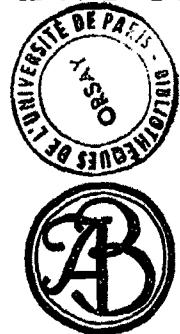


JOURNAL
FÜR
PRAKТИСHE
CHEMIE

GEGRÜNDET |
VON |
OTTO LINNÉ ERDMANN |
FORTGESETZT VON |
HERMANN KOLBE UND E. VON MEYER |

B A N D 238



1 9 3 1

LEIPZIG / VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

JOURNAL
FÜR
PRAKTISCHE
CHEMIE

NEUE FOLGE

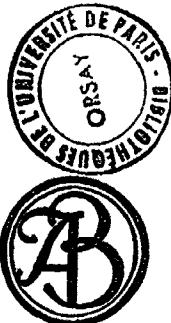
HERAUSGEGEBEN VON

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

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

PROF. DR. B. RASSOW
LEIPZIG

BAND 130



1 9 3 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 Verlagbuchhandlung
Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Salomonstr. 18b

Printed in Germany

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig



Inhalt

zu Band 130

(Neue Folge)

Erstes, zweites und drittes Heft

(April 1981)

	Seite
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn. P. Pfeiffer und R. Hansen: Bestimmung der Äquivalenzgewichte organischer Säuren in krystallisiertem Zustand	1
Mitteilung aus dem Laboratorium für Lebensmittel- und Gärungskemie der Sächsischen Technischen Hochschule zu Dresden. A. Heiduschka und R. Brüchner: Über das Vorkommen von Trigonellin im Guatemala-Kaffee	11
Jean Louis Gendre, Paris: Die Bedeutung der Wasserentziehungsmittel bei dem azeotropischen Verfahren der Alkoholentwässerung. Mit einer Figur	23
Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig. K. H. Bauer und J. Stockhausen: Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Undezylensäure. Ein Beitrag zur Kenntnis der Sulfosäuren hochmolekularer Fett säuren	35
P. Petrenko-Kritschenko: Über Thieles Theorie der Partialvalenzen. VI. Mitteilung. Über das Gesetz der Periodizität. (Bemerkungen zu der Arbeit von E Bergmann u. A. Frh. v. Christiani: Beiträge zur Kenntnis der doppelten Bindung)	45

	Seite
Mitteilung aus dem Laboratorium für organische Chemie der Universität Jassy.	
C. V. Gheorghiu: Die Einwirkung der Senföle auf Oxime. 2. Mitteilung	49
Mitteilung aus dem Laboratorium für organische Chemie der Universität Jassy.	
An. Obregia und C. V. Gheorghiu: Zur Kenntnis der Ketoimine und ihrer Carbanilidoderivate	71
Mitteilung aus dem Organischen Institut der Deutschen Technischen Hochschule Prag (Prof. Dr. F. Wenzel).	
Ernst Eigenberger: Das Auftreten von Peroxyd in Rohdioxan	75
Ew. Schwenk und Hans Waldmann: Zur Kenntnis des Flavanthrens	79

Viertes, fünftes und sechstes Heft

(Mai 1931)

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.	
G. Wittig und W. Schulze: Zur Kenntnis der Chinotrole	81
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der deutschen Universität Prag	
Hans Waldmann: Über einige Derivate des Chinizarins	92
Aus dem Laboratorium für organische Chemie am Chemischen Butlerow-Institut zu Kasan.	
A. E. Arbusow und B. A. Arbusow: Über die Ester der pyrophosphorigen, der Unterphosphor- und der Pyrophosphorsäure. (I. Mitteilung): Die Äthylester, ihre Darstellung und ihre Eigenschaften. Mit 2 Figuren	103
Mitteilung aus der anorg. Abtlg. des Chem. Instituts der Universität Bonn.	
Heinrich Rheinboldt, Martin Dewald und Otto Diepenbrück: Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Mercaptane und Mercaptide. Thionitrite. V. Mitteilung über die Reaktionsweisen des Nitrosylchlorids	133

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.	
W. Dilthey und W. Nagel: Zur Kenntnis der Kondensationsreaktionen aktiver Methylenkörper mit aromatischen Aldehyden. Die Reaktionsfähigkeit positivierter H-Atome. VI.	147
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen.	
F. Adickes, W. Brunnert und O. Lücker: Über die Herstellung einiger Säureester	163

Siebentes, achtes und neuntes Heft

(Mai 1981)

Mitteilung aus dem Laboratorium für Organische und Pharmazeutische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart.	
Erwin Ott, Rudolf Schröter und Kurt Packendorff: Zur präparativen Darstellung des einfachen Ketens. Mit einer Figur im Text	177
Mitteilung aus dem Laboratorium für organische Chemie der Universität Upsala (Prof. Dr. L. Rånberg).	
Arne Fredga: Spaltung der trans-Tetrahydroselenophen- α,α' -dicarbonsäure in die optisch aktiven Komponenten	180
Mitteilung aus dem Institut für organisch-chemische Technologie der Deutschen Technischen Hochschule zu Prag. (Vorstand: Prof. Dr. K. Brass).	
K. Lauer: Die Anthrachinonsulfosäuren. I. bis VII. Mitteilung. Die Trennung, Identifizierung und quantitative Bestimmung der Anthrachinonsulfosäuren. Mit 80 Figuren	185
Mitteilung aus dem Laboratorium für Organische und Pharmazeutische Chemie der Technischen Hochschule in Stuttgart.	
Ludmila Leder: Über Chloride und andere Derivate der Dichlormaleinsäure. „Kaudersche Tetrachloride“	255

Zehntes, elftes und zwölftes Heft

(Juni 1981)

Mitteilungen aus der Chem. Abt. des Deutschen Hygienischen Institutes, Prag.	
Hanns John: Chinolinderivate, XIX. 2-Phenyl-chinolin-	

	Seite
4-carbonsäure- β -diethylamino-äthylester und 2-Phenyl-6-methoxy-chinolin-4-carbonsäure- β -diethylamino-äthylester	289
Hanns John: Chinolinderivate, XX. Derivate der 2-Phenyl-chinolin-4-carbonsäure und 2-Phenyl-6-methoxy-chinolin-4-carbonsäure	293
Hanns John: Chinolinderivate, XXI. 2-Phenyl-6-oxy-4-amino-chinolin	304
Hanns John: Chinolinderivate, XXII. Abbau der 2-Phenyl-6-methoxy-chinolin-3-carbonsäure	314
Hanns John: Chinolinderivate, XXIII. 2-Phenyl-6-methoxy-4-halogen-chinoline	328
Hanns John: Chinolinderivate, XXIV. 2-Phenyl-6-äthoxy-chinolin-4-carbonsäure und 2-Phenyl-6-äthoxy-4-amino-chinolin	332
Mitteilung aus dem Institut für angewandte Chemie der Universität Erlangen.	
M. Busch und Richard Schmidt: Über die Anlagerung von Phenylsenföl an Alphylhydrazine	342
Internationaler Wettbewerb zum Nachweis von Yperit (Gelbkreuzstoff)	347
Autorenregister	349
Sachregister	353
Formelregister	362





Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Bestimmung der Äquivalentgewichte organischer Säuren in krystallisiertem Zustand

Von P. Pfeiffer und R. Hansen

(Eingegangen am 19. Februar 1931)

Als sich im Verlauf einer synthetischen Arbeit Schwierigkeiten bei der Titration einer alkaliempfindlichen Säure in wäßriger Lösung ergaben, tauchte der Gedanke auf, die Äquivalentbestimmung einfach dadurch zu erreichen, daß über die krystallisierte Säure trockenes Ammoniak geleitet und die Gewichtsvermehrung bestimmt wurde. Das Resultat war durchaus befriedigend, so daß es lohnend erschien, die Versuche weiter auszudehnen, um so vielleicht zu einer „Trockentitration“ der Säuren zu kommen.

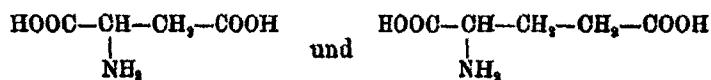
Von einfachen aliphatischen und aromatischen Säuren wurden Buttersäure, Benzoesäure, p-Nitrobenzoesäure und Phenylessigsäure näher untersucht. Alle vier Säuren addieren beim Überleiten von trockenem Ammoniak in etwa 1—2 Stunden¹⁾ glatt 1 Molekül NH₃; wird nach Erreichen der Gewichtskonstanz trockene Luft durch das Absorptionsrörchen geschickt, so tritt höchstens ein ganz geringfügiger NH₃-Verlust ein. Ein gleiches Verhalten zeigten die Oxsäuren: Desoxycholsäure, Salicylsäure und m-Oxybenzoesäure. Nur p-Oxybenzoesäure nahm im NH₃-Strom 1½ Moleküle NH₃ auf; doch ging beim Überleiten von trockener Luft der NH₃-Gehalt auf 1 Molekül zurück.

Eine normale NH₃-Aufnahme ergaben auch die aromatischen Aminosäuren: Anthranilsäure, m-Aminobenzoesäure und p-Aminobenzoesäure; stets wurde 1 Molekül Ammoniak addiert. Dagegen erwies sich Glykokoll, welches

¹⁾ Substanzmenge etwa 0,1—0,3 g.

ja kaum den Namen einer Säure verdient, als indifferent gegen Ammoniak.

Danach war zu erwarten, daß sich Asparaginsäure und Glutaminsäure



als Monocarbonsäuren verhalten würden. In der Tat nahmen sie nur je ein Molekül Ammoniak auf.

Eine tabellarische Zusammenstellung der Dissoziationskonstanten der untersuchten Säuren (Temperatur 25°):

Salicylsäure	$1,0 \times 10^{-3}$	Glutaminsäure	$4,1 \times 10^{-5}$
p-Nitrobenzoësäure	$4,0 \times 10^{-4}$	p-Oxybenzoësäure	$2,9 \times 10^{-5}$
Asparaginsäure	$1,4 \times 10^{-4}$	m-Aminobenzoësäure	$1,8 \times 10^{-5}$
m-Oxybenzoësäure	$8,8 \times 10^{-5}$	Buttersäure	$1,5 \times 10^{-5}$
Benzoësäure	$6,6 \times 10^{-5}$	p-Aminobenzoësäure	$1,2 \times 10^{-5}$
Phenylessigäsäure	$5,8 \times 10^{-5}$	Anthrauilsäure	$1,1 \times 10^{-5}$
Glykokoll	$8,4 \times 10^{-10}$		

läßt erkennen, daß zum mindesten alle diejenigen organischen Säuren, deren Dissoziationskonstante größer als 1×10^{-5} ist — und dazu gehören wohl die meisten Monocarbonsäuren, insoweit sie keine aliphatischen Aminogruppen enthalten — ganz glatt in krystallisiertem Zustand 1 Molekül Ammoniak addieren. Wie sich die Monocarbonsäuren verhalten, deren Dissoziationskonstanten zwischen der der Anthrauilsäure und der des Glykokolls liegen, wurde noch nicht untersucht. Jedenfalls zeigen aber die Dicarbonsäuren, daß auch dann beide Carboxyle addieren, wenn die zweite Dissoziationskonstante (K_2) nur etwa $2-3 \times 10^{-6}$ beträgt.

So lagert Phthalsäure glatt zwei Moleküle Ammoniak an, obgleich die zweite Dissoziationskonstante dieser Säure nur $3,1 \times 10^{-6}$ ist. Dieser Säure stellt sich ganz die Terephthalsäure an die Seite.

Von den Dicarbonsäuren der Fettreihe gibt das erste Glied, die Oxalsäure, glatt ein Diammoniumsalz ($K_2 = \text{etwa } 4 \times 10^{-5}$); auch die höheren Glieder der Reihe:

Azelainsäure	$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$	($K_2 = 2,4 \times 10^{-6}$)
Sebacinsäure	$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$	($K_2 = 2,5 \times 10^{-6}$)
Hexadekandicarbonsäure	$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$	($K_2 = ?$)

verhalten sich ganz normal. Dagegen fanden wir, daß die zwischen der Oxalsäure und der Azelainsäure liegenden Säuren außerordentlich langsam Ammoniak aufnehmen. So muß man über Malonsäure und Bernsteinsäure mehrere Wochen lang Ammoniak leiten, bis Gewichtskonstanz erzielt ist; bei der Glutarsäure dauert die NH_3 -Anlagerung etwa 14 Tage, bei der Adipinsäure und der Pimelinsäure ist sie in 2 bis 3 Tagen beendet. Der schließlich erreichte Endzustand entspricht aber auch in diesen Fällen annähernd der Aufnahme von zwei Molekülen Ammoniak.

Worauf das eigenartige Verhalten der mittleren Glieder der aliphatischen Dicarbonsäuren zurückzuführen ist, läßt sich nicht mit Sicherheit sagen; die Werte für K_s liegen hier zwischen $1,4-4,4 \times 10^{-6}$, also nicht anomal tief.

Vielleicht enthalten diese Dicarbonsäuren im krystallisierten Zustand keine freien Carboxyle, oder aber diese Gruppen sind krystallographisch so gelagert, daß sie von den Ammoniakmolekülen nur schwer erreicht werden können.

Von sonstigen Dicarbonsäuren haben wir noch das cis-trans-isomere Paar Maleinsäure und Fumarsäure näher untersucht. Diese beiden Säuren verhalten sich ganz verschieden gegen Ammoniak. Während die Fumarsäure ($K_1 = 1,0 \times 10^{-3}$, $K_s = 3 \times 10^{-5}$) ganz glatt in normaler Zeit in ihr Diammoniumsalz übergeht, gibt die Maleinsäure trotz siebentätigigem Überleiten von Ammoniak nur ein Monoammoniumsalz. Vielleicht addiert die zweite Carboxylgruppe der Maleinsäure deshalb kein Ammoniak, weil ihre Dissoziationskonstante ($K_s = 2,6 \times 10^{-7}$) anomal tief liegt.

Um zu prüfen, ob Estergruppen und Lactonreste von trockenem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Druck angegriffen werden, haben wir schließlich noch Sebacinsäuremonoäthylester und Phthalid mit Ammoniak behandelt. Sebacinsäuremonoäthylester nahm glatt ein Molekül Ammoniak auf, während sich Phthalid als indifferent gegen Ammoniak erwies. Soweit man aus zwei Beispielen schon einen Schluß ziehen kann, müssen wir also die Ester- und die Lactongruppierung als „ammoniakstabil“ betrachten.¹⁾

¹⁾ Natürlich unter den von uns angewandten Bedingungen.

Nach unseren bisherigen Erfahrungen eignet sich also die „Ammoniakmethode“ sehr gut zur Äquivalentbestimmung aliphatischer und aromatischer Monocarbonsäuren und aromatischer Dicarbonsäuren. Hydroxylgruppen und aromatisch gebundene Aminogruppen stören das Verfahren nicht. Bei den mittleren Gliedern der aliphatischen Dicarbonsäuren verläuft die Ammoniakaddition so langsam, daß sie sich methodisch nicht verwerten läßt.

Man kann das Ammoniakverfahren sowohl mit 0,1—0,8 g Substanz wie auch mikrochemisch¹⁾ ausführen; es wird besonders dann großen Vorteil bieten, wenn die zu titrierende Säure sehr empfindlich gegen wäßriges Alkali ist oder nur in so geringer Menge zur Verfügung steht, daß es sich lohnt, sie in Form des NH₄-Salzes quantitativ zurückzugewinnen.

Experimenteller Teil

Versuchsanordnung. Die Substanz befand sich in einem U-Röhrchen von der Art, wie sie bei den CH-Bestimmungen verwandt werden. Das Ammoniak wurde einer Bombe entnommen und vor dem Eintritt in das U-Röhrchen gut mit Natronkalk getrocknet; nach dem Durchgang durch das U-Röhrchen mußte das entweichende Ammoniak wiederum ein Natronkalkrohr passieren, so daß Feuchtigkeitseintritt in das U-Röhrchen ausgeschlossen war. Durch einen Tropfenzähler konnte die Schnelligkeit des Ammoniakstroms kontrolliert werden.

Über die vorher gut getrocknete Säure wurde nun so lange trockenes Ammoniak geleitet, bis Gewichtskonstanz erreicht war. Das dauerte im allgemeinen 1—2 Stunden, gelegentlich auch 10—20 Minuten. In einigen Fällen, über die weiter oben berichtet worden ist, mußte der Ammoniakstrom mehrere Tage über die Substanz geleitet werden.

War Gewichtskonstanz erzielt, so wurde durch das Absorptionsgefäß so lange ein trockener Luftstrom geleitet, bis keine Gewichtsänderung mehr eintrat; der NH₃-Gehalt der Säure vor und nach dem Überleiten von Luft war im allgemeinen fast der gleiche.

¹⁾ Vgl. den experimentellen Teil der Arbeit.

Die bei den einzelnen Säuren unter „gefunden“ angeführten NH₃-Werte sind stets diejenigen prozentuellen NH₃-Zunahmen, die sich nach dem Überleiten von trockener Luft ergaben. Sie sind die eigentlichen „Titrationswerte“ der Säuren, also frei von Adsorptionsfehlern.

Bei der Auswertung der Versuchsergebnisse ist zu berücksichtigen, daß das Gewicht des U-Röhrchens verschieden ist, je nachdem ob es Luft oder Ammoniak enthält. Die angegebenen Zahlenwerte enthalten bereits die notwendigen Korrekturen.

a) Monocarbonsäuren

1. Buttersäure

0,3250 g Substanz nahmen 0,0624 g Ammoniak auf; beim Überleiten von trockener Luft fand keine Änderung des NH₃-Gehalts statt.

1 NH₃ Ber. NH₃ 19,82 Gef. NH₃ 19,20.

2. Benzoësäure

0,2106 g Substanz nahmen 0,0302 g Ammoniak auf; nach dem Überleiten von trockener Luft betrug die Zunahme noch 0,0297 g.

1 NH₃ Ber. NH₃ 18,94 Gef. NH₃ 14,10.

3. p-Nitrobenzoësäure

0,1908 g Substanz nahmen 0,0192 g Ammoniak auf (Überleiten von trockener Luft).

1 NH₃ Ber. NH₃ 10,18 Gef. NH₃ 10,06.

4. Phenyllessigsäure

0,1936 g Substanz nahmen 0,0281 g Ammoniak auf; beim Überleiten von trockener Luft keine Änderung der NH₃-Aufnahme.

1 NH₃ Ber. NH₃ 12,50 Gef. NH₃ 11,98.

5. Sebacinsäure-monoäthylester

0,1603 g Substanz nahmen 0,0122 g Ammoniak auf (maximale Zunahme in 10 Minuten erreicht); nach dem Überleiten von trockener Luft betrug die Zunahme noch 0,0120 g.

1 NH₃ Ber. NH₃ 7,89 Gef. NH₃ 7,49.

b) Oxycarbonsäuren

6. Salicylsäure

0,1896 g Substanz nahmen 0,0240 g Ammoniak auf; nach dem Überleiten von trockener Luft betrug die Ammoniakaufnahme noch 0,0228 g.

1 NH₃ Ber. NH₃ 12,82 Gef. NH₃ 12,41

7. m-Oxybenzoësäure

0,1564 g Substanz nahmen 0,0195 g Ammoniak auf; nach dem Überleiten von trockener Luft betrug die Aufnahme noch 0,0186 g.

1 NH₃ Ber. NH₃ 12,82 Gef. NH₃ 11,89.

8. p-Oxybenzoësäure

0,1411 g Substanz nahmen 0,0261 g Ammoniak auf; das entspricht einer Gewichtsvermehrung von 18,50 %, während sich für 1½ NH₃ 18,48 % berechnen. Nach dem Überleiten von trockener Luft betrug die NH₃-Aufnahme noch 0,0176 g (die Gewichtskonstanz stellte sich erst nach längerer Zeit ein).

1 NH₃ Ber. NH₃ 12,82 Gef. NH₃ 12,47.

9. Phthalid

Dieses Lacton addiert bei unserer Versuchsanordnung kein Ammoniak, der Lactonring wird also nicht gesprengt.

10. Desoxycholsäure

0,1441 g Substanz nahmen 0,0064 g Ammoniak auf; beim Überleiten von trockener Luft änderte sich der Ammoniakgehalt nicht.

1 NH₃ Ber. NH₃ 4,33 Gef. NH₃ 4,44.

c) Aminocarbonsäuren

11. Anthranilsäure

0,2368 g Substanz nahmen 0,0292 g Ammoniak auf; nach dem Überleiten von trockener Luft betrug die Ammoniakaufnahme noch 0,0288 g.

1 NH₃ Ber. NH₃ 12,41 Gef. NH₃ 12,16

12. m-Aminobenzoësäure

0,1184 g Substanz nahmen 0,0147 g Ammoniak auf; beim Überleiten von trockener Luft nahm der Ammoniakgehalt nicht ab.

1 NH₃ Ber. NH₃ 12,41 Gef. NH₃ 12,42.

13. p-Aminobenzoësäure

0,1772 g Substanz nahmen 0,0219 g Ammoniak auf; beim Überleiten von trockener Luft änderte sich der Ammoniakgehalt nicht.

1 NH₃ Ber. NH₃ 12,41 Gef. NH₃ 12,86.

14. Glykokoll

Glykokoll addiert bei unserer Versuchsanordnung kein Ammoniak.

15. Asparaginsäure

0,1786 g Substanz nahmen 0,0228 g Ammoniak auf; beim Überleiten von trockener Luft änderte sich der Ammoniakgehalt nicht.

1 NH₃ Ber. NH₃ 12,78 Gef. NH₃ 12,77.

16. d-Glutaminsäure

0,1439 g Substanz nahmen 0,0164 g Ammoniak auf; Versuchsdauer etwa 7 Tage. Nach dem Überleiten von trockener Luft betrug die Ammoniakaufnahme noch 0,0162 g.

1 NH₃ Ber. NH₃ 11,56 Gef. NH₃ 11,26.

d) Dicarbonsäuren

17. Phthalsäure, C₈H₆(COOH)₂ (o)

0,1214 g Substanz nahmen 0,0253 g Ammoniak auf; nach dem Überleiten von trockener Luft betrug der NH₃-Gehalt noch 0,0250 g.

2 NH₃ Ber. NH₃ 20,48 Gef. NH₃ 20,59.

18. Terephthalsäure, C₈H₄(COOH)₂ (p)

0,2520 g Substanz nahmen 0,0521 g Ammoniak auf; nach

dem Überleiten von trockener Luft betrug die NH₃-Aufnahme noch 0,0516 g.

2NH₃ Ber. NH₃ 20,48 Gef. NH₃ 20,47.

19. Oxalsäure, HOOC—COOH

0,2163 g wasserfreie Säure (Schmp. 189,5°) nahmen 0,0827 g Ammoniak auf; nach dem Überleiten von trockener Luft betrug die NH₃-Aufnahme noch 0,0824 g.

2NH₃ Ber. NH₃ 87,78 Gef. NH₃ 88,10.

20. Malonsäure, HOOC—CH₂—COOH

0,1943 g Substanz nahmen 0,0608 g Ammoniak auf (Versuchsdauer etwa 3 Wochen); beim Überleiten von trockener Luft änderte sich der NH₃-Gehalt nicht.

2NH₃ Ber. NH₃ 82,69 Gef. NH₃ 81,04.

21. Bernsteinsäure, HOOC—(CH₂)₂—COOH

0,2916 g Substanz (getrocknet neben P₂O₅) nahmen im Verlaufe eines Monats 0,0825 g Ammoniak auf; maximale Zunahme also 28,29 %. Nach dem Überleiten von trockener Luft betrug der NH₃-Gehalt noch 0,0789 g.

2NH₃ Ber. NH₃ 28,81 Gef. NH₃ 25,84.

Durch einen besonderen Versuch wurde nachgewiesen, daß beim Überleiten von Ammoniak über Bernsteinsäure nur bernsteinsaurer Ammonium und kein Succinimid entstanden war.

22. Glutarsäure, HOOC—(CH₂)₃—COOH

0,3456 g Substanz nahmen im Maximum 0,0789 g Ammoniak auf; Versuchsdauer stark 14 Tage. Gefunden wurde also eine Aufnahme von 21,88 % NH₃, während sich für 2NH₃ 25,74 % berechnen.

23. Adipinsäure, HOOC—(CH₂)₄—COOH

0,1719 g Substanz nahmen 0,0391 g Ammoniak auf (Überleiten von trockener Luft). Versuchsdauer mehrere Tage.

2NH₃ Ber. NH₃ 28,29 Gef. NH₃ 22,75.

24. Pimelinsäure, HOOC—(CH₂)₅—COOH

0,1135 g Substanz nahmen innerhalb einiger Tage im Maximum 0,0238 g Ammoniak auf; beim Überleiten von trockener Luft änderte sich der NH₃-Gehalt nicht.

2NH₃ Ber. NH₃ 21,35 Gef. NH₃ 20,97.

25. Azelainsäure, HOOC—(CH₂)₇—COOH

0,1569 g Substanz nahmen in normaler Zeit bis zur Gewichtskonstanz 0,0297 g Ammoniak auf; nach dem Überleiten von trockener Luft betrug der NH₃-Gehalt noch 0,0283 g.

2NH₃ Ber. NH₃ 18,08 Gef. NH₃ 18,04.

Mikroanalyse. 12,800 mg Substanz zeigten nach dem Überleiten von Ammoniak und Luft eine Gewichtszunahme von 2,244 mg.

2NH₃ Ber. NH₃ 18,08 Gef. NH₃ 18,34.

26. Sebacinsäure, HOOC—(CH₂)₈—COOH

0,1687 g Substanz nahmen in normaler Zeit bis zur Gewichtskonstanz 0,0285 g Ammoniak auf; nach dem Überleiten von trockener Luft betrug der NH₃-Gehalt noch 0,0282 g.

2NH₃ Ber. NH₃ 16,88 Gef. NH₃ 16,72.

Mikroanalyse. 6,780 mg Substanz nahmen beim Überleiten von Ammoniak und Luft zu um 1,141 mg.

2NH₃ Ber. NH₃ 16,88 Gef. NH₃ 16,82.

27. Hexadekandicarbonsäure, HOOC—(CH₂)₁₆—COOH

0,1213 g Substanz zeigten beim Überleiten von Ammoniak und trockener Luft eine Gewichtszunahme von 0,0131 g. Die maximale NH₃-Aufnahme war schon in 15 Minuten erreicht.

2NH₃ Ber. NH₃ 10,88 Gef. NH₃ 10,80.

28. Maleinsäure, HOOC—CH=CH—COOH (cis-Form)

0,2911 g Substanz nahmen im Maximum 0,0455 g Ammoniak auf; Versuchsdauer 7 Tage. Nach dem Überleiten von trockener Luft betrug der NH₃-Gehalt noch 0,0438.

1NH₃ Ber. NH₃ 14,66 Gef. NH₃ 15,08.

Durch einen besonderen Versuch wurde festgestellt, daß beim Überleiten von Ammoniak über Maleinsäure keine Nebenreaktionen (Bildung von Maleinsäureimid usw.) eintreten.

29. Fumarsäure, HOOC—CH=CH—COOH (trans-Form)

0,2999 g Substanz nahmen bis zur Gewichtskonstanz 0,0882 g Ammoniak auf; Versuchsdauer normal. Nach dem Überleiten von trockener Luft betrug die Gewichtszunahme noch 0,0866 g.

2NH₃ Ber. NH₃ 29,80 Gef. NH₃ 28,87.

Mitteilung aus dem Laboratorium für Lebensmittel- und Gärungsschemie
der Sächsischen Technischen Hochschule zu Dresden

Über das Vorkommen von Trigonellin im Guatemala-Kaffee

Von A. Heiduschka und R. Brüchner

(Eingegangen am 19. Februar 1981)

In der Literatur finden sich mehrfach Arbeiten, welche die Isolierung des Trigonellins aus dem Kaffee behandeln, ohne daß die Verfasser jedoch Gelegenheit hatten, den erhaltenen Stoff unmittelbar mit synthetischem Trigonellin zu vergleichen; daher lag unsere Aufgabe wesentlich darin begründet, erstens das Trigonellin synthetisch darzustellen, und zweitens es aus dem Kaffee zu isolieren, und dann die beiden so erhaltenen Körper hinsichtlich ihrer Eigenschaften miteinander zu vergleichen. Auf diese Weise mußte es möglich sein, unzweifelhaft festzustellen, ob die beiden bisher nur getrennt untersuchten Körper tatsächlich identisch sind. Nebenbei stellten wir uns noch die Aufgabe, die für die Darstellung des Trigonellins praktisch in Frage kommenden Methoden, soweit sie in der Literatur beschrieben werden, einer kritischen Untersuchung auf ihre Brauchbarkeit zu unterziehen.

Unsere Kenntnis des Trigonellins geht auf das Jahr 1885 zurück, in dem Jahn¹⁾) das Trigonellin im Bockshornsamen, *Trigonella foenum graecum*, entdeckte. Auf Grund dieses Vorkommens erhielt das Alkaloid auch den Namen Trigonellin. Ein Jahr später wurde das Methylbetain der Nikotinsäure von Hantzsch²⁾) synthetisch über Chinolinsäure und Nikotinsäure dargestellt und 1887 erkannte Jahn³⁾) durch neuerliche Untersuchungen die Identität seines Stoffes mit dem von Hantzsch synthetisch erhaltenen. Seither wurde das Trigonellin in sehr

¹⁾ Ber. 18, 2521 (1885).

²⁾ Ber. 19, 81 (1886).

³⁾ Ber. 20, 2840 (1887).

vielen pflanzlichen Extrakten aufgefunden, im Samen der Erbse und des Hanfs, im Samen des Hafers, in den Samen von *Pisum sativum*, *Cannabis sativa* und *Cannabis indica*, weiter in den oberirdischen Teilen von *Mirabilis jalapa* und in den Stachysknollen. Auch als tierisches Stoffwechselprodukt erwies sich das Trigonellin durch die Entdeckung in Extrakten des Sesigels und die Tatsache, daß Nikotinsäure im Organismus des Hundes teils mit Glykokoll zu Nikotursäure zusammentritt, teils als Trigonellin ausgeschieden wird. Ganz allgemein zeigte sich, daß das Trigonellin in der Natur sehr weit verbreitet ist, wenn auch sein quantitatives Vorkommen in den meisten Fällen als geringfügig zu bezeichnen ist.

Erst verhältnismäßig spät wurde das Trigonellin im Kaffee entdeckt. Der erste Hinweis stammt von Pietro Palladino¹⁾, der 1894 ein zweites Alkaloid aus dem Kaffee isolierte, das er Coffearin nannte. Er gewann es durch Kochen des zerkleinerten Kaffees mit Kalkmilch und Fällung des so erhaltenen Extraktes mit Kaliumwismutjodid. Der Niederschlag wurde dann mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Er stellte die Formel $C_{14}H_{16}N_2O_4$ für seinen Stoff auf, fand einen Schmelzpunkt von 140° und konstatierte Fällungen der wäßrigen Lösung des Alkaloids mit Kaliumwismutjodid (ziegelroter Niederschlag), Jodkaliumquecksilberjodid, Tannin und Goldchlorid, keine Fällung dagegen mit Pikrinsäure. Er gibt weiter an, der Stoff sei leicht löslich in Wasser und verdünntem Alkohol, krystallisiere in Nadeln und sei hygroskopisch. Den Schmelzpunkt des chlorwasserstoffsauren Salzes findet er bei 180° . Weitere Berichte von Palladino finden sich nicht, dagegen beschäftigen sich in der Folgezeit mehrere Arbeiten mit der Nachprüfung der Untersuchungsergebnisse Palladinos. Zunächst eine Arbeit von A. Hilger und A. Juckenack²⁾, die die Anwesenheit eines derartigen Alkaloids im Kaffee verneinen. Sie erhielten aber andererseits aus geröstetem Kaffee nach Beseitigung des Coffeins eine Substanz, die mit Alkaloidreagenzien kräftige Fällungen ergab. Sie hielten das Produkt jedoch für stickstoffhaltige Röstprodukte.

¹⁾ Atti, R. Acad. dei Lincei Roma 8, I, 899.

²⁾ Forsch.-Ber. über Lebensmittel und ihre Beziehung zur Hygiene usw. 4, 49—50.

Dagegen bestätigt E. Graf¹⁾ im wesentlichen alle Angaben Palladinos. Er macht jedoch noch keine Andeutung über die vermutliche Konstitution des Alkaloids.

Erst durch die Arbeiten von Polstorff²⁾ und Gorter³⁾, die das Alkaloid aus Guatemala- bzw. Liberiakaffee auf verschiedenen Wegen isolierten, wird es äußerst wahrscheinlich, daß es sich hierbei um Trigonellin handelt und somit dieser Stoff ein normaler Bestandteil des Kaffees ist. Die Formel ermittelten sie zu $C_7H_7NO_3 + H_2O$, das Molekulargewicht also nur halb so groß als bei Palladino. Der Schmelzpunkt wurde von Gorter bei 150° gefunden. Jahns dagegen gibt an, der Körper sei unzersetzt überhaupt nicht schmelzbar und verkohle beim Erhitzen auf 200° allmählich. Hantzsch endlich gibt für sein synthetisches, mit einem Mol Wasser krySTALLISIERENDES Alkaloid einen Schmelzpunkt von 130° bei raschem Erhitzen an, während es wasserfrei bei 218° unter Aufschäumen schmelzen soll. Eine Unstimmigkeit ergibt sich weiterhin in der Analyse der Goldsalze zwischen den Ergebnissen Gorters einerseits und Polstorffs und Jahns andererseits. Die letzteren beschreiben zwei Goldsalze: $C_7H_7NO_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3$, Schmelzpunkt 198° und $(C_7H_7NO_3)_4 \cdot 3HCl \cdot 3AuCl_3$, Schmp. 186° mit bzw. 41,27% und 27,15% Au. Gorter dagegen beschreibt ein Goldsalz mit 32,98% Au vom Schmp. $248-249^\circ$. Allerdings gibt Jahns noch an, daß anscheinend noch ein drittes Goldsalz möglich sei, wenn das salzaure Trigonellin mit einer unzureichenden Menge Goldchlorid gefällt wird. Sein Schmelzpunkt sei jedoch sehr unscharf.

