalzen Fällungen, die ebenso gefärbt sind wie diejenigen der Ferrocyanwasserstoffsäure; die Ferrisalze sind also blau, die Kupfersalze braun, die Silbersalze weiß gefärbt.

Durch Erhitzen mit starker alkoholischer Schwefelsäure werden die Verbindungen unter völliger Verharzung zersetzt, wobei die Sulfate des Eisens und Ammoniums gebildet werden.

### 2. Camphen

Konstanten: Sdp.  $160-161^{\circ}$ ; Schmp.  $42-42\frac{1}{2}^{\circ}$ ; Ep.  $40^{\circ}$ ;  $\alpha_D = -0,8^{\circ}$  in 11,08 Prozent Benzollösung ( $d_{20} = 0,873$ );  $[\alpha]_D = -8,8^{\circ}$ .

#### a) Umsetzung mit Ferrocyanwasserstoffsäure

200 g gelbes Blutlaugensalz werden in 2 Liter Wasser gelöst, und 450 ccm Salzsäure 1,19 zugesetzt. Diese Lösung wird mit 120 g geschmolzenem Camphen etwa 7 Stunden sehr gut durchgerührt. Die Flüssigkeit muß durch ein Wasserbad von etwa  $50^{\circ}$  erwärmt werden, und es ist darauf zu achten, daß diese Temperatur nicht wesentlich überschritten wird, da sonst außerordentlich große Verunreinigungen von Berliner

Blau auftreten. Nach dem Erkalten der dickflüssigen Masse wird abgesaugt und mehrmals mit kaltem Wasser gewaschen. Hierauf wird die Krystallmasse mit Benzol zur Beseitigung des nicht umgesetzten Camphens aufgeschlämmt, wieder abgesaugt und mit Benzol mehrfach nachgewaschen; aus dem Filtrat kann das Camphen durch Destillation in einem Lin-mannkolben zurückgewonnen werden.

Die abgesaugte Substanz wird in einen Rundkolben gebracht, in Kalilauge gelöst, und Wasserdampf eingeleitet, bis das Benzol und alles Camphen übergegangen sind. Nun wird die Lösung durch ein Faltenfilter gegossen und auf ein kleineres Volumen eingedampft. Durch schwaches Ansäuern können aus dieser Lösung die Reaktionsprodukte (80—100 g) ausgefällt werden; zur Analyse wird der Niederschlag auf dem Filter mehrmals mit heißem Wasser gewaschen. Die Substanz wird getrocknet, indem man sie nach dem Abpressen auf dem Tonteller mehrere Tage im Vakuumexsiccator über Ätzkali stehen läßt.

0,1454, 0,1419 g Subst.: 0,8872, 0,8265 g CO<sub>2</sub>, 0,0968, 0,0985 g H<sub>2</sub>O. — 0,1289 g Subst.: 19,1 ccm N<sub>2</sub> (19°, 755 mm). — 0,2466, 0,2238 g Subst.: 0,0408, 0,0370 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. — 0,4438, 0,4348 g Subst. verbrauchten 18,10, 18,00 ccm n/10-KOH.

C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>FeN<sub>6</sub> (488,2)

Ber. C	68,91	H	7,48	N	17,22	Fe	11,44	S.Z.	229,9
Gef. „	68,25	„	7,46	„	17,21	„	11,57	„	228,8
„ „	62,75	„	7,39			„	11,56	„	252,5

#### b) Spaltung

160—170 g Substanz wurden, gelöst in 1,2 Liter 15 prozent. Kalilauge, im Rührautoklaven auf etwa 160° (9—10 Atm.) 13 Stunden erhitzt und dadurch vollständig gespalten. Dann wurde der Autoklaveninhalt in einem Rundkolben mit Wasserdampf destilliert. Das übergehende, im Kühler erstarrende Öl wurde von Zeit zu Zeit ausgestoßen, und bei der enormen Flüchtigkeit des Isobornylamins ist es nicht angebracht, den Kühler warm laufen und so die Masse wegschmelzen zu lassen; die sich entwickelnden Ammoniakdämpfe werden in vorgelegte verdünnte Schwefelsäure geleitet.

Das Destillat wurde im Scheidetrichter mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure versetzt und nach dem Erkalten zweimal mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde

abgehoben, durch ein Faltenfilter gegossen, der Äther auf dem Wasserbade abdestilliert, und endlich der Rückstand fraktioniert. Folgende Fraktionen wurden aufgefangen:

1. 86 g: Sdp. 160—165°; Schmp. 49—50°; Ep. 47 $\frac{1}{3}$ °.
2. 81 g: „ 165—205°; „ 55°; „ 53°.

Die zuletzt übergelassenen Anteile schmolzen, auf dem Toneller getrocknet, bei 126—126 $\frac{1}{2}$ ° und erstarrten bei 125 bis 124 $\frac{1}{2}$ °; die Analyse stimmte auf ein Gemisch von Terpenen (Camphen) und Terpenalkoholen (Camphenhydrat und Isoborneol).

0,1444 g Subst.: 0,4250 g CO<sub>2</sub>, 0,1480 g H<sub>2</sub>O.

C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O (154,1)	Ber. C 77,87	H 11,75
	Gef. „ 80,27	„ 11,49
C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> (136,1)	Ber. „ 88,28	„ 11,77

Die von der ätherischen Lösung abgehobene saure Flüssigkeit wurde bis zur stark alkalischen Reaktion mit Kalilauge versetzt, und die ausgefällte Base zweimal mit Äther aufgenommen. Die abgehobene ätherische Lösung wurde nach Abdampfen des Äthers fraktioniert, und in gut gekühlter Vorlage die Base aufgefangen:

- 5 g: Sdp. 199—203°; Schmp. 160—161° (unkorr.); 162—163° (korr.);  
Ep. 160—159° (unkorr.); 162—161° (korr.).

Die nach der Wasserdampfdestillation im Kolben zurückbleibende Lauge enthielt große Mengen ameisensaures Kalium und einen schwarzen pulvrigen Niederschlag von Eisenoxydul.

#### c) Untersuchung von Fraktion 1 (Camphen)

S = 2,084; L (Benzol) = 15,357; p = 11,7%; d<sub>20</sub> = 0,879; l = 1 dm;  
α<sub>D</sub> = -0,8°; [α]<sub>D</sub> = -7,8°; umgesetztes Öl [α]<sub>D</sub> = -8,3°.

10 g der Fraktion 1 wurden nach Bertram und Walbaum mit Eisessig-Schwefelsäure acyliert; das erhaltene Isobornylacetat wurde verseift, und das Isoborneol aus Petroläther umkrystallisiert: Schmp. 198—199°, Ep. 196—195° (im zugeschmolzenen Rohr). Das Isoborneol wurde zu Campher oxydiert: Camphersemicarbazon Schmp. 236—238°. Der aus dem Semicarbazon mit verdünnter Schwefelsäure wieder abgetrennte Campher schmolz bei 165°.

## Camphersemicarbazon:

0,1284 g Subst.: 22,4 ccm N<sub>2</sub> (18°, 749 mm).C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O (209,2) Ber. N 20,08 Gef. N 20,17

## d) Untersuchung von Fraktion 2

(Gemisch von Camphen, Camphenhydrat und Isoborneol)<sup>1)</sup>S = 2,146; L (Benzol) = 16,521; d<sub>40</sub> = 0,882; p = 11,5 %; l = 1 dm;  
α<sub>D</sub> = 0,0°.

5,4925 g von Fraktion 2 wurden auf dem Sandbade mit 15 g Essigsäureanhydrid und 1 g Natriumacetat 2 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Erkalten wurde zur Zerstörung des Essigsäureanhydrids Wasser (etwa 50 ccm) hinzugegeben, und unter Umschütteln einige Zeit im Wasserbade erwärmt. Zu der erkalteten Flüssigkeit wurden dann 16,6 g Xylol hinzugegossen; es wurde kräftig durchgeschüttelt, die Xylolschicht im Scheidetrichter abgehoben, mit 2n-Sodalösung neutralisiert und mit Natriumsulfat getrocknet. In zwei entnommenen Proben wurde dann die Verseifungszahl bestimmt.

1. 2,767 g Xylollösung verbrauchten 1,45 ccm n/10-KOH.

Verseifungszahl:  $\frac{1,45 \cdot 5,6 \cdot 22,1}{2,767 \cdot 5,4925} = 11,8$ ; entspr. 3,27 % Isoborneol.

2. 3,057 g Xylollösung verbrauchten 1,60 ccm n/10-KOH.

Verseifungszahl:  $\frac{1,6 \cdot 5,6 \cdot 22,1}{3,057 \cdot 5,4925} = 11,8$ ; entspr. 3,27 % Isoborneol.

Der Camphengehalt der Fraktion 2 wurde durch Titration mit einer auf reines Camphen eingestellten Brom-Tetrachlorkohlenstofflösung ermittelt. (Die gelbe Farbe muß eine Minute lang stehen bleiben, wenn die Bromierung beendet ist.) Die angewandte Bromlösung:

1,0000 g Camphen rein, in Alkohol gelöst, verbrauchten 46,1 ccm = 100 %.

1. 0,4984 g Fraktion 2, in Alkohol gelöst, verbrauchten 17,15 ccm = 74,6 %.

2. 0,5236 g Fraktion 2, in Alkohol gelöst, verbrauchten 17,9 ccm = 74,2 %.

Als Mittelwert ergibt sich ein Gehalt von 74,4 % Camphen. Unter Berücksichtigung des von Meerwein angegebenen Kor-

<sup>1)</sup> Meerwein, Ann. Chem. 453, 46 (1927).

rektrfaktors vermindert sich der oben gefundene Isoborneolgehalt von 9,27% auf

2,5 %	Isoborneol; ferner enthält Fraktion 2
74,4 %	Camphen und
23,1 %	Camphenhydrat
100 %	

Zum qualitativen Nachweis des Camphenhydrats (rein, Schmp. 150—151°), das sich nicht acetylieren läßt, wurde 1 g der zuletzt übergegangenen Anteile vom Schmp. 126° eine Stunde mit Eisessig auf dem Sandbade unter Rückfluß erhitzt. Hierbei wird bekanntlich aus Camphenhydrat durch Wasserabspaltung Camphen gebildet. Es wurde ein mit Spuren Isoborneol verunreinigtes Camphen erhalten, das, auf Ton abgepreßt, bei 50—51° schmolz und bei 48° erstarrte.

#### e) Untersuchung der Base

Die Base (3 g) wurde diazotiert, und die Diazoniumverbindung verkocht. Nach der Destillation mit Wasserdampf wurde ein Gemisch von Camphen und Isoborneol erhalten; letzteres wurde mit Chromsäure zu Campher oxydiert und ferner durch die Tschugaeffsche Salpetersäurereaktion<sup>1)</sup> als Isoborneol identifiziert.

#### Eigenschaften und Derivate des Isobornylamins:

S = 0,836 g; L (Benzol) = 5,000 g;  $d_{20} = 0,888$ ;  $p = 11,28$  %;  
l = 50 mm;  $\alpha_D = 0,0^\circ$ .

Aus diesen Werten ergibt sich, daß die Base inaktiv oder nur sehr schwach aktiv zu sein scheint.

0,1456 g Subst.: 0,4145 g CO<sub>2</sub>, 0,1595 g H<sub>2</sub>O. — 0,1158 g Subst.:  
9,2 ccm N<sub>2</sub> (19°, 753 mm).

C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> N (153,2)	Ber. C 78,33	H 12,53	N 9,14
	Gef. „ 77,64	„ 12,28	„ 9,26

Das Isobornylamin hat die bekannten typisch basischen Eigenschaften. Es zieht begierig aus der Luft Kohlensäure an und ist, wie vom Bornylamin schon bekannt, äußerst leicht flüchtig; in Äther und Alkohol ist es außerordentlich löslich. Beim Einleiten von HCl in die ätherische Lösung der Base

<sup>1)</sup> Chem. Ztg. 26, 1224 (1902).

entsteht das Chlorhydrat, das in Lösung stark dissoziiert und keinen charakteristischen Schmelzpunkt besitzt.

In ätherischer oder alkoholischer Lösung reagiert die Base sehr energisch mit Phenylisocyanat, das man in äquimolekularen Mengen einwirken läßt. Der entstehende Phenylisobornylharnstoff fällt in schönen farblosen Nadeln aus, die, aus Methylalkohol umkrystallisiert, bei 248—249° (unkorr.), bei 253—254° (korr.) unter Zersetzung schmelzen.

0,0697 g Subst.: 6,2 ccm N<sub>2</sub> (18°, 744 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O (272,2) Ber. N 10,29 Gef. N 10,39

Läßt man Phenylsenföhl in äquimolekularen Mengen auf die methylalkoholische Lösung der Base einwirken, so scheidet sich sofort in langen, farblosen, prismatischen Nadeln der Phenylisobornylthioharnstoff ab, der, aus Methylalkohol umkrystallisiert, bei 179° (unkorr.), 181<sup>1</sup>/<sub>2</sub>° (korr.) schmilzt.

0,1189 g Subst.: 9,8 ccm N<sub>2</sub> (19<sup>1</sup>/<sub>2</sub>°, 767 mm). — 0,1178 g Subst.: 0,0924 g BaSO<sub>4</sub> (nach Carius).

C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>S (288,2) Ber. N 9,72 S 11,18  
Gef. „ 9,70 „ 10,82

### 3. α-Pinen

Konstanten: Sdp. 156—157°; d<sub>20</sub> = 0,861; n<sub>D</sub> = 1,4678; l = 1 dm; α<sub>D</sub> = -30,8°; [α]<sub>D</sub> = -35,77°.

#### a) Umsetzung mit Ferrocyanwasserstoffsäure

200 g gelbes Blutlaugensalz werden in 2 Liter Wasser gelöst, und 500 ccm Salzsäure 1,19 zugesetzt. Diese Lösung wird mit 500 ccm reinem Pinen etwa 7 Stunden sehr gut durchgerührt. Dann wird der Niederschlag auf großer Nutsche abgesaugt und in einem geräumigen Stutzen mit Benzol aufgeschlämmt. Darauf wird wieder abgesaugt, mehrfach mit Benzol nachgewaschen. Es wurde viermal in gleicher Weise Pinen umgesetzt, und die gesamte Niederschlagsmasse weiterverarbeitet.

Destilliert man das Filtrat der Benzolwäsche in einer Kolonne über Natrium, so kann man das als Ausgangsmaterial verwendete Pinen ziemlich rein wiedergewinnen; es muß das Öl vorher im Scheidetrichter mit Kalilauge durchgeschüttelt

und abgehoben werden. Das zurückgewonnene Pinen, im Linmannkolben destilliert, zeigt folgende Siedeskala:

	ohne Na frakt.	über Na frakt.
1— 90 ccm . . . . .	156—158°	156—158°
30— 80 ccm . . . . .	158—159°	158—159°
80—100 ccm . . . . .	159—162 $\frac{1}{2}$ °	159—160°

Aus den Siedeintervallen des Pinens ist zu ersehen, daß es durch die Einwirkung der Säure nur geringe Veränderung erleidet. Es kann fraktioniert ohne Bedenken zur neuen Umsetzung verwendet werden.

#### b) Spaltung der Oxoniumsalze

Die mit Benzol gewaschene Niederschlagsmasse wird in einen 2 Liter-Rundkolben gebracht, unter Wasserkühlung bis zur alkalischen Reaktion (Gelbfärbung der Lösung) Kalilauge zugegeben, und schließlich Wasserdampf eingeleitet. Zunächst geht Benzol über, dann folgen die schwerer flüchtigen Öle. Diese werden abgehoben, durch Destillation bei gewöhnlichem Druck vom Benzol befreit und dann im Vakuum fraktioniert:

	g	Sdp.	$d_{20}$	$n_D$	$\alpha_D^{20}$	$[\alpha]_D$
1.	65	55—61 $\frac{1}{4}$ °	0,868	1,4678	-31,9°	-87,0°
2.	16	61—70 $\frac{3}{4}$ °	0,868	1,4688	-31,1°	-85,8°
3.	19	70—97 $\frac{1}{4}$ °	0,905	1,4779	-26,2°	-29,0°
4.	17	97—105 $\frac{3}{4}$ °	0,961	1,4878	-33,0°	-34,8°
5.	23	105—112 $\frac{3}{4}$ °	0,9625	1,4899	-59,2°	-61,5°
6.	4	Rückstand	—	—	—	—

Aus den Konstanten geht hervor, daß Fraktion 1 und 2 größtenteils aus Pinen bestehen. Die Fraktion 5 zeigte die Reaktion auf Verbenon mit dessen pseudo-aldehydischen Eigenschaften: fuchsin-schweflige Säure wurde entfärbt und ammoniakalische Silbernitratlösung reduziert.

Zur weiteren Untersuchung wurden die Fraktionen 4 und 5 zusammengewaschen, und nach der von Blumann u. Zeitschel<sup>1)</sup> angewandten Methode wurde zunächst das Verbenon als Sulfitverbindung isoliert. 34 g Öl der beiden hochsiedenden Fraktionen wurden mit einer Lösung von 126 g Natriumsulfit, 45 g

<sup>1)</sup> Blumann u. Zeitschel, Ber. 46, 1178 (1923).

Natriumbicarbonat in 360 ccm Wasser 12 Stunden geschüttelt. Das indifferente Öl wurde dann abgehoben, durch Ausäthern entfernt und im Vakuum destilliert:

25 g: Sdp. 100—118<sub>30</sub>°;  $d_{20} = 0,9615$ .

Die wäßrige Lösung, die einen flockigen, weißen Niederschlag der Sulfitanlagerungsverbindung enthielt, wurde mit Soda übersättigt und durch Einleiten von Wasserdampf das abgespaltene Verbenon übergetrieben. Aus dem Destillat wurde in bekannter Weise das Semicarbazon (3 g) hergestellt, das aus verdünntem Alkohol in Form glänzender Blättchen vom Schmp. 185—190° (unscharf) krystallisierte. Dieser Schmelzpunkt stimmt mit dem von Blumann und Zeitschel für 1-Verbenon angegebenen überein:

Verbenon-Semicarbazon:

0,1445 g Subst.: 0,3484 g CO<sub>2</sub>, 0,1070 g H<sub>2</sub>O.

C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O (207,1)	Ber. C 63,74	H 8,26
	Gef. „ 64,81	„ 8,30

Die nach der Umsetzung mit Natriumsulfit wiedergewonnenen 25 g indifferentes Öl wurden nach Blumann und Zeitschel<sup>1)</sup> benzoiliert. Nach Zugabe von Natriumcarbonat wurde dann Wasserdampf hindurchgeblasen, bis kein Öl mehr übergang. Das im Kolben zurückbleibende Benzoat (etwa 6 g) wurde verseift.

1,4175 g Benzoat (1. Vakuum getrocknet) verbrauchten 10,5 ccm n/2-KOH; Verseifungszahl = 207,4; entsprechend einem Gehalt an Verbenolbenzoat von 94,8 %.

Der nach der Verseifung erhaltene Rohalkohol wurde im Vakuum destilliert:

1. Etwa 1 g: Sdp. 95—108<sub>30</sub>°;  $d_{20} = 0,966$ ;  $n_D = 1,4873$ .

2. „ 2,5 g: „ 108—111<sub>30</sub>°;  $d_{20} = 0,977$ ;  $n_D = 1,4922$ .

Die zweite Fraktion wurde zum Nachweis des Verbenols nach der von Kerschbaum<sup>2)</sup> angegebenen Methode mit 10 g Permanganat, gelöst in  $\frac{1}{2}$  Liter Wasser, zur Pinononsäure oxydiert. Nachdem alles Permanganat verbraucht war, wurde ein Dampfstrom durch die Flüssigkeit geschickt, der eine ge-

<sup>1)</sup> A. a. O.

<sup>2)</sup> Kerschbaum, Ber. 33, 885 (1900).

ringe Menge unreinen Campher — anscheinend aus beigemengtem Isoborneol entstanden — mit sich führte. Die aus der angesäuerten Lösung durch Ausäthern gewonnene Pinononsäure schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Benzol richtig bei 124—128°.

Die durch die Benzoylierung nicht angegriffenen tertiären Alkohole wurden aus dem Destillat gewonnen, nachdem sie durch Wasserdampfdestillation von dem schwer flüchtigen Benzoat getrennt worden waren; das Öl wurde abgehoben und im Vakuum destilliert:

1. 2 g: Vorlauf bis 95,18°.
2. 9 g: Sdp. 95—106,18°;  $d_{20} = 0,959$ ;  $n_D = 1,4875$ .

Die Fraktionen reagierten weder mit Natriumsulfit noch mit Semicarbazidchlorhydrat; Verbenon war also nicht mehr darin enthalten. Da der Geruch auf Terpeneol schließen ließ, wurde Fraktion 2 mit Jodwasserstoffsäure geschüttelt, und Dipentendijodhydrat vom Schmp. 77—78° erhalten; auch das Phenylurethan bildete sich leicht: Schmp. 113°. Es liegt demnach  $\alpha$ -Terpeneol vor, das allerdings, nach den Konstanten der Fraktion 2 zu urteilen, verunreinigt sein muß.

Terpinyl-Phenylurethan:

0,1121 g Subst.: 0,3070 g CO<sub>2</sub>, 0,0844 g H<sub>2</sub>O.

$C_{11}H_{20}NO_2$ (273,2)	Ber. C 74,67	H 8,49
	Gef. „ 74,69	„ 8,44

c) Spaltung der schwer zerlegbaren  
Anlagerungsverbindungen

Nachdem im letzten Abschnitt die Spaltungsprodukte der Oxoniumsalze besprochen wurden, werden nunmehr die schwer zerlegbaren Anlagerungsverbindungen von Pinen an die Ferrocyanwasserstoffsäure und deren Spaltungsprodukte untersucht.

Durch schwaches Ansäuern können diese Terpenderivate aus ihrer alkalischen Lösung gefällt werden; zur Analyse wurde der Niederschlag auf dem Filter gründlich gewaschen, dann in Alkohol gelöst und nach Filtrieren dieser Lösung durch Zusatz von HCl-haltigem Wasser wieder ausgefällt; der mit kaltem Wasser ausgewaschene Niederschlag wurde im Vakuum über Ätzkali getrocknet.

0,1578, 0,1195 g Subst.: 0,0261, 0,0199 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. — 0,1152 g Subst.:  
16,8 cem N<sub>2</sub> (18,5°, 770 mm).

C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> FeN <sub>6</sub> (488,2)	Ber. Fe 11,44	N 17,22
	Gef. „ 11,60 11,65	„ 17,30

Die Substanz wurde mit 10 prozent. Kalilauge im Rühr-  
autoklaven 22<sup>1</sup>/<sub>3</sub> Stunden auf 160° erhitzt. Selbst diese lange  
Verseifungsdauer genügte nicht, die gesamte Substanz zu spalten;  
noch eine geringe Menge war von der Lauge nicht angegriffen.

Der Autoklaveninhalt wurde mit Wasserdampf destilliert,  
bis kein Öl mehr überging. Die im Kolben zurückbleibende  
Lauge enthielt einen schwarzen pulverigen Niederschlag von  
Eisenoxyduloxyd, große Mengen Ameisensaures Kalium, Terpin-  
hydrat und, wie oben bereits erwähnt, noch etwas unverän-  
derte Ferrocyanverbindung.

Die Mutterlauge wurde auf dem Wasserbade eingeengt,  
dann mit Kohlensäure gesättigt und mit Wasserdampf destil-  
liert; aus dem klaren Destillat konnte Terpinhydrat vom Schmelz-  
punkt 117° mittels festem Ätzkali ausgesalzen werden.

0,1582 g Subst.: 0,8674 g CO<sub>2</sub>, 0,1621 g H<sub>2</sub>O.

C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> (190,2)	Ber. C 63,09	H 11,67
	Gef. „ 63,34	„ 11,49

#### d) Spaltungsprodukte

##### 1. Terpeneol und Limonen

Das aus dem Autoklaveninhalt gewonnene Destillat wurde  
mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und nach dem Er-  
kalten zweimal mit Äther ausgeschüttelt; der Ätherextrakt  
wurde nach Verdampfen des Äthers im Vakuum destilliert:

1. 3 g: Sdp. 61—85<sub>15</sub>°; d<sub>20</sub> = 0,867; n<sub>D</sub> = 1,4745, [α]<sub>D</sub> = -55,8°.

2. 1<sup>1</sup>/<sub>2</sub> g: 85—98<sub>15</sub>°.

3. 4 g: 102—110<sub>15</sub>°; d<sub>20</sub> = 0,940; n<sub>D</sub> = 1,4832, [α]<sub>D</sub> = etwa -20°.

Das mit der ersten Fraktion wie üblich in Eisessig dar-  
gestellte Bromid schmolz, auf Ton getrocknet, bei 97—98°,  
einmal aus Essigester umkrystallisiert bei 116°, und zweimal  
umkrystallisiert bei 124—125°; es zeigte mit Limonentetra-  
bromid (Schmp. 104°) keine Schmelzpunktsdepression. Die Frak-  
tion 1 erwies sich also, wie nach deren Geruch und Konstanten  
zu erwarten, als ein Gemisch von Limonen und Dipenten.

## Limonentetrabromid:

0,1926 g Subst.: 0,8020 g AgBr.

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>Br<sub>4</sub> (455,8) Ber. Br 70,14 Gef. Br 70,88

Die Konstanten der dritten Fraktion stimmen sehr gut auf reines  $\alpha$ -Terpineol, das auch tatsächlich nach Impfen mit festem Terpeneol vom Schmp. 85° in Kältemischung zum Erstarren gebracht und durch das Urethan vom Schmp. 113° identifiziert wurde.

## Terpinyl-Phenyl-Urethan:

0,1401 g Subst.: 0,8825 g CO<sub>2</sub>, 0,1056 g H<sub>2</sub>O.

C <sub>17</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>2</sub> (273,2)	Ber. C 74,67	H 8,49
	Gef. „ 74,46	„ 8,45

## 2. Die basischen Bestandteile

Die vom Ätherextrakt getrennte schwefelsaure Lösung wurde stark alkalisch gemacht, und dann die ausgefällte Base mit Äther aufgenommen. Nach Abdampfen desselben wurde im Vakuum destilliert:

4 g: Sdp. 84—95,5°;  $d_{20} = 0,912$ ,  $n_D = 1,4807$ ; M.-R. = 47,8; ber. auf C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>N = 47,5;  $[\alpha]_D = -15,0^\circ$ .

0,1698 g Subst.: 0,4851 g CO<sub>2</sub>, 0,1885 g H<sub>2</sub>O. — 0,1210 g Subst.: 9,5 ccm N<sub>2</sub> (20°, 755 mm).

C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> N (153,2)	Ber. C 78,88	H 12,53	N 9,14
	Gef. „ 78,15	„ 12,48	„ 9,09

In Kältemischung schieden sich feste Bestandteile aus, die auf der Nutsche abgesaugt wurden; sie schmolzen, auf Ton getrocknet, bei 132—132 $\frac{1}{2}$ ° und erstarrten bei 131°. Sie wurden aus Methylalkohol umkrystallisiert und zeigten dann nach dem Abpressen auf Ton einen Schmelzpunkt von 146° und einen Erstarrungspunkt von 144—142°. Das Gemisch mit dem aus Camphen gewonnenen Isobornylamin schmolz bei 155°. Es liegt also ein etwas verunreinigtes Isobornylamin vor.

Als Beimengung kommt wohl das isomere Isofenchylamin in Betracht, da die Molekularrefraktion des flüssigen Gemisches mit derjenigen gesättigter Amine der Formel C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>NH<sub>2</sub> übereinstimmt.

Leitet man HCl in die ätherische Lösung der Basen, so fällt sofort als weißer Niederschlag das Chlorhydrat aus, das folgende Analysenwerte ergab:

0,1510 g Subst.: 0,1159 g AgCl.

$C_{10}H_{10}NCl$  (189,7) Ber. Cl 18,69 Gef. Cl 18,99

Die Umsetzung mit Phenylisocyanat geschah ebenso, wie beim Isobornylamin angegeben. Der Phenylharnstoff wurde, aus Methanol umkrystallisiert, in farblosen Nadeln erhalten, die bei 253° (unkorr.), bei 258° (korr.) unter Zersetzung schmelzen; das Gemisch mit dem reinen Phenylisobornylharnstoff Schmp. 248—249° zeigte keine Depression: Schmp. 251°.

0,1267 g Subst.: 0,8487 g  $CO_2$ , 0,0994 g  $H_2O$ . — 0,0792 g Subst.: 7,1 ccm  $N_2$  (19°, 757 mm).

$C_{17}H_{24}N_2O$  (272,2) Ber. C 74,94 H 8,89 N 10,29  
Gef. „ 75,06 „ 8,79 „ 10,44

Die Einwirkung von Phenylsenföhl in der beim Isobornylamin angegebenen Weise führte zu einem Phenylthioharnstoff, der in farblosen prismatischen Nadeln vom Schmp. 175 $\frac{1}{2}$  bis 176 $\frac{1}{2}$  (unkorr.), 178—179° (korr.) aus Methylalkohol krystallisierte. Das Gemisch mit demselben Derivat des aus Camphen erhaltenen Isobornylamins schmolz bei 179—180°, zeigte demnach keine Erniedrigung des Schmelzpunktes.

0,1240 g Subst.: 0,0999 g  $BaSO_4$  (nach Carius).

$C_{17}H_{24}N_2S$  (288,2) Ber. S 11,18 Gef. S 11,07

Es sei noch erwähnt, daß der Phenyl-thioharnstoff des Fenchylamins schon bei 153—154° schmilzt, diese Base demnach als Bestandteil des flüssigen Gemisches kaum in Betracht kommt.

#### 4. Nopinen

Konstanten: Sdp. 164—165°;  $d_{20} = 0,865$ ;  $n_D = 1,4783$ ;  $l = 1$  dm;  $\alpha_D = -17,8^\circ$ ;  $[\alpha]_D = -20,58^\circ$ .

##### a) Umsetzung mit Ferrocyauwasserstoffsäure

200 g gelbes Blutlaugensalz werden in 1,4 Liter Wasser gelöst, und 302 ccm Salzsäure 1,19 zugesetzt. Diese Lösung wird mit 500 ccm reinem Nopinen etwa 7 Stunden gut durchgerührt. Dann wird der Niederschlag auf großer Nutsche abgesaugt, mit Benzol aufgeschlämmt und gewaschen und im übrigen ebenso behandelt, wie es bei dem Reaktionsprodukt des Pinens schon beschrieben worden ist.