Aus der vorstehenden Zusammenstellung der Untersuchungsergebnisse geht hervor, daß eine vollständige Übereinstimmung in den Eigenschaften des Trigonellins weder zwischen dem synthetischen und natürlichen, noch dem auf verschiedene Weise aus dem Kaffee isolierten Alkaloid erzielt wurde.

Auf Grund der vorliegenden Literatur wurde die Isolierung des Trigonellins aus Guatemala-Kaffee unter besonderer Berücksichtigung der Eigenschaften des zu erwartenden Körpers in Angriff genommen.

¹⁾ Z. f. öffentl. Ch. 10, 279-281.

²⁾ Wallach-Festschrift S. 569-578.

³⁾ Ann. Chem. 372, 289 (1910).

Für die Extraktion kam in erster Linie verdünnte Schwefelsäure in Frage, die auch von Polstorff zu diesem Zweck angewandt wurde, da das Trigonellin in Wasser sehr leicht löslich ist und sich zudem mit Schwefelsäure zu sehr beständigen Salzen vereinigt. Sodann ist das Alkaloid gegen Säure und speziell gegen Schwefelsäure auch bei Siedetemperatur vollkommen beständig. Eine vorhergehende Behandlung des Kaffees mit Äther diente dazu, das Kaffeesett zu entfernen, da es bei der Weiterverarbeitung störend auftreten konnte, und es wünschenswert war, das Trigonellin von vornherein in möglichst reiner Form zu erhalten. Sodann diente diese Vorbehandlung mit Äther dazu, das Coffein bereits soweit wie möglich aus dem Kaffee herauszuschaffen. Bei diesem Verfahren waren Verluste an Trigonellin nicht zu befürchten, ebensowenig wie bei der nachfolgenden Behandlung mit Chloroform, da das Trigonellin in den genannten Lösungsmitteln so gut wie unlöslich ist. Das Ausschütteln mit Chloroform diente dazu, eine quantitative Trennung des Coffeins und Trigonellins herbeizuführen. Mit Rücksicht darauf, daß eine möglichst große Angleichung der Versuchsbedingungen an die der vorhergehenden Arbeiten wünschenswert war, wurde als Fällungsmaterial Kaliumwismutjodid beibehalten.

Zum Vergleich wurde Trigonellin synthetisch hergestellt und zwar sowohl über die Nikotinsäure wie über die Chinolinsäure.¹⁾ Gleichzeitig wurden bei dieser Gelegenheit die zur Darstellung des Trigonellins geeigneten Methoden einer kritischen Untersuchung auf ihre Brauchbarkeit hin unterworfen.

Es ergab sich, daß für die Darstellung der Chinolinsäure als des einen Ausgangsproduktes der Weg der Oxydation von Oxyanthrachinolinchinonederivaten²⁾ der schnellste und hinsichtlich der Ausbeute der beste ist, daß aber der weitere Verlauf der Synthese nicht zu so guten Ausbeuten führt wie wenn man als Ausgangsmaterial die Nikotinsäure wählt, die ebenfalls in sehr guter Ausbeute aus Nikotin durch Oxydation erhalten wird.³⁾ Diese Methode ist daher der ersteren unbedingt vorzuziehen.

¹⁾ Monatsh. 22, 365; Ber. 19, 81 (1886).

²⁾ Ann. Chem. 276, 33 und 288, 254.

³⁾ Ann. Chem. 165, 881.

Das synthetisch hergestellte Trigonellin und das aus dem Kaffee isolierte wurden nun hinsichtlich ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften miteinander verglichen.

Es ergab sich zunächst bezüglich des Verhaltens gegenüber den Alkaloidfällungsreagenzien volle Übereinstimmung sowohl zwischen synthetischem und natürlichem Trigonellin als auch mit Rücksicht auf die früheren Untersuchungen. Bezuglich dieser Fällungsreaktionen ist noch zu bemerken, daß ihnen eine beweisende Bedeutung nur beizumessen ist nach vorhergehender gründlicher Reinigung der zu prüfenden Substanzen. Im anderen Falle können Eiweißkörper, Peptone und ähnliche Stoffe, die gleichfalls mit den meisten dieser Reagenzien Niederschläge erzeugen, Anlaß zu Irrtümern geben. Wie im praktischen Teile näher ausgeführt, gab der Kaffeextrakt nach dem Ausschütteln mit Chloroform mit Pikrinsäure eine gelblich-weiße Fällung, die das reine Alkaloid nicht liefert.

Entsprechend den Angaben von Palladino, Jahns und Gorter konnte ein scharfer Schmelzpunkt nicht konstatiert werden. Beide Präparate begannen sich bei 140° gelb und braun zu färben und verkohlten unter Aufblähen bei 180°. Das Schmelzen im eigenen Krystallwasser bei 130°, wie es Hantzsch beschreibt, wurde ebensowenig beobachtet als der von ihm angegebene Schmelzpunkt des entwässerten Alkaloids bei 218°.

Die Löslichkeitsverhältnisse waren in Übereinstimmung mit den Angaben früherer Arbeiten.

Eine weitere Bestätigung, daß es sich bei dem aus dem Kaffee isolierten Körper tatsächlich um Trigonellin handelte, erhielten wir weiterhin durch die angestellten Abbauversuche. Nach Hantzsch¹⁾ gibt das synthetische Trigonellin beim Einkochen mit Barium- und Kaliumhydroxyd in wässriger Lösung seinen Stickstoff in Form von Methylamin ab. Diese Angabe wurde bestätigt gefunden bei einem Versuch, der mit natürlichem Trigonellin angestellt wurde. Auch der Übergang in Nikotinsäure beim Erhitzen im Bombenrohr auf 260° mit überschüssiger Salzsäure trat entsprechend den Angaben Hantzschs ein. Auf Grund dieser Ergebnisse war es bereits in hohem

¹⁾ Ber. 19, 81 (1886).

Grade wahrscheinlich gemacht, daß der aus dem Kaffee isolierte Körper tatsächlich Trigonellin war.

Eine weitere Bestätigung wurde durch die Analyse erhalten. Dazu wurde nicht das freie Alkaloid verwendet, sondern dessen Salze mit Chlorwasserstoff und Schwefelsäure, da diese nicht hygroskopisch und auch beständiger sind. Die Analyse der Salze des synthetischen sowohl wie des aus dem Kaffee isolierten Trigonellins ergab völlige Übereinstimmung der Resultate mit den auf Grund der Formel berechneten Werten innerhalb der Fehlergrenzen.

Danach dürfte die Behauptung gerechtfertigt erscheinen, daß Trigonellin als zweites Alkaloid neben dem Coffein im Kaffee vorhanden ist. Für das quantitative Vorkommen konnte nur ein Mindestwert von 0,06 % errechnet werden, doch dürfte der wirkliche Wert nicht über 0,1 % liegen.

Experimenteller Teil

Die Isolierung des Trigonellins aus dem Kaffee

5 kg grüner Guatemala-Kaffee wurden bis auf eine Korngröße von etwa 1 mm gemahlen, um die nachfolgende Extraktion zu erleichtern, und dann in einem etwa 2 kg fassenden Extraktionsapparat nach dem Soxhletschen Prinzip mit Äther entfettet. Nach 12 Stunden war die Extraktion beendet. Der Extrakt bildete nach dem Abdampfen des Äthers ein stark gelb gefärbtes, unangenehm riechendes Öl von bitterem Geschmack.

Der vom Fett befreite Kaffeerückstand wurde sorgfältig an der Luft getrocknet und zeigte danach ein nahezu rein weißes Aussehen. Die getrocknete Masse wurde mit $\frac{1}{2}$ n-Schwefelsäure durch 5 tägliches Stehen unter öfterem Umrühren ausgelaugt. Für diesen Zweck wurde ein Verhältnis von 10 Liter n/2-H₂SO₄ auf 2 kg entfetteten Kaffee als das günstigste für die nachfolgende Aufarbeitung ermittelt. Es wurde die Extraktlösung durch Filtrieren durch ein Leinwandtuch von dem Kaffeerückstand getrennt. Durch Abnutschen oder Filtrieren durch ein Faltenfilter ließ sich die Lösung nicht klar erhalten, da die Flüssigkeit anfänglich trübe durchlief und das Filter sich

dann bald durch die fein verteilten Schwebestoffe vollständig verstopfte. Die Flüssigkeit wurde daher ohne weiteres bis auf ein Volumen von etwa 1 Liter eingeengt. Dabei schieden sich schmierige, weißlich gefärbte Massen ab. Die konz. Lösung war nun, wenn auch schwierig, filtrierbar, und es resultierte eine intensiv dunkelbraun gefärbte Flüssigkeit, die vollständig klar war und einen eigentümlich säuerlichen Geruch zeigte.

Darauf wurde die Extraktlösung zur Entfernung des Cofeins zehnmal mit Chloroform ausgeschüttelt. Dabei traten wiederum sehr starke Fällungen weißlich gefärbter Massen auf, die sich mit der Chloroformschicht zu Boden setzten und so von der darüber stehenden Extraktlösung getrennt werden konnten. Allerdings war bis zur völligen Klärung ein 4 bis 5 stündiges Stehen erforderlich. Nach beendetem Ausschütteln wurde die stark nach Chloroform riechende, trübe Lösung auf 70° erwärmt, um alles CHCl_3 zu entfernen. Sie wurde darauf vollkommen klar.

Nun wurde die Flüssigkeit bei 27° mit einer Lösung von Kaliumwismutjodid versetzt. Anfänglich löste sich der entstehende Niederschlag sofort wieder, auf weiteren Zusatz des Reagens fiel ein ziegelroter Niederschlag in reichlicher Menge aus. Das Aussehen dieses Niederschlages war ganz analog dem später beschriebenen, mit synthetischem Trigonellin erhaltenen. Die erhaltenen Niederschläge wurden gesammelt und getrocknet.

Die getrockneten Niederschläge wurden in 1 Liter Wasser suspendiert mit fein gepulvertem Bariumcarbonat gekocht. Es trat eine sehr lebhafte Gasentwicklung ein, und die rote Farbe des Kaliumwismutjodidniederschlages verschwand sehr bald. Nach zweistündigem Kochen war keine Veränderung in dem Reaktionsgemisch mehr zu erkennen. Die Lösung wurde etwas abgekühlt und von dem gelbbraunen Niederschlag abfiltriert. Die schwach gelbe, klare Lösung wurde mit Schwefelsäure angesäuert, worauf eine starke, weiße Fällung eintrat, die sich als Bariumsulfat erwies. Es wurde nun alles Barium als Sulfat ausgefällt, mehrere Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und filtriert. Das schwach schwefelsaure Filtrat wurde auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, und der schwach gelb gefärbte Rückstand aus 96 prozent. Alkohol unter Anwendung

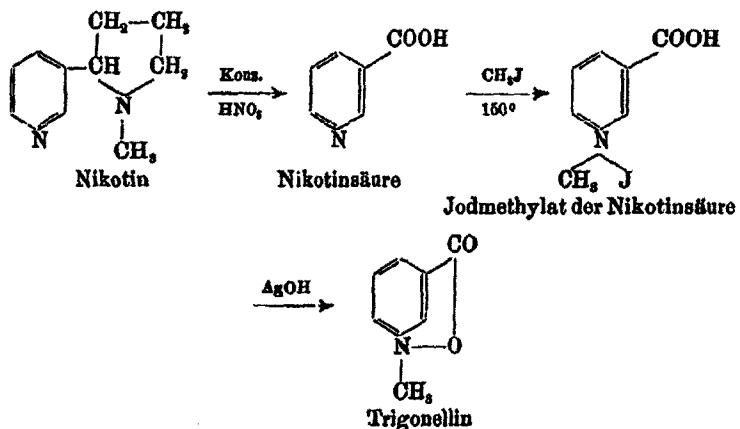
von Tierkohle mehrfach umkristallisiert. Das schwefelsaure Salz wurde so rein weiß erhalten in Form weißer Blättchen, die verhältnismäßig leicht löslich in kaltem Wasser und heißem Alkohol waren, schwer löslich in kaltem Alkohol und unlöslich in Chloroform und Äther. Die wässrige Lösung reagierte sauer.

Die Ausbeute an schwefelsaurem Salz betrug 5,1 g, entsprechend 3,0 g freiem Alkaloid. Das entspricht also einem Gehalt von 0,06% Trigonellin in dem untersuchten Guatemala-Kaffee. Diese Zahl ist jedoch nur als untere Grenzzahl anzusehen, da das Trigonellin nicht vollständig aus der Extraktlösung gefällt wurde.

Der größte Teil des erhaltenen Sulfates wurde in das freie Alkaloid überführt durch Behandeln der wässrigen Lösung des Sulfates mit Bariumhydroxyd und für die unten beschriebenen Abbauversuche zur weiteren Identifizierung verwendet.

Darstellung von Trigonellin aus Nikotin

Für die Darstellung des synthetischen Trigonellins erwies sich, wie erwähnt, der Weg über die Nikotinsäure als der beste. Als Ausgangsprodukt für diese Synthese diente Nikotin, das mit konz. Salpetersäure zu Nikotinsäure oxydiert wurde. Diese Säure wurde durch Behandeln mit Jodmethyl im Bombenrohr bei 150° in das Jodmethylat der Nikotinsäure übergeführt und durch Schütteln der wässrigen Lösung dieses Stoffes mit Silberoxyd das Trigonellin erhalten:



Betreffs Einzelheiten der Ausführung sei auf die Arbeiten von Weidel¹⁾ und Meyer²⁾ verwiesen.

**Vergleich des aus dem Kaffee isolierten Alkaloids
mit dem synthetischen Alkaloid**

Nachdem auf diese Weise synthetisches Trigonellin in ausreichender Menge gewonnen worden war, erwuchs nunmehr noch die Aufgabe, das synthetische mit dem aus dem Kaffee gewonnenen Trigonellin zu vergleichen und die Identität beider Stoffe festzustellen.

Zunächst wurde das Verhalten gegen die Alkaloidfällungsreagenzien untersucht, von denen folgende zur Anwendung kamen:

1. Pikrinäure, gesättigte Lösung.
2. Jodjodkalium (Bouchardats Reagenz), eine Lösung von 5 Teilen Jod und 10 Teilen Jodkalium in 100 Teilen Wasser.
3. Kaliummercurijodidlösung, eine Lösung von HgJ_3 in KJ-Lösung.
4. Kaliumwismutjodid (Dragendorffs Reagens), bezogen in fester Form von Merck, 50 g gelöst in 250 ccm Wasser.

In der nachfolgenden Tabelle sind die Resultate dieser Fällungsreaktionen zusammengestellt. Erwähnt sei, daß zum Vergleich außer den beiden Trigonellinarten auch der Kaffee-Extrakt nach dem Ausschütteln mit Chloroform mit den obigen Reagenzien geprüft wurde. Es ergaben sich dabei einige Unterschiede in den Reaktionen des Kaffeeextraktes und der gereinigten Alkaloidpräparate, die jedoch auf die Anwesenheit von Eiweißstoffen in dem Extrakt zurückzuführen sind, denn die Reaktionen der beiden gereinigten Alkaloidpräparate zeigten vollkommene Übereinstimmung.

Die mit den reinen Alkaloiden erhaltenen Niederschläge gingen alle, nachdem sie zunächst amorph ausgefallen waren, in kurzer Zeit in krystallinische Form über.

¹⁾ Ann. Chem. 165, 891.

²⁾ Monatsh. 24, 200.

Name des Reagens	Synthetisches Trigonellin	Kaffeextrakt nach dem Ausschütteln mit CHCl_3	Natürliches Trigonellin
Pikrinsäure	keine Fällung	hellgelbe, geringe Fällung	keine Fällung
Kalium-mercurijodid	gelblich-weiße Fällung in saurer Lösung	weiße, sehr schwach gelbliche Fällung	gelblich-weiße Fällung in saurer Lösung
Jodjodkalium	kaffeebrauner Niederschlag in saurer Lösung	gelbbraune Fällung	kaffeebraune Fällung in saurer Lösung
Kalium-wismutjodid	ziegelroter Niederschlag	ziegelroter Niederschlag	ziegelroter Niederschlag

Beide Präparate gaben weiterhin mit FeCl_3 eine rötliche Färbung. Auf Zusatz von KOH und nach Erwärmen tritt Gelb- und Braunfärbung auf.

Der Schmelzpunkt war bei beiden Trigonellinarten sehr unscharf. Ein eigentlicher Schmelzpunkt konnte überhaupt nicht konstatiert werden. Bei 140° begann das Trigonellin sich gelb und braun zu färben und bei etwa 180° trat starke Kohlung ein, wobei die Substanz sich in eine zähe, schmierige Masse unter Aufblähen verwandelte. Beide Präparate verhielten sich analog.

Das Verhalten gegen Lösungsmittel war ganz übereinstimmend. Das Trigonellin ist leicht löslich in Wasser und in heißem Alkohol, schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther und Chloroform.

Die Analyse der Salze des Trigonellins ergab gute Übereinstimmung mit den nach den entsprechenden Formeln berechneten Werten innerhalb der Fehlergrenzen.

	Synthetisches Trigonellin aus Nikotinsäure	Trigonellin aus Guatemala-Kaffee
Gefunden I	20,60 % Cl	8,80 % S
Gefunden II	20,51 % Cl	8,67 % S
Berechnet	20,43 % Cl	8,61 % S

Die von synthetischem Trigonellin ausgeführte Mikrostickstoffbestimmung lieferte folgendes Resultat:

Gef. N 10,88 Ber. N 10,24

Abbauversuche

Es wurden weiterhin mit dem in größerer Menge zur Verfügung stehenden Trigonellin aus Kaffee noch zwei Abbauversuche vorgenommen, die von Hantzsch mit synthetischem Trigonellin ausgeführt worden sind, um die Konstitution des Alkaloids zu erweisen. Dieselben gaben uns eine weitere Bestätigung dafür, daß es sich bei dem vorliegenden Körper tatsächlich um Trigonellin handelte.

Abbau zu Methylamin durch Kochen mit Kalilauge

In einem Destillierkolben von 100 ccm befand sich eine Lösung von 2 g des freien Alkaloids in 20 ccm Wasser. Diese Lösung wurde mit dem gleichen Volumen 30 prozent. Kalilauge versetzt. Der Kolben wurde hierauf mit einem absteigenden Kühlrohr verbunden und dieser wiederum an seinem Ende mit einem Vorstoß, der in verdünnte Salzsäure tauchte. Die Lösung des Alkaloids wurde nun durch Abdestillieren des Wassers langsam konzentriert. Es trat sehr bald Gelb- und dann Braunfärbung auf, die sich mit steigender Konzentration immer mehr verstärkte. Nachdem etwa $\frac{2}{3}$ der Flüssigkeit abdestilliert waren, wurde der Versuch unterbrochen und die vorgelegte, verdünnte Salzsäure auf dem Wasserbade abgedampft. Es blieb ein salzartiger Rückstand zurück, der im Trockenschrank bei 100° getrocknet und aus Alkohol umkristallisiert wurde. Menge des erhaltenen Stoffes: 0,3 g.

Eine kleine Probe der Substanz wurde in einem kleinen Reagenzglase mit Kalilauge versetzt und schwach erwärmt. Es trat ein ammoniakartiger Geruch auf und das sich entwickelnde Gas brannte an der Öffnung des Reagenzglases mit nicht leuchtender Flamme. Diese Reaktion deutete auf Methylamin. Um jedoch eine schärfere Kontrolle zu haben, wurde der noch vorhandene Rest dazu benutzt, eine Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl auszuführen.

Ergebnis der Kjeldahl-Stickstoffbestimmung:

Gef. N 45,02 Ber. N 45,12

Aus dem Ergebnis der Analyse geht hervor, daß es sich bei der erhaltenen Substanz um Methylamin handelte. Beim Erhitzen mit KOH wurde also der Stickstoff des aus dem Kaffee isolierten Produktes in Form von Methylamin abgespalten. Das Gleiche hat Hantzsch¹⁾ bei synthetischem Trigonellin festgestellt.

Erhitzen von Trigonellin mit HCl, Übergang in Nikotinsäure

Ein weiterer Abbauversuch, der für das Trigonellin als Pyridin- und speziell als Nikotinsäurederivat sehr charakteristisch ist, ist der Abbau zu Nikotinsäure durch Erhitzen mit überschüssiger Salzsäure im Einschlußrohr. Der Versuch wurde folgendermaßen ausgeführt:

0,5 g Trigonellin wurden mit 10 g konz. Salzsäure im Bombenrohr 24 Stunden lang auf 265° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres zeigte sich sehr starker Druck. Der gelblich gefärbte Röhreninhalt wurde mit Wasser ausgespült und auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde in Wasser aufgenommen, mit Kaliumcarbonat genau neutralisiert und mit Kupferacetat bei 70° gefällt. Es trat der charakteristische, schön blaugrün gefärbte Niederschlag des Kupfersalzes der Nikotinsäure auf. Der Niederschlag wurde filtriert, gewaschen und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die vom Bleisulfid filtrierte klare Lösung wurde bis zur beginnenden Kristallisation eingedampft und die erhaltenen Krystalle nach dem Filtrieren bei 100° getrocknet.

Der erhaltene Körper bildete die feinen, weißen Nadeln der Nikotinsäure, der Schmelzpunkt lag bei 229°.

Damit war durch die beiden beschriebenen Abbauversuche ein weiterer Beweis dafür erbracht, daß das aus dem Kaffee isolierte Alkaloid Trigonellin ist, und es kann als erwiesen gelten, daß dieses Alkaloid im Guatemala-Kaffee in einer Menge von mindestens 0,06 % vorkommt.

¹⁾ Ber. 19, 31 (1886).

24 A. 21

Die Bedeutung der Wasserentziehungsmittel bei dem azeotropischen Verfahren der Alkoholentwässerung

Von Jean Louis Gendre, Paris

Mit einer Figur

(Eingegangen am 2. März 1931)

Wenn man die Entwicklung der verschiedenen Verfahren zur Alkoholentwässerung auf azeotropischem Wege einer kritischen Betrachtung unterzieht, so wird man finden, daß sehr oft die Bedeutung der wasserentziehenden Mittel für die verschiedenen Verfahren unterschätzt worden ist. In dem Bestreben, Verfahren und Apparatur zu vervollkommen, wird zu häufig übersehen, daß die Eigenschaften des im Einzelfalle angewendeten Entziehungsmittels für das ganze Verfahren und für die Apparatur maßgebend sind, daß die Apparatur also dem Entziehungsmittel angepaßt werden muß.

Man hat z. B. ausführlich die besonderen Vorteile der Entwässerung unter Überdruck gegenüber der Entwässerung unter atmosphärischem Druck beschrieben. Hierbei wurden Ergebnisse gegenübergestellt, die unter Verwendung von Benzol als Entziehungsmittel gefunden worden waren. Es wird aber später gezeigt werden, daß Benzol für sich allein als Entziehungsmittel für den großtechnischen kontinuierlichen Betrieb nicht in Frage kommen kann. Zum mindesten muß man dann die geringe Dekantierungsfähigkeit des Benzols durch Zusätze von Wasser oder anderen Flüssigkeiten ausgleichen.

Methode von Young¹⁾

Der Vater des azeotropischen Verfahrens, Young, hatte bei seiner nicht kontinuierlichen Arbeitsweise, die eigentlich

¹⁾ D.R.P. 142502 vom 25. 6. 1903.

mehr ein Verfahren für das Laboratorium als für die Industrie darstellt, Benzol vortrefflich verwenden können.

Nach dem Verfahren von Young entfernt man zunächst aus dem Branntwein sämtliches Wasser durch Benzol in Form eines azeotropischen Gemisches und erhält als Rückstand den absoluten Alkohol. Man wird hier ein Entziehungsmittel wählen, das möglichst viel Wasser entfernt; weitergehende Ansprüche braucht bei diesem nicht kontinuierlichen Verfahren das Entziehungsmittel nicht zu erfüllen.

Kubierschky¹⁾ und das kontinuierliche Verfahren

Vor Kubierschky hatte es niemand versucht, das Verfahren, dessen Grundsätze Young angegeben hatte, kontinuierlich zu machen. Kubierschky ist der erste gewesen, der darauf ausging, einen Apparat zu konstruieren, der den Fabrikationsgang kontinuierlich gestalten sollte. Bei der Ausarbeitung des Verfahrens ging er von der Tatsache aus, daß die ternären azeotropischen Gemische im allgemeinen heterogen sind. Bei der Dekantierung entstehen zwei Schichten, von denen die eine an Entziehungsmittel sehr reich ist, während die andere hauptsächlich aus wasserhaltigem Alkohol besteht. Man kann nun die hauptsächlich aus Entziehungsmittel bestehende Schicht fortwährend in die Entwässerungskolonne zurückleiten und dadurch das ganze Verfahren kontinuierlich machen.

Dieser an sich außerordentlich fruchtbare Gedanke mußte aber doch unfruchtbare bleiben, denn Kubierschky hatte ein Verfahren ausgedacht, das mit einem unzulänglichen Entziehungsmittel arbeitete, nämlich mit Benzol. Die Dekantierung des ternären Gemisches Alkohol-Wasser-Benzol vollzieht sich zu langsam und unvollständig, als daß man ein kontinuierliches Verfahren für den Großbetrieb darauf gründen könnte.

Young hatte diese Unzulänglichkeit des Benzols vollkommen erkannt, er schreibt darüber:

„If the original mixture is poor in water, and especially if the temperature of the room is low, it may happen that the alcohol-water layer has the same, or even a lower,

¹⁾ D.R.P. 287897.

specific gravity than the benzene layer, and we have, in fact, observed the two layers change places as the temperature altered."¹⁾

Großtechnischer kontinuierlicher Betrieb

Es blieb anderen Erfindern vorbehalten, entweder die von Kubierschky vorgeschlagene Apparatur den verschiedenen Entziehungsmitteln, über die man in der Praxis verfügt, anzupassen, oder die Eigenschaften des Entziehungsmittels zu ändern, um dieses für die Apparatur brauchbar zu machen.

Großtechnischer kontinuierlicher Betrieb unter Zusatz von Wasser

Den Arbeiten von Guinot²⁾, Rodebush³⁾, Steffens⁴⁾ ist die Verwirklichung des kontinuierlichen Verfahrens im Großbetriebe zu verdanken. Sie haben die Dekantierung vervollkommenet, indem sie das Gemisch stärker heterogen machten. Alle drei erreichten dies, indem sie dem Gemisch mit Minimum-Siedepunkt Wasser zufügten.

Die Verfahren dieser drei Erfinder zeigen merkliche Unterschiede. Beim Vergleich der Daten der Anmeldungen und der Veröffentlichungen dieser Patente sieht man, daß jeder dieser Erfinder sein Patent vor der Veröffentlichung der entsprechenden Patente der beiden anderen eingereicht hat, also in Unkenntnis der Arbeiten der Konkurrenten. Man muß deshalb gerechterweise ihnen allen das Erfindungsverdienst zuerkennen.⁵⁾

Variante von Guinot (Zufügen von Wasser)

Guinot empfiehlt einfach einen Zusatz von Wasser, um eine gute Dekantierung solcher Entziehungsmittel, die sich ent-

¹⁾ Journal of the Chem. Soc. 1902, S. 743.

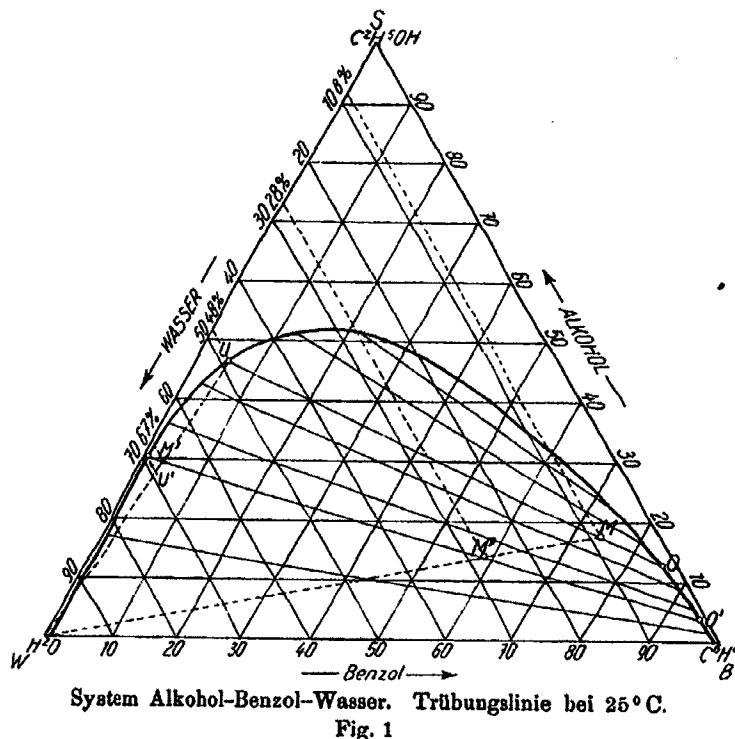
²⁾ Belg. P. 811488 vom 6. Juli 1928.

³⁾ Amer. P. 1583514.

⁴⁾ Amer. P. 1586717.

⁵⁾ Keyes hat in einem Aufsatz der Industrial Engineering Chemistry (November 1929), der einzig und allein von den Daten der Einreichung der Patente handelt, versucht, das alleinige Verdienst den amerikanischen Erfindern zuzuschreiben.

weder gar nicht oder doch nur schlecht trennen, herbeizuführen. Zum näheren Verständnis der bei dem Gemisch Wasser-Alkohol-Benzol auftretenden Verhältnisse wird auf das beifolgende Diagramm (Fig. 1) aus dem klassischen Werke von Barbaudy verwiesen.¹⁾ Um eine gute Dekantierung herbeizuführen, ist es nötig, daß der Punkt, der die Zusammensetzung des ternären Gemisches darstellt, innerhalb des heterogenen Feldes des dreieckigen Diagramms Wasser-Alkohol-Benzol



bleibt. Die Grenze dieses Feldes ist von der Temperatur abhängig, und der Wasserzusatz muß so bemessen werden, daß dieser Punkt innerhalb des heterogenen Feldes bleibt, gleichviel welche Temperatur die Flüssigkeit im Absatzgefäß zeigt.

¹⁾ Contribution à l'étude de la Distillation des mélanges ternaires hétérogènes. Paris 1925.

Es wird mit Absicht der Ausdruck „Wasserzusatz“ und nicht „Waschung“ angewendet, denn bei der Methode Guinot, die unter dem Namen „Methode der Distilleries des Deux-Sèvres“ bekannt ist, ist es nicht nötig, das Entziehungsmittel aus der alkoholischen Schicht völlig auszuwaschen. Die Gegenwart von Entziehungsmittern in der unteren (alkoholischen) Schicht stört bei diesem Verfahren keineswegs. Man erwärmt nämlich die in der Hauptsache aus wäßrigem Alkohol bestehende untere Schicht in einer kleinen Hilfskolonne, wo bei das Benzol in Form eines ternären Gemisches mit Minimumsiedepunkt abdestilliert und führt den auf diese Weise vom Entziehungsmittel befreiten wäßrigen Alkohol einer zweiten kleinen Hilfskolonne zu, wo er verstärkt und darauf in die ursprüngliche Entwässerungskolonne zurückgeführt wird.

Varianten Steffens und Rodebush (mit Waschung)

Bei den Verfahren von Steffens und Rodebush ist im Gegensatz zu dem Verfahren von Guinot die Entfernung des in der unteren Schicht enthaltenen Entziehungsmittels das hauptsächlichste Ziel. Deshalb beschränkt man sich nicht auf einen Wasserzusatz zur Verbesserung der Dekantierung, sondern man fügt eine solche Menge Wasser zu, daß die untere (alkoholische) Schicht praktisch von den letzten Spuren des Entziehungsmittels befreit wird.

Wie sind nun diese Arbeitsweisen wirtschaftlich zu bewerten?

Es ist bekannt, daß die Kosten für den Dampfverbrauch in der Hauptentwässerungskolonne ungefähr der Wassermenge proportional sind, die der eingeführte Alkohol enthält.

An einigen in Deutschland und in Ungarn arbeitenden Apparaten wurden Messungen des Dampfverbrauches vorgenommen, die zu dem Ergebnis führten, daß durchschnittlich 155 kg Dampf zur Herstellung von einem Hektoliter absolutem Alkohol nötig sind, wenn von einem Branntwein von 96 Raumhundertteilen ausgegangen wird, während 260 kg Dampf je Hektoliter absolutem Alkohol gebraucht wurden, wenn als Ausgangsmaterial ein Branntwein von 89 Raumhundertteilen diente.