Wenn man das Filtrat der Benzolwäsche nach dem Schütteln mit Kalilauge in einem Linmannkolben über Natrium destilliert, so gewinnt man ein Öl zurück, das, wie aus folgender Siedeskala hervorgeht, als erheblich verunreinigtes Nopinen<sup>1)</sup> zu betrachten ist:

1—10 ccm	162—166° Vorlauf *
10—120 „	166—168°
120—160 „	168—169°
160—190 „	169—171°

Das mit der Mohrschen Wage bestimmte spezifische Gewicht zeigte keine merkliche Veränderung:  $d_{20} = 0,864$ .

#### b) Spaltung der Oxoniumsalze

Die durch die Benzolwäsche von unverbrauchtem Öl größtenteils befreite Substanz wurde in einen Rundkolben gebracht und nach Zusatz von überschüssiger Kalilauge mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wurde vom Wasser getrennt und im Vakuum destilliert.

1. 4 g: Sdp. 89—105<sub>30</sub>°;  $d_{20} = 0,923$ ;  $n_D = 1,4800$ .

2. 6 g: Sdp. 105—110<sub>30</sub>°;  $d_{20} = 0,940$ ;  $n_D = 1,4818$ ;  $[\alpha]_D = -46,0^\circ$ .

Während die erste Fraktion mit Terpenen etwas verunreinigt war, reagierte die Fraktion 2 ihren Konstanten entsprechend wie reines  $\alpha$ -Terpineol; sie bildete nach längerem Schütteln mit konz. Jodwasserstoffsäure Dipentendijodhydrat vom Schmp. 77—78°. Das Phenylurethan schmolz richtig bei 113°.

Nach Impfen mit festem Terpeneol vom Schmp. 35° war die Fraktion 2 in Kältemischung zum Erstarren zu bringen; sie zeigte folgende Analysenwerte:

0,1566 g Subst.: 0,4458 g CO<sub>2</sub>, 0,1590 g H<sub>2</sub>O.

C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O (154,1)	Ber. C 77,87	H 11,75
	Gef. „ 77,64	„ 11,38

Die Analyse des Phenylurethans ergab folgende Zahlen:

0,0832 g Subst.: 0,2294 g CO<sub>2</sub>, 0,0632 g H<sub>2</sub>O. — 0,1470 g Subst.: 6,5 ccm N<sub>2</sub> (21°, 761 mm).

C <sub>17</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>2</sub> (273,2)	Ber. C 74,67	H 8,49	N 5,12
	Gef. „ 75,20	„ 8,52	„ 5,14

<sup>1)</sup> Nach Wallach [Ann. Chem. 368, 8 (1909)] wird Nopinen beim Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure größtenteils in höher siedende (170—175°) Kohlenwasserstoffe verwandelt.

c) Spaltung der schwer zerlegbaren Terpen-  
anlagerungsverbindungen

Die nach der Wasserdampfdestillation im Kolben zurückbleibende Lauge wurde filtriert, eingeengt, und durch schwaches Ansäuern ein weißer Niederschlag gefällt, der zur Analyse wie die aus Pinen erhaltene Substanz gereinigt wurde.

0,1258 g Subst.: 18,7 ccm N<sub>2</sub> (24°, 761 mm). — 0,1842, 0,1458 g Subst.: 0,0224, 0,0241 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> FeN <sub>6</sub> (488,2)	Ber. N 17,32	Fe 11,44
	Gef. „ 17,11	„ 11,67, 11,60

Aus achtmaliger Umsetzung von Nopinen mit Ferrocyanwasserstoffsäure wurden nur etwa 50 g schwer spaltbare Ferrocyanverbindungen erhalten. Sie wurden, in 10 prozent Lauge gelöst, etwa 29 Stunden bei etwa 160° im Rührautoklaven erhitzt. Da diese lange Verseifungsdauer noch nicht ausreichte, um die Substanz quantitativ zu spalten, wurde noch weitere 8 Stunden erhitzt. Der Autoklaveninhalt wurde mit Wasserdampf destilliert; im übrigen wurde genau so verfahren, wie es bei den aus α-Pinen erhaltenen Spaltungsprodukten schon eingehend beschrieben worden ist.

Aus der Mutterlauge wurde in derselben Weise, wie oben beschrieben, Terpinhydrat vom Schmp. 116—117° gewonnen.

0,1487 g Subst.: 0,3400 g CO<sub>2</sub>, 0,1523 g H<sub>2</sub>O.

C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> O <sub>8</sub> (190,2)	Ber. C 63,09	H 11,67
	Gef. „ 62,86	„ 11,48

d) Spaltungsprodukte

1. Terpeneol und Limonen

Das im Vakuum destillierte Terpen-Alkoholgemisch zeigte folgende Konstanten:

1. 6 g: Sdp. 68—91,8°; d<sub>20</sub> = 0,865, n<sub>D</sub> = 1,4740; [α]<sub>D</sub> = - 72,8°.
2. 5,5 g: Sdp. 91—110,13°; d<sub>20</sub> = 0,886, n<sub>D</sub> = 1,4819; [α]<sub>D</sub> = - 50,2°.

Die erste Fraktion wurde eine halbe Stunde über Natrium am Rückflußkühler gekocht und dann über Natrium destilliert:

Sdp. 175—182°, d<sub>20</sub> = 0,851.

Wie nach den Konstanten zu erwarten war, wurde aus dieser Terpenfraktion durch Bromierung Limonentetrabromid vom Schmp. 104° erhalten.

0,1505 g Subst.: 0,2476 g AgBr (nach Carius).

$C_{10}H_{16}Br_4$  (455,8) Ber. Br 70,14 Gef. Br 70,01

Die zweite der obigen Fraktionen wurde, um sie terpenfrei zu erhalten, nochmals destilliert:

Sdp. 104—109<sub>10</sub>°,  $d_{20} = 0,840$ .

Durch Impfen mit testem Terpeneol vom Schmp. 85° war dieses Öl in Kältemischung zum Erstarren zu bringen. Das Phenylurethan schmolz richtig bei 119°.

Terpinyl-Phenyl-Urethan:

0,1407 g Subst.: 0,3849 g CO<sub>2</sub>, 0,1068 g H<sub>2</sub>O.

$C_{17}H_{23}NO_2$  (278,2) Ber. C 74,87 H 8,49  
Gef. „ 74,81 „ 8,47

## 2. Isofenethylamin

Die in bekannter Weise isolierten basischen Bestandteile zeigten folgende Konstanten:

8,5 g: Sdp. 88—95<sub>10</sub>°;  $d_{20} = 0,914$ ;  $n_D = 1,4907$ ; M.-R. = 47,68;  
ber. auf  $C_{10}H_{19}N = 47,5$ ;  $[\alpha]_D = -40,5$ °.

0,1474 g Subst.: 0,4218 g CO<sub>2</sub>, 0,1688 g H<sub>2</sub>O. — 0,1664 g Subst.:  
13,3 ccm N<sub>2</sub> (26,5°, 760 mm).

$C_{10}H_{19}N$  (153,2) Ber. C 78,88 H 12,58 N 9,14  
Gef. „ 78,04 „ 12,46 „ 9,11

Die Eigenschaften dieser Base — mit einer bemerkenswert hohen optischen Drehung — ähneln durchaus denjenigen der oben beschriebenen Amine. Als Derivate wurden in der gleichen Weise der Phenylharnstoff und der Phenylthioharnstoff dargestellt. Sie wurden einheitlich krystallin erhalten und zeigten folgende Schmelzpunkte:

Phenylharnstoff. Schmp. 253° (unkorr.), 258° (korr.) unter Zers.

0,1500 g Subst.: 0,4141 g CO<sub>2</sub>, 0,1218 g H<sub>2</sub>O. — 0,1781 g Subst.:  
14,9 ccm N<sub>2</sub> (18,5°, 764 mm).

$C_{17}H_{21}N_2O$  (272,3) Ber. C 74,94 H 8,89 N 10,29  
Gef. „ 75,29 „ 9,06 „ 10,19

Phenylthioharnstoff. Schmp. 172<sup>1</sup>/<sub>2</sub>—178<sup>1</sup>/<sub>2</sub>° (unkorr.), 175—176° (korr.).

0,1820 g Subst.: 0,1077 g BaSO<sub>4</sub> (nach Carius).

$C_{17}H_{21}N_2S$  (388,2) Ber. S 11,18 Gef. S 11,20

## Diazotierung der Base

In die ätherische Lösung von 8 g dieser Base wurde HCl eingeleitet bis zur Sättigung; das gebildete Chlorhydrat wurde abgesaugt, mit Äther nachgewaschen und nach dem Trocknen in etwa 100 ccm Wasser gelöst. Zu dieser Lösung wurden Eisessig (8 ccm) und eine konz. wäßrige Lösung von  $3\frac{1}{2}$  g Natriumnitrit unter Kühlung zugegeben. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade schied sich unter Gasentwicklung ein Öl ab, welches mit Wasserdampf übergetrieben, im Destillat aufgefangen, abgehoben und dann mit alkoholischer Kalilauge einige Zeit unter Rückfluß erwärmt wurde. Aus dieser alkoholischen Lösung wurde es durch Zusatz von Essigsäure und Kochsalzlösung wieder abgeschieden, abgehoben und im Vakuum destilliert:

Sdp.  $106-110_{11}^{\circ}$ ;  $n_D = 1,4818$ ;  $d_{20} = \text{etwa } 0,960$ .

Das Öl erstarrte bei Zimmertemperatur nicht, und die Bromierung gab folgendes Resultat:

0,200 g Terpeneol rein, in Alkohol gelöst, verbrauchten 5,2 ccm Br-Lösung. — 0,200 g Öl in Alkohol gelöst, verbrauchten 1,0 ccm Br-Lösung.

Aus diesen Werten geht hervor, daß dieses Öl zwar nicht frei von Terpenen ist, aber einen gesättigten Alkohol, nämlich Isofenchylalkohol enthält, der auch durch sein Phenylurethan vom Schmp.  $106-108^{\circ}$  identifiziert werden konnte. Bertram und Helle<sup>1)</sup> haben für das Phenylurethan des aktiven Isofenchylalkohols einen Schmelzpunkt von  $106-107^{\circ}$  gefunden.

## Zusammenfassung

Die Einwirkung der Ferrocyanwasserstoffsäure auf bicyclische Terpene führte zu interessanten Ergebnissen, die im folgenden kurz zusammengefaßt sind:

I. 1. Die bicyclischen Terpene, Camphen,  $\alpha$ -Pinen und Nopinene vereinigen sich mit der Ferrocyanwasserstoffsäure unter Bildung fester, sehr beständiger Verbindungen nach folgender Gleichung:



<sup>1)</sup> Bertram u. Helle, dies. Journ. 61, 302 (1900).

2. Diese Verbindungen lassen sich nur spalten, wenn sie mit überschüssiger Lauge mehrere Stunden bei etwa 160° (im Autoklaven) erhitzt werden. Es entstehen dabei (neben Terpenen) Alkohole und Basen:

- a) aus Camphen: Camphenhydrat und Isoborneol (neben Camphen) sowie Isobornylamin;
- b) aus  $\alpha$ -Pinen:  $\alpha$ -Terpineol (neben Limonen) sowie Isobornylamin, verunreinigt mit Isofenchylamin;
- c) aus Nopin:  $\alpha$ -Terpineol (neben Limonen), sowie Isofenchylamin.

3. Es wird angenommen, daß die Alkohole und Basen von verschiedenen isomeren Verbindungen der Ferrocyanwasserstoffsäure sich ableiten: die Alkohole entstehen durch Verseifung wahrer Ester der Ferrocyanwasserstoffsäure, die Basen bilden sich aus Verbindungen, in denen der Isobornyl- bzw. Isofenchylrest an den Stickstoff der Cyangruppen gebunden ist. Eine Trennung der Anlagerungsverbindungen ist bisher noch nicht gelungen.

Der aus Camphen entstehende Isobornylester zeigt übrigens die für alle Ester des Isoborneols charakteristischen Isomerisationserscheinungen.

II. Von der Ferrocyanwasserstoffsäure werden ferner die Autoxydationsprodukte des Pinens und das bei der Hydratation zu Terpinhydrat intermediär entstehende Terpeneol als leicht spaltbare Oxoniumsalze gebunden.

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. K. Stephan im Chemisch-Technischen Institut der Technischen Hochschule zu Berlin ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. K. Stephan, auch an dieser Stelle für sein reges Interesse und seine stets bereitwillige Unterstützung herzlich zu danken.

Mittellung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Heidelberg

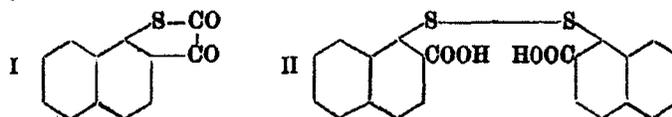
## Über die Einwirkung von Wasserstoffperoxyd auf Benzo-6,7-dioxo-2,3-dihydro-2,3-thionaphthen in natronalkalischer Lösung

Von R. Stollé und W. Badstübner

(Eingegangen am 14. Januar 1931)

W. Geisel<sup>1)</sup> hat bei der Einwirkung von Wasserstoffperoxyd auf Thionaphthenchinon in natronalkalischer Lösung unter gelinden Bedingungen Dithiosalicylsäure erhalten. Es hat unter Aufspaltung des Thionaphthenchinonringes Abspaltung von Kohlensäure und Oxydation des Mercaptoestes die Bildung des Disulfids stattgehabt.

Ebenso verläuft die Bildung von Bis-(carboxy-2-naphthyl-1)-disulfid (II) aus Benzo-6,7-dioxo-2,3-dihydro-2,3-thionaphthen<sup>2)</sup> (I) in natronalkalischer Lösung durch Einwirkung von 3 Prozent Wasserstoffperoxyd.



Das aus Aceton oder Alkohol in feinen Nadelchen krystallisierende Disulfid schmilzt bei 156°.

0,1633 g Subst.: 0,3865 g CO<sub>2</sub>, 0,0555 g H<sub>2</sub>O. — 0,2545 g Subst.: 0,2869 g BaSO<sub>4</sub>.

C <sub>22</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (Mol.-Gew. 406)	Ber. C 65,02	H 3,48	S 15,76
	Gef. „ 64,57	„ 3,8	„ 15,49

Molekulargewichtsbestimmung (nach Rast)

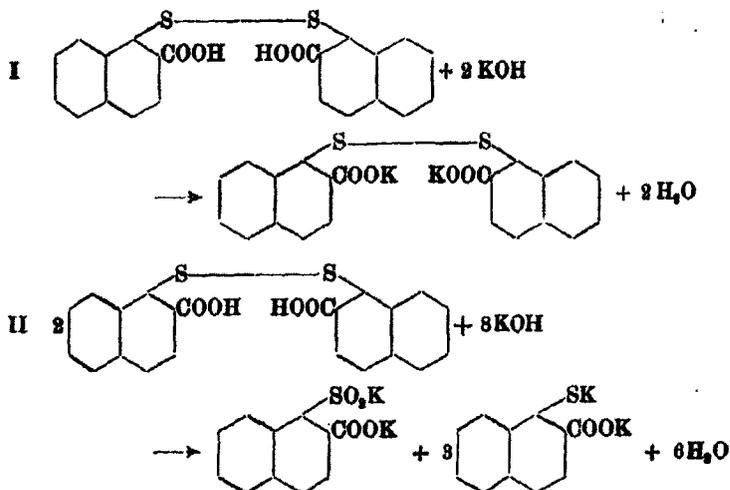
1. 13,1 mg Subst. in 103,6 mg Campher: $\Delta = 11,5^\circ$ .
2. 13,8 mg „ „ 114,0 mg „ : $\Delta = 12^\circ$ .
Mol.-Gew. Ber. 406      Gef. 489, 404

<sup>1)</sup> Über Thionaphthenchinone, Inaug.-Diss. Heidelberg, 1922.