Es geht aus diesen Zahlen hervor, daß man den in der kleinen Hilfskolonne wiedergewonnenen Alkohol aus der unteren Schicht möglichst hoch — etwa auf 96 Raumhundertteile — verstärken muß, ehe man ihn der Hauptentwässerungskolonne wieder zuführt. Man muß sich vor Augen halten, daß die Menge dieses wiedergewonnenen Alkohols 20—25% der verarbeiteten Menge beträgt, und es ist klar, daß der Dampfverbrauch zur Verstärkung des wiedergewonnenen Alkohols in der kleinen Hilfskolonne (Verstärkung durch gewöhnliche Destillation) geringer ist als in der Entwässerungskolonne (Verstärkung auf azeotropischem Wege).

Wenn man aber in der kleinen Kolonne, wo die untere Schicht weiter behandelt wird, Alkohol auf 96 Raumhundertteile verstärken will, so muß man es vermeiden, Entziehungsmittel hierher zu bringen. Das Entziehungsmittel würde nach dem Kopf der Kolonne gehen und dabei Wasser mitnehmen, wodurch der Verstärkungsvorgang gestört werden würde. Hierin dürfte ein weiterer Grund für das Scheitern der Methode von Kubierschky liegen.

Es wurden in letzter Zeit auf einer industriellen Anlage Versuche über die Brauchbarkeit eines modifizierten Verfahrens nach Kubierschky vorgenommen. Man wendete einen Wasserr Zusatz an, um eine stabile Dekantierung zu erlangen und den größten Teil des Entziehungsmittels abzuscheiden. Die Entwässerung des Rohspiritus (96 Raumhundertteile) erforderte einen Dampfverbrauch von 270 kg je Hektoliter absolutem Alkohol, während man mit einem Verbrauch von 155 kg¹⁾ je Hektoliter ausgekommen wäre, wenn man nach der Methode von Guinot gearbeitet hätte. Dieser Dampfverbrauch wurde bei den Abnahmever suchen in Berlin-Reinickendorf festgestellt.

Variante Steffens

Die Entfernung der Benzolreste ist notwendig, um die untere Schicht in vorteilhafter Weise weiter zu behandeln. Man muß zu diesem Zweck eine größere Menge Wasser zusetzen. Dieser Kunstgriff, der im Laboratorium bekannt ist,

¹⁾ Reinigung einbegriffen, welche einen Verbrauch von ungefähr 20 kg Dampf beanspruchte.

ist zuerst von Steffens für die Fabrikation des absoluten Alkohols angewendet worden. Steffens erstreckt diese Waschung — sehr geschickt — nicht auf das ganze ternäre Gemisch, sondern nur auf die untere Schicht, die bei der Dekantierung erhalten wird.

Die beiden Varianten von Steffens und Rodebush sind weit davon entfernt, gleichwertig zu sein, wie irrtümlicherweise behauptet worden ist. Eine einfache Rechnung wird darüber Klarheit schaffen. Diese Rechnung habe ich graphisch durch die Darstellung der Trübungslinien in dem schon erwähnten Diagramm Wasser-Alkohol-Benzol zur Anschauung gebracht.

Das ternäre Gemisch ist durch den Punkt M dargestellt, die beiden Schichten durch die Punkte O und U auf der Trübungslinie. Die drei Punkte O , U , M liegen auf einer Geraden. Man fügt nun der unteren Schicht U genügend Wasser zu, um den Punkt M nach M' auf die Gerade WU zu bringen. Man sieht, daß dieser Punkt, wenn man dem ternären Gemisch einen der drei Bestandteile zusetzt, auf die Linie rückt, welche den Punkt, der das ursprüngliche Gemisch darstellt, mit der Spitze des Dreiecks verbindet, die 100% des zugefügten Stoffes bedeutet.

Das Gemisch M' trennt sich seinerseits wieder in zwei Schichten O' und U' auf der Trübungslinie. Der Wasserzusatz ist nun so zu wählen, daß U' sehr nahe der Dreieckseite WS liegt, d. h. daß die untere Schicht praktisch kein Entziehungsmittel mehr enthält.

Wie man aus der Zeichnung ersieht, muß M' einer Verdünnung von 67% entsprechen. Die zuzufügende Wassermenge beträgt also, bezogen auf 100 ursprüngliche Raumteile der unteren Schicht, $100 \frac{67 - 48}{100 - 67} = 57,5$ Raumhundertteile.

Da das anfängliche Gemisch M 16% untere Schicht liefert, so hat man, bezogen auf 100 ursprüngliche Raumteile des anfänglichen Gemisches M , $\frac{57,5 \cdot 16}{100} = 9,2$ Raumhundertteile hinzuzufügen.

Wenn man im Gegenteil sich vorgenommen hätte, dem anfänglichen Gemisch M unmittelbar Wasser zuzusetzen, um eine an Entziehungsmittel ebenso arme Schicht zu erhalten

wie in dem vorhergehenden Falle, dargestellt also durch denselben Punkt U' , so hätte man so viel Wasser zufügen müssen, daß der Punkt M' der Mischung auf die Gerade $O'U'$ gekommen wäre. Man erhält dann den Punkt M'' als Schnittpunkt der Geraden MW und $O'U'$.

Aus der Zeichnung sieht man, daß M'' einer Verdünnung von 28 Raumhundertteilen entspricht. Der Wasserzusatz hat also, bezogen auf 100 Raumteile des anfänglichen Gemisches M

$$100 \frac{28 - 8}{100 - 28} = \text{rund } 28 \text{ Raumhundertteile}$$

betragen.

Bei der direkten Verdünnung muß man also etwa 3 mal so viel Wasser zusetzen, als wenn man die Verdünnung auf die untere Schicht beschränkt.

Zum Schluß der Ausführungen über das Verfahren Steffens sei noch bemerkt, daß man beim Arbeiten mit Benzol neben dem Auswaschen der unteren Schicht noch einen kleinen Wasserzusatz zu der oberen Schicht geben muß, wenn man eine sichere und stabile Dekantierung erreichen will.

Äthylacetat als Entziehungsmittel

Rodebush, der mit Vorliebe Äthylacetat als Entziehungsmittel verwendet, hat ein Verfahren vorgeschlagen, das man als richtiges Auswaschen bezeichnen kann, weil die Wassermenge, die dem ternären Gemisch zugefügt wird, in der Regel 100 Raumhundertteile dieses Gemisches beträgt. Man erhält eine außerordentlich verdünnte untere Schicht, was einen erheblichen Wärmeverbrauch bei der Aufarbeitung dieser Schicht zur Gewinnung des in ihr enthaltenen Alkohols bedeutet.

Da andererseits Wasser in Äthylacetat leicht löslich ist, so ist es bei der Abscheidung des Entziehungsmittels unmöglich, ebensowei zu gehen wie bei dem Benzol, und die untere Schicht enthält nach dem Waschen noch 8% Äthylacetat. Infolge der großen Wasserzugabe sind in der kleinen Verstärkungskolonne große Mengen Wasser abzuscheiden, was einen erhöhten Dampfverbrauch bedingt. Immerhin wird durch die Einstellung dieser Kolonne die Verstärkung des Alkohols auf eine genügend hohe Konzentration auf möglichst vorteilhafte Weise erreicht.

Benzin bestimmter Siedegrenzen

Die Verwendung von Benzin mit bestimmten Siedegrenzen als Entziehungsmittel ist zuerst von Guinot¹⁾ angegeben worden. Unter Benzin bestimmter Siedegrenzen ist ein Benzin zu verstehen, das bei der Destillation innerhalb einiger Grade übergeht.²⁾ Gewöhnliches Benzin ist hier nicht brauchbar; die leichtesten Fraktionen würden sich nicht von dem Alkohol trennen, die schweren Fraktionen würden mehr und mehr ungünstigere Gemische ergeben.

Wie durch Versuche festgestellt worden ist, eignet sich ein zwischen 101 und 102° siedendes Benzin am besten als Wasserentziehungsmittel. Da das Wasser nur vermittelst der unteren Schicht entfernt wird, und die obere Schicht einen geschlossenen Kreislauf zwischen dem Absatzgefäß und der Hauptentwässerungskolonne ausführt, so wird das wasserentziehende Mittel auf ein bestimmtes Volumen Destillat um so wirksamer gewesen sein, wenn

1. die untere Schicht möglichst viel Wasser enthält,
2. die obere Schicht einen möglichst kleinen Raumteil ausmacht, bzw. wenn die untere Schicht einen möglichst großen Raum einnimmt.

Man sieht also, daß das idealste Entziehungsmittel nur eine geringe obere Schicht und eine nur aus Wasser bestehende untere Schicht ergeben müßte.

Die wasserentziehende Eigenschaft des Entziehungsmittels läßt sich zahlenmäßig durch den Prozentgehalt des ternären Gemisches an unterer Schicht und den Wassergehalt der unteren Schicht ausdrücken.

Bei Verwendung von Benzol als Entziehungsmittel erhält man ein ternäres Gemisch, dessen obere Schicht 84% und dessen untere 16% beträgt. Letztere enthält 82% Wasser. Daraus errechnet sich ein Wert von 5,12% Wassergehalt des ternären Gemisches.

¹⁾ Franz. P. 29112 vom 6. Juni 1924.

²⁾ In der Praxis ist es schwierig, ein Benzin zu erhalten, das in dem Intervall von 1—2° siedet, wie es im vorliegenden Falle erwünscht ist. Man findet aber Benzine, deren Siedegrenzen 6—8° umfassen, von denen 80—90% in einem Intervall von 2—3° übergehen, was genügend ist.

Bei Verwendung von Benzin mit den Siedegrenzen 101 bis 102° erhält man ein ternäres Gemisch, dessen obere Schicht 68% und dessen untere 37% beträgt. Letztere enthält 18% Wasser. Daraus errechnet sich ein Wert von 6,66% Wassergehalt des ternären Gemisches.

Das Benzin mit den Siedegrenzen 101—102° ist also dem Benzol — soweit die Wasserentziehung in Frage kommt — überlegen.

Wir haben bisher das Absatzgefäß nur in seinen Beziehungen zu der Hauptentwässerungskolonne betrachtet. Wenn man nun im Gegenteil das Absatzgefäß in seinen Beziehungen zu der bzw. den kleinen Kolonnen betrachtet, in welchen die untere Schicht aufgearbeitet wird, so sieht man, daß man auf die gleiche Menge entzogenen Wassers eine um so günstigere Dekantierung erzielt, je geringer das Volumen der unteren Schicht ist, oder, was auf dasselbe hinauskommt, je mehr Wasser die untere Schicht enthält.

Man kann das Dekantierungsvermögen durch die Zahl ausdrücken, die den Prozentgehalt an Wasser in der unteren Schicht angibt. Diese Zahl ist 18 für Benzin mit den Siedegrenzen 101—102° gegenüber 32 bei Benzol, und man sieht, daß von diesem Gesichtspunkte aus das Benzin mit bestimmten Siedegrenzen viel ungünstiger dasteht als das Benzol.

Das Benzol und das Benzin mit bestimmten Siedegrenzen haben also in bezug auf die Wasserentziehung bzw. auf die gute Dekantierung ihre besonderen Eigenschaften, die sich quantitativ ausdrücken lassen. Das Benzin mit bestimmten Siedegrenzen besitzt aber noch eine gewisse Überlegenheit durch Eigenschaften, die sich schwer zahlenmäßig ausdrücken lassen. Es ist viel unlöslicher in wäßrigem Alkohol als das Benzol, und die Bildung der azeotropischen Gemische vollzieht sich in der Kolonne wesentlich leichter. Man kann von diesem Gesichtspunkt aus also sagen, daß das Benzin mit bestimmten Siedegrenzen dem Benzol überlegen ist insofern, als man, um das azeotropische Gemisch selbst zu erhalten, einen erheblich kleineren Arbeitsaufwand hat.

Von einem vierten Gesichtspunkt aus hat das Benzin bestimmter Siedegrenzen die kostbare Eigenschaft, eine außerdentlich zuverlässige Dekantierung hervorzurufen, während,

wie schon oben ausgeführt worden ist, das Benzol in diesem Punkte versagt.

Die Mischung Benzol-Benzin bestimmter Siedegrenzen

Guinot hat den Gedanken gehabt, die gewissermaßen entgegengesetzten Eigenschaften des Benzin und des Benzols zu benutzen, indem er ein Gemisch von diesen Entziehungsmittern verwendete. Das ternäre Gemisch, welches mit Hilfe von Benzin bestimmter Siedegrenzen entsteht, siedet 5° höher als das ternäre Gemisch, das sich mit Hilfe von Benzol bildet. Es folgt daraus, daß dieses letztere die Neigung haben wird, nach dem Kopf der Kolonne zu gehen, während das mit Benzin besonderer Siedegrenzen gebildete in dem mittleren Teile der Kolonne kreist. Man nutzt also in der Kolonne die großen wasserentziehenden Eigenschaften des Benzin mit besonderen Siedegrenzen aus. Andererseits ist es das von dem Benzol und nicht das von dem Benzin gebildete ternäre Gemisch, das sich im Scheidegefäß bei der Bildung der beiden Schichten von günstiger Zusammensetzung besonders vorteilhaft auswirkt.

Drittens genügen die geringen Mengen Benzin bestimmter Siedegrenzen, die ebenfalls als Bestandteile des azeotropischen Gemisches in das Absatzgefäß übergehen, um im Absatzgefäß die Dekantierung zu stabilisieren.

Man erhält mit der Mischung 18% untere Schicht mit einem Wassergehalt von ungefähr 30%.

Andere Entziehungsmittel

Man hat weiterhin noch eine gewisse Anzahl von Entziehungsmittern vorgeschlagen. Es genügt, die Liste der Azeotropen durchzusehen, wie sie von Lecat¹⁾ veröffentlicht worden ist, um nach Belieben bei der Entwässerung solche Entziehungsmittel anzuwenden, die binäre oder ternäre Gemische mit Minimum-Siedepunkt ergeben. Aber die Mehrzahl dieser Entziehungsmittel kann in der Praxis nicht befriedigen; abgesehen von denen, die weiter oben schon erwähnt sind, sind

¹⁾ La Tension des Mélanges de Liquides. L'Azeotropisme, S. 189 ff.
Verlag Henri Lamertin, Brüssel 1918.

die einen nicht anwendbar, weil sie azeotropische Gemische ergeben, die zu wenig reich an Wasser sind, andere wegen ihres Preises, noch andere endlich wegen der Reaktionen oder wegen Zersetzung, welche durch sie in der Kolonne vor sich gehen. Hierunter fallen z. B. die verschiedenen Chlorverbindungen der Kohlenwasserstoffe, gleichviel, ob es sich um gesättigte oder ungesättigte handelt. Solche Entziehungsmittel sind für eine industrielle Verwendung nicht brauchbar, da man bei ihnen Schädigungen der Apparatur befürchten muß.

Schlußbetrachtung

Zusammenfassend ist zu sagen, daß die Anwendung von Benzol allein als Entziehungsmittel in der Praxis unwirtschaftlich ist. — Die folgende Übersicht gibt die Methoden an, die im großen ausführbar sind.¹⁾ Sie ist nach den Entziehungsmittern geordnet und zeigt die Art der Anwendung dieser Entziehungsmittel.

	Benzol
Variante Guinot:	Zugabe von Wasser 1 Absatzgefäß 2 kleine Kolonnen
Variante Steffens:	Waschung mit Wasser 2 Absatzgefäß 1 kleine Kolonne
Äthylacetat	
Variante Guinot:	Zugabe von Wasser 1 Absatzgefäß 2 kleine Kolonnen
Variante Rodebush:	Waschung mit Wasser 1 Absatzgefäß 2 kleine Kolonnen
Benzol-Benzin besonderer Siedegrenzen	
Methode Guinot:	Kein Wasserzusatz 1 Absatzgefäß 2 kleine Kolonnen

¹⁾ Alle diese Verfahren können bei Atmosphärendruck oder bei einem größeren oder geringeren Überdruck angewendet werden. Ich habe an anderer Stelle ausgeführt, daß die Anwendung von Überdruck nur illusorische Vorteile brachte. Der Hauptmangel dieser Methode besteht in dem geringen Prozentgehalt an Kohlenwasserstoffen in dem binären azeotropischen Gemisch Entziehungsmittel — Absoluter Alkohol, was einem vorteilhaften Gang der Entwässerungskolonne direkt schädlich ist.

Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie und Pharmazie
der Universität Leipzig

Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Undezylensäure

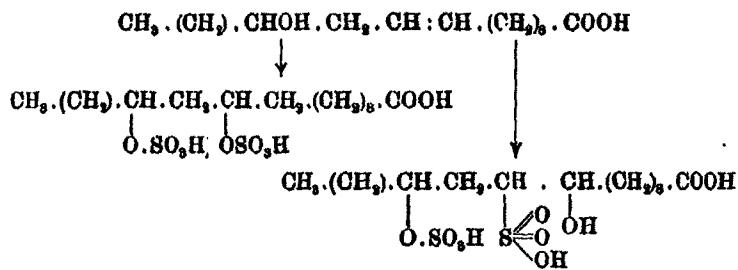
Ein Beitrag zur Kenntnis der Sulfosäuren
hochmolekularer Fettsäuren

Von K. H. Bauer und J. Stockhausen

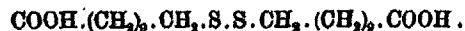
(Eingegangen am 11. März 1931)

Bei anderer Gelegenheit¹⁾ hat der eine von uns darauf hingewiesen, daß die bei der Sulfurierung von Rizinusöl bzw. Rizinolsäure erhaltenen Schwefelsäureester dieser letztgenannten Säure durch Kochen mit Schwefelsäure oder Salzsäure vollständig hydrolysiert werden. Nun finden sich aber in neuerer Zeit Sulfurierungsprodukte im Handel, die nach speziellen patentierten Verfahren gewonnen werden und bei denen eine vollständige Hydrolyse weder mit Schwefelsäure noch mit Salzsäure möglich ist. Diese Beobachtung führte zu dem Gedanken, daß man es in diesen Estern nicht mit sauren Schwefelsäureestern der Rizinolsäure zu tun hat, sondern daß hier echte Sulfosäuren der Fettsäuren vorliegen. Dies wäre in der Weise möglich, daß die Schwefelsäure nicht bloß mit der OH-Gruppe der Rizinolsäure verestert, sondern auch an die Doppelbindung der Rizinolsäure addiert wird. Diese Addition kann dann in zweierlei Art erfolgen. Entweder sie führt zu einer neuen Esterbindung oder zu einer echten Sulfosäure; im ersten Falle wird der Schwefel der Schwefelsäure über Sauerstoff an den Kohlenstoff gebunden, im anderen Falle ist der Schwefel aber direkt an den Kohlenstoff gebunden. Dadurch ließe sich dann auch das verschiedene Verhalten bei der Hydrolyse erklären.

¹⁾ Bauer, Chem. Umschau 1928, S. 3 u. 22.



Es erschien daher angebracht, die Eigenschaften echter Sulfosäuren höherer Fettsäuren genauer zu untersuchen. Wir versuchten solche über die entsprechenden Sulphydrylsäuren durch Oxydation herzustellen. Die letzteren werden aus den entsprechenden Halogenfettsäuren durch Umsetzung mit Kalium-xanthogenat und Spaltung der Xanthogenatfettsäuren erhalten. Klasen und Bijlmans¹⁾ haben diese Methode bei den niederen Gliedern der Fettsäurerreihe angewandt, schreiben aber, daß die Ausbeute mit steigendem Molekulargewicht der Fettsäuren immer schlechter werde. Wir haben für unsere Versuche die 11-Bromundekansäure benutzt. Dieselbe setzte sich auch mit xanthogensaurem Kalium, wenn auch in mäßiger Ausbeute, um zu der 11-Xanthogenatundekansäure und diese ließ sich ohne weitere Schwierigkeit in die 11-Sulphydrylundekansäure überführen. Dagegen gelang es uns nicht, die Sulphydrylundekansäure zu der gewünschten Sulfoundekansäure zu oxydieren. Wir erhielten wohl ein Oxydationsprodukt, aber dieses erwies sich als das Disulfid

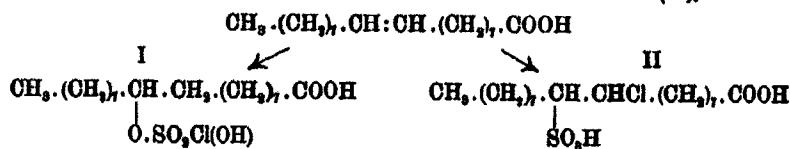


Ein anderes Oxydationsprodukt konnte nicht erhalten werden.

Nun wird in letzter Zeit in der Technik zur Herstellung sulfurierter Öle mitunter die Chlorsulfinsäure an Stelle von Schwefelsäure verwendet. Liegt hier eine hydroxylierte Fettsäure vor, dann ist der chemische Vorgang ohne weiteres klar; es wird das Chlor der Chlorsulfinsäure mit dem Wasserstoff der OH-Gruppe der hydroxylierten Fettsäure unter Bildung von Salzsäure und einem sauren Schwefelsäureester reagieren.

¹⁾ Klasen u. Bijlmans, Berl. Ber. 39, S. 792; Ann. Chem. 389, S. 851; 348, S. 120.

Dies geht auch schon daraus hervor, daß hierbei große Mengen von HCl entstehen. Wird aber die Sulfonierung mit Chlorsulfonsäure bei einer ungesättigten Fettsäure, z. B. Ölsäure, ausgeführt, dann sind wiederum zwei Reaktionsmöglichkeiten vorhanden. Die Chlorsulfonsäure addiert sich entweder so an die Doppelbindung, daß das Wasserstoffatom der OH-Gruppe der Chlorsulfonsäure an das eine C-Atom der Doppelbindung tritt und der Rest $-\text{O}-\text{SO}_2\text{Cl}$ an das andere, es entsteht ein Ester der Chlorsulfonsäure (I) oder die Addition erfolgt in der Weise, daß das Chlor der Chlorsulfonsäure an das eine C-Atom addiert wird und der Rest $-\text{SO}_2\text{OH}$ an das andere C-Atom, wir erhalten also dann eine echte Sulfosäure (II), z. B.



Wir haben daher auf Undezylensäure Chlorsulfonsäure einwirken lassen. Die Säure wurde in absolut trockenem Äther gelöst und unter Umrühren Chlorsulfonsäure in absolut ätherischer Lösung allmählich zufüßen gelassen. Es resultierte nach dem Verdunsten des Äthers ein leicht wasserlösliches, dunkelbraunes Öl, das im Vakuumexsiccator über KOH von der überschüssigen Chlorsulfonsäure befreit wurde. Die Halogenreaktion war positiv, aber beim Kochen des Öles mit Wasser war in der wäßrigen Lösung Chlor nachweisbar. Durch Äther ließ es sich in einen ätherlöslichen und einen ätherunlöslichen Teil trennen.

Die ätherische Lösung des ätherlöslichen Teils wurde mit Glaubersalzlösung geschüttelt, wobei sich ein Natriumsalz abschied. Nach dem Abziehen der Glaubersalzlösung wurde der Äther filtriert und dadurch das Salz, das sich zwischen die Ätherschicht und die Glaubersalzlösung gelagert hatte, vom Äther getrennt.

Die ätherische Lösung wurde eingeeengt und in eine Kältemischung gestellt. Bald krystallisierte eine farblose Substanz, die sich nach zweimaligem Umkrystallisieren durch den Schmelzpunkt und den ungesättigten Charakter als nicht sulfonierte Undezylensäure zu erkennen gab.

Das ausgeschiedene Natriumsalz, das den Schmp. 208—209° besaß, war auffallenderweise chlorfrei, enthielt aber Sulfosäureschwefel, der zu 10,62% bestimmt wurde. Es lag nun der Gedanke nahe, daß es sich im vorliegenden Falle um eine Oxysulfoundekansäure handelt, deren Schwefelgehalt sich zu 10,52% berechnet und die in der Weise entstanden sein kann, daß die Chlorsulfosäure primär als Cl und SO₃H addiert wird, daß aber das Chlor bei der Behandlung mit wäßriger Glaubersalzlösung gegen OH ausgetauscht wird.

Wir haben versucht, die OH-Gruppe durch Acetylierung nachzuweisen und dies ist uns auch gelungen, da wir hierbei ein gut krystallisierendes Acetylprodukt erhielten, das verschiedentlich aus wenig Wasser umkrystallisiert den Schmelzpunkt 199—200° zeigte und dessen Schwefelgehalt auch auf das Natriumsalz der acetylierten Oxysulfoundekansäure stimmte.

Wir haben dann auch noch versucht, aus der Oxysulfoundekansäure durch Verschmelzen mit Kaliumhydroxyd die Dioxyundekansäure zu erhalten, die ja schon von Hazura und Grüssner¹⁾ beschrieben ist. Leider gelang uns dies nicht, da allem Anschein nach die Dioxyundekansäure durch das schmelzende Kaliumhydroxyd weitgehend zersetzt wird.

Der ätherunlösliche Anteil des Einwirkungsprodukts der Chlorsulfosäure auf Undezylensäure wurde mit gesättigter Natriumsulfatlösung einige Zeit geschüttelt und verwandelte sich dabei in ein festes Natriumsalz, das halogenfrei war und aus wenig Wasser umkrystallisiert werden konnte, es schmolz bei 186—187°. Die Analyse stimmte ebenfalls auf ein saures Salz der Oxysulfoundekansäure.

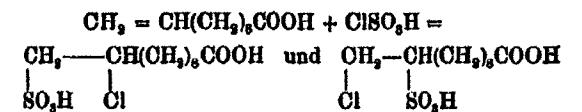
Auch bei diesem Salz wurde die Acetylierung versucht und ein gut krystallisierendes Acetylprodukt erhalten, das den Schmp. 211—212° besaß. Die Analyse stimmte auf das erwartete Produkt.

Der Reaktionsverlauf der Einwirkung von Chlorsulfosäure auf Undezylensäure kann sich nach zwei Möglichkeiten vollziehen, das eine Mal tritt die SO₃H-Gruppe in die 10- und das andere Mal in die 11-Stellung und dementsprechend das Chlor in die 11- bzw. in die 10-Stellung. Durch Behandlung

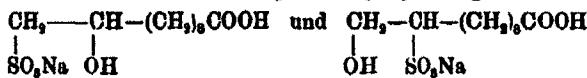
¹⁾ Hazura u. Grüssner, Monatsh. Chem. 9, 951 (1888).

dieser primär gebildeten Chlorsulfoundekansäure tauscht sich das Chlor gegen die OH-Gruppe aus.

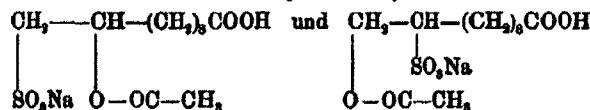
Übersicht über den Reaktionsverlauf:



Durch Behandlung mit Na_2SO_4 -Lösung:



Durch Behandlung mit Acetylchlorid:



Auffallend bei diesem Vorgang ist vor allem die leichte Beweglichkeit des Chlors, die durch die Nachbarstellung der SO_3H -Gruppe verursacht zu sein scheint.

Interessant ist übrigens, daß nur das ätherlösliche Isomere entsteht, wenn die Einwirkung der Chlorsulfonsäure in ätherischer Lösung ohne Eiskühlung ausgeführt wurde.

Wir haben dann auch noch den Undezylensäureäthylester mit Chlorsulfonsäure behandelt und ein Öl erhalten, das mit Wasser eine kurze Zeit haltbare Emulsion liefert und in Äther restlos löslich ist. Feste, krystallisierende, einheitliche Produkte konnten nicht erhalten werden.

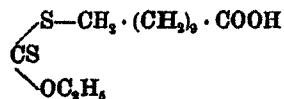
Es schien uns nun noch besonders interessant, nachdem wir die beiden isomeren Oxysulfoundekansäuren erhalten hatten, auch die zugehörigen Schwefelsäureester, also den sauren Mono-Schwefelsäureester der Dioxyundekansäure oder wenigstens der Chloroxyundekansäure herzustellen und mit der entsprechenden Sulfosäure zu vergleichen. Wir stellten zu diesem Zwecke zuerst durch Addition von unterchloriger Säure an Undecylensäure die Chloroxyundekansäure her, die sich aus Wasser umkrystallisieren läßt und den Schmp. 61—62° zeigt. Wahrscheinlich entsteht hierbei die 11-Oxy-10-Chlorundekansäure nach der allgemeinen Regel, daß bei Anlagerung von Hypochlorit an Doppelbindungen das Chlor an das wasser-

stoffärmeres Kohlenstoffatom tritt. Behandelt man diese Chloroxyundekansäure mit Chlorsulfösäure, so muß der Schwefel-säureester derselben entstehen und dieser ist der Chlorsulfo-undekansäure isomer. Das hierbei erhaltene Reaktionsprodukt stellte ein dunkelbraunes Öl dar, das durch längeres Stehen im Vakuumexsiccator über Kaliumhydroxyd von der überschüssigen Chlorsulfösäure vollständig befreit wurde, die Sulfurierung ist aber nicht vollständig, da sich aus dem Schwefelgehalt von 5,4% die Sulfurierung nur zu ungefähr 50% berechnen läßt. Wir versuchten nun durch Behandlung des Reaktionsproduktes mit Natriumsulfat das Natriumsalz des Monoschwefelsäureesters der Chloroxyundekansäure herzustellen. Dies war aber nicht möglich. Als wir das ölige Reaktionsprodukt in Wasser gossen, fand eine Zersetzung statt, die wäßrige Lösung enthielt Schwefelsäure und das sich abscheidende Öl erstarrte allmählich. Es wurde aus Wasser umkristallisiert und zeigte dann den Schmelzpunkt der Chloroxyundekansäure.

Es scheint also, daß in dem dunkelbraunen Öl der Schwefelsäureester der Chloroxyundekansäure vorlag, der sich aber auf Zusatz von Wasser spontan hydrolysiert in Schwefelsäure und Chloroxyundekansäure. In diesem Falle erfolgt also die Lösung der Esterbindung der Schwefelsäure leichter als der Ersatz des Chlors durch die OH-Gruppe. Dies steht gewissermaßen im Gegensatz zu dem Verhalten der Chlorsulfoundekansäure, bei der das Chlor leichter abgespalten wird als die Sulfosäuregruppe mit ihrer Kohlenstoffschwefelbindung.

Experimenteller Teil

11-Xanthogenatundekansäure,



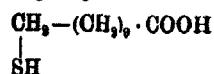
24 g 11-Bromundekansäure wurden mit 4,8 g wasserfreier Soda in einer Lösung von 500 ccm Wasser genau neutralisiert. Dieser Lösung wurden 16 g Kaliumxanthogenat zugefügt. Dann wurde 5 Stunden am Rückflußküller gekocht.

Durch Ausziehen mit Petroläther wurde die 11-Xanthogenatundekansäure erhalten und aus Petroläther umkristallisiert. Sie zersetzt sich bei 88° nach vorherigem Sintern.

0,0460 g Subst.: 0,0688 g BaSO₄.

C₁₄H₃₀O₉S₂ Ber. S 20,9 Gef. S 20,55

11-Sulphydrylundekansäure,



7,5 g 11-Xanthogenatundekansäure wurden in 15 ccm „Ammoniak triplex“ gelöst und 50 ccm 99 prozent. Alkohol hinzugegeben. Die Lösung wurde 3½ Tag im verkorkten Kolben bei Zimmertemperatur aufbewahrt.

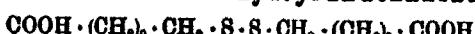
Während dieser Zeit schied sich ein gut krystallisierter Körper ab. Nach 3½ Tagen wurde das Gemisch in eine Schale gegossen und auf dem Wasserbad erwärmt, bis die Lösung schwach sauer reagierte. Dann wurde mit Ammoniak eben alkalisch gemacht und ausgeäthert. Hierbei wurde Xanthogenamid vom Schmp. 38° erhalten.

Die von dem Ätherauszug abgezogene Lösung wurde angesäuert und die hierbei erhaltene 11-Sulphydrylundekansäure, die in Äther schwer löslich ist, durch Umkristallisieren aus Äther unter Verwendung mit Tierkohle gereinigt. Gut ausgebildete Krystalle, Schmp. 94—95°.

0,1960 g Subst.: 0,2077 g BaSO₄.

C₁₁H₂₂O₉S Ber. S 14,87 Gef. S 14,5

Disulfid der 11-Sulphydrylundekansäure,



2,3 g Sulphydrylundekansäure wurden in 3 ccm Wasser suspendiert und dann 6 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,2) hinzugegeben. Bei der Erwärmung auf dem Wasserbade entwichen Stickoxyddämpfe. Es wurde vorsichtig eingedampft und nach dem Abkühlen die auskrystallisierte Substanz abfiltriert. Sie wurde in Äther aufgenommen, die Lösung eingengt und 2 Tage im Eisschrank aufbewahrt. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äther war der Schmp. 105—106°.

0,2841 g Subst.: 0,2540 g BaSO₄. — 0,012 mg Subst.: 6,682 mg CO₂,
2,665 mg H₂O

C ₂₁ H ₄₀ S ₃	Ber. C 60,8	H 9,6	S 14,7
Gef. „ 60,5	„ 9,9	„ 14,9	

0,0097 g Subst.: d = 8,5°.

C₂₁H₄₀O₄S₃ Ber. Mol.-Gew. 484 Gef. Mol.-Gew. 428,7.

Sulfonierung der Undezylensäure mit Chlorsulfinsäure

Darstellung der 10-Oxy-11-sulfoundekansäure und der 11-Oxy-10-sulfo-
undekansäure



10 g Undezylensäure wurden in 80 ccm absolutem Äther gelöst und mit 7 g Chlorsulfinsäure in ätherischer Lösung unter Eiskühlung und kräftigem Rühren versetzt. Nach beendigtem Eintragen wurde 3 Stunden weitergerührt, das Sulfonat in einer Krystallierschale zum Absaugen des Äthers in den Vakuumexsiccator gesetzt und das Reaktionsprodukt, ein dunkelgefärbtes Öl, 5 Tage im stark evakuierten Exsiccator über Kaliumhydroxyd zur Befreiung von letzten Spuren Chlorsulfinsäure aufbewahrt.

Das Öl war leicht wasserlöslich. Die wäßrige Lösung des Öles ergab zunächst beim Zusatz von Silbernitrat keine Fällung. Wurde aber einen Augenblick geschüttelt, so begann eine leichte Abscheidung von Chlorsilber, die sich dann bei weiterem Schütteln zusehends verstärkte.

Das von der überschüssigen Chlorsulfinsäure befreite Öl war in Äther nur teilweise löslich, es konnte infolgedessen in einen in Äther löslichen und einen darin unlöslichen Teil getrennt werden. Wird die ätherische Lösung mit gesättigter Glaubersalzlösung 20 Minuten im Schütteltrichter geschüttelt, so scheidet sich eine flockige Masse ab, die sich zwischen die Ätherschicht und die Glaubersalzlösung lagert. Nach dem Abziehen der Glaubersalzlösung wurde sie von der ätherischen Lösung abfiltriert und die Lösung danach ein zweites Mal mit Glaubersalzlösung geschüttelt. Hierbei wurde jedoch nur noch eine ganz unbedeutende Abscheidung erhalten. Aus der

ätherischen Lösung wurde durch Eindampfen eine feste Masse erhalten, die sich als Undezylensäure, Schmp. 28,5°, erwies. Die durch Glaubersalz abgeschiedene Substanz war chlorfrei, ließ sich aus wenig Wasser unter Zusatz einiger Tropfen konzentrierter Salzsäure umkristallisieren und schmolz dann bei 208—209°. Sie ist also eine der beiden möglichen Oxsulfoundekansäuren.

0,0850 g Subst.: 0,0857 g BaSO₄.

C₁₁H₂₂O₆S Ber. S 10,62 Gef. S 10,62.

Mit Acetylchlorid ließ sich unter den üblichen Bedingungen ein Acetyl derivat erhalten, das aus wenig Wasser umkristallisiert werden kann. Schmp. 199—200°.

8,910 mg Subst.: 6,440 mg CO₂, 2,445 mg H₂O. — 0,1482 g Subst.: 0,0980 g BaSO₄.

C₁₃H₂₄O₇S Ber. C 45,1 H 6,7 S 9,2
Gef. „ 44,9, 44,8 „ 7,0, 7,2 „ 9,4.

Aus dem in Äther unlöslichen Teil wurde die isomere Oxsulfoundekansäure durch Schütteln mit Glaubersalz als flockige Masse erhalten, die aus wenig Wasser umkristallisiert werden konnte. Sie war halogenfrei. Dagegen zeigte die Glaubersalzlösung starke Chlorreaktion. Diese Oxsulfoundekansäure schmilzt bei 186—187°.

0,1643 g Subst.: 0,1285 g BaSO₄.

C₁₁H₂₂O₆S Ber. S 10,52 Gef. S 10,74.

Mit Acetylchlorid wurde ein Acetyl derivat erhalten, das nach dem Umkristallisieren aus wenig Wasser bei 211 bis 212° schmolz.

4,045, 2,107 mg Subst.: 6,745, 3,500 mg CO₂, 2,565, 1,898 mg H₂O.
— 0,1031 g Subst.: 0,0683 g BaSO₄.

C₁₃H₂₄O₇S Ber. C 45,1 H 6,7 S 9,2
Gef. „ 45,4, 45,8 „ 7,1, 7,4 „ 9,1.

Chloroxyundekansäure

30 g Undezylensäure wurden unter Erwärmen bei Gegenwart von Phenolphthalein als Indicator in schwacher Natronlauge gelöst. Die schwach alkalische Lösung des Natriumsalzes wurde auf 6 Liter verdünnt. Hierzu wurde unter Umrühren wäßrige unterchlorige Säure hinzugegeben, die durch Einleiten von Chlor in

eisgekühlte Natronlauge dargestellt war. Die Zugabe der unterchlorigen Säure wurde so lange fortgesetzt, bis der Geruch nach HClO noch eine halbe Stunde lang wahrnehmbar war. Während des Zugebens entstand zuerst eine milchige Trübung, dann eine Abscheidung einer weißen ölichen Substanz. Die überschüssige unterchlorige Säure wurde mit schwefliger Säure zerstört und dann die Chloroxyundekansäure mit verdünnter Schwefelsäure abgeschieden. Sie wurde mit Äther ausgezogen und nach dem Abdestillieren [des Lösungsmittels erst aus Petroläther und dann aus Wasser umkristallisiert. Schmp. 62°.

2,641 mg Subst.: 5,884 mg CO_2 , 2,148 mg H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{Cl}$	Ber. C 55,9	H 8,8
" 55,6	" 9,1.	

Über Thieles Theorie der Partialvalenzen

Von P. Petrenko-Kritschenko

VI. Mitteilung¹⁾

Über das Gesetz der Periodizität

[Bemerkungen zu der Arbeit von E. Bergmann u. A. Frh. v. Christiani:

Beiträge zur Kenntnis der doppelten Bindung²⁾]

(Eingegangen am 11. März 1931)

In meinen Arbeiten der letzten Jahre, beginnend mit dem Bericht über die Geschwindigkeit der Esterifizierung³⁾, habe ich mitgeteilt, daß ich zusammen mit meinen Mitarbeitern einige Fälle der Umkehrung der gewöhnlichen chemischen Beziehungen, von Wendepunkten und periodischen Kurven für die Aktivität infolge der „Anhäufung“ untersucht habe. Diese allgemeine Gesetzmäßigkeit, die ich Gesetz der Periodizität nenne, zeigt, daß die Affinität nicht immer unverändert bleibt, wie oft angenommen wird, sondern je nach dem Grad der Substitution in dem Molekül und je nach dem Charakter der Reagenzien, wesentlichen Modifikationen unterworfen ist.

Viele unserer Theorien zeigen ein starkes Gepräge und spiegeln diese Mannigfaltigkeit nicht wieder. So charakterisierte ich die Theorie der Partialvalenzen von Thiele. Diese gibt uns z. B. für die cyclischen Verbindungen mit kontinuierlicher Reihe von aufeinander folgenden konjugierten Systemen eine anschauliche Erklärung der geringen Aktivität des Benzols, kann aber die stärkere Aktivität des Cyclooctatetraens

¹⁾ V. Mitteilung: Ber. 63, 1900 (1930).

²⁾ Ber. 63, 2559 (1930); W. Schlenk u. E. Bergmann, Ann. Chem. 479, 42 (1930).

³⁾ Zs. physik. Chem. 115, 289 (1925); zusammenfassende Mitteil.: dies. Journ. (2) 111, 23 (1925); 120, 225 (1929); 126, 287 (1930).

nicht erklären. Dasselbe habe ich für Verbindungen mit doppelter Funktion festgestellt, wofür als Beispiel das einfach konjugierte System dienen kann. Die Theorie der Partialvalenzen kann von diesen Mannigfaltigkeiten kein anschauliches Bild geben. Bis jetzt habe ich nur Substitutions- und nicht Anlagerungsreaktionen untersucht; da ich aber die für Anhäufung charakteristischer Wendepunkte der Eigenschaften auch bei anorganischen Verbindungen festgestellt habe, so kann man kaum annehmen, daß für die Anlagerungsreaktionen bei den organischen Verbindungen diese allgemeine Gesetzmäßigkeit des Einflusses der Anhäufung und Annäherung nicht gültig sein sollte. Trotzdem möchte ich Beispiele derartiger Änderungen der Aktivität bei Anlagerungsreaktionen anführen:

α' , α -Diphenyl-äthylen (Triphenyl-äthylen) Triphenylmethyl-äthylen.¹⁾

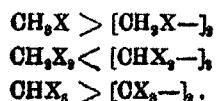
Meine Auffassung fand eine gute Bestätigung durch die oben angeführte Arbeit von E. Bergmann und A. Frh. v. Christiani, die uns zeigte, daß der Charakter eines gekreuzt konjugierten Systems nicht unveränderlich ist, wie dies nach Thieles Theorie sein sollte, sondern in starker Abhängigkeit von der Art der angelagerten Substanz inert bis aktiv sein kann.

Meiner Ansicht nach kann die Hypothese des gekreuzt konjugierten Systems nur die Reaktionen von ähnlichem Charakter erklären, hauptsächlich bei den Halogenen und Wasserstoff; bei größerer Verschiedenartigkeit der Reaktionen versagt sie.

E. Bergmann und A. Frh. v. Christiani führen wichtige Tatsachen an, aus denen hervorgeht, daß durch die Hypothese des gekreuzt konjugierten Systems die Änderungen der Aktivität infolge innerer Änderungen im Molekül nicht erklärt werden können. Ich meine dabei die von genannten Autoren festgestellte Erhöhung der Aktivität beim Übergang von Diphenyl-dibenzofulven zum Di-biphenylen-äthenen und Dixanthylen. Dabei möchte ich an die folgenden, von mir

¹⁾ Meisenheimer, Ann. Chem. 456, 126 (1927), erklärt diese Beziehungen von einem anderen Standpunkte aus.

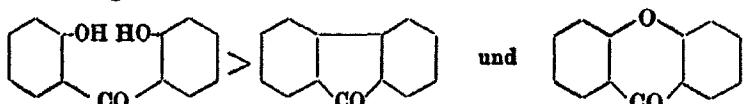
untersuchten Reihen von Verbindungen mit doppelter Funktion erinnern¹⁾:



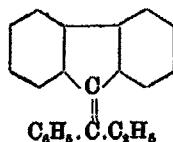
Diese Zusammenstellung zeigt, daß bei einer Verdoppelung der Funktionen je nach dem Grade der Substitution bald eine Erhöhung, bald eine Erniedrigung der Aktivität eintritt. Die von den genannten Autoren gefundenen Tatsachen gehören nach meiner Ansicht zu der ersten Gruppe.

Die Änderung der Aktivität in der von den Autoren untersuchten Fulvenreihe könnte, wie ich glaube, folgendermaßen erklärt werden:

In der Arbeit von Graebe²⁾ finden sich die folgenden Beziehungen der Aktivität:



E. Bergmann und A. Frh. v. Christiani stellen bei den einfachsten Vertretern der Fulvenreihe, bei ihren Analogen mit offener Kette und endlich bei



fest, daß die Doppelbindung träge ist. Vielleicht spielt hierbei nach Staudinger das gekreuzt konjugierte System eine Rolle; wahrscheinlich ist für die letztere Verbindung die von Graebe betonte Diorthostellung von Bedeutung. Beim Ringschluß zwischen den Phenylresten, beim Übergang zum Di-biphenylenäthen und Dixanthylen, tritt eine Verdoppelung der Funktionen ein, und es entstehen statt einer Diorthostellung zwei nahe Diorthostellungen; daraus ergibt sich nach dem Gesetz der

¹⁾ Ber. 61, 845 (1928).

²⁾ Ann. Chem. 254, 265 (1889).

Periodizität ein Wendepunkt der Eigenschaften und die Erhöhung der Aktivität.

Meiner Ansicht nach stehen alle diese Tatsachen mit der Theorie von Thiele im Widerspruch, woraus hervorgeht, daß diese nur für ein beschränktes Gebiet anwendbar ist. E. Bergmann und A. Frh. v. Christiani erklären die Erhöhung der Aktivität in der Fulvenreihe beim Übergang zum Di-biphenylenäthen und Dixanthylen damit, daß bei diesen Übergängen das „gekreuzt konjugierte System“ nicht streng angewendet werden kann. Dieser Versuch, die Theorie von Thiele Tatsachen anzupassen, für die sie versagt, ist meiner Ansicht nach wenig überzeugend.

Mitteilung aus dem Laboratorium für organische Chemie der Universität
Jassy

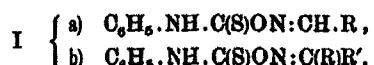
Die Einwirkung der Senföle auf Oxime

(2. Mitteilung)

Von C. V. Gheorghiu

(Eingegangen am 11. März 1931)

In einer früheren Mitteilung von Prof. An. Obregia und mir¹⁾ haben wir gezeigt, daß die Senföle verhältnismäßig leicht mit Oximen reagieren, indem sie unisolierbare Additionsprodukte bilden, die eine mehr oder weniger komplizierte Umwandlung erleiden, je nachdem die Einwirkung auf Ketoxime oder Aldoxime erfolgt.



Die Aldoximadditionsprodukte zersetzen sich sofort nach ihrer Entstehung unter Bildung von Thiocarbanilid (bzw. Diarylthioharnstoffen), Kohlenoxysulfid und dem dem Oxim entsprechenden Nitril.

In geringerem Maße erleiden sie auch eine Autoxydation, die zu Schwefel und zu denselben Zerfallsprodukten führt.

Die Ketoximadditionsprodukte (Ib) wandeln sich durch einen Autoxydationsprozeß in die entsprechenden Sauerstoffverbindungen — Carbanilidoketoxime (II) — um.



In derselben Mitteilung wurde gezeigt, daß die α -Isotetrosoketone (Diacetylmonoxim, α - und β -Benzilmonoxim) Dimethylglyoxim, Benzhydrosäure und Isonitrosolävulinsäure mit den Senfölen nicht reagieren.

¹⁾ An. Obregia u. C. V. Gheorghiu, dies. Journ. [2] 228, 239 (1930); vgl. auch C. V. Gheorghiu, L'action des isosulfocyanates sur les oximes. (thèse), Ann. Sc. Univ. Jassy. XVI. 890—458 und Bull. Soc. Chim. France 41, 50 (1927).

Es war daher von Interesse zu erfahren, ob die Einführung einer Gruppe von negativem oder positivem Charakter in den Benzolkern eines aromatischen Oxims die Senföleinwirkung auf irgendwelche Weise ändert oder verhindert.

Zu diesem Zwecke wurde die Einwirkung des Phenylsenföls, sowie des ortho- und para-Tolylsenföls auf einige Nitrooxime, Aminooxime und auf ortho- und para-Chlorbenzaldoxime untersucht.

Die Nitrobenzantialdoxime (ortho, meta und para), m-Nitroanisaldoxim und m-Nitroacetophenonoxim reagieren mit Senfölen weder in der Kälte noch beim Erwärmen in Gegenwart von Verdünnungsmitteln.

Dieses Ausbleiben der Reaktion der Nitrooxime ist durch den negativen Charakter der Nitrogruppe verursacht.

So haben Michael und Cobb¹⁾ festgestellt, daß, während das Phenol mit Phenylisocyanat in der Kälte leicht reagiert, mit Nitrophenol eine Reaktion erst beim Erwärmen auf 150 bis 170° stattfindet, wobei nur Spuren eines Urethanderivats gewonnen werden konnten. Mit Pikrinsäure tritt überhaupt keine Einwirkung ein.

Was die isomeren Nitrophenole betrifft, haben W. Ostwald²⁾, Alexeyeff und E. Werner³⁾ gezeigt, daß o-Nitrophenol die stärkste saure Eigenschaft besitzt, dann kommt das para- und schließlich das meta-Derivat. Infolgedessen tritt beim o- und p-Nitrophenol mit Phenylisocyanat bei Zimmertemperatur keine Urethanbildung ein, sondern man beobachtet eine sehr allmählich verlaufende Polymerisation des Reagens, während sich beim meta-Derivat das entsprechende Urethan bildet.

Dasselbe gilt auch für Nitroaniline. Während Phenylisocyanat mit Anilin leicht reagiert, geht die Einwirkung auf Nitroaniline langsamer, und zwar dem Verlust an basischer Eigenschaft entsprechend, vor sich.

Nach Lellmann⁴⁾ ist die Herabsetzung der basischen Eigenschaft des Anilins bei Einführung der Nitrogruppe in die

¹⁾ Ann. Chem. 363, 64 (1908); Chem. Zentralbl. 1908, II, S. 1723.

²⁾ Dies. Journ. 32, 854 (1885).

³⁾ Bull. Soc. Chim. France (8) 2, 717.

⁴⁾ Za. physik. Chem. 4, 341.

ortho-Stellung bedeutend stärker als in die para-Stellung und bei dieser wieder größer als in der meta-Stellung.

Weiter hat Losanitsch¹⁾ gezeigt, daß Phenylsenföl mit o- und p-Nitroanilin sogar bei 220° nicht reagiert, während es mit m-Nitroanilin schon bei gewöhnlicher Temperatur meta-Nitrothiocarbanilid bildet.²⁾

In unserem Falle trat die Einwirkung auch bei den meta-Isomeren nicht ein.

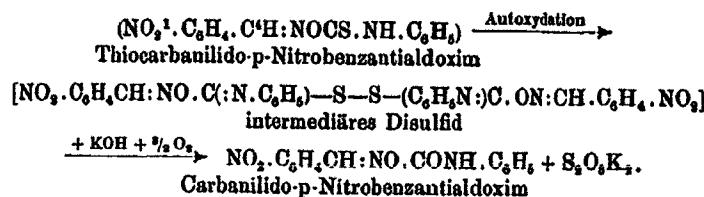
Tatsächlich wurde das Fehlen der Reaktionsfähigkeit, wie oben erwähnt, bei m-Nitrobenzaldoxim und auch bei m-Nitroanisaldoxim und m-Nitroacetophenonoxim festgestellt. Hier sei daran erinnert, daß die Senföle eine geringere Reaktionsfähigkeit als die entsprechenden Isocyanate haben.

Während Phenylsenföl auf Nitrobenzaldoxime nicht einwirkt, gibt Phenylisocyanat mit diesen Oximen leicht Carb-anilidooxime.³⁾

In alkoholisch-alkalischem Medium (KOH) reagiert jedoch auch Phenylsenföl mit Nitrobenzaldoximen leicht. Es bilden sich aber nur Zersetzungprodukte der direkten Additionsprodukte (Thiocarbanilidooxime), oder der durch Autoxydation entstehenden Carbanilidooxime.

Beispielsweise werden bei der Einwirkung von Phenylsenföl auf p-Nitrobenzantialdoxim: p-Nitrobenzonitril, Carb-anilid, Anilin, Kaliumthiosulfat und das ursprüngliche Oxim isoliert.

Diese Substanzen entstehen aus dem Additionsprodukt nach folgendem Schema:



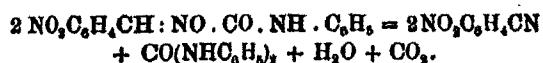
¹⁾ Ber. 14, 2865 (1881).

²⁾ Brückner [(Ber. 7, 1235 (1874)] hat gezeigt, daß Phenylsenföl kaum bei 100° mit meta-Nitranilin in Reaktion tritt.

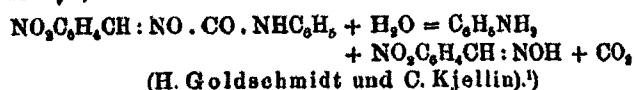
³⁾ H. Goldschmidt, Ber. 23, 2163 (1890); H. Goldschmidt u. Kjellin, Ber. 24, 2548 (1891); H. Goldschmidt u. W. H. von Riet-schoten, Ber. 26, 2100 (1893).

Das Autoxydationsprodukt — Carbanilido-p-Nitrobenzantialdoxim — erleidet sofort eine doppelte Zersetzung.

Es bildet sich Nitril und Carbanilid:



Ferner entstehen durch Hydrolyse in Gegenwart von Kaliumhydroxyd, Anilin und Oxim:



Kaliumhydroxyd begünstigt also die Einwirkung des Phenylsenföls auf Nitrobenzaldoxime und gleichzeitig auch die Autoxydation und Zersetzung des Additionsproduktes. Im Falle des p-Nitrobenzantialdoxins wurde die Bildung des Thiocarbonanilids durch direkte Zersetzung des Additionsproduktes nicht beobachtet. Dieses wurde aber bei dem o-Isomeren isoliert.

Bei der Einwirkung des Phenylsenföls auf Chlorbenzaldoxime (p- und o-Isomere) haben wir, unserem Erwarten gemäß keine Reaktionsfähigkeit konstatiert.

Die Einführung von Chlor in den Benzolkern steigert den negativen Charakter einer Verbindung in geringerem Maße als die Nitrogruppe (vgl. die Dissoziationskonstante der Chlor- und Nitro-Benzoesäure²), jedoch vermindert sie die Reaktionsfähigkeit besonders bei der in der ortho-Stelle sich befindenden Gruppe.

In dieser Beziehung haben Georg Malcon Dyson, H. John Georg und R. Fergus Hunter³ gezeigt, daß die Einwirkung des Thiocarbonylchlorides auf die Chloraniline durch ein o-Chlor gehemmt, durch zwei aber vollkommen verhindert wird.

Bei den Aminooximen haben wir festgestellt, daß die in der para-Stellung befindliche Aminogruppe, die Einwirkung der Senföle auf die Oximgruppe vollkommen verhindert.

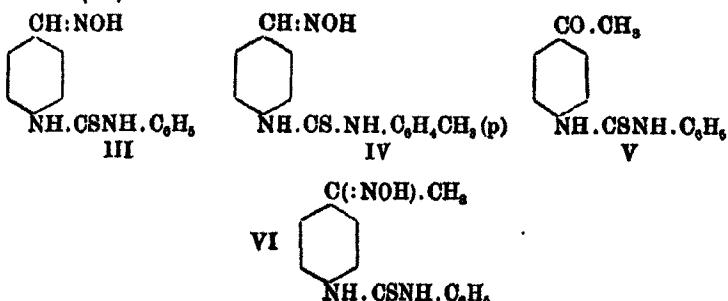
¹⁾ Ber. 24, 2548 (1891).

²⁾ Dissoziationskonstante: Benzoesäure 0,005, m-Chlorbenzoesäure 0,015, o-Chlor- 0,182 und p-Chlor- 0,009, m-Nitrobenzoesäure 0,084, o-Nitro- 0,616 und p-Nitro- 0,089.

³⁾ Journ. chem. Soc. London S. 8041 (1926); Chem. Zentralbl. 1927, I, S. 1000.

Eine Reaktion findet nur mit der Aminogruppe statt.

So bilden sich aus p-Aminobenzaldoxim mit Phenylsenföl und p-Tolylsenföl: Thiocarbanilido-p-Aminobenzaldoxim (III) und p-Thiocarbotoluido-p-Aminobenzaldoxim (IV).



Analog gibt p-Aminoacetophenonoxim mit Phenylsenföl Thiocarbanilido-p-Aminoacetophenonoxim (VI).

Als Beweis dafür, daß die Senföle in Wirklichkeit in diesem Falle nur mit der Aminogruppe reagieren, haben wir das letztere Produkt (VI) durch Oximierung des aus Phenylsenföl und p-Aminoacetophenon entstehenden Thiocarbanilido-p-aminoacetophenon (V) dargestellt.

Ja noch mehr: jene Carbanilidoaminooxime sind in Alkalien löslich (unter Bildung von Oximsalzen¹⁾) und mit Säuren fällbar.

Eine Ausnahme scheint die Reaktion von o-Tolylsenföl mit p-Aminobenzaldoxim zu bieten. Es entstehen in diesem Falle Di-o-tolylthioharnstoff und Schwefel neben einem Öl, das auch nach einem Monat nicht zur Krystallisation zu bringen ist.

Die Bildung der erwähnten Produkte zeigt, daß in diesem Falle auch die Oximgruppe reagiert, da jene Substanzen nur aus dem Produkt der Addition von Senföl an die Oximgruppe durch nachfolgende Zersetzung und Autoxydation zu entstehen vermögen (vgl. 1. Mitteilung).

¹⁾ Es wäre anzunehmen, daß die Salzbildung auch durch Fixierung des Metalls an den Schwefel nach Tautomerisierung der erwähnten Verbindungen in die Thiolform stattfindet. Die freie Aminogruppe müßte dann im Stande sein, lösliche Salze mit Säuren zu bilden, was aber nicht der Fall ist.

Auch beim m-Aminoanisaldoxim reagiert mit Phenylsenföl nur die Aminogruppe und es bildet sich: Thiocarbanilido-m-aminoanisaldoxim (VII)



Sind die Wasserstoffatome der Aminogruppe des p-Amino-benzaldoxims durch Alkyle substituiert, so bleibt die Dialkylaminogruppe ohne Einfluß bei der Einwirkung des Phenylsenföls.

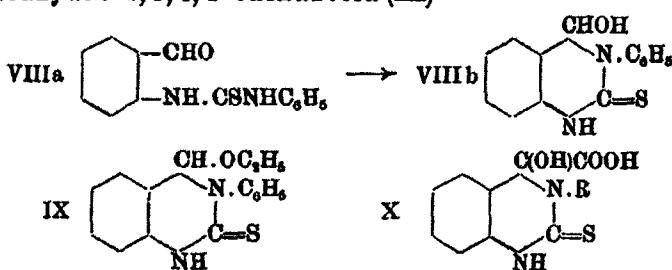
So reagiert p-Dimethylaminobenzaldoxim mit Phenylsenföl ebenso leicht wie die Benzaldoxime, aber es bilden sich nur die Zersetzungsprodukte der Additionsverbindung.

Die Einführung eines Säureradikale in die Aminogruppe eines Oxims verhindert die Einwirkung der Senföle vollkommen. So reagieren para- und auch ortho-Acetylaminobenzaldoxim mit Senfölen nicht.

Besonders interessant ist die Einwirkung der Senföle auf o-Aminobenzaldoxim. Phenylsenföl bildet mit diesem Oxim in alkoholischer Lösung unter schwacher Schwefelwasserstoffentwicklung neben Schwefel und einem zur Untersuchung nicht geeigneten Öl ein krystallinisches Produkt vom Schmp. 196°, mit Rotfärbung von 168°, ferner in kleiner Menge ein unlösliches Pulver vom Schmp. 212° (Rotfärbung).

Die beiden Verbindungen lösen sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe auf.

Das krystallinische Produkt von der Zusammensetzung $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{ON}_3\text{S}$ erwies sich als: 2-Thio-3-phenyl-4-äthoxy-tetrahydro-1,2,3,4-chinazolin (IX)



das zuerst von A. Reissert und H. Schaaf¹⁾ durch Erwärmen

¹⁾ Ber. 59, 2494 (1926).

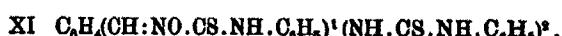
des Einwirkungsproduktes von Phenylsenföl auf Isatinsäure (X, R=C₆H₅) mit Alkohol dargestellt worden ist.

Das unlösliche Pulver zeigte die Zusammensetzung von 1 Mol. Aminobenzaldehyd + 1 Mol. Phenylsenföl (VIIIa).

Eine Verbindung von der gleichen Zusammensetzung haben A. Reissert und H. Schaaf beim Erwärmen des Einwirkungsproduktes von Phenylsenföl auf Isatinsäure (X, R=C₆H₅) in Benzol oder Xylool in mono- und dimolekularer Form erhalten, die sie als 2-Thio-3-phenyl-4-oxy-tetrahydro-1,2,8,4-chinazolin (VIIIb) betrachteten.

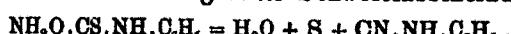
Unser unlösliches Produkt ist mit dem dimolekularen Produkt von A. Reissert und H. Schaaf identisch.

Die Bildung dieser Verbindungen (VIIIb u. IX) neben Schwefel kann man erklären, indem man annimmt, daß o-Aminobenzaldoxim mit 2 Mol. Phenylsenföl reagiert, und daß das zuerst gebildete Additionsprodukt — Dithiocarbanilido-o-amino-benzaldoxim (XI) — sofort eine Hydrolyse unter Bildung von Thiocarbanilido-o-aminobenzaldehyd (VIIIa) und Phenylhydroxylthioharnstoff erleidet.



Das zuerst vermutete Thiocarbanilidoderivat (VIIIa) bildet unter Ringschluß das Produkt VIIIb, das sich bei Gegenwart von Alkohol zu 2-Thio-3-phenyl-4-äthoxy-tetrahydro-1,2,8,4-chinazolin (IX) verestert.

Phenylhydroxylthioharnstoff erleidet sofort die von R. Schiff¹⁾, Fr. Tiemann²⁾ und L. Voltmer³⁾ beobachtete charakteristische Zersetzung unter Schwefelabscheidung:



Phenylcyanamid (bzw. seine Kondensationsprodukte), welches aus der erwähnten Zersetzung entstehen konnte, wurde nicht isoliert.

Vermutlich ist es im gebildeten Öl zurückgeblieben.

Auch Voltmer erhielt durch Einwirkung von Phenylsenföl auf Hydroxylamin außer Schwefel ein schwer zu reinigendes Öl.

¹⁾ Ber. 9, 574 (1876).

²⁾ Ber. 22, 1989 (1889).

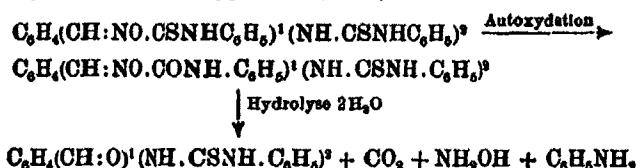
³⁾ Ber. 24, 378 (1891).

„Läßt man die Einwirkung des Hydroxylamins auf Phenylsenföl unter Erwärmen vor sich gehen, so erhält man unter plötzlicher Abscheidung von Schwefel ein dunkles Öl, dessen Bestandteile höchst schwierig zu isolieren sind.“

„Fertig gebildeter Phenylhydroxylthioharnstoff erleidet Zersetzung schon bei längerem Aufbewahren.“

Obwohl die Bildung der isolierten Produkte im Sinne dieser Auffassung zu erklären wäre, so könnte unter Heranziehung der Ergebnisse unserer früheren Arbeit, auch hier eine Autoxydation stattfinden.

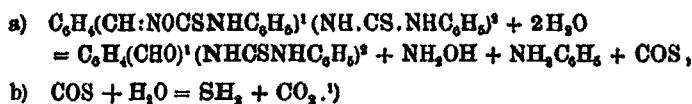
Das Senföladditionsprodukt (XI) erleidet nach erfolgter Autoxydation eine doppelte Hydrolyse:



Es bildet sich neben Schwefel, Thiocarbanilido-o-amino-benzaldehyd (der unter Ringschluß erst in das Produkt VIII b, dann schließlich durch Esterifizierung in das Produkt IX umwandelt), Hydroxylamin, Kohlensäureanhydrid und Anilin.

Von diesen Produkten wurden außer den zwei ersten nur das Kohlendioxyd mit Sicherheit nachgewiesen.

Die Schwefelwasserstoffentwicklung beim Beginn der Einwirkung hat seine Ursache in einer Hydrolyse des Kohlenoxy-sulfids, das durch eine hydrolytische Zersetzung des direkten Additionsproduktes (XI) entsteht:



Die Anwesenheit des Anilins konnten wir, der sekundären Reaktionen wegen, nicht mit Sicherheit feststellen. Das Hydroxylamin ist unbeständig und sofort zersetztlich.³⁾

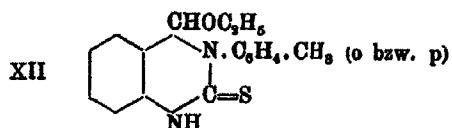
¹⁾ V. Meyer u. P. Jacobsohn, I, II, 1868 (1918).

²⁾ Kotolow, Ber. 26, R. 761 (1893); Dunstan u. Dymond, Journ. Chem. Soc. London 51, 64 (1887); V. Meyer, Ann. Chem. 261, 126, 408 (1891).

Ein Beweis dafür, daß die Bildung der isolierten Produkte tatsächlich infolge einer Hydrolyse des Additionsproduktes vor oder nach der Autoxydation stattfindet, liegt darin, daß die Einwirkung des Phenylsenföls auf o-Aminobenzaldoxim in Lösungsmitteln, die keine Hydrolyse bewirken (Benzol, Äther) nicht eintritt.

Die Bildung des 2-Thio-3-phenyl-4-äthoxy-tetrahydro-1,2,3,4-chinazolins findet auch in alkoholischer Lösung bei der Einwirkung des Phenylsenföls auf o-Aminobenzaldehyds, und ebenso auf eine Anhydroverbindung des o-Aminobenzaldehyds¹⁾ statt.

Ortho- und para-Tolylsenföl reagieren in ähnlicher Weise mit o-Aminobenzaldoxim. Es ist aber hervorzuheben, daß in diesem Falle die Esterifizierungsfähigkeit derartig groß ist, daß nur die Äthylester des Tetrahydrochinazolinderivats: 2-Thio-3-tolyl-4-äthoxy-tetrahydro-1,2,3,4-chinazolin (XII) isolierbar sind.



Zwecks weiterer Identifizierung wurden diese Ester auch direkt aus Isatin und ortho- bzw. para-Tolylsenföl dargestellt. In diesem Falle bilden sich zuerst die betreffenden 2-Thio-3-tolyl-4-oxy-tetrahydro-1,2,3,4-chinazolincarbonsäuren (X, R=C₆H₄CH₃).