<sup>2)</sup> Ber. 58, 2099 (Anm.) 1925; W. Bornheim, „Über Thionaphthenchinone“, Inaug.-Diss. Heidelberg, 1920.

Nicht in Wasser, ziemlich schwer auch in heißem Alkohol, leicht in Soda und Ammoniak löslich. Kaliumpermanganatlösung wird in der Kälte reduziert.

Die Titration verläuft verschieden, je nachdem ob unmittelbar mit n/10-Alkali bis zur Neutralisation (Phenolphthalein als Indicator) oder nach Zusatz eines Überschusses von n/10-Alkali mit n/10-Salzsäure zurücktitriert wird.<sup>1)</sup>



a) Substanz in Alkohol gelöst.

	Verbrauch ccm n/10-KOH	ber. nach Gleichung I	ber. nach Gleichung II
1.	0,1140	6,47	5,61
2.	0,1256	6,92	6,18
3.	0,1122	6,14	5,52
4.	0,1268	7,4	6,24
5.	0,1180	6,65	5,56
6.	0,1692	9,6	8,33

Aus den titrierten Proben fällt beim Ansäuern das Ausgangsmaterial wieder aus. Daß auch hierbei zum Teil Spaltung im Sinne der Gleichung II eintritt, zeigen die etwas zu hohen Werte. Das Verhältnis der gefundenen zu den berech-

<sup>1)</sup> R. Schiller u. R. Otto, Ber. 9, 1687 (1876); E. Fromm, Ber. 41, 8408 (1908).

neten Werten ist stets ungefähr dasselbe, wie nachstehende Zusammenstellung zeigt.

1.	2.	3.	4.	5.	6.
1,15	1,12	1,11	1,18	1,19	1,15

b) 0,1126 g Subst. in heißem Alkohol gelöst und in Wasser gegossen, verbrauchten 9,41 ccm n/10-KOH.

Ber. nach Gleichung I	5,54 ccm n/10-KOH
Ber. „ „ II	11,09 „ „

c) 0,1292 g Subst. in Alkohol gelöst, heiß in Wasser gegossen und mit einem nach Gleichung II berechneten Überschuß von n/10-KOH versetzt und mit n/10-HCl zurücktitriert, verbrauchten 11,83 ccm n/10-KOH.

Ber. nach Gleichung I	6,08 ccm n/10-KOH
Ber. „ „ II	12,18 „ „

d) 0,2499 g Subst. in Alkohol gelöst, verbrauchten mit n/10-KOH bis zur Rotfärbung titriert . . . . . 14,7 ccm n/10-KOH  
dann nach Zusatz von 20 ccm n/10-KOH in gut  
verschlossenem Gefäß und nach 8 Tagen mit  
n/10-HCl zurücktitriert . . . . . 8,2 „ „  
nach weiteren Zusätzen von 5 ccm n/10-KOH nach  
8 Tagen mit n/10-HCl zurücktitriert . . . . . 1,0 „ „  
und 5 ccm n/10-KOH nach 4 Tagen mit n/10-HCl  
zurücktitriert . . . . . 0,65 „ „

Gesamtverbrauch 24,55 ccm n/10-KOH

Ber. nach Gleichung I	12,80 ccm n/10-KOH
Ber. „ „ II	24,62 „ „

Mitteilung aus dem Organischen Institut der Deutschen Hochschule Prag  
(Prof. Dr. F. Wenzel)

## Über ein isomeres Isopren sulfon

(2. Mitteilung)

Von Ernst Eigenberger

(Eingegangen am 23. Januar 1931)

Das Reaktionsbild, das vor kurzem im Zusammenhange mit der Lösung der Konstitutionsfrage des Isopren sulfones aufgerollt wurde<sup>1)</sup>, erfährt durch die mitzuteilenden Beobachtungen eine wesentliche Erweiterung. Wie in der zitierten Abhandlung ausgeführt, konnte durch wäßrige oder alkoholische Alkalien eine Aufspaltung des Sulfones zu einer ungesättigten Sulfin säure nicht erreicht werden. Die Verseifung des Isopren sulfones oder hiervon abgeleiteter Sulfone trat bei ihrer Oxydation in alkalischem Medium ein und lieferte Oxysulfin säuren. Die Stuffersche Verseifungsregel scheint auch für ungesättigte Sulfone zu gelten.

In der vorliegenden Abhandlung soll über die Einwirkung von Alkalimetall auf Isopren sulfon berichtet werden, wobei sowohl ein Isomeres des Isopren sulfones, als auch eine neue Sulfonspaltung aufgefunden wurde.

Bei der Einwirkung von Kalium in nassem Äther auf Isopren sulfon wurde, neben Bildung von Kalisalzen ungesättigter Sulfin säuren, erstmalig eine isomere Verbindung  $C_5H_8O_2S$  erhalten, für die zum Unterschiede von dem bekannten, nunmehr als Isopren sulfon A zu bezeichnenden Sulfon, die Bezeichnung Isopren sulfon B bis zur Klärung der Konstitutionsfrage vorgeschlagen wird. Ihre Darstellung bzw. die Reproduktion der Versuche bereitete so lange Schwierigkeiten,

---

<sup>1)</sup> E. Eigenberger, dies. Journ. (2) 127, 307 (1930); eine andere Darstellungsmethode des in der zitierten Abhandlung beschriebenen Isopren sulfones vgl. H. Staudinger, D.R.P. 506 839 (1930).

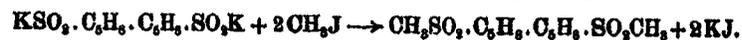
als nicht der Einfluß des Lichtes auf die Umlagerung erkannt wurde. Systematische Untersuchungen führten zu dem Ergebnis, daß die Umlagerung am besten bei Belichtung in Gegenwart von Kaliumhydroxyd erfolgt, welches letzteres hierbei rein katalytisch wirkt. Die neue Verbindung bildet, zum Unterschiede vom normalen Isoprenulfon, lange, dünne Prismen, die 14° höher schmelzen; sie ist monomolekular und stellt eine stabilere Form des Isoprenulfones vor. Eine thermische Zersetzung findet auch beim Erhitzen über 200° nicht statt, ebensowenig gelang bisher seine Rückumwandlung in Isoprenulfon A. Eine Bromaddition konnte beim Sulfon B unter keinen Bedingungen erzielt werden. Hiermit hängt auch offenbar eine gewisse Resistenz des Isomeren gegen eintretende Oxydation zusammen. Eine auch nur angenäherte Oxydationsmessung beim Titrieren mit Kaliumpermanganat, wie sie beim Sulfon A Anhaltspunkte lieferte, versagt hier. Während nämlich die Oxydation mit Permanganat träger als beim Sulfon A einsetzt, scheint es, als würde die so aufgeschlossene Menge an Sulfon B sofort weitgehend abgebaut werden.

Verseifungsversuche mit wäßrigen oder alkoholischen Laugen führten zu keinem eindeutigen Resultat; in großer Unabhängigkeit von den Versuchsbedingungen wurde nur etwa die Hälfte der angewandten Sulfonmenge gespalten. Aus der Reaktionsmasse ließ sich eine kleine Menge einer amorphen Substanz gewinnen. Das Verhalten des Sulfones B bei der Verseifung steht also im Gegensatze zu dem des Isoprenulfones A, das durch verdünnte kochende Laugen nicht angegriffen wird.

Bei Einwirkung von Alkalimetall auf Isoprenulfon A in indifferentem, wasserfreiem Lösungsmittel wird unter Aufspaltung des Sulfonringes für jedes Molekül Sulfon 1 Atom Kalium unter Bildung eines Kalisalzes gebunden. Die durch Zerlegen des gebildeten Salzes mit Mineralsäuren abscheidbare Säure addiert Brom, zeigt lebhaftes Neigung zur Polymerisation und ist leicht oxydabel und zersetzlich. Ihre Salze hinterlassen bei thermischer Zersetzung Metallsulfite, das Kalisalz läßt sich durch Umsetzung mit Jodmethyl in ein Methylsulfon überführen. Die Verbindung muß somit als ungesättigte Sulfinsäure angesehen werden. Die Unbeständigkeit sowohl der freien Säure wie ihrer Derivate und Salze erschwerte die Beob-

achtungen, da kurzes Aufbewahren schon häufig schwerwiegende Veränderungen, wohl meist Polymerisationen verursachte.

Für die Einwirkung von Alkalimetall auf Isoprenulfon A in wasserfreier ätherischer Lösung ließ sich nachweisen, daß weder während der Reaktion, noch nach Wasserzugabe zu dem vom überschüssigen Kalium befreiten Reaktionsprodukt, eine Wasserstoffentwicklung oder Abspaltung von KOH stattfindet. Die Reaktion kann somit nur durch Molekülverdoppelung bei der Sprengung der Sulfonylbindung erklärt werden. Eine unmittelbare experimentelle Stütze hierfür liegt im Molekulargewicht des aus dem Kalisalz gewonnenen Methylsulfones, in Übereinstimmung mit dem Reaktionsschema:



Im Einklang hiemit stehen auch die Analysen des Calcium- und Zinksalzes. Auf den Spaltungssinn der Ringaufspaltung des Isoprenulfones durch Kaliummetall müssen die Strukturverhältnisse der  $\text{SO}_2$ -Gruppe und die Lage der Methylgruppe des Isoprenrestes von bestimmendem Einfluß sein. Es kann daher ein vorzugsweiser Verlauf der Aufspaltung des Sulfonylringes in einer bestimmten Richtung vorausgesetzt werden. Dann würde die in der Hauptmenge bei einfachstem Reaktionsverlauf gebildete Sulfinssäure einer der folgenden zwei Formeln entsprechen.



Bei der bestehenden Schwierigkeit aus dem Sulfon B zu definierbaren, einfachen Derivaten zu gelangen, die auf die Konstitution des Sulfones Rückschlüsse zuließen, wurde die beschriebene Reaktion der Diisoprendisulfinsäurebildung auch auf das Sulfon B angewendet, das tatsächlich ebenso mit metallischem Kalium reagiert. Es bildet sich das Kalisalz einer Sulfinssäure von ähnlichen Eigenschaften, wie die der Diisoprendisulfinsäure A. Nun wurde aber bei der erwähnten Reaktion aus Sulfon A trotz völligen Wasserausschlusses das Auftreten des Isomeren B beobachtet. Da bei der Sulfonylspaltung durch Kalium mit der Möglichkeit der Bildung verschiedener Sulfin-

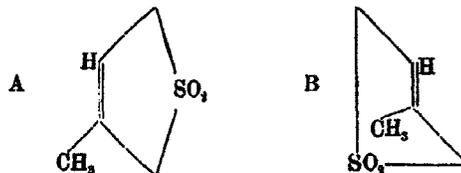
säuren aus den beiden Isomeren A und B zu rechnen ist, bei dieser Reaktion aber das Isomere B auftritt, kann also die Sulfonspaltung bei Verwendung von Sulfon A ihren Ausgang von beiden Isomeren nehmen und daher eine Mischung verschiedener Sulfinssäuren liefern.<sup>1)</sup> Die aus Isoprensulfolon B durch Sulfonspaltung erhaltene Disulfinsäure läßt also größere Einheitlichkeit und die Möglichkeit von Rückschlüssen auf die Konstitution des Isomeren B erwarten.

Zur Untersuchung der Produkte der Sulfonspaltung bei beiden Isomeren schien der oxydative Abbau beider entsprechenden diisoprendisulfinsäuren Kalisalze mittels Kaliumpermanganates am geeignetsten. Bei einem Oxydationsverlauf, der dem bei der oxydativen Spaltung des Isoprensulfolones A und einiger seiner monomolekularen Derivate beobachteten analog wäre, müßte nach Formel I Acetonsulfonsäure, nach Formel II Sulfoessigsäure gebildet werden. Die Heranziehung dieser Abbauprodukte zur Entscheidung der Konstitutionsfrage erwies sich aber hier als wenig aussichtsreich. Die quantitative Verfolgung der Sulfingruppenabspaltung während des oxydativen Abbaues zeigt nämlich, daß bei Anwendung von 6 Atomen O für  $1(C_6H_9O_2SK)_2$  40% und bei 10 Atomen O 57% des Schwefels als Schwefelsäure abgespalten wurden, daß also Sulfonsäuren nur in geringem Maße auftreten können. Es wurde daher zur Entscheidung zwischen den Formeln I und II die neben den Sulfonsäuren zu erwartenden Spaltprodukte herangezogen. Unter Voraussetzung der Erzielung einigermaßen beständiger Oxydationsprodukte lassen sich für den Fall I Bernsteinsäure, für den Fall II Acetylaceton als charakteristische Abbauprodukte voraussagen. Für beide Fälle berechnen sich zur Erzielung eines solchen Oxydationseffektes etwa 10 Atome Sauerstoff auf 1 Mol Disulfinsäure. Die sowohl aus dem Isoprensulfolon A, als aus dem Isomeren B erhaltenen diisoprendisulfinsäuren Kalisalze lieferten unter den genannten Oxydationsbedingungen Schwefelsäure, Kohlensäure, Ameisensäure, Oxalsäure und ein Methylketon, das als Acetylaceton charakterisiert wurde. Ein

<sup>1)</sup> Wenn die erhaltenen Disulfinsäuren A und B identisch wären, könnte der Verlauf der Sulfonspaltung des Sulfolones A über das Isomere B in Erwägung gezogen werden.

Unterschied zwischen den Sulfinssäuren aus den beiden Isomeren bestand darin, daß im Falle B nur die genannten Abbauprodukte, im Falle A wenig Acetonylaceton, dafür aber Essigsäure und anscheinend etwas Weinsäure im Oxydationsprodukt vorhanden waren. Bernsteinsäure war nicht auffindbar. Die Abbauprodukte der Diisoprendisulfinssäure B sprechen im wesentlichen für deren Formulierung (nach Formel II) als eine 3,6-Dimethyloctadien-2,6-disulfinssäure-1,8. Hieraus geht hervor, daß die Lage der Doppelbindung im Isoprenulfon A und B die gleiche ist. Das Ergebnis des oxydativen Abbaues der Diisoprendisulfinssäure aus A stützt die oben erwähnte Möglichkeit, daß die Sulfonspaltung im Falle A ihren Ausgang von beiden Isomeren nimmt.

Da also die Lage der Doppelbindung in den beiden Sulfonen die gleiche ist, drängt die teilweise Verseifbarkeit des Isomeren B zur Folgerung, daß eine Isomerie in der  $\text{SO}_2$ -Gruppe die Ursache des verschiedenen Verhaltens der beiden Isoprenulfone sei. Die Möglichkeit, das Sulfon B als einfache Sulfinlactonform des Isoprenulfones aufzufassen, scheint unbefriedigend, da in diesem Falle eine vollständige Verseifung zu erwarten wäre. Eine andere Isomeriemöglichkeit läge in der Doppelbindung der Isoprenulfone begründet. Es ließe sich das Isoprenulfon A als jene Form auffassen, die bei der Darstellung aus Isopren und  $\text{SO}_2$  die geringste Spannung zu überwinden hätte: also offenbar die Cisform. Dann könnte dem Sulfon B eine Transform zugeschrieben werden.