Diese wandeln sich nach mehrstündigem Erwärmen mit Alkohol durch Esterifizierung unter Kohlensäureanhydridentwicklung in die erwähnten, aus o-Aminobenzaldoxim erhaltenen Tetrahydrochinazolin-Derivate (XII) um.

Die bei der Einwirkung der Senföle auf o-Aminobenzaldoxim erhaltenen Produkte geben Halochromieerscheinungen mit Schwefelsäure und Überchlorsäure sowie Rotfärbung vor dem Schmelzen.

In gleicher Weise zeigen Halochromie mit Schwefelsäure

¹⁾ Vgl. die Fußnote bei der Einwirkung des Phenylsenföls auf o-Aminobenzaldehyd (Versuchsteil).

o-Aminobenzaldehyd und seine Anhydroverbindung zum Unterschied von dem entsprechenden Oxim.

Erfahrungen über die Einwirkung von Senfölen auf *m*-Aminobenzaldoxim sowie des Phenylisocyanats auf die hier untersuchten Aminooxime werden wir in einer späteren Mitteilung veröffentlichen.

Versuchsteil

1. *o*-Nitrobenzantialdoxim und Phenylsenföl

a) Ein äquimolekulares Gemisch von 2 g Oxim¹⁾ und 1,62 g Phenylsenföl in 30 ccm Alkohol gelöst, wird bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Nach 2 Wochen scheidet sich infolge Verdunsten des Lösungsmittels das unveränderte Oxim, durchtränkt von Senföl, aus. Eine Reaktion tritt selbst bei Erwärmen in benzolischer Lösung nicht ein. Ebensowenig reagieren *o*- und *p*-Tolylsenföle mit diesem Oxim.

b) Reaktion in alkalischem Medium. Man löst 2 g Oxim und 1,6 g Senföl in 20 ccm Alkohol und fügt 1,2 g Kaliumhydroxyd, gelöst in 4 ccm Wasser, und 20 ccm Alkohol hinzu.

Nach einigen Stunden beginnen sich farblose Krystalle abzuscheiden.

Die nach 12 Stunden abfiltrierten Krystalle werden mit warmen Benzol behandelt und filtriert. Der in Benzol gelöste Teil gibt beim Zusatz von Ligroin nadelförmige Krystalle vom Schmp. 109°, die mit *o*-Nitrobenzonitril identisch sind.

Der auf dem Filter gebliebene unlösliche Teil wird mit Wasser gewaschen und aus Alkohol krystallisiert. So gewinnt man Thiocarbanilid und eine kleine Menge Carbanilid.

Die wäßrige Lösung, die beim Waschen des in Benzol unlöslichen Teils erhalten wurde, zeigte sämtliche Reaktionen des Kaliumthiosulfats.

In der ursprünglichen alkoholischen Lösung wird nach Zusatz von Wasser und Filtrieren des noch abgeschiedenen Thiocarbanilids, das Anilin durch Chlorkalklösung nachgewiesen.

¹⁾ Darstellung: Gabriel, Ber. 15, 3067 (1882).

2. p-Nitrobenzantialdoxim¹⁾ und Phenylsenföl

Dieses Oxim reagiert weder in der Kälte noch bei Erwärmen in benzolischer Lösung mit Phenylsenföl.

In alkalischem Medium tritt die Einwirkung leicht ein; es bilden sich aber nur die Zersetzungsprodukte des Carbanilido-p-nitrobenzaldoxims.

Von den zahlreichen Versuchen, die wir ausgeführt haben, führen wir folgende an:

Man löst 8,32 g Oxim und 2,7 g Phenylsenföl in 60 ccm Alkohol und fügt 1,8 g Kaliumhydroxyd, in 10 ccm Wasser gelöst, hinzu.

Die Lösung nimmt eine rote Färbung an, und nach einigen Stunden (3—4 Stunden) setzen sich farblose Krystalle ab. Diese werden nach 24 Stunden abfiltriert und, um Ölspuren zu entfernen, mit Äther gewaschen. Durch Behandeln mit warmem Benzol erhält man aus dem Filtrat, nach Umkrystallisieren aus Wasseralkoholgemisch, p-Nitrobenzonitril vom Schmp. 147°.

Der in Benzol unlösliche Teil wird nach dem Waschen mit Schwefelkohlenstoff aus Alkohol umkrystallisiert und erweist sich als Carbanilid vom Schmp. 235° (Mischungsprobe).

Zu der ursprünglichen Lösung gibt man Wasser und filtert den entstehenden Niederschlag. Durch fraktionierte Krystallisation erhält man noch eine kleine Menge Nitrit und Carbanilid. Im Filtrat wurden Anilin und Kaliumthiosulfat nachgewiesen; durch Einleiten von Kohlendioxyd entstand ein krystallinischer Niederschlag, der mit p-Nitrobenzantialdoxim identisch war.

Wegen totaler Autoxydation des SenföladDITIONSproduktes wurde keine Bildung von Thiocarbanilid beobachtet.

3. m-Nitrobenzantialdoxim¹⁾ und Phenylsenföl

Dieses Oxim reagiert mit Phenylsenföl weder bei gewöhnlicher Temperatur noch beim Erwärmen in benzolischer Lösung.

Im alkalischen Medium wurden, wie beim p-Isomer nur die Zersetzungsprodukte: Schwefel, Anilin, Carbanilid und Kaliumthiosulfat identifiziert.

¹⁾ Darstellung: Gabriel, Ber. 15, 3067 (1882).

Auch Nitroanisaldoxim und m-Nitroacetophenonoxim reagieren mit Senfölen nicht.

4. o-Chlorbenzantialdoxim¹⁾ und Phenylsenföl

Ein äquimolekulares Gemisch von 3 g Oxim und 2,6 g Senföl in 25 ccm Alkohol gelöst, wird bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach 2 Wochen scheidet sich infolge Abdunsten des Lösungsmittels das unveränderte Oxim, durchtränkt von Senföl, aus. Eine Einwirkung trat auch bei Gegenwart von Kaliumhydroxyd nicht ein. Ebensowenig reagiert p-Chlorbenzantialdoxim in alkoholischer Lösung mit Phenylsenföl.

5. p-Aminobenzaldoxim und Phenylsenföl

Thiocarbanilido-p-Aminobenzaldoxim (III)

Zu einer Lösung von 1,4 g (1 Mol.) p-Aminobenzaldoxim²⁾ in 20 ccm Alkohol fügt man 1,4 g (1 Mol.) Phenylsenföl hinzu. Schon nach 5 Minuten beginnt eine Abscheidung von gelblichen Krystallen.

Diese werden nach 7 Stunden abgesogen, getrocknet und aus Alkohol umkrystallisiert. Mikroskopische gelbe Nadeln. Schmp. 148° unter Gasentwicklung. Löslich in Alkalien und durch Säure fällbar. Ausbeute fast quantitativ.

0,2195, 0,1985 g Subst.: 0,4925, 0,4487 g CO₂, 0,0931, 0,0842 g H₂O.

C ₁₄ H ₁₅ ON ₃ S	Ber. C 61,98	H 4,79
	Gef. „ 61,16, 61,89	„ 4,74, 4,74

Weitere Versuche im Verhältnis von 2 Mol. Phenylsenföl und 1 Mol. Oxim haben zu dem gleichen Ergebnis geführt.

Es ist bemerkenswert, daß die Einwirkung in benzolischer Lösung auch beim Erwärmen nicht eintritt.

6. p-Aminobenzaldoxim und p-Tolylsenföl

p-Thiocarbotoluido-p-Aminobenzaldoxim (IV)

1 g Oxim in 20 ccm wird in Alkohol gelöst und mit 2,2 g p-Tolylsenföl in 10 ccm Alkohol versetzt.

¹⁾ Darstellung: Erdmann u. Schwechten, Ann. Chem. 260, 56 (1890).

²⁾ Darstellung: Ber. 16, 2001 (1888).

Nach 2 Stunden beginnt eine Abscheidung von schwach-gelb gefärbten Krystallen. Nach 8 Stunden werden sie abgesaugt und aus Alkohol (schwer löslich) umkristallisiert. Fast farblose mikroskopische Nadeln vom Schmp. 172—173° unter Gasentwicklung. Ausbeute fast quantitativ.

0,1574 g Subst.: 0,0638 g CO₂, 0,079 g H₂O.

C ₁₆ H ₁₅ ON ₂ S	Ber. C 68,15	H 5,26
	Gef. „ 62,94	„ 5,61

7. p-Aminobenzaldoxim und o-Tolylsenföl

Ein äquimolekulares Gemisch von 1 g Oxim und 2,2 g Senföl in 25 ccm Alkohol wird bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach ungefähr 6 Tagen (in anderen Versuchen nach 2 Wochen) beginnt eine Abscheidung von seidenglänzenden Krystallen. Die abgeschiedenen Krystalle wurden nach Umkristallisieren aus Alkohol als Di-o-tolylthioharustoff erkannt. (Nachweis: Krystallform, Schmelzpunkt und Mischschmelzprobe). Bei der Umkristallisation wurde auch eine kleine Menge Schwefel isoliert. In alkoholischer Lösung scheidet sich noch immer mehr Di-o-tolylthioharnstoff ab und es bleibt dann ein gelbes Öl zurück, das selbst nach 2 Monaten nicht zur Krystallisation zu bringen war.

8. p-Aminoacetophenonoxim und Phenylsenföl

Thiocarbanilido-p-Aminoacetophenonoxim (VI)

Ein äquimolekulares Gemisch von 1,5 g p-Aminoaceto-phenonoxim¹⁾ und 1,3 g Senföl wird in 40 ccm Alkohol gelöst und bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Nach kurzer Zeit trübt sich die Lösung und 12 Stunden später scheidet sich das Thiocarbanilidoderivat ab, das aus Alkohol umkristallisiert, mikroskopische Blättchen bildet. Es zersetzt sich bei 165—170°, unter Rotfärbung und Gasentwicklung.

Löslich in Alkalien und durch Säuren fällbar. Ausbeute fast quantitativ:

0,1776 g Subst.: 0,4094 g CO₂, 0,0789 g H₂O. — 0,1685 g Subst.: 0,1278 g SO₄Ba (Pringsheim).

C ₁₆ H ₁₅ ON ₂ S	Ber. C 68,15	H 5,26	S 11,28
	Gef. „ 62,85	„ 4,96	„ 11,80

¹⁾ Darstellung: Münchmeyer, Ber. 20, 512 (1887).

Versuche im Verhältnis von 1 Mol. Oxim und 2 Mol. Senföl führten zu dem gleichen Resultat.

Thiocarbanilido-p-aminoacetophenon (V)

Um zu zeigen, daß das Phenylsenföl tatsächlich mit der Aminogruppe reagiert, haben wir das Einwirkungsprodukt von Phenylsenföl auf p-Aminoacetophenon (V) oximierte. Man erhält dieselbe Substanz wie bei der Einwirkung auf das Oxim.

0,8 g p-Amidoacetophenon in 10 ccm warmen Alkohols gelöst, werden mit 0,8 g Phenylsenföl gemischt und bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen.

Nach 24 Stunden scheidet sich Thiocarbanilido-p-aminoacetophenon in farblosen Krystallen aus, die nach Umkristallisieren aus Alkohol bei 163—164° schmelzen.

0,2118 g Subst.: 0,5175 g CO₂, 0,1018 g H₂O.

C ₁₆ H ₁₄ ON ₂ S	Ber. C 66,66	H 5,18
	Gef. „ 66,70	„ 5,89

Das Thiocarbanilidoderivat (V) wird mit Alkohol befeuchtet (schwer löslich) und mit einer wäßrigen Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat versetzt.

Bei Hinzufügen von wäßriger Natronlauge löst sich das Thiocarbanilidoderivat mit schwach gelber Färbung und bei Salzsäurezusatz scheidet sich ein krystallinisches Produkt aus. Nach Umkristallisieren aus Alkohol bilden sich, in Natronlauge lösliche, farblose Blättchen, die unter Rotfärbung und Gasentwicklung bei 165—170° sich zersetzen.

Die Mischprobe mit Thiocarbanilido-p-aminoacetophenon-Oxim (VI) zeigt dieselbe Zersetzung bei 165—170°.

9. m-Aminoanisaldoxim und Phenylsenföl

m - Aminoanisaldoxim, C₈H₉(CH:NOH)¹(NH₂)²(OCH₃)⁴ wurde durch Reduktion mit Ammoniumsulfid aus m-Nitroanisaldoxim (Schmp. 166°) dargestellt.

Das Reduktionsprodukt bildet nach wiederholter Umkristallisation aus Alkohol fast farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 132—133°.

0,2784 g Subst.: 0,5852 g CO₂, 0,1589 g H₂O.

C ₈ H ₁₀ O ₂ N ₂	Ber. C 57,88	H 6,06
	Gef. „ 57,85	„ 6,98

Thiocarbanilido-m-aminoanisaldoxim (VII)

Eine Lösung von 1 g (1 Mol.) m-Aminoanisaldoxim und 1,6 g (2 Mol.) Phenylsenföl in 50 ccm Alkohol wird bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Die anfangs klare Lösung scheidet nach ungefähr 12 Stunden gelbliche Krystalle aus. Nach Absaugungen und Umkristallisieren aus Alkohol erhält man schwach gelb gefärbte breite Nadeln vom Schmelzpunkt 152° unter Gasentwicklung. Sie lösen sich in Alkalilauge und fallen durch Säuren wieder aus.

0,2181 g Subst.: 0,6117 g CO₂, 0,1015 g H₂O.

C ₁₅ H ₁₆ O ₃ N ₂ S	Ber. C 59,80	H 4,98
	Gef. „ 59,86	„ 4,87

Ausbeute 1,2 g.

Zum Schluß scheidet sich in alkoholischer Lösung mit durchdringendem Senfölgeruch noch eine kleine Menge des Thiocarbanilidderivates ab.

10. Dimethylaminobenzaldoxim und Phenylsenföl

Ein äquimolekulares Gemisch von 1,6 g Oxim und 1,85 g Senföl in 40 ccm Alkohol gelöst, wird bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen.

Nach etwa 12 Stunden beginnt, wie bei den Benzaldoximen, eine Ausscheidung von Thiocarbanilid und Schwefel. Man gibt 24 Stunden später Wasser hinzu, filtriert und trennt die erwähnten Produkte durch Umkristallisieren aus Alkohol. Das Filtrat wird mit Äther ausgeschüttelt; die ätherische Lösung hinterläßt eine geringe Menge eines schwach gelb gefärbten Öles, indem sich weiter noch ein wenig Thiocarbanilid und Schwefel abscheiden.

Reinigung und Identifizierung dieses Öls ist wegen Mangel an Substanz nicht ausgeführt worden. Entsprechend der Ähnlichkeit der Einwirkung mit dem Benzaldoxim, ist höchstwahrscheinlich p-Dimethylaminobenzonitril in diesem Öl enthalten.

* * *

p-Acetylaminobenzaldoxim reagiert ebensowenig wie das ortho-Isomere mit Senfölen.

11. o-Aminobenzaldoxim und Phenylsenföl

2-Thio-3-phenyl-4-äthoxy-tetrahydro-1,2,3,4-chinazolin (IX)

2-Thio-3-phenyl-4-oxy-tetrahydro-1,2,3,4-chinazolin (VIIIa)

Zu einer Lösung von 4 g (1 Mol.) o-Aminobenzaldoxim¹⁾ in 60 ccm Alkohol fügt man 8 g (2 Mol.) Phenylsenföl, in 10 ccm Alkohol gelöst, hinzu.

Nach ungefähr einer Stunde tritt eine, mit Bleiacetatpapier erkennbare, schwache Schwefelwasserstoffentwicklung ein.

24 Stunden später scheiden sich aus der Lösung Schwefelkrystalle sowie ein schwach gelb gefärbter krystallinischer Niederschlag aus.

Durch Filtrieren gewinnt man 0,9 g Rohprodukt.

Von Tag zu Tag lassen sich weitere 2 g, 1,0 g, 1,2 g, 1,8 g Rohprodukt von stets weniger ausgeprägt gelber Farbe isolieren. Im ganzen 6,9 g. Zuletzt bleibt ein viscoses, bräunlichrotes Öl zurück, das sich in ein glasartiges Harz umwandelt.

Durch Waschen mit Schwefelkohlenstoff, um Schwefel zu entfernen, gibt das Rohprodukt nach zahlreichem Umkrystallisieren eine kleine Menge eines unlöslichen Pulvers vom Schmp. 212° mit Rotfärbung, sowie ein in prismatischen Nadeln krystallisierendes Produkt vom Schmp. 196° mit Rotfärbung über 168°.

Letztere Verbindung, schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln — Alkohol, Benzol, Aceton u. a. — ist in kaltem Pyridin, sowie in warmer Essigsäure löslich.

Sie löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe, die sich auf Zusatz von wenig Wasser oder Alkohol noch vertieft; bei weiterem Wasserzusatz scheidet sich die Substanz unverändert aus. Halochromie tritt auch mit Überchlorsäure ein.

Zufolge der Analyse — Aussehen, Halochromieerscheinung, Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt — erweist sich dieses Produkt identisch mit 2-Thio-3-phenyl-4-äthoxy-tetrahydro-

¹⁾ Darstellung: Gabriel, Meyer, Ber. 14, 2339 (1881).

1,2,8,4-chinazolin (IX), das zum erstenmal von A. Reissert und H. Schaaf¹⁾ durch Einwirkung von Phenylsenföl auf Isatin und Esterifizierung der daraus entstehenden Säure (X, R = C₆H₅) mit Äthylalkohol dargestellt wurde.

0,1507, 0,1882 g Subst.: 0,8766, 0,8441 g CO₂, 0,0776, 0,0704 g H₂O.
— 0,1780 g Subst.: 14,7 ccm N (24°, 748 mm). — 0,1101 g Subst.: 0,0908 g SO₄Ba.

C ₁₆ H ₁₆ ON ₂ S	Ber. C 67,55	H 5,87	N 9,86	S 11,28
	Gef. „ 68,16, 67,91	„ 5,76, 5,70	“ 9,48	“ 11,32

Die Elementaranalyse des in Alkohol unlöslichen Produktes vom Schmp. 212° entspricht dem Thiocarbanilido-o-aminobenzaldehyd (2-Thio-3-phenyl-4-oxy-tetrahydro-1,2,3,4-chinazolin) (VIIIa bzw. VIIIb).

0,1488, 1283 g Subst.: 0,8581, 0,8185 g CO₂, 0,0668, 0,0621 g H₂O.
C₁₄H₁₄ON₂S Ber. C 65,58 H 4,72
 Gef. „ 65,68, 65,66 „ 4,98, 4,65

Reissert und Schaaf — a. a. O. — geben für das Dimere dieses Produktes den Schmp. 215° an.

Aller Wahrscheinlichkeit nach erleidet das zuerst gebildete, in Alkohol unlösliche Produkt, infolge des wiederholten Umkrystallisierens eine Esterifizierung, um sich in die Äthoxylverbindung umzuwandeln (IX).

Schon Reissert und Schaaf zeigten, daß das dimolekulare Chinazolinderivat (VIIIb) bei längerem Kochen mit viel Alkohol in das Ester (IX) übergeht.

Anderweitige Produkte und besonders das Thiocarbanilid ließen sich weder hier noch bei zahlreichen anderen Versuchen identifizieren.

Die Einwirkung tritt in ätherischer Lösung in der Kälte oder in benzolischer Lösung bei Erwärmen unter Rückflußkübler nicht ein.

Für einen anderen Versuch wurde ein Gemisch von 0,5 g o-Aminobenzaldoxim und 1 g Phenylsenföl in 10 ccm Alkohol gelöst und in einem mit Stopfen und Entwicklungsrohr versehenen Probierglas sich selbst überlassen. Das Entwicklungsrohr wird mit zwei kleinen Waschflaschen und einem Chlorcalciumrohr verbunden. Die erste Waschflasche enthält Baryt-

¹⁾ Ber. 59, 2498 (1928).

wasser, die zweite eine wäßrige Silbernitratlösung. Nach etwa 7 Stunden bildet sich in der ersten eine sehr kleine Haut von Bariumcarbonat.

Erst nach 24 Stunden beginnt eine Ausscheidung von Schwefelkristallen in der rot gewordenen Lösung und 2 Tage später konnte man im Probierglas kleine Glasblasen und an dem Entwicklungsrohr im Barytwasser einen reichlichen Niederschlag beobachten. (CO_2 - und COS -Anwesenheit¹⁾.)

Wenn nun die Waschflasche mit Silbernitratlösung mit dem Probierglas direkt in Verbindung gesetzt wird, so bildet sich nach kurzer Zeit ein schwarzer Niederschlag von Silbersulfid.

Aus dem Probierglas isoliert man, wie beim vorigen Versuche, neben Schwefel auch 2-Thio-3-phenyl-4-äthoxy-tetrahydro-1,2,3,4-chinazolin (IX).

12. o-Aminobenzaldehyd und Phenylsenföl

2-Thio-3-phenyl-4-äthoxy-tetrahydro-1,2,3,4-chinazolin (IX)

Ein äquimolekulares Gemisch von 1 g frisch dargestelltem Aminobenzaldehyd²⁾ und 1,1 g Phenylsenföl wird in 25 ccm Alkohol gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Nach 3 Tagen beginnt eine Abscheidung von farblosen Krystallen, welche nach Filtrieren und Waschen mit Äther auf einer Tonplatte, aus Alkohol umkrystallisiert werden.

Farblose prismatische Nadeln vom Schmp. 196° (Rotfärbung), dem Aussehen, Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt nach, identisch mit dem aus o-Aminobenzaldoxim und Senföl dargestelltem: 2-Thio-3-phenyl-4-äthoxy-tetrahydro-1,2,3,4-chinazolin (IX).

0,1878 g Subst.: 0,1598 g SO_4Ba .

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{ON}_2\text{S}$ Ber. S 11,28 Gef. S 11,27

Rote Färbung mit Schwefel- und Überchlorsäure.

Auch das o-Aminobenzaldehyd und seine Anhydroverbindung zeigen mit Schwefel Halochromie.³⁾

¹⁾ Kłason, dies. Journ. [2], 36, 64—71 (1887).

²⁾ Darstellung: E. Bamberger u. E. Demuth, Ber. 34, 1829 (1901).

³⁾ Bei der Darstellung des o-Aminobenzaldehyds nach der Vorschrift von E. Besthorn u. B. Geisselbrecht [Ber. 53, 1026 (1929)],

13. o-Aminobenzaldoxim und o-Tolylsenföl
2-Thio-8-o-tolyl-4-äthoxy-tetrahydro-1,2,3,4-chinazolin (XII)

Ein Gemisch von 1,2 g o-Aminobenzaldoxim und 2,7 g o-Tolylsenföl in 20 ccm Alkohol wird bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen.

Nach 2 Tagen beginnt eine Abscheidung von Schwefelkrystallen und etwas später auch von farblosen Krystallen.

Das Krystallgemisch wird nach 3 Tagen abgesaugt, mit warmen Alkohol behandelt und filtriert. Auf dem Filter bleiben neben Schwefel auch farblose Krystalle zurück. Zur Entfernung des Schwefels wird mit Schwefelkohlenstoff gewaschen und in warmem Alkohol gelöst. Aus den beiden alkoholischen Lösungen erhält man in Rosetten angeordnete, prismatische Krystalle vom Schmp. 228—230° unter Rotfärbung bei 180°: Das aus der Mutterlauge erhaltene Rohprodukt wurde in Pyridin gelöst und vom Schwefel abfiltriert.

Durch Wasserzusatz bis zur Trübung scheiden sich farblose Krystalle mit dem Schmp. 221° aus, welche nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 228—230° schmelzen, wie das zuerst erhaltene Produkt.

haben wir nach Destillieren, Neutralisieren mit Oxalsäure und Ausziehen mit Äther, statt o-Aminobenzaldehyd ein in Alkohol schwer lösliches Produkt vom Schmp. 201—202° erhalten, das mit Schwefelsäure Halochromie zeigte. Mit Phenylsenföl in Gegenwart von viel Alkohol ergibt sich nach 2 Monaten wiederum 2-Thio-8-phenyl-4-äthoxy-tetrahydro-1,2,3,4-chinazolin (IX) (Mischprobe).

Es ist sehr wahrscheinlich, daß das Reduktionsprodukt des o-Nitrobenzaldehyds mit Anhydro-tris-o-aminobenzaldehyd, beschrieben von F. Seidel [Ber. 59, 1894 (1926)], identisch ist. Dieser Verfasser gibt für diese Substanz nach mehrfachem Umlösen in Aceton und Einmengen des Lösungsmittels den Schmp. 285°. Bei einer anderen Darstellung erhielt er diese Verbindung mit dem Schmp. 160—175°, in anderen mit dem Schmp. 190—220° und nur nach vielfältiger Reinigung stieg der Schmp. auf 285°. Die Verbindung von Seidel nimmt in konz. Schwefelsäure, wie unser Produkt rote Färbung an. Mit Phenylhydrazin gibt es das Phenylhydrazon des o-Aminobenzaldehyds, wie unser Produkt mit Phenylsenföl denselben aus Aminobenzaldehyd erhaltenen Ester des Tetrahydrochinazolins bildet.

Nach Seidel hat sich auch technischer o-Aminobenzaldehyd als Anhydro-tris-o-aminobenzaldehyd erwiesen.

Mit Schwefelsäure Halochromie.

0,2095 g Subst.: 0,5252 g CO₂, 0,1087 g H₂O.

C ₁₇ H ₁₈ ON ₂ S	Ber. C 68,52	H 6,04
	Gef. „ 68,88	„ 5,80.

Ausbeute 2 g.

Bei einem anderen Versuche wurde aus der letzteren Mutterlauge nach Trennen des Tetrahydrochinazolinderivats auch eine kleine Menge von Di-o-tolylthioharnstoff isoliert.

In Acetonlösung wurde auch nach einer Woche keine Einwirkung bemerkt. Nach Zusatz von einem gleichen Volumen Alkohol scheidet sich später (nach 24 Stunden) ein Krystallgemisch aus.

Nach Absaugen und Waschen mit Schwefelkohlenstoff löst man die Krystalle in warmem Pyridin (schwer löslich). Schmelzpunkt 218—219°, mit Rotfärbung bei 190°. Nach erneutem Umkristallisieren schmelzen sie bei 228—230° und die Mischschmelzprobe mit dem Präparat der ersten Darstellung (XII) ergibt keine Depression.

In diesem Falle hat also die Esterifizierung des zuerst gebildeten Thiocarbotoluido-o-aminobenzaldehyd schon während der Einwirkung und nicht bei Umkristallisieren stattgefunden.

Es gelang uns nicht, das zuerst gebildete 2-Thio-3-o-tolyl-4-oxy-tetrahydro-1,2,3,4-chinazolin zu isolieren.

14. 2-Thio-3-o-tolyl-4-oxy-tetrahydro-1,2,3,4-chinazolin-carbonsäure (X, R=C₆H₄—CH₃(o))

Zur weiteren Identifizierung des Tetrahydrochinazolinderivats (XII) wurde es aus Isatin und o-Tolylsenföl nach Reissert und Schaaaf (a. a. O.) mittels der beim Phenylsenföl benutzten Methode dargestellt.

Eine Lösung von 3,5 g Isatin in 14 ccm n/2-Natronlauge wird mit 7,5 g o-Tolylsenföl in 40 ccm Alkohol versetzt und 2 Stunden am Rückflußkühlrohr gekocht.

Darauf wird der Alkohol abdestilliert, der Rückstand mit Wasser gemischt und mit Äther ausgezogen. Die wäßrige Lösung wird durch Salzsäure gefällt. Der Niederschlag wird zur Trennung von unverändert gebliebenem Isatin in kalter Soda-Lösung aufgenommen, filtriert und wieder mit Salzsäure gefällt.

Man erhält die Säure (X , $R=C_6H_4CH_3(o)$) als ein schwach-gelbes Krystallpulver. Im Capillarrohr rasch erhitzt, färbt sie sich rot bei $120-130^\circ$ und schmilzt unscharf unter Zersetzung bei $138-145^\circ$.

0,2120 g Subst.: 0,4782 g CO₂, 0,9905 g H₂O.
 $C_{10}H_{14}O_2N_2S$ Ber. C 61,14 H 4,45
 Gef. „ 60,87 „ 4,77

Diese Säure löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in Alkohol und verwandelte sich bei Erwärmen der alkoholischen Lösung am Rückflußkühler während 5 Stunden in die schwerlösliche Äthoxyverbindung des Tetrahydrochinazolinderivates (XII), das auch bei der Einwirkung des o-Tolylsenföls auf o-Aminobenzaldoxim erhalten wurde. Farblose prismatische Nadeln, die zu büschelförmigen Aggregaten vereinigt sind. Sie schmelzen bei $228-230^\circ$ und zeigen in Mischung mit 2-Thio-3-o-tolyl-4-äthoxy-tetrahydro-1,2,3,4-chinazolin (XII) keine Schmelzpunktdepression.

0,1422 g Subst.: 0,3568 g CO₂, 0,0822 g H₂O.
 $C_{11}H_{16}ON_2S$ Ber. C 68,52 H 6,04
 Gef. „ 68,86 „ 6,80

15. o-Aminobenzaldoxim und p-Tolylsenföl

2-Thio-3-p-tolyl-4-äthoxy-tetrahydro-1,2,3,4-chinazolin (XII). (Erste Darstellung)

Eine Lösung von 2,4 g p-Tolylsenföl und 1 g Oxim in 60 ccm Alkohol wird bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Die Einwirkung findet in ähnlicher Weise wie mit Phenylsenföl statt.

Aus dem Rohprodukt erhält man nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol neben Schwefel auch: 2-Thio-3-p-tolyl-4-äthoxy-tetrahydro-1,2,3,4-chinazolin (XII) in prismatischen Nadeln, die sich zu büschelförmigen Aggregaten vereinigen. Schmp. $169-171^\circ$ mit Rotfärbung bei 145° . Leicht löslich in Pyridin, schwer in den gebräuchlichen Lösungsmitteln; in warmem Benzol schwer löslich mit einer schwach violetten Färbung, die beim Erkalten verschwindet. Mit Schwefelsäure und Überchlorsäure rote Halochromie.

0,1721 g Subst.: 0,4340 g CO₂, 0,0957 g H₂O.
 $C_{11}H_{16}ON_2S$ Ber. C 68,52 H 6,04
 Gef. „ 68,82 „ 6,22

Zweite Darstellung des Produktes XII

0,5 g o-Aminobenzaldehyd und 0,8 g p-Tolylsenföl werden in 10 ccm Alkohol gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Die Einwirkung geht langsam vor sich, erst nach 5 Tagen scheiden sich Krystalle von Aussehen und Verhalten der aus dem Oxim dargestellten Tetrahydrochinazolinverbindung aus. Der Schmelzpunkt der so gewonnenen Substanz lag bei 169—171° und der Mischschmelzpunkt der auf die beiden Arten dargestellten Substanzen lag bei der gleichen Temperatur.

16. 2-Thio-3-p-tolyl-4-oxy-tetrahydro-1,2,3,4-chinazolin-carbonsäure (X, R=C₆H₄CH₃ p)

Zur weiteren Identifizierung der Äthoxyverbindung des Chinazolinderivates (XII) wurde es auch nach Reissert und Schaaf (a. a. O.) aus Isatin und p-Tolylsenföl dargestellt.

Wenn man unter denselben Bedingungen wie bei o-Tolylsenföl arbeitet, so erhält man die Säure X, R=C₆H₄CH₃ p als ein fast farbloses Krystallpulver vom Schmp. 153—155° unter Zersetzung (Rotfärbung bei 130°). Mit Schwefelsäure rote Färbung.

0,1632 g Subst.: 0,3652 g CO₂, 0,0641 g H₂O.

C ₁₆ H ₁₄ O ₃ N ₂ S	Ber. C 61,14	H 4,45
	Gef. „ 61,00	„ 4,89

Diese Säure geht bei längerem Kochen (7 Stunden) mit viel Alkohol am Rückflußkühler in das auch aus p-Tolylsenföl und o-Aminobenzaldoxim dargestellte 2-Thio-3-p-tolyl-4-äthoxy-tetrahydro-1,2,3,4-chinazolin über. Schmelzpunkt 169—171° unter Rotfärbung bei 145°. In Mischung mit der aus dem Oxim dargestellten Verbindung trat keine Schmelzpunktdepression ein.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr. A. Obregia für das Interesse, das er der vorliegenden Arbeit entgegenbrachte, auch an dieser Stelle meinen warmen Dank auszusprechen.

Mitteilung aus dem Laboratorium für organische Chemie der Universität
Jassy

Zur Kenntnis der Ketoxime und ihrer Carbanilidoderivate

Von An. Obregia und C. V. Gheorghiu

(Eingegangen am 80. August 1980)

In einer vorhergehenden Arbeit¹⁾ haben wir eine charakteristische Reaktion der Aldoxime beschrieben, die darin besteht, daß sie bei gewöhnlicher Temperatur mit Senfölen das leicht nachweisbare Kohlenoxysulfid bilden. Ketoxime zeigen diese Reaktion nicht. Im folgenden soll über eine nur bei Ketoximen eintretende Reihe von Umsetzungen berichtet werden. Wir haben a. a. O. mitgeteilt, daß Ketoxime mit Senfölen unter Autoxydation glatt in die Goldschmidtschen Carbanilidoketoxime übergehen; ein Verhalten, das jene Verbindungen von den Aldoximen unterscheidet, die, wenn überhaupt, nur in alkalischem Medium in Carbanilidoderivate übergehen.

Nach Abschluß jener Arbeit fanden wir dann noch eine leicht ausführbare Reaktion, die die Erkennung der Carbanilidoketoxime gestattet; das ist ihre Spaltung durch Brom bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Isocyanat-dibromid (Carbanildibromid), einer Substanz, die vermöge ihrer leichten Abgabe von Brom bequem nachzuweisen ist.

Fügt man zu einer chloroformischen Lösung von z. B. Carbanilidomethyläthylketoxim eine ebensolche von Brom bis die Gelbfärbung bestehen bleibt, so scheidet sich, vornehmlich beim Reiben mit dem Glasstäbe, ein feinkristalliner, beim Schütteln Wellen bildenden Niederschlag aus. Diese mit Chloroform gewaschenen und auf Ton abgepreßten, silberglänzende zusammenhängende Kryställchen sind nur kurze Zeit

¹⁾ Dies. Journ. (2) 128, 289 (1980).

haltbar; schon nach einigen Stunden spalten sie Brom ab unter Zurücklassung von Carbanilid (Diphenylharnstoff).

Dieses Phenylisocyanatdibromid ist bereits von F. Gumpert¹⁾ aus den Komponenten dargestellt worden, und Th. Curtius²⁾ hat die gleiche Substanz aus Benzoylazid und Brom in siedendem Chloroform hergestellt:

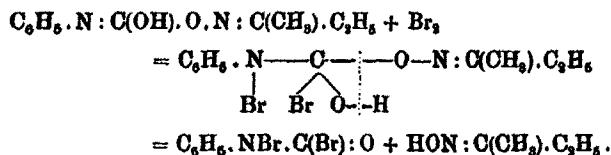


Die Analyse der von uns hergestellten Substanz, ebenso wie die von den genannten Autoren beschriebene leichte Bromabspaltung, bestätigte die Identität.

0,2880 g Subst.: 14 ccm N (27°, 746 mm).

$\text{C}_6\text{H}_5\text{ONBr}_2$ Ber. N 5,01 Gef. N 5,81.

Die Bildung des Phenylisocyanatdibromids aus dem erwähnten Ketoximderivat kann man folgendermaßen formulieren:



Bei allen bisher geprüften Carbanilidoketoximen (Carbanilido-Dimethyl-, Diäthyl-, Methylisobutyl- und Methylphenyl-Ketoxim) wurde mittels Brom dasselbe Phenylisocyanatdibromid gewonnen; andere analoge Carbanilidoketoxime werden noch untersucht. Wir glauben aber jetzt schon behaupten zu können, daß es sich hier um eine allgemeine Reaktion jener Klasse von Verbindungen handelt.

Die infolge der schon erwähnten Selbstzersetzung des Carbanildibromids eintretende Bildung von freiem Brom läßt sich zu einem analytischen Nachweis der Carbanilidoketoxime benutzen: man trägt das mit Chloroform gut ausgewaschene Dibromid in wäßrige Jodkaliumlösung ein und fügt Chloroform oder Schwefelkohlenstoff hinzu; das nach der Gleichung



¹⁾ Dies. Journ. (2) 32, 296 (1885).

²⁾ Dies. Journ. (2) 50, 291 (1894); 52, 215 (1895); Ber. 27, 780 (1894).

in Freiheit gesetzte Jod löst sich mit violetter Farbe in dem Chloroform oder CS_2 .

Da überschüssiges Brom auf das Carbanildibromid weiter substituierend wirkt¹⁾, muß man es gleich nach seiner Bildung filtrieren und am besten nur die zuerst ausfallenden Anteile für die beschriebene Reaktion verwenden.²⁾

Die beschriebene Reaktion hat gewisse Ähnlichkeit mit der Reaktion, die K. H. Meyer zum Nachweis und zur Bestimmung der Enolform bei tautomeren Verbindungen wie Acetessigester, ausgearbeitet hat.³⁾ In beiden Fällen entstehen durch Bromaddition an Doppelbindungen Dibromide, die weiter zerfallen. Während aber bei der K. H. Meyerschen Reaktion sich dabei aus dem nicht faßbaren Dibromid ein Bromketon neben HBr bildet, das mit Jodkalium umgesetzt wird, entsteht bei unserer Reaktion unter Aufspaltung des ursprünglichen Bromadditionsproduktes das isolierbare feste Phenylisocyanat-dibromid, das als solches mit Jodkalium zur Reaktion gebracht wird.

Nach dem eingangs Gesagten läßt sich die von uns aufgefundene Reaktion zur Charakterisierung der einfachen Ketoxime⁴⁾ auswerten.

Man verfährt folgendermaßen: Etwa 1 g Ketoxim wird mit der 1—1½ fachen Menge Phenylsenföl vermischt und in einer Schale an der Luft stehen gelassen. Nach 12—20 Stdn. wäscht man die gebildete mit etwas gelbem Öl durchtränkte Krystallmasse mit Ligroin, dann auf einer Tonplatte mit wenig Alkohol, löst sie im Probierglas in Alkohol und filtriert vom Schwefel ab. Der in dem Filtrat durch Zusatz von Wasser entstehende Niederschlag wird aus wäßrigem Alkohol umkrystallisiert und dann getrocknet. Man löst das Carbanilidoketoxim in wenig Chloroform und gibt Brom, ebenfalls in Chloroform ge-

¹⁾ F. Gumpert, a. a. O.

²⁾ Man könnte überschüssiges Brom mit alkalischer β -Naphthol-Lösung entfernen.

³⁾ Ann. Chem. 360, 212 (1911); K. H. Meyer u. Kappelmeyer, Ber. 44, 27 (1911); Ber. 45, 2843 (1912).

⁴⁾ Die Ketoxime mit gemischten Funktionen, wie Isonitrosoketone kommen nicht in Betracht, weil sie mit Senfölen keine Carbanilidoketoxime bilden.

löst, hinzu. Der beim Reiben entstehende feinkristallinische Niederschlag wird auf einem Filter gut mit Chloroform ausgewaschen, auf Ton abgepreßt und in Jodkaliumlösung eingetragen. Eine violette Färbung von zugefügtem Chloroform oder CS₂ beweist, daß ursprünglich ein Ketoxim vorhanden war.

Da die Ausbeute an Carbanilidoketoxim keine sehr gute ist, muß man, wie oben angegeben, von etwa 1 g Substanz ausgehen.

Da Aldoxime die beschriebene Reaktion nicht zeigen, haben wir hier eine Unterscheidungsreaktion von Ketoximen gegenüber Aldoximen. Bloß zu diesem Zwecke muß man sich der Senföle bedienen.

Handelt es sich nur um Charakterisierung der Ketoxime allein, so kann man zu ihrer Überführung in die Carbanilidoderivate besser nach H. Goldschmidt Phenylisocyanat verwenden und sonst wie oben verfahren.

Jassy, im Juli 1930.

Mitteilung aus dem Organischen Institut der Deutschen Technischen Hochschule Prag (Prof. Dr. F. Wenzel)

Das Auftreten von Peroxyd in Rohdioxan

Von Ernst Eigenberger

(Eingegangen am 18. März 1931)

In jüngerer Zeit wurde wiederholt auf die besondere Eig-
nung von Dioxan als Lösungsmittel auch für Laboratoriums-
zwecke hingewiesen. L. Anschütz und W. Broeker¹⁾ empfehlen
Dioxan insbesondere für Zwecke der Molekulargewichtsbestim-
mung und geben ein Reinigungsverfahren an, das aus tech-
nischem Dioxan mit 83 prozent. Ausbeute ein Reinprodukt
liefert.

Die Verwendung des gebräuchlichen Dioxanes²⁾ im hiesigen
Laboratorium als Lösungsmittel für empfindliche Substanzen
stieß auf Schwierigkeiten, die durch das Auftreten von Peroxyd
im Dioxan ihre Erklärung fanden. Im Rohdioxan wurde ein
Gehalt von 0,25 % aktiven Peroxydsauerstoffs bestimmt. Auch
das nach dem Reinigungsverfahren von Anschütz und Broeker
durch Behandeln mit Natrium und sorgfältige fraktionierte
Destillation gereinigte Produkt bildete bei Luft- und Licht-
einwirkung wieder Peroxyd.

Schon Faworski³⁾ beschreibt Äthylenacetal als Begleiter
des Dioxanes bei der Darstellung aus Glykol. Anschütz
und Broeker erwähnen die Schwierigkeit einer Trennung des
Dioxanes vom verunreinigenden Acetal, weshalb sie zur Destil-
lation den Hahnschen Destillieraufsatzt verwenden. Es ist

¹⁾ L. Anschütz u. W. Broeker, Ber. 59, 2844 (1926). Daselbst
auch umfassende Literaturzusammenstellung über Dioxan.

²⁾ Durch das Entgegenkommen der I. G. Farbenindustrie gelangte
unser Institut im Frühjahr 1930 in den Besitz von Dioxan, auf welches
sich die in vorliegender Abhandlung über Rohdioxan gemachten An-
gaben beziehen.

³⁾ A. Faworski, Chem. Zentralbl. 1907, I, S. 15.

nun naheliegend, zu fragen, ob das Dioxan selbst, oder aber das verunreinigende Äthylenacetal zur Peroxydbildung neigt. Zur Entscheidung mußte ein Weg zur Gewinnung von absolut acetalfreiem Dioxan gefunden werden. Da allgemein Acetale leicht durch wäßrige Säuren verseift werden, war es nahe-liegend, diese Methode zur Entfernung der Verunreinigungen anzuwenden, die tatsächlich zu dem gewünschten Erfolge führte. Äthylenacetal ist schon durch längeres Kochen mit n/10-Salzsäure verseifbar, verdünntere Säure wirkt unvollständig. Am geeignetesten zur Verseifung ist etwa normale Salzsäure. Es gelingt auf diese Weise nach Abscheidung durch Ätzkali und Trocknen über Natrium ein reines Dioxan in rund 80prozent. Ausbeute aus dem Rohprodukt zu gewinnen. Dieses Rein-dioxan wurde neben einer Vergleichsprüfung von reinem Äthylen-acetal unter Durchleiten von Sauerstoff längere Zeit belichtet. Während das Äthylenacetal 1 % aktiven Peroxydsauerstoff gebildet hatte, war das Dioxan vollkommen frei von Peroxyd geblieben. Dies spricht dafür, daß reines Dioxan zur Peroxydbildung nicht befähigt ist.¹⁾

Reines acetalfreies Dioxan schmilzt bei 12,5—13,0°.²⁾ D_4^{20} : 1,0332. Der Siedepunkt stimmt mit dem überein, den Makowiecki³⁾ und ebenso Anschütz und Broeker für reines, durch Destillation gereinigtes Dioxan angeben (Sdp. 760: 101,2—101,4°). Der Schmelzpunkt, der um 1,5 bis 2° höher liegt als der von den zitierten Autoren angegebene, ist das empfindlichste Kriterium für die Reinheit. Die Molekular-refraktion, aus welcher Anschütz und Broeker auf die Reinheit ihres Präparates schlossen, wurde nicht neuerdings bestimmt, da nach allem keine Änderung zu erwarten ist. Eine

¹⁾ N. A. Milas, Chem. Zentralbl. 1931, I, S. 1870, berichtet über eine Peroxydbildung des Dioxanes. Hierüber und über die Peroxydbildung beim Äthylenacetal soll nach Abschluß der Untersuchungen berichtet werden.

Zur Spaltung des Äthylenacetals durch längeres Kochen mit verdünnter Salzsäure ist nicht etwa der Umweg über das Peroxyd erforderlich, wie aus der Verseifbarkeit peroxydfreien Äthylenacetals bei völligem Lichtausschluß in absoluter Kohlensäureatmosphäre hervorgeht.

²⁾ Bei Schmelzpunktsbestimmung nach Landolt mit eingesenktem Thermometer: 13,0°.

³⁾ A. Makowiecki, Chem. Zentralbl. 1908, II, S. 1567.

Nachprüfung der molekularen Gefrierpunkterniedrigung mit reinem Dioxan gab im Mittel K/100:48,0, gegenüber dem früheren Wert K/100:49,5.

0,4798 g Benzoësäure, 0,2887 g Naphthalin, 0,1895 g Salicylsäure, 0,4708 g Acenaphthen in 10,882 g Dioxan:

Δ : 1,824, 1,058, 0,644, 1,462°.

K/100: 48,0, 48,26, 48,4, 47,4.

Bestimmung des Acetalgehaltes in Rohdioxan

In einem Kölbchen wurden 2 g Dioxan mit überschüssiger, verdünnter Salzsäure am Rückflußkühler gekocht. Durch ein Glasrohr, das durch den Kühler bis nahe zum Kolbenhals reichte, wurde ein sehr langsamer CO_2 -Strom geleitet, der nach Verlassen des oberen Kühlerendes zwei gekühlte, mit insgesamt 20 ccm Wasser beschickte Vorlagen passierte. Die Bestimmung des in den Waschflaschen zurückgehaltenen Acetaldehydes erfolgte nach Ripper.¹⁾

2 g Dioxan: 44,9 ccm n/10 KHSO_4 -Lösung: 0,10 g CH_3CHO .

Gef. 5% CH_3CHO gleich 10% $\text{CH}_3\text{CH}:\text{O}_2:(\text{CH}_3\cdot\text{CH}_3)$.

Zur qualitativen Prüfung von Dioxan auf Acetal eignet sich die Fuchsinschwefigsäurelösung nach Guyon²⁾, mit welcher sich ein Acetalgehalt beim Stehen durch lebhafte Rötung zu erkennen gibt.

Zwecks kolorimetrischer Bestimmung wurde in ein Y-förmiges Gabelrohr, dessen zwei Schenkel eprouettenartig abgeschmolzen waren, in den einen der beiden Schenkel eine passend verdünnte Dioxanlösung + verdünnte Salzsäure, in den anderen Fuchsinbisulfatlösung vorsichtig eingefüllt. Der dritte Schenkel wurde hierauf verschmolzen. Die Dioxanlösung wurde nun über einem Mikroflämmchen etwa 5 Minuten schwach gekocht, gekühlt und der Inhalt des ganzen Gefäßes gemischt. Der kolorimetrische Vergleich wurde im Maximum der auftretenden Färbung durchgeführt. Verglichen wurde gegen eine Reihe abgestufter, für diesen Zweck bereiteter, wäßriger Farbstofflösungen gleichen Farbtönen, welche gegen die Maximal-

¹⁾ M. Ripper, Monatsh. 21, 1079 (1900).

²⁾ Guyon, Compt. rend. 105, 1182 (1887).

färbungen gestellter Acetaldehydlösungen geeicht worden waren.
Gef. etwa 5% CH_3CHO gleich 10% $\text{CH}_3\text{CH}:\text{O}_2:(\text{CH}_3\cdot\text{CH}_3)$.

Reinigung von acetalhaltigem Dioxan

Rohdioxan wird mit 10% seiner Menge an n/1 Salzsäure während 7 Stunden unter Rückfluß gekocht und zweckmäßig ein schwacher Luftstrom zur Entfernung des gebildeten Acetaldehydes durch den Kühler geleitet. Hierauf wird mit Ätzkali zur Abscheidung des Wassers versetzt und nach Abtrennung der wäßrigen Schicht 1 Tag über Ätzkaliplätzchen gestellt. Nach mehrstündigem Stehen über Natriumdraht wird das reine Dioxan durch Destillation über Natrium als völlig konstant siedendes Produkt erhalten.

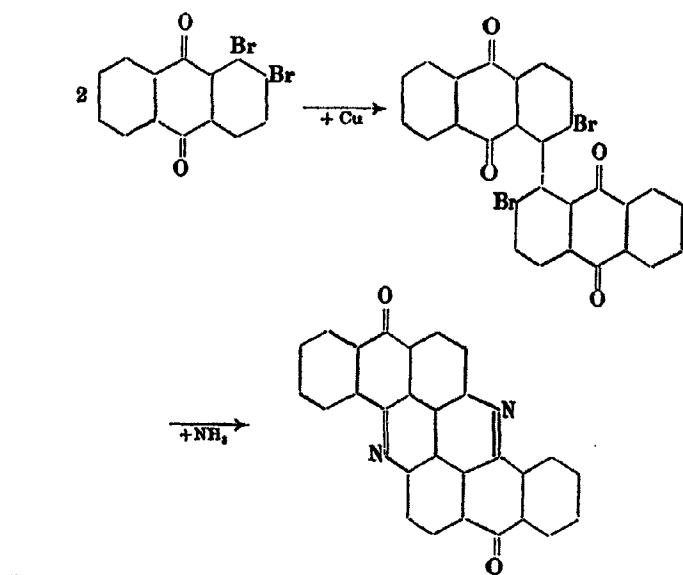
Zur Kenntnis des Flavanthrens

Von Ew. Schwenk und Hans Waldmann

(Eingegangen am 28. März 1981)

In der Nr. 6 des Chem. Zentralblattes 1981 wird über das englische Patent Nr. 936988 der Scottish Dyes Ltd. berichtet, in dem die Herstellung des Flavanthrens durch Behandlung von 2,2'-Dichlor-1,1'-dianthrachinonyl mit Ammoniak unter Druck beschrieben wird. Da wir schon seit längerer Zeit¹⁾ mit Versuchen beschäftigt sind, die das gleiche Thema behandeln, berichten wir über einige unserer Versuche, deren weiteren Ausbau wir uns vorbehalten.

Die von uns ausgeführte Synthese verläuft nach den folgenden Formelbildern:



¹⁾ Die ersten Versuche hat der eine von uns beiden (Schw.) schon vor einigen Jahren zusammen mit Herrn Dr. Lothar Wanka ausgeführt. Dabei wurde vom 2-Chloranthrachinon ausgegangen, das nitriert

2,2'-Dibrom-1,1'-dianthrachinonyl

5,66 g 1,2-Dibromanthrachinon werden unter Zusatz von 2,02 g Kupferpulver in 18 ccm frisch destilliertem Nitrobenzol gelöst und im Ölbad 4 Stunden auf 200—210° erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit Alkohol verdünnt und filtriert. Durch Umkrystallisieren aus Nitrobenzol erhält man grünlichgelbe Krystalle, die bei 400° noch nicht schmelzen. Der Körper ist nur in heißem Nitrobenzol gut löslich. Konz. Schwefelsäure löst mit gelber Farbe. Die Ausbeute ist 68%.

0,1417 g Subst.: 0,3050 g CO₂, 0,0275 g H₂O. — 0,2562 g Subst.: 0,1689 g AgBr.

C ₂₆ H ₁₂ O ₄ Br ₂ (Mol.-Gew. 572)	Ber. C 58,74	H 2,10	Br 27,97
	Gef. „ 58,7	„ 2,1	„ 28,0

Flavanthren

2 g des 2,2'-Dibrom-1,1'-dianthrachinonyls werden mit 50 g Ammoniak von 30% und 0,5 g Kupfersulfat 40 Stunden auf 230—240° erhitzt. Man filtriert von der wäßrigen Flüssigkeit ab und zieht den Rückstand mit einer kleinen Menge Nitrobenzol aus. Es bleibt ein Pulver zurück, das sich an den bekannten Eigenschaften als identisch mit Flavanthren erweist. Ausbeute etwa 30%.

wurde. Der Nitrokörper wurde reduziert und der Aminokörper durch Diazotieren und Verkochen in das 2,2'-Dichlor-1,1'-dianthrachinonyl übergeführt, das beim Erhitzen mit Ammoniak Flavanthren ergab. Der im Text beschriebene Weg für die Herstellung der 2,2'-Dihalogen-1,1'-dianthrachinonyle hat sich aber als ergiebiger erwiesen als der damals eingeachtigte.

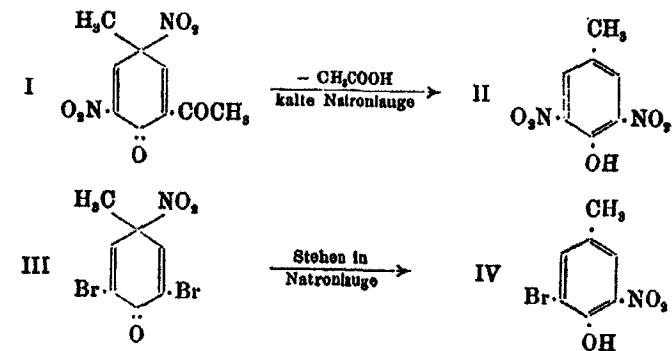
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg

Zur Kenntnis der Chinitrole¹⁾

Von G. Wittig und W. Schulze

(Eingegangen am 24. März 1931)

Gelegentlich der Nitrierung des 2-Acetyl-4-methyl-phenols erhielten der eine von uns und F. Bangert²⁾ das zu erwartende 2-Acetyl-4-methyl-6-nitro-phenol und aus diesem ein Dinitroderivat, das aber keine phenolischen Eigenschaften mehr besaß; es löste sich nicht mehr in Alkali und zeigte mit Ferrichlorid nicht mehr die tiefrot violette Farbe der o-Acylphenole. Dieses abnorme Verhalten zwingt zu der Formulierung I, die der bereits bekannten³⁾ Konstitution III des nitrierten 2,6-Dibrom-4-methyl-phenols entspricht:



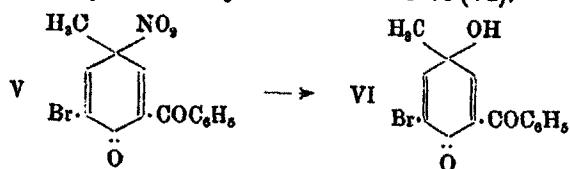
¹⁾ Die Untersuchungen gelangen äußerer Umstände wegen erst jetzt zur Veröffentlichung, obwohl die experimentelle Arbeit bereits vor 8 Jahren abgeschlossen war.

²⁾ Diss. Marburg 1927, S. 49; vgl. ferner H. E. Richter, Diss. Marburg 1926, S. 87 ff.

³⁾ v. Auwers, Ber. 35, 455 (1902); Zincke, Ann. Chem. 341, 848 (1905); Fries u. Oehmke, Ann. Chem. 462, 8 (1928).

Daß tatsächlich ein Vertreter der von Zincke¹⁾ und v. Auwers²⁾ eingehend untersuchten Chinitrole vorliegt, beweist sein Verhalten gegen kalte Natronlauge; unter diesen Bedingungen entsteht unter Verdrängung der Acetylgruppe durch die Nitrogruppe das wohlbekannte 2,6-Dinitro-4-methyl-phenol(II), eine Reaktion, die in Analogie zu der Bildung des 2-Brom-6-nitro-4-methyl-phenols(IV) aus dem 2,6-Dibrom-4-methyl-chinitrol(1,4)(III) steht.

Die Frage, ob der dem Methyl benachbarte NO_2 -Substituent als Nitro³⁾ oder als Nitritgruppe⁴⁾ aufzufassen ist, scheint zunächst zugunsten der zweiten Möglichkeit entschieden zu sein, wenn man die leichte Verseifbarkeit der Chinitrole zu Chinolen in Gegenwart von verdünnter Essigsäure berücksichtigt. Das von uns dargestellte 2-Benzoyl-4-methyl-6-brom-chinitrol(1,4)(V), das beim Einleiten von Stickstoffsesquioxid in eine ätherische Lösung von 2-Benzoyl-4-methyl-6-brom-phenol entsteht, liefert beim Erhitzen seiner absolut-ätherischen Lösung unter Entwicklung nitroser Gase das 2-Benzoyl-4-methyl-6-brom-chinol(VI):



Diese Bildungsweise läßt sich in keiner Weise mit den normalen Verseifungsprozessen vergleichen. Andererseits konnte Fries⁴⁾ feststellen, daß auch echte Nitrophenole wie das 1-Nitro-4,6-dibrom-naphthol(2) imstande sind, unter Abgabe von Stickoxyden die Nitrogruppe gegen Hydroxyl auszutauschen. Von entscheidender Bedeutung ist das Verhalten des 2-Acetyl-4-methyl-6-nitro-chinitrols(1,4)(I) gegen Natriumacetat-Essigsäureanhydrid, mit dem es als Ester der salpetrigen Säure unter Umesterung ein Acetat liefern müßte.

¹⁾ Literatur s. Meyer-Jacobson, Bd. II, 1, S. 886, Leipzig 1902.

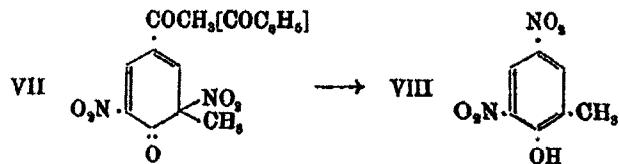
²⁾ Zincke, dies. Journ. (2) 61, 566 (1900); Ann. Chem. 328, 268 (1903).

³⁾ v. Auwers, Ber. 55, 2877 (1922).

⁴⁾ Ann. Chem. 402, 1 ff. (1928).

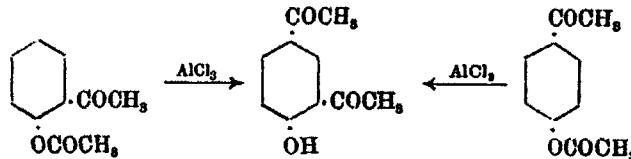
Da das Chinitrol selbst nach stundenlangem Erhitzen keinerlei Veränderung erleidet, so muß daraus entnommen werden, daß ein echtes Nitroderivat vorliegt.

Die Nitrierung des 2-Methyl-4-acetyl-phenols führte direkt zum 2-Methyl-4,6-dinitro-phenol (VIII), ohne daß es gelang, das wahrscheinlich als Zwischenprodukt auftretende 2-Methyl-4-acetyl-6-nitro-chinitrol(1,2) (VII) zu fassen:



Ganz entsprechend verläuft die Einwirkung von Salpetersäure auf das 2-Methyl-4-benzoyl-phenol, das ebenfalls unter Eliminierung der Acyl-, hier Benzoylgruppe das 2-Methyl-4,6-dinitro-phenol bildet. Die Unbeständigkeit der zu erwartenden Chinitrole(1,2) läßt sich zwanglos durch die größere Labilität des orthochinoiden Systems deuten.

Schließlich unterwarf man das 2,4-Diacetyl-phenol, das nach der Methode von Fries im Sinne der Reaktionsschemata:

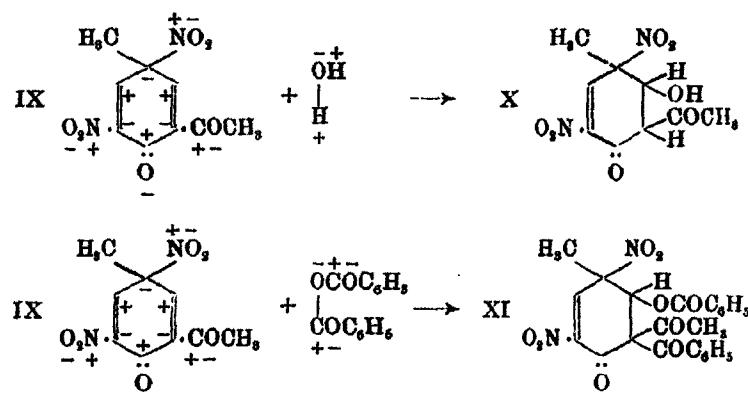


hergestellt wurde, der Einwirkung von Salpetersäure, erhielt aber undefinierbare, alkalilösliche Gemische — wahrscheinlich deshalb, weil der die Nitrogruppe fixierende Methylrest hier fehlt.

Die leichte Abspaltbarkeit der Acetyl- bzw. Benzoylgruppe, die hier beobachtet wurde und an die Beweglichkeit der Acylreste in den Molekülen der Ester, Säureamide usw. erinnert, legte die Möglichkeit nahe, daß jene im Beispiel des 2-Acetyl-4-methyl-6-nitro-chinitrols(1,4) wie ein Säureradikal gegen andere Acylgruppen austauschbar ist. In der Tat läßt sich durch Erhitzen des Chinitrols mit Benzoesäureanhydrid nach dem Prinzip der Umesterung das entsprechende 2-Ben-

zoyl-4-methyl-6-nitro-chinitrol(1,4) gewinnen, ohne daß bei diesem Acylaustausch der sonst so instabile Molekellumpf in seiner Struktur verändert wird. Das gleiche 2-Benzoyl-chinitrol, das übrigens wie das vorher besprochene 2-Acetyl-chinitrol in Natronlauge unter Abspaltung der Acylgruppe das 2,6-Dinitro-4-methyl-phenol liefert, wurde durch Nitrieren des 2-Benzoyl-4-methyl-phenols dargestellt. Umgekehrt konnte dieses Chinitrol durch Behandeln mit siedendem Essigsäureanhydrid in die Ausgangsverbindung, das 2-Acetyl-4-methyl-6-nitro-chinitrol(1,4), zurückverwandelt werden.

Eine Erklärung für den so leicht erfolgenden Ein- und Austritt der Liganden in der Chinitrolmolekel gibt die Theorie der induzierten Polaritäten nach Vorländer¹⁾ und Lapworth.²⁾ Hiernach induzieren die „permanenten“ Dipole der Carbonyl- und Nitrogruppen neue Dipole in den Äthylengruppen des Chinolkerns (IX):



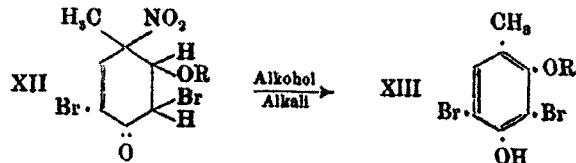
(Die entgegengesetzt wirkende Methylgruppe tritt demgegenüber zurück). Vermöge dieser durch Induktion hervorgerufenen Unsymmetrie der Elektronenverteilung vermag die Äthylengruppe (viel leichter als die elektrosymmetrische³⁾ andere Di-

¹⁾ Ber. 52, 277 (1919).

²⁾ Manchester Memoirs 64, 1 (1920).

³⁾ Vgl. Weitz, Zs. f. Elektr. 34, 588 (1928); vgl. ferner G. Wittig u. M. Leo, Ber. 63, 946 (1930).

polmolekülen wie Wasser, Alkohol, Säureanhydride zu addieren (IX—X bzw. IX—XI) und diese oder neue Moleküle — entsprechend den Gesetzen der Reaktionskinetik und Thermo-dynamik — abzuspalten. Daß sich Alkohol an die reaktions-freudige Äthylenbindung anlagern kann, beweist das Verhalten des 2,6-Dibrom-4-methyl-chinitrols(1,4), das nach Fries¹⁾ mit alkoholischem Alkali in wenigen Sekunden das Additionsprodukt XII liefert:



und nach längerer Behandlung unter diesen Bedingungen unter Abspaltung von salpetriger Säure in das Kresocinderivat XIII übergeht.²⁾

Experimenteller Teil

A. Darstellung der Acylphenole

2,4-Diacetyl-phenol

I. 3 g Acetat des 4-Acetyl-phenols werden im Ge-misch mit 6 g Aluminiumchlorid verbacken. Nach dem Ein-tritt einer lebhaften Reaktion bei 130—140° erhitzt man den Kolbeninhalt etwa 10 Minuten bei 160° und zersetzt ihn dann mit Eis und Salzsäure. Die sich abscheidenden Krystalle saugt man ab, trocknet sie auf Ton und krystallisiert sie aus ver-dünntem Methanol um. Derbe, farblose Nadeln vom Schmp. 90 bis 91°. Ausbeute sehr schlecht. Das entstandene Phenol löst sich in Natronlauge mit gelber Farbe und erteilt einer alkoholischen Eisenchloridlösung Rotfärbung.

20,455 mg Subst.: 50,805 mg CO₂, 105,6 mg H₂O.

C ₁₀ H ₁₀ O ₃	Ber. C 67,4	H 5,7
	Gef. „ 67,5	„ 5,8

¹⁾ Ann. Chem. 462, 4 (1928).

²⁾ Vgl. in diesem Zusammenhange auch das Verhalten α,β -unge-sättigter Carbonylverbindungen gegen Hydroxylamin, Phenyl-magnesiumhaloid u. a.

II. Geeignete Darstellungsweise: 3 g Acetat des 2-Acetyl-phenols werden mit 6 g Aluminiumchlorid erhitzt, wobei eine lebhafte Reaktion bei etwa 50° einsetzt. Wenn die Salzsäureentwicklung nachläßt, steigert man die Ölbadtemperatur innerhalb 15 Minuten auf 80° und zersetzt anschließend den Kolbeninhalt mit Eis und Salzsäure. Die erstarrende Substanz schmilzt nach dem Reinigen aus verdünntem Methanol bei 80—91° und ist mit der nach I gewonnenen identisch. Ausbeute 1,4 g.

2-Methyl-4-benzoyl-phenol

Das Benzoat des o-Kresols wird mit der doppelten Menge Aluminiumchlorid nach bekannter Vorschrift¹⁾ umgesetzt, und nach dem Aufarbeiten krystallisiert man das entstandene 2-Methyl-4-benzoyl-phenol aus Methanol um; farblose Krystalle vom Schmp. 172°. Die Konstitution des 4-Acylkresols, das mit dem von Bartolotti²⁾ dargestellten identisch ist, folgt aus dem Verhalten gegen Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Trotz mehrtägigem Erhitzen (160—180° Ölbadtemperatur) bildet sich kein 4-Phenyl-8-methyl-eumarin, das unter diesen Bedingungen³⁾ aus dem 2-Methyl-6-benzoyl-phenol entstehen müßte, sondern das Acetat des 2-Methyl-4-benzoyl-phenols, das beim Kochen mit 30prozent. Schwefelsäure in das alkalilösliche Ausgangsphenol zurückverwandelt wurde.