Eine Umlagerung des Isoprenulfones in die Transform dürfte sowohl die Reaktionsfähigkeit der Doppelbindung, als auch des  $\text{SO}_2$ -Restes alterieren.<sup>1)</sup> Die durch die Umlagerung

<sup>1)</sup> In dem System  $\text{C}:\text{C}:\text{C}:\text{C}:\text{SO}_2$ , das für das Isomere B und die Diisoprendisulfinssäure nachgewiesen wurde, beeinflussen Änderungen im  $\text{SO}_2$ -Rest auch die Reaktionsfähigkeit der Doppelbindung, wie aus der

geänderten Spannungsverhältnisse könnten eine gleichartigere Verteilung der Valenzkräfte über den ganzen Sulfonring zur Folge haben, wodurch die Minderung des ungesättigten Verhaltens und Erhöhung der Stabilität der Verbindung erklärt werden könnte. Ob die Isomerie in der Anordnung der  $\text{SO}_2$ -Gruppe oder der Kohlenstoffkette begründet ist, läßt sich also bisher nicht entscheiden, wiewohl viel für die erstere Auffassung spricht.

Erfolgt die Einwirkung metallischen Kaliums auf Isoprenulfon bei Anwesenheit von Wasser oder Alkohol, machen sich neben der beschriebenen Sulfin säurespaltung und einer beträchtlichen Abspaltung von  $\text{SO}_2$ , Reduktionswirkungen geltend, die zu einer offenbar monomeren Sulfin säure führen. Das über das Calciumsalz gereinigte Gemisch der Kalisalze der erhaltenen Sulfin säuren lieferte bei oxydativem Abbau mit Permanganat Aceton. Dies beweist die Anwesenheit einer Gruppierung  $\text{C}:\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$  und spricht für die Existenz einer Sulfin säure  $\text{HSO}_2\text{CH}_2\text{CH}:\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ , die durch reduzierende Sulfonspaltung neben der vorherrschenden Disulfinsäure entstanden sein dürfte. Auch diese Beobachtung steht in Übereinstimmung mit dem oben nachgewiesenen Spaltungssinn der Sulfonspaltung durch Kalium.

Die Diisoprendisulfinsäure, mit welcher, soweit ersichtlich, die erste ungesättigte Sulfin säure beschrieben wurde, zeigt einen schwächeren Säurecharakter und geringere Bindungsfestigkeit des Schwefeldioxydes als Oxy- und Oxosulfin säuren, die sich vom Isoprenulfon ableiten lassen. Letztere waren aus ihren Alkalisalzen durch verdünnte Mineralsäuren nur zum Teile in Freiheit zu setzen und gaben bei Oxydation die Sulfonsäuren ohne bedeutende Abspaltung von Schwefelsäure. Im Gegensatz hierzu ist, wie schon erwähnt, die Diisoprendisulfinsäure eine schwache, unbeständige Säure. Die alkalische Oxydation greift sowohl an den Doppelbindungen, als auch z. T. an den Bindungsstellen der Sulfingruppen an.

Erscheinung hervorgeht, daß die Diisoprendisulfinsäure weit lebhaftere Bromaddition zeigt als das aus ihr gewonnene Dimethyldiisoprendisulfon. Es ist umgekehrt anzunehmen, daß strukturelle Änderungen in der Kohlenstoffkette auf den Zustand des  $\text{SO}_2$ -Restes von Einfluß sind.

### Experimenteller Teil

#### Isomere Verbindung $C_6H_8O_2S$ (Isoprenulfon B)

Aus einer großen Versuchsreihe über die Einwirkung von Kalium auf Isoprenulfon A in wasserhaltiger, ätherischer Lösung, wobei Isoprenulfon B in wechselnden Mengen auftrat, mußte auf einen Einfluß des Lichtes bei der Bildung des Isomeren B geschlossen werden. Belichtungsversuche mit Bogenlicht (Dochtkohlen mit Eisenfüllung) oder Sonnenlicht bewiesen die Vermutung. Es wurde festgestellt, daß die Belichtung einer Lösung von Isoprenulfon keine Veränderung hervorruft, wenn nicht Alkalihydroxyd anwesend ist. Ein Alkaliverbrauch findet nicht statt. Zur Darstellung wurde 1 g Isoprenulfon in 10 ccm  $n/2$ -wäßriger oder alkoholischer Kalilauge gelöst, etwa 20 Minuten in einer Quarzprobuvette dem Lichte einer starken Bogenlampe ausgesetzt. Nach Neutralisieren gegen Phenolphthalein wurde zur Trockne verdampft und mit absolutem Alkohol extrahiert. Die aus der alkoholischen Lösung erhältlichen Rohkrystalle wurden durch wiederholtes Umkrystallisieren aus warmem Äther gereinigt. Es waren lange, feine Nadeln vom Schmp.  $77,5-78^\circ$  erhältlich. Nach Erhitzen bis  $210^\circ$ , wobei weder merkliche Zersetzung noch Destillation stattfand, Schmp.  $79^\circ$ . Die Substanz ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Benzol usw., in Äther schwerer als Sulfon A.

5,829 mg Subst.: 9,653 mg  $CO_2$ , 3,203 mg  $H_2O$ . — 3,948 mg Subst.: 6,950 mg  $BaSO_4$ .

1,860, 0,870 mg Subst. in 5,985, 10,238 mg Campher,  $d = 56$ ,  $20,5^\circ$ .  
0,5883 g Subst. in 19,865 g Phenol,  $d = 1,59^\circ$ .

$C_6H_8O_2S$ (182)	Ber. C 45,4	H 6,1	S 24,2
163, 160, 129 <sup>1)</sup>	Gef. „ 45,2	„ 6,1	„ 24,2

Isoprenulfon B bildet mit Sulfon A beim Umkrystallisieren unter Umständen ein bei etwa  $30^\circ$  schmelzendes Gemisch. Ein mechanisches Gemisch gleicher Teile beider Isomeren zeigt den gleichen Schmelzpunkt und ist wohl angenähert als eutektisches Gemisch aufzufassen. Die Trennung kann durch Umkrystallisieren aus Wasser bewirkt werden.

<sup>1)</sup> Das zu hohe Molekulargewicht in Campherlösung scheint nicht auf Assoziation zu beruhen, eher auf Polymerisation, wie die Schmelzpunktserhöhung des Sulfones B nach Erhitzen über  $200^\circ$  andeutet.

Eine Bromaddition an Sulfon B gelingt weder bei Belichtung mit reinem Brom, noch bei 100° im Einschlußrohr.

#### Verseifung von Sulfon B

1. Mit n/1-wäßriger Kalilauge 20 Minuten am Rückfluß gekocht. Schon bei Siedebeginn trat eine geringfügige, flockige Abscheidung auf, die sich nach Filtration als aschefrei erwies. Die Substanz war löslich in Alkohol, unlöslich in wäßrigem Alkali. Nach allen Verseifungsversuchen konnte aus der Reaktionsmasse unverändertes Sulfon B isoliert werden.

0,414 g Subst.: 10 ccm n/1-KOH: 1,58 ccm n/1-KOH verbraucht.  
1 Mol  $C_8H_8O_2S$  : 0,5 Mol KOH.

2. n/1-alkoholische Kalilauge, 2 Stunden gekocht. Die amorphe Substanz blieb braun gelöst.

0,2485 g Subst.: 10 ccm n/1-KOH: 1,21 ccm n/1-KOH verbraucht.  
1 Mol : 0,68 Mol KOH.

3. n/10 - wäßrige Kalilauge, 20 Minuten gekocht, klare Lösung.

0,1085 g Subst. 10 ccm n/10-KOH: 0,37 ccm n/1-KOH.  
1 Mol : 0,45 Mol KOH.

4. n/10-wäßrige Kalilauge, 2 Stunden gekocht, flockige Abscheidung.

0,2185 g Subst.: 25 ccm n/1-KOH: 0,7 ccm n/1-KOH.  
1 Mol : 0,48 Mol KOH.

#### Oxydation von Sulfon B

(1 Atom O pro Mol  $C_8H_8O_2S$ )

0,53 g Sulfon wurde langsam, unter Eiskühlung nach Zusatz von etwas Kaliumbicarbonat mit 12 ccm n/1-Permanganatlösung oxydiert, das stark sulfathaltige Filtrat der Reaktionslösung zur Trockne verdampft und mit kaltem Alkohol extrahiert. Der alkoholische Extrakt aus Äther umkrystallisiert, lieferte 0,15 g unverändertes Sulfon B, d. i. etwa 28%. Aus dem Rückstand wurde durch heißen Alkohol keinerlei krystallisierbare Substanz ausgelöst.

## Isoprenulfinsäuren

### I. Einwirkung von Kalium in trockenem Äther (Bildung der 3,6-Dimethyloctadien-2,6-disulfinsäure-1,8)

#### 1. Disoprendisulfinsäure A.

Eine Lösung von 1 g Isoprenulfon A in 25 ccm absolutem Äther wurde mit 1 g frisch gepreßtem Kaliumdraht bei Feuchtigkeitsausschluß 2 Stunden unter Rückfluß in schwachem Sieden gehalten. Das Kalium überzog sich mit einer lockeren, weißen Kruste. Durch Drücken mit einem Glasstab ließ sich der Beschlag vom Kalium ablösen, worauf der unveränderte Kaliumdraht entfernt wurde. Der Bodensatz wurde durch Dekantieren und Waschen mit absolutem Äther gereinigt und im Vakuum bei Feuchtigkeitsausschluß 10 Minuten bei 100° getrocknet. Das erhaltene, häufig rein weiße Kalisalz ist äußerst hygroskopisch. In der ätherischen Lösung wurden, auch bei Arbeitsweise unter absolutem Feuchtigkeitsausschluß und schwachem künstlichen Licht, im Endstadium der Reaktion geringe Mengen Sulfon B aufgefunden.

13,200 mg Subst. <sup>1)</sup>: 6,768 mg K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>K<sub>2</sub> (342) Ber. K 22,9 Gef. 23,1

Beim längeren Stehen verliert das Kalisalz, offenbar zufolge Polymerisation, ähnlich wie seine Lösungen beim längeren Erhitzen, teilweise die Löslichkeit in Alkohol und sogar in Wasser. Das Kalisalz reagiert gegen Phenolphthalein neutral, nach längerer Einwirkung des metallischen Kaliums schwach alkalisch. In diesem Falle wurde beim Ansäuern das Auftreten von Schwefelwasserstoff beobachtet.<sup>2)</sup>

Zur Gewinnung der freien Sulfinsäure wurde das Kalisalz in wenig Wasser gelöst, mit 2n-Schwefelsäure versetzt. Die gebildete Emulsion wurde mit Essigester ausgeschüttelt, über

<sup>1)</sup> Gewichtskonstant getrocknet.

<sup>2)</sup> Dieser kann nach folgendem Reaktionsschema gebildet worden sein: SO<sub>2</sub> + 6K → K<sub>2</sub>S + 2K<sub>2</sub>O. Zum Beispiel verbrauchten 1,3 g Subst. 0,4 ccm n/1-HCl zur Neutralisation gegen Phenolphthalein. Also schätzungsweise 0,003 g S, d. i. 1% des Schwefels als Sulfid.

Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im lebhaften  $\text{CO}_2$ -Strom bei etwa  $50^\circ$  abgeblasen. Die zurückbleibenden öligen Sulfinssäuren haben einen schwachen stechenden Geruch und sind äußerst reaktionsfähig und unbeständig. Am auffallendsten ist ihr Polymerisationsvermögen, das durch Licht und Sauerstoff stark vermehrt wird, wie Vergleichsproben in ätherischer Lösung mit und ohne Luftausschluß zeigten. Die Polymerisate lassen sich als 2 Typen beschreiben: 1. ein ätherunlösliches essigesterlösliches Öl, 2. eine weiße amorphe Substanz, die in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich ist. Bei Bildung der letzteren im Lichte wurde das Auftreten von  $\text{SO}_2$  beobachtet, die Produkte dürfen also nicht als reine Polymerisate aufgefaßt werden. Amorphe Abscheidungen wurden auch aus dem Kalisalz erhalten, wenn es alt oder einige Zeit erwärmt war. Die Analyse eines Produktes vom Typus 2, aus freier Sulfinssäure bei Luftzutritt erhalten, spricht für dessen Uneinheitlichkeit.

4,628 mg Subst.: 6,210 mg  $\text{BaSO}_4$ .

Gef. S 18,5.

Die frische, ätherlösliche Sulfinssäure reagiert auch in verdünnter Lösung sehr lebhaft mit Brom. Das Bromadditionsprodukt ist seiner Unbeständigkeit wegen für Untersuchungen ungeeignet, da es unter Verharzung und Schwärzung  $\text{HBr}$  abspaltet. Aus Polymerisaten vom Typus 1 ist ein festes Bromid erhältlich, das seiner Unlöslichkeit und der Undefinierbarkeit der Ausgangssubstanz wegen nicht untersucht wurde.

Zur Überführung in das Calciumsalz wurden die aus dem Essigesterextrakt erhaltenen Sulfinssäuren in wäßriger Lösung mit überschüssigem Calciumcarbonat umgesetzt. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Wasser weiße Krystalle von unklarer Krystallform.

4,860, 4,868 mg trockne Subst.: 0,270 mg  $\text{H}_2\text{O}$ , 1,921, 2,172 mg  $\text{CaSO}_4$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{S}_2\text{Ca}$  (304) Ber. Ca 13,16 Gef. Ca 12,96, 13,14 1,0 Mol  $\text{H}_2\text{O}$

Das Zinksalz wurde durch Umsetzung der freien Sulfinssäure mit Zinkoxyd gewonnen. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren weißes Krystallpulver, das bei  $70\text{--}75^\circ$  schmilzt. Beim

Trocknen bis 65° wurden 1,85 Mol, bis 95° 2,1 Mol H<sub>2</sub>O abgegeben. Die trockene Substanz ist sehr hygroskopisch.

4,550 mg trock. Subst.: 6,020 mg CO<sub>2</sub>, 2,083 mg H<sub>2</sub>O, 1,187 mg ZnO.

C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> Zn (329)	Ber. C 86,4	H 4,9	Zn 19,9
	Gef. „ 86,1	„ 5,1	„ 20,0

Um zu konstatieren, ob beim Eintritt des Kaliums in das Isoprenulfon etwa eine Wasserstoffabspaltung stattfindet, wurde die Reaktion im trockenen, CO<sub>2</sub>-freien Luftstrom vorgenommen. Die Ätherdämpfe wurden mit Schwefelsäure ausgewaschen, hiernach der Gasstrom über glühendes Kupferoxyd geleitet und gebildetes H<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub> absorbiert; letzteres rührt aus dem Äthergehalt des Luftstromes her. Das Kohlensäuregewicht ermöglicht also die Korrektur des gefundenen Wasserstoffwertes.