2-Acetyl-4-methyl-6-brom-phenol

Zu einer Lösung von 15 g 2-Acetyl-4-methyl-phenol in verdünntem (!) Eisessig läßt man 16 g Brom in Eisessig unter Kühlen und Schütteln zutropfen. Nach dem weiteren Verdünnen mit Wasser saugt man den Krystallbrei ab. Schwach grünlichgelb gefärbte Nadeln vom Schmp. 88,5—89,5°. Ausbeute nahezu theoretisch. Mit Natronlauge entsteht ein schwerlösliches Salz, das sich beim Erwärmen löst und beim Abkühlen wieder abscheidet.

0,2106 g Subst. verbrauchten nach Baubigny 9,15 ccm n/10-AgNO₃.

C ₆ H ₅ O ₂ Br	Ber. Br 84,9	Gef. Br 84,7
---	--------------	--------------

¹⁾ Fries, Ber. 41, 4272 (1908). ²⁾ Gaz. 30, II, 231 (1900).

³⁾ Näheres vgl. Wittig, Ann. Chem. 446, 155ff. (1925).

2-Benzoyl-4-methyl-6-brom-phenol

Nach dem Lösen von 5,3 g 2-Benzoyl-4-methyl-phenol in Eisessig und wenig Wasser fügt man eine Lösung von 4 g Brom in Eisessig hinzu und saugt den Krystallbrei ab, der nach Zugabe von Wasser entsteht. Ausbeute 6,3 g. Aus Methanol gelbliche Nadeln vom Schmp. 77—78°.

0,1894 g Subst.: 0,0900 g AgBr.

C₁₄H₁₁O₂Br Ber. Br 27,5 Gef. Br 27,5

Acetat des 2-Benzoyl-4-methyl-phenols

2 g 2-Benzoyl-4-methyl-phenol werden mit 2 g Natriumacetat und 4 g Essigsäureanhydrid 10 Minuten zum Sieden erhitzt. Nach dem Zersetzen des Reaktionsgemisches mit Wasser und dem Ausäthern verjagt man den Äther und destilliert den Rückstand unter verminderter Druck. Die bei 190° (12 mm) übergehende Flüssigkeit erstarrt und liefert nach dem Reinigen aus Benzin weiße Nadeln vom Schmp. 64—65°.

0,0713 g Subst.: 0,1978 g CO₂, 0,0352 g H₂O.

C₁₆H₁₄O₃ Ber. C 75,6 H 5,6
Gef. „ 75,7 „ 5,5

2-Benzoyl-4-methyl-6-acetyl-phenol

Man erhitzt 5 g Acetat des 2-Benzoyl-4-methyl-phenols mit 10 g Aluminiumchlorid eine Stunde im Ölbad auf 140°. Nach dem Zersetzen des Kolbeninhaltes mit Eis und Salzsäure saugt man die abgeschiedenen Krystalle ab, die nach dem Umkristallisieren aus Benzin den Schmp. 102—103° zeigen.

0,0709 g Subst.: 0,1964 g CO₂, 0,0373 g H₂O.

C₁₆H₁₄O₃ Ber. C 75,6 H 5,6
Gef. „ 75,6 „ 5,9

Die Behandlung des Phenols mit Salpetersäure führte zu undefinierbaren Gemischen.

B. Nitrierung der Acylphenole und Reaktionen der Chinitrole**Nitrierung des 2,4-Diacetyl-phenols**

I. Zu 1,5 g 2,4-Diacetyl-phenol fügt man eine Lösung von 1 g Kaliumnitrat in 30prozent. Schwefelsäure und erhitzt

nach Beendigung der lebhaften Reaktion auf dem Wasserbade. Fällung mit Wasser führt zu untrennabaren Gemischen.

II. In konz. Salpetersäure löst sich das 2,4-Diacetyl-phenol und fällt nach Zugabe von Wasser wieder unverändert aus. Erwärmen der Salpetersäurelösung führt zu Schmieren.

III. Löst man die Substanz in konz. Schwefelsäure und gibt Salpetersäure hinzu, so tritt eine lebhafte Reaktion ein, die zu einem in Natronlauge löslichem Gemisch führt.

IV. Läßt man die Substanz zwei Tage a) in kalter Salpetersäure oder b) in einem Gemisch von konz. Schwefelsäure mit Salpetersäure und Eisessig oder c) in einem Gemisch von Salpetersäure mit Eisessig und Essigsäureanhydrid stehen, so bilden sich undefinierbare Produkte, die um 80—120° schmelzen.

Nitrierung des 2-Methyl-4-acetyl-phenols

I. 2-Methyl-4-acetyl-phenol versetzt man mit einem Gemisch aus gleichen Gewichtsteilen Salpetersäure und Wasser und erwärmt nach der sehr lebhaften Reaktion noch kurze Zeit auf dem Wasserbade. Bei Zugabe von Wasser fällt das entstandene 2-Methyl-4,6-dinitro-phenol aus, das nach dem Umkristallisieren durch Mischprobe mit der synthetisch dargestellten Substanz¹⁾ identifiziert wurde.

II. In eine Lösung von 2-Methyl-4-acetyl-phenol in Eisessig leitet man gasförmiges Stickstoffsesquioxid. Nach dem Verdunsten des Solvens im Vakuum über Ätzkali verreibt man den mit Schmieren durchsetzten, kristallinen Rückstand mit einem Gemisch von Petroläther und absolutem Äther, wobei das wieder entstandene 2-Methyl-4,6-dinitro-phenol gewonnen wird.

Nitrierung des 2-Methyl-4-benzoyl-phenols

Die fragliche Substanz wird in Eisessiglösung mit nitrosen Gasen behandelt. Nach einstündigem Stehen fällt bei Zugabe von Wasser das 2-Methyl-4,6-dinitro-phenol aus, das durch Schmelzpunkt und Mischprobe identifiziert wurde. Ein zweiter Versuch in absolutem Äther führt nach dem Abdunsten des Lösungsmittels zu dem gleichen Resultat.

¹⁾ Ber. 18, 1946 (1880).

2-Acetyl-4-methyl-6-nitro-chinitrol (1,4) (I)¹⁾

5 g 2-Acetyl-4-methyl-phenol versetzt man mit 5 ccm konz. Salpetersäure (spez. Gew. 1,5) und nach dem Abflauen der stürmischen Reaktion mit Wasser, saugt die krystalline Masse ab und fügt zur völligen Nitrierung nochmals 8 ccm eines Gemisches von gleichen Teilen Salpetersäure und Wasser hinzu. Den Eintritt der Reaktion beschleunigt man — wenn nötig — durch schwaches Erwärmen; nach Beruhigung der Reaktion erwärmt man noch etwa eine halbe Stunde auf dem Wasserbade. Nach der Zugabe von Wasser, saugt man den körnigen Rückstand ab, wäscht mit Wasser nach und kristallisiert ihn aus Alkohol um. Derbe farblose Prismen vom Schmp. 147—147,5°. Ausbeute 2,2 g.

Reaktionen des Chinitrols: Läßt man 0,5 g der Substanz in überschüssiger n/2-Natronlauge stehen, so löst sich jene nach etwa einer Stunde mit roter Farbe. Nach dem Ansäuern erhält man flockiges 2,6-Dinitro-4-methyl-phenol, das sich durch Umkristallisieren reinigen läßt. Besser erwärmt man das Chinitrol in überschüssiger 2 n-Natronlauge, bis alles in Lösung gegangen ist. Beim Erkalten kristallisiert das prachtvoll rote Natriumsalz des 2,6-Dinitro-4-methyl-phenols aus, dessen Abscheidung durch Zusatz von Natriumchlorid vermehrt werden kann. Das freie Phenol, das man beim Ansäuern mit Salzsäure erhält, bildet aus Methanol Nadeln vom Schmp. 81—82° und ist mit dem durch direkte Nitrierung vom p-Kresol erhaltenen identisch.

Ebenfalls zum 2,6-Dinitro-4-methyl-phenol führen die folgenden Ansätze mit dem Chinitrol. I. 1 g in Eisessig gelöstes Chinitrol versetzt man mit 0,45 g Phenylhydrazin und läßt 24 Stunden stehen. Bei Zugabe von Wasser scheidet sich das Dinitrokresol ab. II. Zu einer Lösung von 1 g Chinitrol in Alkohol fügt man eine Lösung von 0,57 g Natriumacetat und 0,46 g Semicarbazid-chlorhydrat in möglichst wenig Wasser. Nach 24ständigem Stehen fällt bei Zusatz von Wasser das Dinitrokresol. III. Beim Lösen des Chinitrols in konz. Schwefelsäure und Ausspritzen mit Wasser oder beim

¹⁾ Analyse und weitere Einzelheiten vgl. Wittig, Ann. Chem. 446, 181 (1925); Dissertation H. E. Richter, S. 78 (1926).

Kochen in gleichen Teilen von Salzsäure und Wasser (eine halbe Stunde) entsteht jeweilig das Dinitrokresol.

Erhitzt man das Chinitrol (0,5 g) in überschüssigem Benzoesäureanhydrid (2 g) 2 Stunden auf etwa 150° (Ölbadtemperatur), und verreibt den Kolbenrückstand mit Petroläther, so resultiert das 2-Benzoyl-4-methyl-6-nitro-chinitrol (1,4), das mit dem auf anderem Wege (vgl. u.) dargestellten identisch ist. Ausbeute 0,2 g. Aus Schwerbenzin Nadelchen vom Schmp. 126—126,5°.

2-Benzoyl-4-methyl-6-nitro-chinitrol (1,4)

1 g 2-Benzoyl-4-methyl-phenol wird mit 4 ccm Salpetersäure (1:1) schwach erwärmt, bis eine lebhafte Reaktion eintritt. Nach ihrer Beendigung dampft man bis fast zur Trockne ein, verreibt den Rückstand mit Alkali und saugt ihn sofort ab. Nach dem Umkristallisieren aus Schwerbenzin erhält man kleine Nadeln vom Schmp. 126—126,5°. Ausbeute schlecht. (Vgl. die andere Darstellungsweise oben!)

0,1526 g Subst.: 12,9 ccm N (21°, 745 mm).

C₁₄H₁₀O₆N₄ Ber. N 9,3 Gef. N 9,4

Kocht man das Chinitrol 3 Tage mit konz. Salzsäure, so vollzieht sich die Umwandlung in das 2,6-Dinitro-4-methyl-phenol, das aus dem 2-Acetyl-4-methyl-6-nitro-chinitrol (1,4) schon nach halbstündigem Sieden in verdünnter Salzsäure entsteht (vgl. o.).

Erhitzt man 0,5 g des Benzoylchinitrols mit 4 g Essigsäureanhydrid und 1 g Natriumacetat 4 Stunden auf etwa 150° (Ölbadtemperatur) und zersetzt mit Wasser, so scheidet sich das krystallisierende 2-Acetyl-4-methyl-6-nitro-chinitrol (1,4) ab, wie die Mischprobe (vgl. o.) erweist. Ausbeute 0,2 g.

2-Acetyl-4-methyl-6-brom-chinitrol(1,4)

Eine Lösung von 5 g 2-Acetyl-4-methyl-6-brom-phenol in Eisessig sättigt man mit Stickstoffsesquioxid. Nach langerem Stehen fällt bei Zugabe von Wasser eine farblose, krystalline Substanz aus, die aus Methanol weiße Nadeln vom Schmp. 109—109,5° liefert. Ausbeute 1,8 g.

0,1452 g Subst.: 6,4 ccm N (18°, 755 mm). — 0,1220 g Subst.:
0,0880 g AgBr.

$C_9H_9O_4NBr$	Ber. N 5,1	Br 29,2
	Gef. „ 5,1	„ 29,0

Das Chinitrol löst sich in siedender Natronlauge, aus der beim Ansäuern das 2-Nitro-4-methyl-6-brom-phenol ausfällt; die Identität der umkristallisierten Substanz wurde durch Mischprobe mit einem Vergleichspräparat sichergestellt.

2-Benzoyl-4-methyl-6-brom-chinitrol(1,4)(V)

In eine ätherische Lösung von 2-Benzoyl-4-methyl-6-brom-phenol leitet man Stickstoffsquioxyd ein, wobei sich die Lösung schwarzgrün färbt. Die sich abscheidenden farblosen Nadelchen saugt man ab und kocht sie mit Petroläther (Sdp. 80—50°) mehrmals aus. Schmp. 88°.

0,1208 g Subst.: 4,5 ccm N (18°, 747 mm). — 0,1421 g Subst.:
0,0788 g AgBr.

$C_{14}H_{10}O_4NBr$	Ber. N 4,3	Br 23,8
	Gef. „ 4,3	„ 23,5

Beim Behandeln des Chinitrols mit Natronlauge, Anilin oder Dimethylanilin sowohl in der Kälte wie in der Wärme entstanden stets undefinierbare Gemische.

2-Benzoyl-4-methyl-6-brom-chinol(VI)

Löst man das 2-Benzoyl-4-methyl-6-brom-chinitrol(1,4) in heißem, absolutem Äther, so entwickeln sich nitrose Gase, und beim Erkalten scheiden sich farblose Nadeln ab, die nach mehrmaligem Auskochen mit Petroläther den Schmelzpunkt 151—153° ergeben.

0,1264 g Subst.: 0,2537 g CO₂, 0,0459 g H₂O. — 0,0703 g Subst.:
0,1408 g CO₂, 0,0257 g H₂O. — 0,1384 g Subst.: 0,0865 g AgBr.

$C_{14}H_{11}O_3Br$	Ber. C 54,7	H 3,6	Br 26,0
	Gef. „ 54,8	„ 4,1	„ 26,6

Die Behandlung des Chinols mit Natronlauge in der Kälte und in der Wärme führt zu undefinierbaren Gemischen.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der deutschen Universität
in Prag

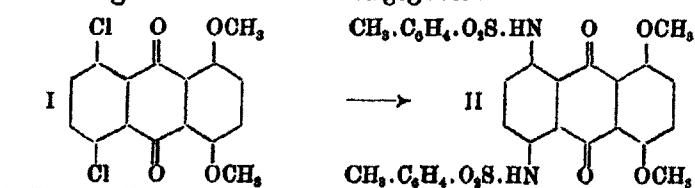
4

Über einige Derivate des Chinizarins

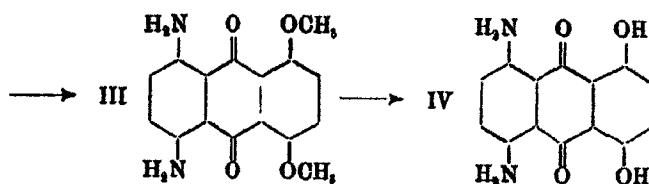
Von Hans Waldmann

(Eingegangen am 24. März 1931)

Nachdem in der Kondensation von 3,6-Dichlorphthalsäure-anhydrid mit Hydrochinon in der Kochsalz-Aluminiumchlorid-Schmelze eine einfache Darstellungsweise des 5,8-Dichlor-chinizarins gegeben worden war¹⁾, wurde versucht, die beiden α -ständigen Chloratome durch Aminogruppen zu ersetzen. Die p-Toluolsulfamidmethode gab zunächst kein befriedigendes Ergebnis. Es gelang erst, als die beiden Hydroxylgruppen des Dichlorchinizarins durch Methylierung geschützt worden waren. Der Umsatz des 5,8-Dichlor-chinizarin-dimethyläthers mit p-Toluolsulfamid führt in glatter Reaktion über den 5,8-Di-p-toluolsulfamido-chinizarin-dimethyläther (Formel II) zum 1,4-Dimethoxy-5,8-diamino-anthrachinon (Formel III). Man erhält es durch Verseifen des Sulfamidokörpers mit konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur. Zur Isolierung des Diamino-dimethoxy-anthrachinons darf die Verseifung nicht wie üblich durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade vorgenommen werden, da leicht partielle Verseifung der Methoxylgruppen erfolgt. Schließlich resultiert aus dem Dimethyläther des 5,8-Diamino-chinizarins durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure während einer Stunde auf 120° das gesuchte 5,8-Diamino-chinizarin (Formel IV). Die Reaktionsfolge wird durch folgende Formeln wiedergegeben:



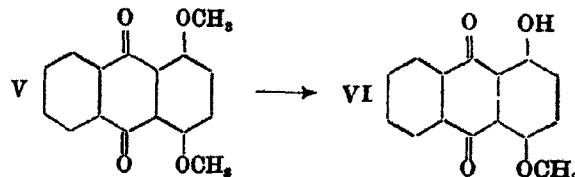
¹⁾ Dies. Journ. (2) 128, 250 (1930).



Das 5,8-Diamino-chinizarin ist ein weiteres Isomeres der bis jetzt bekannten „Basen“ der Alizarinsaphirole. Von denen mit α -ständigen Hydroxyl- und Aminogruppen, nämlich dem p-Diamino-anthrarufin und dem Diamino-chrysazin, ist das 5,8-Diamino-chinizarin das dritte mögliche Isomere.

Durch vorsichtige Sulfierung erhält man einen Farbstoff, der Wolle blau anfärbt. Durch Benzoylierung mit der berechneten Menge Benzoylchlorid in Trichlorbenzol wurden sowohl aus dem 5,8-Diamino-chinizarin als auch aus seinem Dimethyläther die entsprechenden Dibenzoylderivate erhalten. Ersteres färbt aus braunroter Küpe ein blaustichiges Violett.

Der Umstand, daß durch kurze Erwärmung des Dimethoxydiamino-anthrachinons mit konz. Schwefelsäure eine partielle Verseifung erfolgt, wurde zur Darstellung des Mono-methyläthers des Chinizarins aus seinem Dimethyläther benutzt. Den Chinizarin-dimethyläther hat schon Lagodzinsky¹⁾ aus Phtalsäureanhydrid und Hydrochinon darzustellen versucht. Den Ringschluß der gebildeten Dimethoxy-benzoyl-o-benzoësäure bewirkte er mit konz. Schwefelsäure und erhielt eine Substanz vom Schmp. 143°, die sich aber in heißen Alkalien löste. Es muß sich hier um den durch partielle Verseifung gebildeten, aber noch unreinen Mono-methyläther des Chinizarins gehandelt haben. Das 1-Oxy-4-methoxy-anthrachinon schmilzt bei 168° (Formel VI).

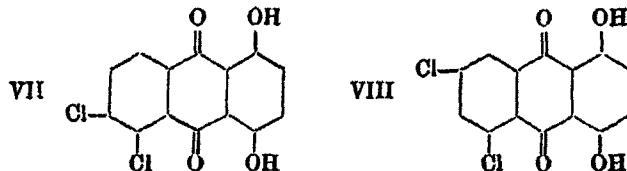


Außer durch partielle Verseifung wurde der Chinizarinmono-methyläther aus dem 1,4-Chlormethoxy-anthrachinon

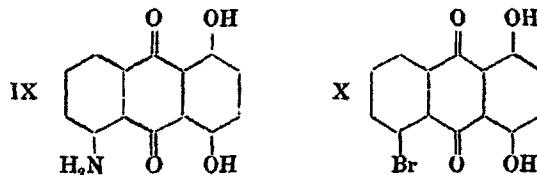
¹⁾ Ber. 28, 117 (1895).

durch Ersatz des Chloratoms durch die Hydroxylgruppe mit Hilfe von methylalkoholischem Kali erhalten.

Von weiteren Derivaten des Chinizarins wurden in Fortsetzung der Arbeit (Dies. Journ. (2) 126, 250 [1930]) zwei weitere Dichlorchinizarine hergestellt. Aus 3,4-, bzw. 3,5-Dichlorthalsäureanhydrid und Hydrochinon wurde in der Kochsalz-Aluminchlorid-Schmelze das 5,6- und 5,7-Dichlorchinizarin (Formel VII und VIII) und aus 3-Chlorthalsäureanhydrid und Hydrochinon in gleicher Weise das 5-Chlorchinizarin gewonnen.



Der 5-Chlorchinizarin-dimethyläther wurde mit p-Toluolsulfamid umgesetzt und über das 5-p-Toluolsulfamido-1,4-dimethoxy-anthrachinon das 5-Amino-1,4-dimethoxy-anthrachinon und schließlich das 5-Amino-chinizarin (Formel IX) erhalten. Dieses ergab durch Ersatz der Aminogruppe durch Brom das 5-Brom-chinizarin (Formel X).



Übersicht der heteronuklearen Mono- und Di-chlor-chinizarine und Mono-brom-chinizarine.

Stellung der Chlor- atome	Farbe	Schmelz- punkt	Schmelz- punkt		Farbe der Lösung in		Literatur
			d. Per- acetats	d. Per- methyl- äthers	Alkali	konz. Schwefel- säure	Schmelzp.
5	rot	243°	205°	208°	violett- stichig blau	eosinrot	240°
6	rot	188°	213°	168,5°	rotviolett	carminrot	—
5, 6	leuchtend rot	239°	170°	—	blau	violett- stichig rot	208°

Fortsetzung der Tabelle

Stellung der Chlor- atome	Farbe	Schmelz- punkt	Schmelz- punkt		Farbe der Lösung in		Literatur	Schmelzp.
			d. Per- acetats	d. Per- methyl- äthers	Alkali	konz. Schwefel- säure		
5, 7	rot	231—232°	—	—	blau- violett	eosinrot	—	
5, 8	braunrot	275,5°	180°	818,5°	blau	rotviolett	266°	
6, 7	rot	295,5°	—	239°	violett	eosinrot	288°	
der Brom- atome								
5	rot	212°	—	—	violett- stichig blau	carminrot	—	
6	ziegelrot	185,5°	220,5°	176,5°	blau- violett	carmoisin- rot	—	

Experimenteller Teil

(Mit Herbert Hartisch)

1, 4-Dimethoxy-5,8-di-p-toluolsulfamido-anthrachinon
(Formel II)

20 g 1,4-Dimethoxy-5,8-dichlor-chinizarin¹⁾ werden mit 40 g p-Toluolsulfamid und 24 g frisch geschmolzenem Natriumacetat innig verrieben und mit 60 ccm destilliertem Nitrobenzol und einer Spur Kupferacetat im Ölbad auf 200 bis 210° erhitzt. Nach 4 Stunden wird das Nitrobenzol mit Wasserdampf abgeblasen, der Rückstand mit Alkohol verrieben, um noch anhaftendes Nitrobenzol zu entfernen, abermals filtriert und mit heißem Wasser gewaschen. Aus Chlorbenzol rote Krystalle vom Schmp. 275°. Die Ausbeute an rohem Toluolsulfamidoderivat beträgt 85% der Theorie. Es löst sich in konz. Schwefelsäure unter Verseifung zum Diamino-dimethoxy-anthrachinon mit blauer Farbe. In Lauge löslich mit gelbroter Farbe.

¹⁾ Dies. Journ. 126, 250 (1930).

0,4320 g Subst.: 18,7 ccm N (22°, 740 mm). — 0,3150 g Subst.:
0,2409 g BaSO₄.

$C_{60}H_{48}O_8N_2S_2$ (606)	Ber. N 4,78	S 10,58
	Gef. „ 4,75	„ 10,6

1,4-Dimethoxy-5,8-diamino-anthrachinon (Formel III)

10 g Toluolsulfamidderivat werden in 50 ccm konz. Schwefelsäure gelöst. Die blaue Lösung lässt man eine $\frac{3}{4}$ Stunde lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen und gießt sodann in etwa 5 Liter Wasser. Nach einiger Zeit fällt das Diamin in prächtig violett-schwarzen Krystallen mit grünlichem Oberflächenschimmer aus. Von diesen wird abfiltriert und mit Wasser gründlich ausgewaschen, bis keine Schwefelsäure mehr nachzuweisen ist. Die Ausbeute beträgt 95% der Theorie. Zur Analyse wird das Diamino-dimethoxy-anthrachinon aus Eisessig umkrystallisiert, von dem es sehr leicht aufgenommen wird. Die stark verdünnte Lösung ist rein blau, die konzentriertere violett. Die Substanz ist etwas in Wasser löslich mit rotstichig-violetter Farbe. Sie zeigt keinen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich bei etwa 250°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist intensiv blau.

0,2100 g Subst.: 17,3 ccm N (20°, 788 mm). — 0,2900 g Subst.:
0,4498 g AgJ.

$C_{10}H_{14}O_4N_2$ (298,1)	Ber. N 9,4	OCH ₃ 20,8
	Gef. „ 9,1	„ 20,5

5,8-Diamino-chinizarin (Formel IV)

5 g 1,4-Dimethoxy-5,8-diamino-anthrachinon werden in 50 g konz. Schwefelsäure gelöst und im Ölbad 2 Stunden auf 120° erhitzt. Die zuerst blaue Lösung färbt sich nach kurzer Zeit rot. Nach dem Erkalten gießt man in Wasser aus und filtriert vom braunvioletten Niederschlag ab. Aus Xylol, in dem es sich mit rotvioletter Farbe löst, umkrystallisiert erhält man glänzende braunviolette Krystalle. Am besten wird die Substanz aus Nitrobenzol krystallisiert, in dem es in der Hitze gut löslich ist. Die stark verdünnten Lösungen der Substanz sind rein blau, die konzentrierteren violett. Das 5,8-Diamino-chinizarin schmilzt noch nicht bei 300°. Es löst sich in Lauge mit rein blauer, in konz. Schwefelsäure mit

roter Farbe, die auf Zusatz von Borsäure in violettrot mit starker Fluorescenz umschlägt.

0,3540 g Subst.: 28,9 ccm N (20°, 788 mm). — 0,1512 g Subst.: 0,8448 CO₂, 0,0527 g H₂O.

C ₁₄ H ₁₀ O ₄ N ₂ (270)	Ber. C 62,2	H 3,7	N 10,4
	Gef. „ 62,1	„ 3,9	„ 10,4

1,4-Dimethoxy-5,8-dibenzoyl-diamino-anthrachinon

1 g Diamino-dimethoxy-anthrachinon wird in 10 g Trichlorbenzol gelöst und nach Zugabe von 1 g Benzoylchlorid 1 Stunde auf 160° im Ölbad erhitzt. Nach dem Erkalten wird von dem ausgeschiedenen Dibenzoylderivat filtriert, mit Benzol gewaschen und aus Chlorbenzol umkristallisiert. Feine, rotbraune Nadeln, mäßig löslich in den üblichen Lösungsmitteln. Schmilzt noch nicht bei 300°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist smaragdgrün und geht beim Erwärmen, wohl infolge Verseifung, über blau in rot über.

4,216 mg Subst.: 0,207 ccm N (22°, 745 mm).

C ₂₆ H ₁₈ O ₆ N ₂	Ber. N 5,58	Gef. N 5,4
---	-------------	------------

1,4-Dimethoxy-5,8-diacetyl-diamino-anthrachinon

1 g Diamino-dimethoxy-anthrachinon wird in 10 g Essigäureanhydrid unter Zusatz von 2 g Natriumacetat 2 Stunden gekocht. Aus Nitrobenzol braunrote Nadeln, die oberhalb 300° schmelzen. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün; sie wird beim Erwärmen blau und schließlich rot.

5,8-Dibenzoyl-diamino-chinizarin

Eine Lösung von 1 g Diamino-chinizarin und 1,1 g Benzoylchlorid in 10 g Trichlorbenzol wird 1 Stunde lang im Ölbad bei 160° gehalten. Sodann wird mit Benzol versetzt und das ausgefallene Dibenzoylderivat abfiltriert, mit Benzol und Alkohol gewaschen und aus Xylool umkristallisiert. Glänzende braunviolette Nadeln vom Schmp. 284—285°. Es ist in den üblichen Mitteln leichter löslich als sein Dimethyläther. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün und geht beim Erwärmen über blau in rot über. Die Lösung in Alkalien ist grünstichig-blau.

0,2002 g Subst.: 10,8 ccm N (20°, 740 mm).
 $C_{16}H_{16}O_6N_2$ (478) Ber. N 5,8 Gef. N 5,7

Chinizarin-mono-methyläther

5 g Chinizarin-dimethyläther¹⁾ werden bei gewöhnlicher Temperatur in 10 g konz. Schwefelsäure gelöst und sodann 10 Minuten im Ölbad auf 110° erhitzt. Man gießt sofort in Wasser, filtriert und wäscht den Rückstand gut mit Wasser aus. Dann versetzt man mit verdünnter Kalilauge und digeriert einige Zeit auf dem Wasserbad. Der durch partielle Verseifung gebildete Mono-methyläther geht mit violetttroter Farbe in Lösung. Aus dem Filtrat wird der Monomethyläther durch Säure frei gemacht. Aus Alkohol krystallisiert der Äther in orangefarbigen Nadeln, die bei 167—168° schmelzen. Er gibt beim Kochen mit Barytwasser einen löslichen, violetttichig-roten Bariumlack. Die gleiche Farbe zeigt seine Lösung in heißen Alkalien. In konz. Schwefelsäure eosinrot.

0,0208 g Subst.: 0,0541 g CO₂, 0,0072 g H₂O. — 0,1852 g Subst.: 0,1722 g AgJ.

$C_{15}H_{16}O_4$ (254)	Ber. C 70,9	H 8,9	OCH ₃ 12,2
	Gef. „ 71,..	„ 8,8	„ 12,8

Synthese des Chinizarin-mono-methyläthers

1-Oxy-4-chloranthrachinon: In eine Schmelze von 125 g Aluminiumchlorid und 25 g Kochsalz wird ein Gemisch von 15 g Phthalsäureanhydrid und 13 g p-Chlorphenol bei 200 bis 220° eingetragen und 3 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Nach dem Zersetzen und Auskochen mit Salzsäure wird der Rückstand aus Eisessig umkrystallisiert. Schmelzpunkt 193—194°. Ausbeute 70% der Theorie.

1-Methoxy-4-chlor-anthrachinon: 18,5 g 1-Oxy-4-chloranthrachinon und 14 g p-Toluolsulfosäuremethylester werden in 280 g Globol unter Zusatz von 6 g entwässertem Kaliumcarbonat 8—9 Stunden auf 170° erhitzt. Das Globol wird mit Wasserdampf abgeblasen und der Rückstand umkrystallisiert. Gut löslich in Benzol, Alkohol, Eisessig, daraus gelbe Nadeln vom Schmp. 168°.

¹⁾ Ann. Chem. 462, 72 (1928).

Derivate des Chinizarins



0,1698 g Subst.: 0,1478 g AgJ.

$C_{16}H_9O_3Cl$ (272,5) Ber. OCH₃ 11,37 Gef. OCH₃ 11,5

1-Oxy-4-methoxy-anthrachinon: 5 g 1-Methoxy-4-chlor-anthrachinon werden mit einer Lösung von 2,5 g Natrium in 75 ccm Methylalkohol 12 Stunden auf 110° erhitzt. Sodann wird mit Wasser verdünnt, aufgekocht und aus dem Filtrat das Oxy-methoxy-anthrachinon mit Säure ausgefällt. Aus Benzol und Alkohol feine Nadeln vom Schmp. 166—167°. Die Substanz stimmt in allen ihren Eigenschaften mit dem durch partielle Verseifung des Chinizarin-dimethylathers erhaltenen Mono-methyläther überein.

5,6-Dichlor-chinizarin (Formel VII)

In eine Schmelze von 80 g Aluminiumchlorid und 6 g Kochsalz wird bei 200—220° ein Gemisch von 5 g 3,4-Dichlorphthalsäureanhydrid und 2,5 g Hydrochinon unter Röhren eingetragen und 45 Minuten auf dieser Temperatur gehalten. Die Schmelze wird mit Salzsäure zersetzt und aufgekocht. Mäßig löslich in Xylol, aus Eisessig leuchtend rote Nadeln vom Schmp. 289°. (Literatur 208°). Die Lösung in Alkalien ist rein blau, in konz. Schwefelsäure violettstichig-rot.

0,1958 g Subst.: 0,1800 g AgCl.

$C_{14}H_6O_3Cl_2$ (309) Ber. Cl 22,9 Gef. Cl 22,8

Die Acetylverbindung krystallisiert aus Alkohol in gelben bei 170° schmelzenden Nadeln.

5,7-Dichlor-chinizarin (Formel VIII)

3,6 g 3,5-Dichlor-phthalsäureanhydrid¹⁾ werden mit 1,8 g Hydrochinon gut verrieben und unter Röhren bei 200—220° in eine Schmelze von 20 g Aluminiumchlorid und 4 g Natriumchlorid langsam eingetragen. Nach 40 Minuten wird die zerkleinerte Masse mit salzsäurehaltigem Wasser ausgekocht und von den abgeschiedenen roten Flocken filtriert. Leicht löslich in Xylol, weniger leicht in Alkohol und Eisessig. Rote Nadeln, die bei 231—232° schmelzen. Die Lösung in Alkalien ist blauviolett, in konz. Schwefelsäure eosinrot.

¹⁾ Über eine bequeme Darstellungsweise der 3,5-Dichlor-phthalsäure wird an anderer Stelle berichtet.