1 g Isoprenulfon + 2 g Kalium: 0,0215 g H<sub>2</sub>O, 0,0026 g CO<sub>2</sub>,  
 also aus Äther . . . . . : 0,0018 g H<sub>2</sub>O  
 0,0203 g H<sub>2</sub>O

1 Mol C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>S: 0,29 Atome H.

### Dimethyldiisoprendisulfon

Trockenes diisoprendisulfonsaures Kalium wurde in konz. methylalkoholischer Lösung mit einem Überschuß an Jodmethyl 1 Stunde unter Rückfluß gekocht. Der rasch zur Trockne verdampfte Rückstand gab, mit Äther extrahiert, ein gelbliches dickflüssiges Öl, das weder durch Alkalien, noch durch Jodwasserstoffsäure verseifbar war. Aus seiner Lösung in Alkohol, Äther, Benzol usw. schieden sich beim Stehen Flocken eines weißen unlöslichen Polymerisates ab. Das vom Polymerisat durch rasches Umlösen aus Äther befreite Dimethyldisulfon reagierte in unverdünntem Zustande mit einem Bromüberschuß unter Erwärmung. Als Reaktionsprodukt resultierte ein zähes Öl, das nicht zur Krystallisation zu bringen war. Eine frisch dargestellte, vakuumtrockene Probe des Disulfones wurde zur Molekulargewichtsbestimmung in Campher verwendet. Das gebildete Polymerisat ist in Campher unlöslich und macht sich durch eine auftretende Trübung der Campherlösung bemerkbar. Bei Mikrodestillation des Dimethyldisulfones

bei 18—14 mm ging bei 130—140° ein farbloses Öl über, während etwa die Hälfte als gelatinöser, halbfester Rückstand zurückblieb. Das Destillat erstarrte nicht in der Kälte und war weder durch Säuren, noch durch Alkalien verseifbar.

4,049 mg Subst.: 8,086 mg BaSO<sub>4</sub>. — 1,715 mg Subst. in 13,005 mg Campher,  $\Delta = 17,5^\circ$ .

C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (294) Ber. S 21,8 Gef. S 22,0

Aus dem Destillerrückstand wurde durch Auswaschen mit Alkohol ein weißes Polymerisat erhalten, das in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich ist.

6,982 mg Subst.: 9,849 mg BaSO<sub>4</sub>.

(C<sub>17</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>)<sub>x</sub> Ber. S 21,8 Gef. S 21,2

#### Oxydation und Schwefelsäurebildung

6 Atome O pro Mol C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>K<sub>2</sub>

100 ccm einer wäßrigen Lösung des diisoprendisulfinsauren Kaliums wurden mit 80 ccm n/10-Permanganatlösung bei 20° oxydiert. Ein Überschuß von 2 ccm Permanganat blieb dann 2 Minuten bestehen. Die gebildete Schwefelsäure wurde nach Zusatz von konz. HCl in starker Verdünnung gefällt.

0,051 g Kalisalz: 0,028 g BaSO<sub>4</sub>.

1 Mol C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>K<sub>2</sub>: 2 × 0,4 Atome S als H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

#### Oxydativer Abbau

1,23 g trockenes Kalisalz wurden, in 25 ccm Wasser gelöst, tropfenweise mit 120 ccm n/1-Permanganatlösung unter schnellem Rühren und Eiskühlung oxydiert (10 Atome O pro Mol). Nach beendeter Reaktion wurde die filtrierte Lösung abdestilliert. Das Destillat zeigte Jodoformreaktion, enthielt kein Aceton und lieferte mit Semicarbazidhydrochlorid und Kaliumacetat sehr wenig eines in gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslichen Semicarbazones vom Schmp. 225—226°. Mit p-Nitrophenylhydrazin in essigsaurer Lösung entstanden orangerote Flocken, die nach Waschen mit Alkohol unscharf bei 210° schmolzen. Die Derivate stimmen in ihren Schmelzpunkten mit denen des Acetylacetons überein.<sup>1)</sup> Der Destillerrückstand wurde mit

<sup>1)</sup> Vgl. K. Auwers u. M. Hessenland, Ber. 41, 1826 (1908).

verdünnter Schwefelsäure abdestilliert, wobei Ameisensäure und Essigsäure übergangen. Der Rückstand wurde in völlig neutraler Lösung mit Silbernitrat gefällt. Der Niederschlag bestand bloß aus Silberoxalat, bernsteinsaures Silber war nicht vorhanden. Im eingeeengten Filtrat konnten nach Ausfällung des Silbers für Weinsäure typische Reaktionen (Kaliumbitartrat, Silberbitartrat) erzielt werden.

## 2. Diisoprendisulfinsäure B

Das Sulfon B gibt bei Einwirkung von Kalium in trockenem Äther, in der gleichen Weise wie beim Sulfon A beschrieben, ein Kalisalz einer Sulfinsäure, vom Verhalten der oben beschriebenen Säure.

### Oxydation und Schwefelsäurebildung

Die Bestimmung der abgespaltenen Schwefelsäure wurde in völlig gleicher Arbeitsweise wie bei dem Kalisalz der Diisoprendisulfinsäure A ausgeführt.

1. 6 Atome O pro Mol  $C_{10}H_{16}O_2S_2K_2$

0,058 g Kalisalz: 0,025 g  $BaSO_4$ .  
1 Mol:  $2 \times 0,38$  Atome S als  $H_2SO_4$ .

2. 10 Atome O pro Mol

0,058 g Kalisalz: 0,0425 g  $BaSO_4$ .  
1 Mol:  $2 \times 0,58$  Atome S.

### Oxydativer Abbau

1,19 g diisoprendisulfinsaures Kalium aus Sulfon B wurde wie oben beschrieben mit 117 ccm n/1-Permanganatlösung oxydiert und in gleicher Weise aufgearbeitet. Aus dem Destillat wurde das Methylketon als Semicarbazon vom Schmp.  $223,5^\circ$  gewonnen, das nach Erhitzen mit absoluter Ameisensäure und Fällung mit Wasser bei  $242^\circ$  schmolz.<sup>1)</sup> Mit p-Nitrophenylhydrazin wurde das oben beschriebene Dihydrizon erhalten. Im Destillierrückstand waren nur Ameisensäure und Oxalsäure, nicht aber Bernsteinsäure oder Weinsäure nachweisbar.

<sup>1)</sup> Überführung in N-Ureo- $\alpha$ - $\alpha'$ -Dimethylpyrrol vom Schmp.  $245^\circ$  nach E. Blaise, Compt. rend. 172, 221 (1921).

## II. Einwirkung von Kalium in feuchtem Äther

5 g Isoprensulfonyl A in 100 ccm mit Wasser gesättigtem Äther gelöst, wurden mit 2 g in Streifen zerschnittenen, metallischen Kaliums versetzt. Sobald die Reaktion nachließ, wurde mit 1 ccm Alkohol und derart tropfenweise mit Wasser versetzt, daß nach etwa  $1\frac{1}{2}$  Stunden alles Kalium gelöst war. Es hatte sich eine wäßrige Schicht abgesetzt, welche die Kalisalze der Sulfinensäuren neben Kaliumsulfid und Sulfid enthielt. Das Auftreten letzterer steht mit der Bildung entschwefelter Produkte in Zusammenhang, die als neutrale und teils höhermolekulare Substanzen vorliegen. Die abgetrennte wäßrige Schicht wurde mit verdünnter Schwefelsäure eben angesäuert und mit Äther wiederholt ausgeschüttelt. Aus den ätherischen Lösungen ließen sich, wenn bei hellem Tageslicht gearbeitet worden war, geringe Mengen des Sulfones B isolieren. Die wäßrige Lösung der Alkalisalze wurde eingeengt, nach Filtration zur dicken Syrupkonsistenz verdampft und mit absolutem Alkohol gefällt. Das so von Polymerisationsprodukten gereinigte, in Lösung befindliche Kalisalz wurde am Wasserbad und schließlich im Vakuumexsiccator vom Alkohol befreit.

Da die Eigenschaften des Produktes, das keineswegs einheitlich war, eine Abscheidung eines reinen Kalisalzes aussichtslos erscheinen ließen, wurde es in das Calciumsalz verwandelt, welches umkrystallisiert werden konnte.

3,622 mg Subst.: 1,576 mg  $\text{CaSO}_4$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{S}_2\text{Ca}$ (308)	Ber. Ca	12,96	
$(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2\text{S})_2\text{Ca}$ (306)	„ „	18,06	
$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{S}_2\text{Ca}$ (304)	„ „	18,16	Gef. Ca 12,8

Die Analyse spricht für den Eintritt einer Reduktion bei der Bildung der Sulfinensäuren, und zwar entweder nach erfolgter Sulfonspaltung unter Bildung hydrierter Diisoprendisulfonsäuren, oder bei der Sulfonspaltung selbst unter Bildung einer 3-Methylbuten-2-sulfinensäure-1. Da die Analyse beide Möglichkeiten zuläßt, wurde ein oxydativer Abbau der fraglichen Substanz ausgeführt. Das Auftreten von Aceton als Abbauprodukt spricht für die Anwesenheit der Sulfinensäure  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2\text{H}$ .

1 g des sulfinsauren Calciumsalzes wurde in heißer Lösung mit Kaliumcarbonat umgesetzt und filtriert. Unter anfänglicher Eiskühlung wurde die Lösung des erhaltenen Kalisalzes mit 80 ccm einer n/1-Lösung von Kaliumpermanganat (8 Atome O pro Mol  $C_{10}H_{18}O_4S_2Ca$ ) unter Rühren langsam oxydiert. Das Filtrat war gegen Permanganat recht beständig und reagierte alkalisch. Die durch Destillation des oxydativen Aufschlusses erhaltenen ersten Destillatanteile wurden redestilliert. Der Vorlauf zeigte Jodoformreaktion und ließ durch Bildung geringer Mengen Dibenzalaceton vom Schmp. 111° Aceton nachweisen.

---

## Zur Kenntnis der halogenierten Nitro-phenole

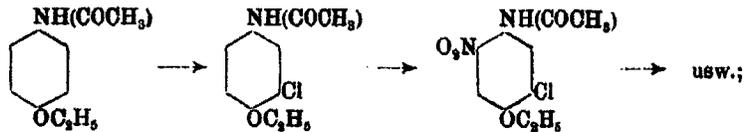
(II. Mitteilung)

## Darstellung von 2-Chlor-3-nitro-phenol aus Phenacetin

Von H. van Erp

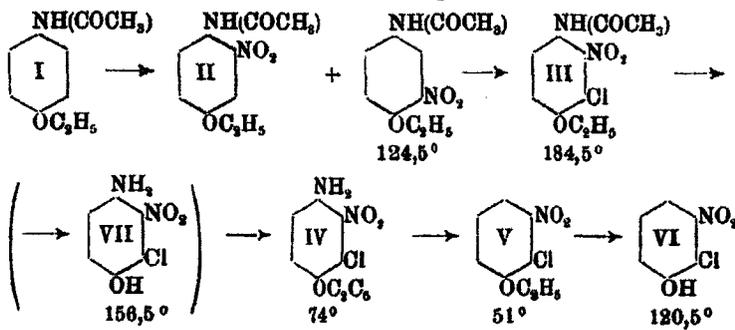
(Eingegangen am 5. Februar 1931)

In der I. Mitteilung<sup>1)</sup> wurde (S. 22 und 34) ein von mir ausgearbeiteter, jedoch resultatlos verlaufener Versuch zur Erreichung des in der Überschrift genannten Zieles beschrieben; Phenacetin wurde chloriert, das Produkt sodann nitriert:



es resultierten mithin Derivate des 2-Chlor-5-nitro-phenols, also nicht die verlangten.

Seitdem hat es sich herausgestellt, daß man jene beiden Substitutionen einfach in der Reihenfolge miteinander zu vertauschen braucht, um nachher das gewünschte Ziel zu treffen:



Die Durchführung dieses Reaktionsschemas fand im großen ganzen nach den in der I. Mitteilung erwähnten Arbeitsweisen

<sup>1)</sup> I. Mitteilung: dies. Journ. [2] 127, 20 (1930).

statt; nachdem aber Vorversuche ihre Brauchbarkeit dargetan hatten — vermöge der Identität der Verbindung V mit einer früher dargestellten<sup>2)</sup>, diese Struktur zweifellos besitzenden Verbindung (Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt) — wurden weit größere Materialmengen als früher in Arbeit genommen. Infolgedessen blieben auch mitentstehende Nebenprodukte nicht mehr unbemerkt, sondern konnten gefaßt werden.

So wurde bei der Darstellung von II mittels 15 Prozent Salpetersäure bei Raumtemperatur eine durchaus nicht zu vernachlässigende Menge von 2-Nitro-phenacetin<sup>3)</sup> — der theoretischen Ausbeute nach 12%, vom erhaltenen Rohprodukte 13,5%<sup>4)</sup> — gewonnen; die gegenteilige Behauptung von Autenrieth und Hinsberg<sup>5)</sup> wird hierdurch widerlegt.

Sodann gelang es bei der Reinigung von III eine ihm beigemengte, chlorreiche, ziemlich beständige Substanz abzutrennen, die nach ihren Eigenschaften einen Teil ihres Chlors an Stickstoff gebunden enthält. Dieses Nebenprodukt bildete sich regelmäßig während der Reaktion II → III, andererseits war die Verwendung von reichlich dem 1 $\frac{1}{3}$ -fachen der theoretischen Quantität des Chlorierungsmittels nötig, um bei befriedigender Ausbeute an III einen unverbrauchten, schwer vollständig zu entfernenden Rest von II zu vermeiden.

Beiläufig sei an dieser Stelle bemerkt, daß, soviel mir bekannt ist, keiner der Autoren, die über die Halogenierung des Phenacetins und des Acetyl-p-anisidins berichteten<sup>6)</sup>, das Auftreten von am Stickstoff halogenierten Nebenprodukte beobachtet zu haben scheint, ebensowenig wie ich selbst.<sup>7)</sup>

<sup>2)</sup> A. a. O., S. 24, 22, 28.

<sup>3)</sup> Zur Bezifferung der Phenacetin-Derivate: hier allenthalben OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>:1, N:4.

<sup>4)</sup> Vgl. Fawcett u. Robinson, Journ. chem. Soc. London 1927, II, 2416, 2420.

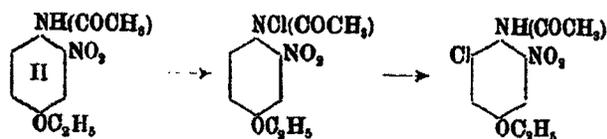
<sup>5)</sup> Arch. d. Pharm. 229, 458 (1891).

<sup>6)</sup> Vaubel, dies. Journ. [2] 52, 417 (1895); Hodurek, Ber. 30, 478 (1897); Reverdin u. Düring, Ber. 32, 155, 157 (1899); Bargellini und Mitarbeiter, Atti R. Accad. Lincei (Roma), Rend. [8] 8, 590 (1928); 11, 489, 674, 675 (1930); Gazz. chim. Ital. 59, 29 (1929); 60, 569 (1930); Bureš und Mitarbeiter, Chem. Zentralbl. 1929 I, 2639; 1930 II, 2775; die letzten beiden Originalabhandlungen waren mir nicht zugänglich.

<sup>7)</sup> I. Mitteilung, S. 85.

Einstweilen wäre diese Sachlage auf die bekannte Tendenz der Nitrogruppe zur Stabilisierung von am Stickstoff halogenierten Substanzen zurückzuführen<sup>9)</sup>

Nun erweckte jener Befund doch wieder einige Unsicherheit in bezug auf die tatsächliche Stellung des Chlors in den, wie erwähnt, bloß vorläufig untersuchten Schemagliedern III, IV und V. Denn, falls während der Reaktion II  $\rightarrow$  III die Bildung einer am Stickstoff chlorierten Substanz der Chlorierung im Kern — nicht, wie vorderhand angenommen wird, nur gefolgt, sondern — als unumgängliche Zwischenstufe schon vorhergegangen wäre, dann müßte diese Reaktion, der allbekannten, als ausnahmslos betonten Regel<sup>9)</sup> gemäß, folgendermaßen verlaufen sein:



und es hätte mithin<sup>10)</sup> nachher nicht V resultiert, sondern sein Isomeres, das 5-Chlor-3-nitro-phenetol. Weil nun diese Verbindung in der Literatur fehlt, schien ihre Darstellung geboten, um die Gültigkeit des im Eingange bezeichneten Schemas nachzuprüfen und unter Ausschluß der soeben erörterten Eventualität außer Frage zu stellen. Das neue Phenetol schmolz bei 47°, zwar bloß 4° niedriger als V, es zeigte jedoch mit diesem den Mischschmp. 26—35°.

Daß die dritte Möglichkeit des Chloreintrittes in den Kern von II, nämlich in die 6-Stelle<sup>3)</sup>, anfänglich schon unberücksichtigt bleiben durfte, erhellt aus einem Vergleich der in jenem Schema vermerkten Schmelzpunkte mit denjenigen der

<sup>9)</sup> Chattaway, Orton u. Evans, Ber. 33, 3058 (1900); Goldschmidt u. Strohmenger, Ber. 55, 2451 (1922).

<sup>9)</sup> Chattaway u. Orton, Journ. chem. Soc. London 75, 1048 (1899); 77, 194 (1900); Ber. 32, 3578 (1899); Blankema, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 21, 283 (1902); Goldschmidt u. Strohmenger, Ber. 55, 2452 (1922).

<sup>10)</sup> Es wird noch genauer untersucht werden, ob im vorliegenden Fall das Chlor von III ein vom Stickstoff losgelöstes, trotzdem in die *meta*-Stelle (zum N) gewandertes Chloratom ist.

gleichbezahlten Glieder des analogen Schemas auf S. 84 der I. Mitteilung.

### Versuche<sup>11)</sup>

I → II. Nicht mehr auf der Maschine<sup>12)</sup>, sondern nur sehr oft mit der Hand<sup>6)</sup> wurde das Phenacetin (170—358 g) mit 15 Prozent Salpetersäure (2 bzw. 4 Liter) während 7 Stdn. geschüttelt; Reaktionswärme wurde nicht oder kaum wahrgenommen. Das gelbe Rohprodukt wurde scharf abgesaugt, gewaschen — in dem sauren Filtrate bewirkte Wasser keinen weiteren Niederschlag — und an der Luft getrocknet: 93%. Einmal aus siedendem Alkohol krystallisiert: 73% II, sattorange Nadelchen vom Schmp. 103°. Das Filtrat wurde mittels Wassers vollends ausgefällt, der hellgelbe, breiige Niederschlag scharf abgesaugt, und auf freiem Feuer in gelinde siedender 20 Prozent Salzsäure eben gelöst. Nach zweistündigem Erhitzen auf dem Wasserbade wurde die Lösung unter kräftigem Schwenken schnell gekühlt, von den ausgefallenen feinen weißen Krystallen (siehe unten) abgesaugt, mit der gleichen Säure gründlich ausgewaschen, und durch Ammoniak neutralisiert; der gebildete rote Niederschlag zeigte, aus Alkohol umgelöst, den Schmp. 112° und lieferte nach dem Erwärmen mit Acetanhydrid und etwas Natriumacetat und Ausfällen mit Wasser noch 4—5% II. Die Gesamtausbeute an 3-Nitrophenacetin beziffert sich demnach auf reichlich 77%.

2-Nitrophenacetin.<sup>8)</sup> Wurde das zu allererst bei der Umlösung des Rohproduktes erhaltene alkoholische Filtrat sehr vorsichtig mit kleinen Mengen Wasser gemischt, so krystallisierten allmählich zu Kugeln vereinigte Nadeln von hellgelblich weißer Farbe aus, die ein Hydrat des 2-Nitrophenacetins darstellten. Sehr bald jedoch gesellten sich diesen Gebilden die orangefarbenen Nadeln der 3-Nitroverbindung bei und wuchsen in die Kugeln hinein, ein ebenso schwierig mechanisch, wie durch Umlösen zu trennendes Gemenge. Deshalb

<sup>11)</sup> Bezüglich Schmelzpunkten und Ausbeuten vgl. I. Mitteilung, S. 22, Fußnote.

<sup>12)</sup> I. Mitteilung, S. 81, zweimal statt: „8 Stunden“ lies jedesmal: „3 Stunden“.

wurde hierzu die oben angeführte Trennungsmethode zur Anwendung gebracht; sie genügte den Anforderungen, zumal der unvermeidliche Materialverlust kaum 5% des Gemenges — etwa 4% der theoretischen Ausbeute — betrug. Die oben erwähnten weißen Krystalle, die Salzsäureverbindung des 2-Nitrophenetidins, wurden mittels Acetanhydrids und wasserfreien Natriumacetats reacetyliert, durch Wasser ausgefällt, aus siedendem Wasser umkrystallisiert und an der Luft getrocknet; mikroskopisch dünne, sehr spitze, größtenteils gekrümmte und stark verfilzte Nadelchen von hellgelblich weißer Farbe; in der Wärme verlieren sie schnell Wasser.

1,1948 g Subst.: 0,0885 g Verlust bei 105°.

$C_{10}H_{12}O_4N_2 + 1H_2O$  Ber.  $H_2O$  7,44 Gef.  $H_2O$  7,41.

Einen bestimmten Schmelzpunkt zeigt dieses Hydrat nicht; bei etwa 90° fängt es zu sintern an und ist bei etwa 112° geschmolzen, offenbar unter Dissoziation. Gleichwie bei 105° verliert es im Kalk- oder Schwefelsäurevakuum schnell alles Krystallwasser. Die wasserfreie Verbindung, aus Alkohol, schmolz konstant bei 124,5°.

0,2074 g Subst.: 28,0 ccm N (17°, 745 mm).

$C_{10}H_9O_4N_2$  Ber. N 12,50 Gef. N 12,61.

Aus langsam verdampfendem Alkohol: große, gelbe, glänzende, fast kubische Krystalle. In der Luft, schneller nach Übersichten mit Wasser, verlieren sie ihren Glanz, trüben sich durch und durch, und verwandeln sich als Pseudomorphosen in das hellgelblich weiße Hydrat. Das schnell aus heißem Alkohol krystallisierte feine Mehl ist gelb mit kaum wahrnehmbarem Grüntich. Reverdin, der diese Substanz aus verdünntem Alkohol umlöst und sie als fast farblose, prismatische Nadeln beschreibt<sup>15)</sup>, hatte wohl das Hydrat in Händen, das, vor der Schmelzpunktsbestimmung und der Analyse getrocknet, wasserfrei geworden war. Übrigens stimmten die von mir beobachteten Löslichkeitsverhältnisse mit den Angaben dieses Forschers überein; in kaltem Alkohol löst das 2-Nitrophenacetin sich nur mäßig, reichlich in siedendem. Die heiße gesättigte alkoholische Lösung zeigte nach schnellem

<sup>15)</sup> Helv. chim. Acta 10, 4 (1927).

Abkühlen öfters die Eigentümlichkeit, zu einer braunen, glas-klaren Gallerte zu erstarren; Zerdrücken und Reiben derselben führte dann langsam die normale Krystallisation zum grünstichig gelben Krystallmehl herbei.

II → III. Zur Lösung von II (44,8 g) in Eisessig (300 ccm) wurde langsam unter stetem Schwenken eine solche von Natriumchlorat (11,7 g; das 1,65fache der Theorie) in Wasser (30 ccm) gegeben; eine geringfügige Abscheidung des Salzes wurde durch gelindes Erwärmen beseitigt. Diese Mischung wurde unter energischem Turbinieren in eisgekühlte rauchende Salzsäure (500 ccm) getropfelt; Innentemperatur 15—18°. Die Reaktionsflüssigkeit wurde bald trübe und bildete schließlich einen dünnen Brei. Das Rühren wurde unter Wasserkühlung noch während 3 Stunden fortgesetzt, sodann wurde langsam Wasser (800 ccm) hineinturbiniert; Temperatur nicht über 20°. Nach einer weiteren Stunde wurde der Niederschlag scharf abgesaugt, zweimal mit verdünnter Essigsäure gewaschen, mit Wasser tunlichst entsäuert, und im Kalkvakuum getrocknet: reichlich 93% bräunlich gelbes Pulver vom Schmp. 176—180°, stets nach starkem Sintern und Dunkelfärbung, meistens unter geringer Gasentwicklung. Wurde das Rohprodukt in diesem Zustande bei Siedehitze aus Alkohol oder besser aus Eisessig krystallisiert, dann wurde nach der Entfernung der Lösung vom Feuer ein ziemlich lebhaftes und andauerndes Nachsieden beobachtet, verknüpft mit Nebelbildung und fortschreitender Dunkelfärbung der Lösung; schließlich bekamen die Krystalle eine braune Farbe und waren nur schwer zu reinigen. Die Ursache hiervon waren die am Stickstoff chlorierten Nebenprodukte, die man vorher beseitigen mußte.

Das Rohprodukt — 2 bis 3 Portionen vereinigt — wurde zu diesem Zweck in der Kälte mit Chloroform zum Brei angerührt und über Nacht sich selbst überlassen; sodann wurde das nicht gelöste von der braunen Lösung getrennt, mit Chloroform nachgewaschen und an der Luft getrocknet: 82% schwach bräunlich gelbes Pulver, das in mit Essigsäure versetzter Jodkalium-Stärkelösung erst allmählich schwache Bläuung hervorrief. Zweimal aus siedendem Eisessig umgelöst, das zweite Mal ohne jegliches Nachdunkeln der Flüssigkeit: 79% III, weiße, glitzernde Kryställchen vom konstanten Schmp. 184,5°.

0,2423 g Subst.: 23,1 com N (18,5°, 751 mm).

$C_{10}H_{11}O_4N_2Cl$  Ber. N 10,84 Gef. N 10,89.

Äthyl-[2-chlor-3-nitro-4-acetylamino-phenyl]-äther löst sich bei Siedehitze reichlich in Eisessig, mäßig in Alkohol, Aceton und Äthylacetat, wenig bis kaum in den andern gebräuchlichen Lösungsmitteln; kalt, in diesen allen wenig oder fast nicht. Aus langsam verdampfendem Aceton: lange, schimmernde, kaum wahrnehmbar grünlichweiße Prismen.

Nebenprodukt. Aus der Chloroformlösung schieden sich allmählich bräunliche, harte Krystallkrusten ab: die oben erwähnte am Stickstoff chlorierte Verbindung; sie wurden fein zerdrückt, abgesaugt und mit wenig Chloroform gewaschen, aufs neue in diesem Lösungsmittel gelöst und in der Kälte mit wenig Petroläther (Sdp. 30—40°) von einer geringen Menge III befreit, wurde die Substanz aus dem Filtrate durch Zusatz von reichlich Petroläther vollständig ausgefällt; der Niederschlag wurde aus siedendem Ligroin (Sdp. 100—105°) mit Kohle schnell umgelöst: Substanz A, gelblich weißes Krystallpulver, das unter Braunfärbung und Aufschäumen, je nach der Art des Erhitzens sich bei etwa 130° zersetzte unter Zurücklassung einer halbfesten Materie, die erst gegen 200° geschmolzen war. Die Jodkalium-Stärke wurde von einer Probe sofort intensiv gebläut.

Das erste, dunkelbraune Chloroformfiltrat wurde ebenfalls mit Benzin langsam vermischt, dreimal von anfangs gebildeten Schmierern abgegossen, sodann restlos ausgefällt. Auch dieses noch hellbräunlich gefärbte Krystallpulver wurde aus Ligroin mit Kohle schnell umkrystallisiert: Substanz B, gelblich weißes, das genannte Reagens sofort bläuendes Krystallpulver, das sich bei etwa 123° zersetzte und im übrigen sich wie Substanz A verhielt. Aus dessen Mutterlauge schieden sich später noch gleichartige, aber größere, sehr schöne, farblose, diamantglitzernde Kryställchen in geringer Menge ab. Trotz der Schmelzpunktdifferenz bin ich einstweilen geneigt, die zwei Substanzen A und B als im wesentlichen identisch zu betrachten. Die eine wie die andere löste sich leicht in kaltem Chloroform, weniger in Aceton und in Benzol, mäßig in Eisessig und in Alkohol, kaum in Äther, Schwefelkohlenstoff und

Benzin; die meisten dieser Lösungen, ebenso wie die in Laugen, bräunten sich bald, beim Erwärmen fast sofort.

0,2697 g Subst. A: 0,3299 g CO<sub>2</sub>, 0,0866 g H<sub>2</sub>O. — 0,2832 g Subst. B: 0,2871 g CO<sub>2</sub>, 0,0792 g H<sub>2</sub>O. — 0,2319 g Subst. A: 15,5 ccm N (18°, 765 mm). — 0,2343 g Subst. B: 15,6 ccm N (16°, 760 mm). — 0,1948 g Subst. A: 0,2699 g AgCl. — 0,1988 g Subst. B: 0,2950 g AgCl.

Gef. A: C 33,36 H 3,59 N 7,79 Cl 36,82

„ B: „ 33,57 „ 3,51 „ 7,76 „ 36,71.

Eine befriedigende Formel der Substanz ließ sich bisher aus diesen Daten nicht ableiten; das eingehendere Studium möchte ich mir vorbehalten.

III → IV. Mäßig verdünnte Schwefelsäure entacetylierte III bei Wasserbadtemperatur<sup>14)</sup> nur langsam, und führte schon in beträchtlichem Maße Entäthylierung herbei. Vorzügliche Ergebnisse brachte die Verwendung alkoholischen Kalis; 129,5 g III wurden mit 38 g Kali in 450 ccm Alkohol 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht und dann in Wasser eingerührt: 99,5% oranges Pulver vom Schmp. 73,5—74°. Einmal aus Alkohol umgelöst: 89% IV, hellorange Kryställchen, konstant schmelzend bei 74°.

0,1895 g Subst.: 21,5 ccm N (18°, 758 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Cl Ber. N 12,94 Gef. N 13,07.

Äthyl-[2-chlor-3-nitro-4-amino-phenyl]-äther scheidet sich aus Alkohol als charakteristische (Bikonvexlinsen-Querschnitt), sehr scharfe Nadelchen aus, zum Teil sternförmig gruppiert; reichlich löslich in kaltem Äther und in siedendem Alkohol, mäßig in kaltem, kaum in Benzin.

IV → V. Die Entaminierung (32,5 g IV) erfolgte genau nach der gleichbezahlten Arbeitsweise von S. 36 der I. Mitteilung: 83% hellbraunes Rohphenstol vom Schmp. 50—50,5°, das sich durch Wasserdampf nur sehr langsam abblasen ließ. Wie früher S. 37 erläutert, wurde auch dieses Produkt zunächst mittels Alkohols und Salzsäure vorgereinigt, sodann aus Alkohol mit Kohle umgelöst: 67% V, fast weißes Krystallpulver, kurze Stäbchen mit kaum sichtbarem Grüngelbstich, konstant schmelzend bei 51°.

<sup>14)</sup> I. Mitteilung, S. 36.

0,2868 g Subst.: 14,2 ccm N (17°, 764 mm).

$C_8H_6O_3NCl$  Ber. N 6,95 Gef. N 6,99.

Mischschmelzpunkt mit dem Äthyl-[2-chlor-3-nitro-phenyl]-äther von S. 24 der I. Mitteilung: 51°; auch alle anderen Eigenschaften hatte es mit diesem gemein.

Äthyl-[5-chlor-3-nitro-phenyl]-äther. Es wurde 5-Chlor-3-nitro-phenol (10,4 g) — dargestellt aus 1,3,5-Trinitrobenzol<sup>15)</sup>, Schmp. 148° — mittels reinsten Kaliumcarbonats in das Phenolat verwandelt, und dieses mit Hilfe von Kaliumäthylsulfat und Glycerin zu dem gesuchten Phenol umgesetzt<sup>16)</sup>; 83% kaum gefärbtes Rohprodukt vom Schmp. 46,5—47°. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol: 70% so gut wie farblose Kryställchen, konstant schmelzend bei 47°:

0,2444 g Subst.: 14,9 ccm N (20°, 755 mm).

$C_8H_6O_3NCl$  Ber. N 6,95 Gef. N 6,97.

In der Kälte beträchtlich löslich in Äther und in Benzol, mäßig in Methanol, in Alkohol und in Benzin; bei Siedehitze in diesen allen reichlich löslich. Aus langsam verdampfender alkoholischer Lösung sehr schöne, lange, meistens zu Sternen verwachsene Prismen. Wie bereits früher erwähnt (S. 329), war sein Mischschmelzpunkt mit dem soeben beschriebenen Äthyläther: 26—35°.

V → IV. Diese Entäthylierung wurde mit 40,3 g V in jeder Hinsicht nach S. 32 der I. Mitteilung ausgeführt, und lieferte 77% unmittelbar ausgeschiedenes und 19% ausgeäthertes Rohphenol; Reinphenol, VI: 78%, hellgelblich weißes Pulver vom konstanten Schmp. 120,5°.

0,2184 g Subst.: 15,1 ccm N (15°, 762 mm).

$C_6H_4O_3NCl$  Ber. N 8,07 Gef. N 8,12.

Mischschmelzpunkt mit dem synthetischen 2-Chlor-3-nitro-phenol von S. 28 der I. Mitteilung: 120,5°. Auch in anderen Beziehungen zeigten sich die beiden Phenole völlig identisch.

<sup>15)</sup> Hodgson u. Wignall, Journ. chem. Soc. London 128, 2077 (1926).

<sup>16)</sup> Vgl. I. Mitteilung, S. 23, 24; Ber. 56, 217 (1923).

III → VII. Die Verarbeitung von größeren Mengen der Verbindung III nach S. 87 der I. Mitteilung schlug fehl infolge der Zersetzlichkeit von VII gegenüber konz. Schwefelsäure. Die Erwärmung von nicht mehr als 6,5 g III auf einmal mit dem sechsfachen Gewicht der Säure während höchstens 35 Min. auf dem Wasserbade ergab noch brauchbare Resultate, doch begannen sich schon Nebel zu bilden. Die vereinigten Produkte von mehreren Portionen wurden in Eis eingeührt: sehr dunkle Lösung, die bald zu einem Brei von graubraunen, glitzernden Schüppchen erstarrte, wahrscheinlich der Schwefelsäureverbindung des neuen Aminophenols. Der Brei wurde mit Wasser verdünnt und mittels Natriumacetatlösung unter lebhaftem Rühren kongo-neutralisiert. Der nunmehr violette Niederschlag wurde abgesaugt und natriumsulfatfrei gewaschen: 84,5% grauviolett Pulver, das bei etwa 142° unter Aufschäumen sich zersetzte. Es wurde aus trockenem Benzol mit frisch getrockneter Kohle schleunigst umgelöst: 50% VII, bronzefarbiges Krystallpulver, das unter lebhaftem Schäumen konstant bei 165,5° schmolz.

0,1918 g Subst.: 25,0 ccm N (18°, 752 mm).

$C_6H_5O_2N_2Cl$  Ber. N 14,86 Gef. N 14,98.<sup>17)</sup>

2-Chlor-3-nitro-4-amino-phenol bildet nach schnellem Krystallisieren aus heißer benzolischer Lösung entweder mikroskopische, zerbröckelte, dunkelbraune Plättchen, oder gleichfalls mikroskopische, blutrote Körnchen; beide Formen zeigten ein und denselben Schmelzpunkt. Durch langsames Verdampfen der Lösung in Benzol: mikroskopische Kügelchen, undurchsichtig schwarz, nur mit einigen kurzen, braunschimmernden, peripheren Krystallstacheln besetzt. Das Phenol löst sich in verdünnten Säuren so gut wie nicht, in Carbonat- und in Alkalilösungen leicht mit weinroter Farbe. In der Kälte ist es in Alkohol, Äther und Benzol mäßig löslich, in Benzin und Wasser kaum; bei Siedehitze in diesen allen reichlicher, mit Ausnahme von Benzin. Von kochendem Wasser wird es unter Teerbildung ziemlich schnell zerstört, ebenso, wie schon nebenher bemerkt, von warmer Schwefelsäure.

<sup>17)</sup> I. Mitteilung, S. 88 Druckfehler: Gef. N 15,98, lies 14,98.

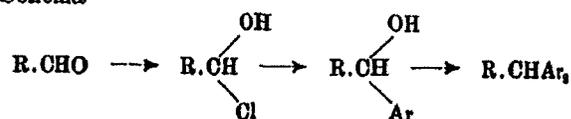
Mitteilung aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin

**Umsetzung aliphatischer Aldehyde nach Friedel-Crafts**

Von K. Bodendorf

(Eingegangen am 9. Februar 1931)

Bei der Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf eine Mischung von aliphatischen Aldehyden mit aromatischen Kohlenwasserstoffen erhält man nach A. Baeyer<sup>1)</sup> 1,1-diarylierte Paraffine. Der Verlauf der Reaktion ist mehrfach untersucht worden<sup>2)</sup>, während die Angaben über die gleiche Kondensation mit Hilfe von Aluminiumchlorid nach Friedel-Crafts sehr spärlich sind; es war zu erwarten, daß diese Reaktion nach dem Schema



glatt verlaufen würde, wenn man die Bedingungen so wählt, daß eine weitergehende Aldehyd-Salzsäurekondensation vermieden wird. Daß Verbindungen vom Typus R.CHOH.Ar, die nach jener Formulierung als Zwischenprodukte zu erwarten sind, leicht im angegebenen Sinne weiter reagieren, ist bereits von Huston und Sager<sup>3)</sup> nachgewiesen worden. Aldehyde, die gegen die Einwirkung von Chlorwasserstoff verhältnismäßig beständig sind, wie Formaldehyd<sup>4)</sup> und Benzaldehyd<sup>5)</sup>, sind bereits nach Friedel-Crafts umgesetzt worden.

<sup>1)</sup> Ber. 5, 1094 (1872); 6, 220 (1873); 7, 1190 (1874).

<sup>2)</sup> J. Weiler, Ber. 7, 1181 (1874); J. Grabowski, Ber. 7, 1607 (1874); O. Fischer, Ber. 7, 1191 (1874); dies. Journ. [2] 79, 555 (1909); O. Fischer u. L. Castner, dies. Journ. [2] 82, 230 (1910).

<sup>3)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 48, 1955 (1926).

<sup>4)</sup> Frankforter u. Kokatnur, Journ. Amer. chem. Soc. 36, 1529 (1914); Huston u. Erving, ebenda 37, 2394 (1915).

<sup>5)</sup> Schaarschmidt, Homann u. Szencs, Ber. 58, 1914 (1925).

In ähnlicher Weise erhält man bei etwas abgeänderten Reaktionsbedingungen auch mit säureempfindlichen Aldehyden (Acet-, Propion-, Butyr- und Isobutyraldehyd) gute Ergebnisse.

Die normale Kondensation wird von Nebenreaktionen begleitet, die zu hochsiedenden, harzigen Produkten führen; unter diesen ließ sich nur bei der Umsetzung von Acetaldehyd mit Benzol ein definiertes Produkt, und zwar 9,10-Dimethyl-9,10-dihydro-anthracen, isolieren, dessen Entstehung aus asymm. Diphenyl-äthan mit Aluminiumchlorid von Radziewanowski<sup>1)</sup> und Cook und Chambers<sup>2)</sup> beschrieben ist. Die Reaktion führt offenbar zu einem Gleichgewicht zwischen den normalen Kohlenwasserstoffen und den hochsiedenden Anteilen, da sich beide durch Kochen mit Aluminiumchlorid in Benzol ineinander überführen lassen. Verwendet man den aromatischen Kohlenwasserstoff in 4—5 fachem Überschuß, so erhält man bei Reaktionstemperaturen um 0° etwa 50 Prozent Ausbeuten an 1,1-diarylierten Paraffinen; die aliphatischen Aldehyde lassen sich bei dieser Arbeitsweise also gut an Stelle der schwerer zugänglichen Alkylden-haloide verwenden.

### Beschreibung der Versuche

Diese Umsetzung wurde stets in der folgenden Weise ausgeführt: 1,2 Mol wasserfreies Aluminiumchlorid wird fein gepulvert in 300 ccm Benzol suspendiert und bei 0° mit Chlorwasserstoff gesättigt; man läßt dann unter guter Kühlung und kräftigem Rühren eine Lösung von 1 Mol Aldehyd in 100 ccm Benzol langsam zutropfen (Dauer etwa 2 Stunden), entfernt das Kühlbad und rührt noch 1—2 Stunden weiter. Dann wird sofort mit Eis zersetzt, die Benzolschicht mit Wasser gewaschen und über  $K_2CO_3$  getrocknet. Der von Benzol befreite Rückstand wird fraktioniert.

#### 1,1-Diphenyl-äthan

Der benzolfreie Rückstand (156 g) gab a) 8 g Äthylbenzol, b) 88 g 1,1-Diphenyl-äthan (Sdp<sub>15</sub> 143°), c) 33 g gelbes Öl

<sup>1)</sup> Ber. 27, 3228 (1894).

<sup>2)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 43, 884 (1921).

(Sdp.<sub>15</sub> 160—230°), aus welchem durch Anreiben mit Petroläther d) 4,5 g 9,10-Dimethyl-9,10-dihydro-anthracen erhalten wurden. Rückstand Harz.

10 g 1,1-Diphenyl-äthan wurden mit 20 g AlCl<sub>3</sub> in 100 ccm Benzol eine Stunde gekocht und wie oben aufgearbeitet; 1,5 g Äthylbenzol, 4 g 9,10-Dimethyl-9,10-dihydro-anthracen.

10 g der von d) bereiten Fraktion c gaben nach einstündigem Kochen mit 20 g AlCl<sub>3</sub> in 100 ccm Benzol 2 g Äthylbenzol, 1 g 1,1-Diphenyl-äthan und 4 g 9,10-Dimethyl-9,10-dihydro-anthracen.

#### 1,1-Diphenyl-propan

Der benzolfreie Rückstand (154 g) gab a) 16 g n-Propylbenzol, b) 91 g 1,1-Diphenyl-propan (Sdp.<sub>18</sub> 149—151°) und c) 36 g hochsiedende Produkte; Rückstand Harz.

#### 1,1-Diphenyl-butan

Der benzolfreie Rückstand (173 g) gab a) 29 g n-Butylbenzol, b) 82 g 1,1-Diphenyl-butan (Sdp.<sub>20</sub> 161—163°) und c) 33 g gelbes Öl (Sdp.<sub>18</sub> 175—240°).

20 g Fraktion c wurden mit 20 g AlCl<sub>3</sub> in 100 ccm Benzol eine Stunde gekocht; der wie oben aufgearbeitete Rückstand (20 g) gab 3 g n-Butylbenzol und 6 g 1,1-Diphenyl-butan.

#### asymm. Dimethyl-diphenyl-äthan

Der benzolfreie Rückstand (162 g) gab a) 21 g Isobutylbenzol, b) 102 g asym. Dimethyl-diphenyl-äthan (Sdp.<sub>17</sub> 153—154°) und c) 29 g gelbes Öl (Sdp.<sub>17</sub> 170—240°).

20 g Fraktion c wurden mit 20 g AlCl<sub>3</sub> in 100 ccm Benzol eine Stunde gekocht; der wie vorher aufgearbeitete Rückstand (19 g) gab 7 g Isobutylbenzol und 5 g asym. Dimethyl-diphenyl-äthan.

24 A - 73

Mitteilung aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin

**Darstellung von hochwirksamem Aluminiumchlorid**Von **K. Bodendorf**

(Eingegangen am 9. Februar 1931)

Die Ausbeute bei Friedel-Craftsschen Reaktionen ist vielfach von der Güte des verwendeten Katalysators abhängig, so daß es sich häufig als notwendig erweist, Aluminiumchlorid frisch zu sublimieren. Diese unbeliebte Operation läßt sich dadurch vermeiden, daß man das Aluminiumchlorid aus Aluminiumpulver und Chlorwasserstoff direkt im organischen Medium darstellt; man erhält das Aluminiumchlorid dabei in fein verteilter Form, ohne daß es überhaupt mit der Luft in Berührung kommt. Da Aluminium unter Benzol mit Chlorwasserstoff nur sehr träge reagiert, setzt man zur Aktivierung geringe Mengen Quecksilberchlorid und Jod hinzu: in 100 ccm Benzol werden 5 g Aluminiumpulver, 1 g  $\text{HgCl}_2$  und 0,5 g Jod eingetragen; man erwärmt bis nahe zum Sieden und leitet unter Rühren trockenen Chlorwasserstoff ein; sobald unter Jodentfärbung die Wasserstoffentwicklung einsetzt, kann das Heizbad entfernt werden, da die Umsetzung durch die Reaktionswärme in Gang gehalten wird. Das Aluminium wird nicht vollständig verbraucht, da das entstehende Aluminiumchlorid als Schutzschicht wirkt. Sobald die Wasserstoffentwicklung aufhört, ersetzt man das Einleitungsrohr durch einen Tropftrichter und kann in üblicher Weise weiter umsetzen.

Es ergab sich die auffällige Erscheinung, daß aktiviertes Aluminium nur in solchen Lösungsmitteln mit Chlorwasserstoff zu reagieren vermag, die selbst der Friedel-Craftsschen Reaktion zugänglich sind. In Petroläther, Ligroin, Schwefelkohlenstoff und Nitrobenzol findet nicht die geringste Einwirkung statt; in Chlorbenzol ist eine Einwirkung erst nach mehreren Stunden gerade noch zu bemerken, während die Umsetzung in Benzol, Toluol und Xylol in dieser Reihenfolge ansteigend energisch erfolgt.

Es herrschen hier offenbar Zusammenhänge zwischen dieser Umsetzung einerseits und der Aktivierung der aromatischen Kohlenwasserstoffe durch Aluminiumchlorid bei der Friedel-Craftsschen Reaktion andererseits, wenn auch über die Art der wechselseitigen Beeinflussung nichts ausgesagt werden kann.