0,1667 g Subst.: 0,1548 g AgCl.
 $C_{14}H_6O_4Cl_2$ (309) Ber. Cl 22,9 Gef. Cl 22,9

5-Chlor-chinizarin

In eine Schmelze von 100 g Aluminiumchlorid und 20 g Kochsalz trägt man unter gutem Rühren bei 200—220° ein Gemisch von 18,5 g 3-Chlor-phthaleinsäureanhydrid und 11 g Hydrochinon ein. Man hält bei dieser Temperatur 40—50 Minuten. Die zerkleinerte Schmelze wird mit verdünnter Salzsäure ausgekocht und der Rückstand aus Xylool krystallisiert. Schmp. 243°. Rote Krystalle, die sich in Lauge violetttichig-blau, in konz. Schwefelsäure eosinrot lösen.

0,1601 g Subst.: 0,0880 g AgCl.
 $C_{14}H_6O_4Cl$ (274,5) Ber. Cl 12,9 Gef. Cl 12,8

5-Chlor-diacetyl-chinizarin, durch Acetylieren mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhalten, fällt aus Alkohol in gelben Nadeln aus. Schmp. 205°. Wird von konz. Schwefelsäure in der Kälte verseift.

1,4-Dimethoxy-5-chlor-anthrachinon

21 g 5-Chlor-chinizarin und 42 g p-Toluolsulfosäuremethyl-ester werden unter Zusatz von 10 g Kaliumcarbonat in 420 g Globol 8 Stunden bis zum Sieden erhitzt. Das Lösungsmittel wird mit Wasserdampf abgetrieben. Der zurückbleibende Dimethyläther ist gut löslich in Toluol. Orangegegelbe Krystalle, die bei 208° schmelzen. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotviolett.

0,1118 g Subst.: 0,1752 g AgJ.
 $C_{16}H_{11}O_4Cl$ (302,5) Ber. OCH₃ 20,5 Gef. OCH₃ 20,7

1,4-Dimethoxy-5-p-toluolsulfamido-anthrachinon

9 g 1,4-Dimethoxy-5-chlor-anthrachinon, 10 g p-Toluolsulfamid, 5 g Natriumacetat und eine Spur Kupferacetat werden in 28 ccm frisch destilliertem Nitrobenzol 5 Stunden lang unter Rückfluß auf 200—210° erhitzt. Die weitere Aufarbeitung geschieht wie üblich. Das Sulfamid ist leicht löslich in Chlorbenzol und Eisessig. Daraus orangefarbene Nadeln, die bei 197° schmelzen.

0,2518 g Subst.: 7,7 ccm N (20°, 786 mm).

C₂₀H₁₉O₄NS (487,15) Ber. N 8,2 Gef. N 8,4

1,4-Dimethoxy-5-amino-anthrachinon

7 g 1,4-Dimethoxy-5-p-toluolsulfamido-anthrachinon werden in 85 g konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur gelöst und läßt noch eine $\frac{3}{4}$ Stunde lang stehen. Hierauf gießt man in Wasser, filtriert und wäscht gut mit Wasser aus. Gut löslich in Eisessig, weniger in Toluol. Orangerote Nadeln vom Schmp. 242—243°. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit rot-violetter Farbe.

0,2709 g Subst.: 11,5 ccm N (20°, 788 mm). — 0,0982 g Subst.: 0,1580 g AgJ.

C ₁₆ H ₁₅ O ₄ N (288,1)	Ber. N 4,9	OCH ₃ 21,9
	Gef. „ 4,7	„ 21,7

5-Amino-chinizarin (Formel IX)

4 g 1,4-Dimethoxy-5-amino-anthrachinon werden mit 40 g konz. Schwefelsäure 2 Stunden im Ölbade auf 120° erhitzt. Man gießt nach dem Erkalten in Wasser und krystallisiert aus Toluol. Leicht löslich in Eisessig und Toluol, mäßig löslich in Benzol. Braunrote Krystalle, die bei 212—213° schmelzen. Die Lösung in Lauge ist rotviolett, in konz. Schwefelsäure carminrot.

0,1976 g Subst.: 9,5 ccm N (20°, 740 mm).

C₁₄H₁₃O₄N (255) Ber. N 5,5 Gef. N 5,3

5-Anilino-chinizarin

8,8 g 5-Chlorchinizarin, 25 g Anilin, 5 g Natriumacetat werden unter Rühren 6 Stunden auf 170° erhitzt. Die noch warme Lösung wird mit Alkohol versetzt und filtriert. Hierauf wird mit Salzsäure und Wasser gewaschen und aus Toluol umkrystallisiert. Schwarzviolette Krystalle vom Schmp. 223°. Löst sich in Alkalien mit rein blauer, in konz. Schwefelsäure mit gelbstichig-roter Farbe.

3,485 mg Subst.: 0,18 ccm N (23°, 744 mm).

C₂₀H₁₉O₄N (331) Ber. N 4,2 Gef. N 4,1

5-Brom-chinizarin

2,6 g 5-Amino-chinizarin werden in 180 ccm Eisessig gelöst und 1,3 g konz. Schwefelsäure zugegeben. Man stellt in Eiwasser und gibt langsam 7 g Amylnitrit dazu. Schließlich röhrt man noch einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur an der Turbine und trägt hierauf die Diazoverbindung in eine Lösung von Kupferbromür in konz. Bromwasserstoffsäure ein. Dann erhöht man langsam die Temperatur und kocht bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung. Nach dem Erkalten wird von den ausgeschiedenen Krystallen filtriert und aus Eisessig umkristallisiert. Rote Nadeln vom Schmp. 212°. Löslich in Alkalien mit violettstichig-blauer Farbe, in konz. Schwefelsäure mit carminroter.

0,2754 g Subst.: 0,1625 g AgBr.

$C_4H_7O_4Br$ (319) Ber. Br 25,08 Gef. Br 25,1

Zur selben Verbindung kondensiert sich 3-Brom-phthalsäureanhydrid mit Hydrochinon in der Kochsalz-Aluminiumchloridschmelze, analog wie bei der Kondensation von 4-Chlorphthalsäureanhydrid¹⁾ mit Hydrochinon angegeben.

¹⁾ Dies. Journ. 126, 250 (1930).

Aus dem Laboratorium für organische Chemie am Chemischen Butlerow-Institut zu Kasan

Über die Ester der pyrophosphorigen, der Unterphosphor- und der Pyrophosphorsäure

(I. Mitteilung)

Die Äthylester, ihre Darstellung und ihre Eigenschaften

Von A. E. Arbusow und B. A. Arbusow

Mit 2 Figuren

(Eingegangen am 18. Februar 1931)

Unter den zahlreichen Säurederivaten des Phosphors beschäftigen die pyrophosphorige, Unterphosphor- und Pyrophosphorsäure, ihre Salze und organischen Derivate bereits seit langem die Aufmerksamkeit der Forscher. Trotz der zahlreichen der Unterphosphor- wie der Pyrophosphorsäure und in minderer Grade der pyrophosphorigen Säure gewidmeten Arbeiten darf jedoch die Konstitution dieser Säuren noch bei weitem nicht als feststehend gelten. Und in noch geringerem Grade sind Eigenschaften und Konstitution für die Ester der genannten Säuren erforscht.

In der vorliegenden Mitteilung sind die ersten Resultate unserer Untersuchungen dargelegt, die uns zu gleichzeitiger Darstellung der Äthylester der Unterphosphor- und Pyrophosphorsäure in chemisch reiner Form geführt haben, ebenso enthält sie die Beschreibung der Eigenschaften des zum erstenmal von uns dargestellten Äthylesters der pyrophosphorigen Säure.

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der von uns gewonnenen Verbindungen widersprechen durchweg den bezüglichen Angaben in der Literatur. Die Nichtübereinstimmung ist so kraß, daß sie uns schließen läßt, kein einziger

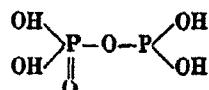
Forscher habe vor uns Unterphosphor- und Pyrophosphorsäureester in auch nur annähernd reiner Form unter den Händen gehabt. Ebenso läßt sie uns eine erneute Nachprüfung der Frage nach der Konstitution der Unterphosphor- und Pyrophosphorsäureester nötig erscheinen.

Die Unterphosphorsäure wurde 1792 von Pelletier¹⁾ entdeckt und zuerst von Dulong²⁾ analysiert.

Salzer³⁾, der die Unterphosphorsäure und ihre Salze eingehender erforscht hatte, legte ihr ursprünglich eine Konstitution mit vierwertigem Phosphor bei:



Später änderte er seine Ansicht und kam zum Schluß, daß der Unterphosphorsäure eine nichtsymmetrische Formel mit drei- und fünfwertigen Atomen Phosphor zukomme:



In diesem Falle kann man sich die Unterphosphorsäure als Produkt der Wasserabspaltung von der Molekel der Phosphor- und phosphorigen Säure, letzterer mit drei Hydroxylgruppen, vorstellen.

1906 schrieben A. Rosenheim, W. Stadler und F. Jacobson⁴⁾ auf Grund der Bestimmung des Molekulargewichtes des von ihnen dargestellten Äthyl- und Methylesters der Unterphosphorsäure in nichtwässrigen Lösungen den Unterphosphorsäureestern wie auch der Säure selbst die Salzerschen Formeln mit vierwertigem Phosphor zu:



Diese Aufstellungen fanden ihre Bestätigung in einer Reihe späterer Arbeiten von A. Rosenheim und seinen Mitarbeitern⁵⁾,

¹⁾ Pelletier, Ann. Chim. Phys. 2, 447 (1796).

²⁾ Dulong, Ann. Chim. Phys. 2, 141 (1796).

³⁾ Salzer, Lieb. Ann. 187, 822 (1877); 194, 28 (1878); 211, 1 (1882); 232, 114, 271 (1885).

⁴⁾ A. Rosenheim, Stadler u. Jacobson, Ber. 39, 2887 (1906).

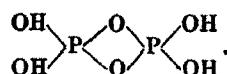
⁵⁾ A. Rosenheim u. M. Pritz, Ber. 41, 2708 (1908); Rosenheim u. Pinsker, Ber. 43, 2007 (1910).

allein eine von Parravano und Marini¹⁾ unternommene Beobachtung der elektrischen Leitfähigkeit von wäßrigen Lösungen der Unterphosphorsäure sowie die Untersuchungen Cornecs²⁾, van Name³⁾ u. a. zeigten, daß die Molekel der Unterphosphorsäure der Doppelformel, d. i. $H_4P_2O_6$ entspricht. Rosenheim und Pinsker⁴⁾ erkannten nach Wiederholung der Parravano und Marinischen Versuche die Irrtümlichkeit ihrer früheren Ergebnisse an.

In seinen letzten Arbeiten gelangt A. Rosenheim⁵⁾ bei erneuter Besprechung der Konstitution der Unterphosphorsäure und ihrer Ester zum Ergebnis, daß die Konstitution der Unterphosphorsäure von der ihrer Ester verschieden sei, wie sich das entsprechend für die phosphorige Säure, die schweflige Säure, die Stickstoffsäure und ihre Ester beobachten ließ. Das Molekulargewicht der Unterphosphorsäure entspreche der Formel $H_4P_2O_6$, das ihrer Ester der einfachen Formel Alk_3PO_3 . Die Konstitution der Unterphosphorsäure bringt A. Rosenheim in dieser Arbeit im Geiste der Wernerschen Hypothese mit zwei durch Nebenvalenzen miteinander verbundenen Kernen PO_3 zum Ausdruck:



Treadwell und Schwarzwald⁶⁾ erteilen auf Grund elektrometrischer Titrierung der Unterphosphorsäure eine Formel mit zwei vierwertigen Atomen Phosphor zu:



Theoretisch sind auch andere Isomere denkbar.

Etwas einfacher liegen die Dinge bei der Aufstellung der Konstitutionsformeln für die Pyrophosphorsäure und ihrer Vollester.

¹⁾ Parravano u. Marini, Atti R. Acc. dei Lincei Roma (5) 15, II, 203 (1906).

²⁾ Corne, Compt. rend. 150, 108; 153, 842.

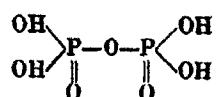
³⁾ van Name, Journ. Ch. Soc. 113—114, ii, 108 (1907).

⁴⁾ A. a. O.

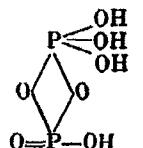
⁵⁾ A. Rosenheim, Zs. f. phys. Chem. Abt. A 139, 1219 (1928).

⁶⁾ Treadwell u. Schwarzwald, Chem. Zentralbl. 1928, II, S. 1991.

Gewöhnlich wird als symmetrische Formel der Pyrophosphorsäure angenommen¹⁾:



D. Balarew²⁾ schreibt auf Grund seiner Untersuchungen der Pyrophosphorsäure und ihren Derivaten die nichtsymmetrische Formel zu:



A. Rosenheim und Schapiro³⁾ geben der Pyrophosphorsäure eine Formel im Geiste der Wernerschen Hypothese:

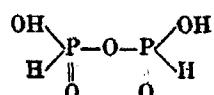


Für die Konstitution der pyrophosphorigen Säure enthält die Literatur nur sehr wenige Angaben.

Entdeckt und teilweise zuerst erforscht wurde die pyrophosphorige Säure von Amat.⁴⁾

Auger⁵⁾ stellte sie in krystallinischer Form dar.

Auf Grund ihrer Entstehung aus phosphoriger Säure oder deren Salzen sowie ihres Überganges in phosphorige Säure unter Wassereinwirkung wird der pyrophosphorigen Säure nachstehende Formel zuerteilt:



Hierzu bemerken wir, daß theoretisch ebenso, wie es für

¹⁾ A. a. O.

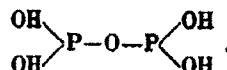
²⁾ D. Balarew, Zs. f. anorg. Chem. 88, 188 (1914); 99, 190 (1917); 118, 123 (1921).

³⁾ A. Rosenheim u. Schapiro, Zs. f. anorg. Chem. 129, 204 (1923).

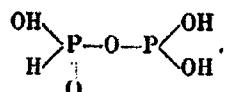
⁴⁾ Amat, Compt. rend. 106, 1400; 108, 1056; Rammelsberg, Pogg. Ann. 131, 268, 859; 132, 481.

⁵⁾ Auger, Compt. rend. 186, 814.

die phosphorige Säure der Fall ist, auch ein anderes Isomer denkbar ist:



Auch eine gemischte Formel ist möglich:



Alles hinsichtlich der Konstitution der besprochenen Phosphorsäuren Gesagte bezieht sich so gut wie ganz auf ihre organischen Derivate, vor allem auf die Ester.

Vollester der Unterphosphorsäure sind zuerst von Sänger¹⁾ durch Einwirkung von Alkyljodid auf die Silbersalze der Unterphosphorsäure erzielt worden. Nach seiner Beschreibung stellten die Ester dicke undestillierbare Flüssigkeiten dar, in denen AgJ leicht löslich war. Nach dem gleichen Verfahren wurden die Methyl- und Äthylester der Unterphosphorsäure von A. Rosenheim und seinen Mitarbeitern²⁾ gewonnen; sie stellten gleichfalls dicke Flüssigkeiten dar, die sich im Hochvakuum nicht destillieren und nur schwer reinigen ließen.

Der Äthylester oxydiert, sich den Angaben von Rosenheim und Pritz³⁾ zufolge, außerordentlich leicht durch den Sauerstoff der Luft zu Pyrophosphorsäureester. Nach Rosenheims Versuchen entspricht das Molekulargewicht dieser Ester, wie oben angegeben, der Formel $\text{O}:\text{P}(\text{OC}_3\text{H}_6)_2$.

Ein Versuch, Unterphosphorsäure-Vollester auf anderem Wege zu gewinnen, ist jüngst von T. Milobedzki und J. Walczynska⁴⁾ unternommen worden.

T. Milobedzki ging aus von diäthylphosphorigsaurem Natrium und Diäthylphosphorsäure-Chloranhydrid



sowie von Dimethylphosphorigsäure-Chloranhydrid und Dimethylphosphorsäurenatronsalz



¹⁾ Sänger, Lieb. Ann. 232, 1.

²⁾ Rosenheim, Stadler, Jacobson, a. a. O.

³⁾ A. a. O.

⁴⁾ T. Milobedzki u. J. Walczynska, Roczn. Chemii 8, 486 (1928).

es gelang ihm aber nicht, das Reaktionsprodukt im Vakuum zu destillieren, da Zersetzung unter Bildung von diäthylphosphoriger Säure Metaphosphorsäure und anderer Produkte erfolgte.

T. Milobedzkis Versuch der Gewinnung von Unterphosphorsäurementhylester führte lediglich zur Darstellung der Unterphosphorsäure selbst nach der Gleichung



Aus der Bildung von Unterphosphorsäure in der angegebenen Reaktion zieht T. Milobedzki den Schluß, daß den Estern der Unterphosphorsäure die Doppelformel $(RO)_4P_2O_9$ zukomme. Die Konstitution der Unterphosphorsäure sei eine offene Frage:



Vollester der Pyrophosphorsäure erzielte Clermont¹⁾ durch Einwirkung von Alkyljodiden auf das Silbersalz der Pyrophosphorsäure und erhielt dicke, ölige Flüssigkeiten, die sich nicht unzersetzt destillieren ließen.

Gleicherweise erhielt Cavallier²⁾ aus dem Ag-Pyrophosphat- und Alkyljodiden Methyl-, Äthyl-, n-Propyl- und Iso-propyl-, Butyl-, Amyl- und Allylester ebenfalls in Form nichtdestillierbarer Flüssigkeiten.

Rosenheim und Pritz³⁾ wiederholten Clermonts Versuche und fanden, daß die Molekulargewichte des Methyl- und des Äthylesters der Pyrophosphorsäure in wasserfreien Lösungen der Formel $(RO)_4P_2O_9$ entsprachen.

Pyrophosphorsäureäthyl- und Pyrophosphorsäuremethylester wurde von D. Balarew⁴⁾ dargestellt, ohne daß er ihre physikalischen Konstanten angibt. Später führte Balarew⁵⁾ Pyrophosphorsäureäthylester durch Äthylmetaphosphateinwirkung in Phosphorsäureäthylester über. Zur Erhärtung dessen, daß er Ester dargestellt habe, führt Balarew als einziges Argument die Bestimmung des Molekulargewichtes an.

¹⁾ Clermont, Ann. de chimie 91, 375 (1854).

²⁾ Cavallier, Compt. rend. 142, 885.

³⁾ A. a. O.

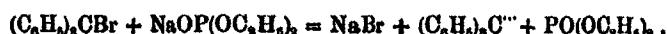
⁴⁾ D. Balarew, a. a. O.

⁵⁾ D. Balarew, Zs. f. anorg. Chem. 99, 191.

Ester der pyrophosphorigen Säure sind nicht bekannt. Das einzige organische Derivat der pyrophosphorigen Säure, die acetylpyrophosphorige Säure, wurde von N. A. Menschutkin¹⁾ dargestellt.

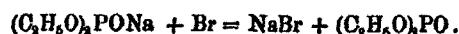
Auf das Gesagte beschränken sich in Kürze die Literaturbefunde hinsichtlich der Vollester der Unterphosphor-, pyrophosphorigen und Pyrophosphorsäure.

Vorliegende Untersuchung²⁾ steht in Zusammenhang mit der von uns veröffentlichten Mitteilung über die Darstellung freier Radikale der Triarylmethylreihe, die, wie wir zeigten, sich nach der Gleichung ergeben:



Unsere Versuche, das Schicksal des den Phosphor betreffenden Teils dieser interessanten Reaktion zu verfolgen, die, wie man sieht, ihrem Bestand nach Unterphosphorsäure-Vollester (in monomerer oder dimerer Form) darstellt, blieben ohne bestimmtes Ergebnis.

Darauf wandten wir uns, um die Verbindung $PO(OC_2H_5)_3$ oder $[PO(OC_2H_5)_3]_2$ darzustellen, der Einwirkung von Brom auf diäthylphosphoriges Natrium zu. Die Annahme schien berechtigt, daß die Reaktion nach der Gleichung verlaufen werde:



Allein gleich die ersten, in Trockenätherlösung ausgeführten Versuche zeigten, daß die Reaktion zwischen dem diäthylphosphorigen Natrium und dem Brom überaus kompliziert verläuft und zu einer ganzen Reihe von in Äther löslichen und unlöslichen Produkten führt.

Die interessantesten Resultate, die uns die Bildung von Unterphosphorsäure-, Pyrophosphorigsäure- und Pyrophosphorsäureestern nebeneinander erbrachte, wurden unter Bromeinwirkung auf diäthylphosphoriges Natrium in Ligroin erzielt.

Die Fraktionierung der in Ligroin löslichen Reaktionsprodukte erfolgte im Hochvakuum (2—3 mm) in einem Kolben der in unserem Laboratorium gebräuchlichen Konstruktion

¹⁾ N. A. Menschutkin, Jahresber. d. Chemie 328 (1864); Compt. rend. 59, 295; Bull. Soc. Chim. (2) II, 122, 241.

²⁾ A. E. Arbusow u. B. A. Arbusow, Ber. 62, 1871 (1929).

(vgl. Fig. 1). Bei den ersten Versuchen, bei denen wir von 50 g diäthylphosphoriger Säure ausgegangen waren, konnten wir uns im komplizierten Gemisch der Reaktionsprodukte nicht zurechtfinden. Die Sachlage begann sich erst zu klären, als größere Mengen (nicht unter 100 g) diäthylphosphorige Säure in Reaktion genommen und die Fraktionierung in einem eigens konstruierten, stark dephlegmierenden Kolben (vgl. Fig. 2) bewerkstelligt wurde. Bei einem der Ver-

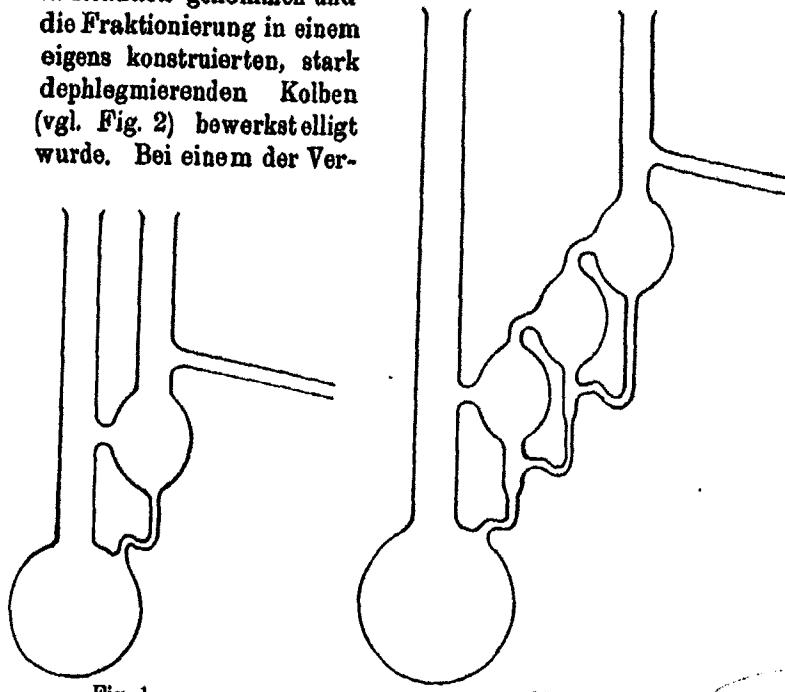


Fig. 1

Fig. 2

suche wurden bei einer Ausgangsmenge von 250 g diäthylphosphoriger Säure 145 g flüssiger Produkte erzielt. Nach zahlreichen Fraktionierungen im Vakuum (2–3 mm) wurden nachstehende Substanzen abgetrennt (in % des Gewichtes der zur Verwendung gekommenen diäthylphosphorigen Säure):

	Siedepunkt	d_0^0	n_D^{20}	Gewicht in g	in %
1. Diäthylphosphorige Säure	51–52° (2 mm)	1,0909	1,4082	16,5	6,4
2. Triäthylphosphat	77–78° (2 mm)	1,0891	1,4083	10	3,9
3. Tetraäthylpyrophosphit	82–83° (2 mm)	1,0748	1,4822	4	1,6
4. Tetraäthylunterphosphat	116–117° (2 mm)	1,1457	1,4284	42	15,8
5. Tetraäthylpyrophosphat	144–145° (3 mm)	1,2040	1,4222	20	8,0

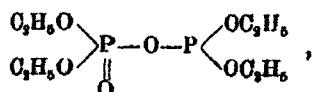
Eine Erklärung des komplizierten Reaktionsbildes werden wir versuchen, nachdem wir die wichtigsten Eigenschaften der drei letzten Reaktionsprodukte geschildert haben.

Das Hauptreaktionsprodukt ist, wie aus der Tabelle hervorgeht, der von uns gesuchte Ester der Unterphosphorsäure.

Dieser stellt eine farb- und so gut wie geruchlose, ziemlich bewegliche Flüssigkeit dar, die sich im Gegensatz zu früheren Untersuchungsbefunden im Hochvakuum ohne Anzeichen von Zersetzung fraktionieren lässt. Die in der Tabelle angegebenen Konstanten des Esters entsprechen ebenfalls nicht den Angaben der früheren Forscher.

Der Ester ist eine überaus reaktionsfähige Verbindung.

Seine Konstitution findet auf Grund seiner von uns erforschten Eigenschaften ihren Ausdruck in der Formel:



d. h. im Molekül dieses Esters ist ein Atom dreiwertigen Phosphors mit der gleichen Gruppenanordnung wie bei den Vollestern der phosphorigen Säure vorhanden.

Die wichtigsten der von uns beobachteten Reaktionen und Derivate sind:

1. Der Ester als Derivat des dreiwertigen Phosphors addiert ein Molekül Halogen (Brom, Jod); die Reaktion ist von starker Wärmeentwicklung begleitet.¹⁾

2. Der Ester löst unter Wärmeentwicklung Kupfermono-haloide. Gut charakteristische Verbindungen abzusondern gelang uns jedoch nicht. Von einer bei der Reaktion des Unterphosphorsäureesters mit Cu₂Br₂ abgeschiedenen krystallinischen Verbindung wird weiter unten die Rede sein.²⁾

3. Der Ester addiert gleich den Vollestern der phosphorigen Säure³⁾ ein Atom Schwefel, wobei er Monotiopyro-

¹⁾ A. E. Arbusow, Zs. d. russ. Phys. Chem. Ges. 37, 195 (1906); Chem. Centralbl. 1906, II, S. 748 u. 750.

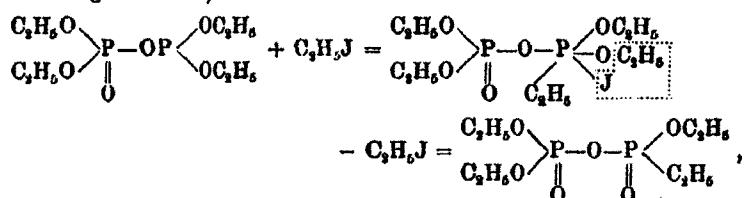
²⁾ A. E. Arbusow, Zs. d. russ. Phys. Chem. Ges. 37, 293 (1906); Chem. Centralbl. 1906, II, S. 750.

³⁾ P. Pistachimuka, Zs. d. russ. Phys. Ges. 44, 1429 (1912); Chem. Centralbl. 1913, I, S. 1581.

phosphorsäureester ergibt. Dieser Ester stellt eine stark lichtbrechende Flüssigkeit dar mit Siedep. 147,5—148,5° (p=8 mm), $d_0^0 = 1,2067$, $d_0^{20} = 1,1887$, $n_D^{20} = 1,4508$.

4. Der Ester löst unter Wärmeentwicklung frisch bereitetes AgJ, AgBr und AgCl. Charakterisierbare Verbindungen abzusondern gelang hier ebenfalls nicht.¹⁾

5. Bei Erhitzung des Esters mit Äthyljodid auf 140° während 2 Stunden erfolgt seine Isomerisation in ein Derivat mit zwei Atomen fünfwertigen Phosphors nach dem Schema, wie es bei den gleichen Estern der phosphorigen Säure zur Geltung kommt²⁾:



d. h. es entsteht eine Anhydridform des sauren Triäthylphosphats und des sauren Äthylesters der Äthylphosphinsäure.

Dieses Isomere des Unterphosphoresters zeigt nachstehende Konstanten:

Siedep. 147—147,5° (p=8 mm), $d_0^0 = 1,1808$, $d_D^{18,5} = 1,1589$,
 $n_D^{20} = 1,4280$.

Die in Punkt 3, 4 und 5 beschriebenen Eigenschaften des Tetraäthylunterphosphats beweisen zur Genüge, daß die früheren Forscher wie Sänger und A. Rosenheim³⁾ nebst Mitarbeitern den gesuchten Stoff nicht in auch nur annähernd reiner Form in Händen gehabt haben und auch unter den von ihnen gewählten Reaktionsbedingungen nicht gewonnen haben können.

Angenommen sogar, daß sich bei der Einwirkung des Äthyljodids (und der anderen Alkyljodide) auf das Silbersalz der Unterphosphorsäure tatsächlich Unterphosphorester ergab,

¹⁾ A. E. Arbusow, Zs. d. russ. Phys. Ges. 45, 79—81; Chem. Zentralbl. 1918, II, S. 1394.

²⁾ A. E. Arbusow, Zs. d. russ. Chem. Ges. 45, 687; Chem. Zentralbl. 1906, II, S. 1689.

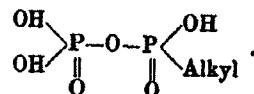
³⁾ A. a. O.

so hätte er, wie oben gezeigt, einen beträchtlichen Teil des Jodsilbers aufgelöst haben müssen. Den Ester aus seiner Verbindung mit dem Jodsilber wieder herzustellen ist unmöglich und daher erreichte die Reinigung des Esters durch wiederholte Abscheidung des ausfallenden Jodsilbers nicht ihren Zweck.

Sollte sich aber auch der Ester nicht durchweg mit dem Jodsilber verbunden haben, so hätte doch die übriggebliebene Menge sich, wie unsere Versuche beweisen, in Gegenwart von überschüssigem Äthyljodid bei 100° (Sänger) zu einem erheblichen Teil unvermeidlich isomerisieren müssen.

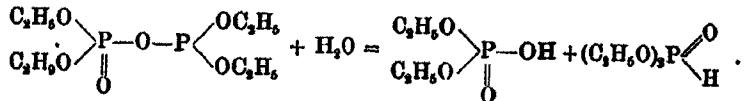
Sängers Versuche zur Verseifung der von ihm dargestellten Unterphosphorsäureester sprechen ebenfalls dafür, daß er es nicht mit Unterphosphatestern, sondern mit deren Isomeren zu tun hatte, denn wie in Punkt 5 gezeigt, zerfällt das Tetraäthylunterphosphat durch Wasser augenblicklich und vermag keine Derivate mit zwei Atomen Phosphor in der Molekel zu geben.

Die von Sänger erhaltenen Calcium- und Bariumsalze wiesen in ihrer Zusammensetzung stets Alkyle auf und das spricht ebenfalls bestimmt dafür, daß seine Salze den Säuren mit nachstehender Konstitution entsprachen:



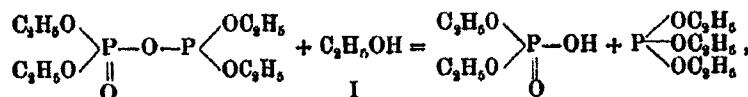
Wir hoffen, Sängers Versuche wiederholen, und die Zusammensetzung der von ihm erzielten Verbindungen genauer feststellen zu können.

6. Der Ester reagiert mit Wasser energisch, wobei er quantitativ in sauren Phosphorsäureester und diäthylphosphorige Säure zerfällt nach der Gleichung:

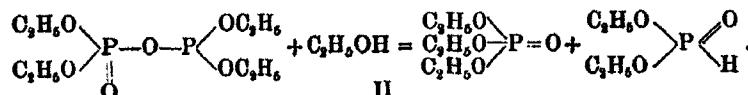


Diese Reaktion ist von sehr starker Wärmeentwicklung begleitet, so stieg beim Zufüßenlassen von 0,67 g Wasser zu 10 g Ester die Temperatur des Gemisches im Laufe weniger Sekunden von Zimmertemperatur auf über 100°.

7. In gleicher Weise wie Wasser wirkt auf den Unterphosphorester absoluter Alkohol. Die Reaktion verläuft in zwei Richtungen, einmal nach der Gleichung:



sodann nach der Gleichung:



Nach Gleichung I reagieren 75%, nach Gleichung II 25% des Ausgangsmaterials. Die Reaktion ist ebenso wie die Wassereinwirkung von großer Wärmeentwicklung begleitet.

8. Endlich entspricht die Bestimmung des Molekulargewichtes mittels der ebullioskopischen Methode in Benzol und Äthylbromid gleichfalls der oben angegebenen Formel, nicht aber einem Monomer, wie aus den Rosenheimschen Versuchen hervorging. So wurden im Benzol 261, 263, 259, im Äthylbromid 247, 246, 253 (Theorie 274) gefunden.

Unsere Daten für die Molekulargewichtsbestimmung stehen ebenso, wie auch alle oben angeführten Eigenschaften, in vollem Widerspruch zu den Angaben und Schlußfolgerungen Rosenheims. Diese Nichtübereinstimmung ist zweifelsohne darauf zurückzuführen, daß Rosenheim anstatt Unterphosphorester ein Stoffgemisch mit unbekannter Zusammensetzung in Händen hatte, das bei den Analysen nur zufällig der Formel des Unterphosphoresters entsprach. Wir bemerken auch, daß wir uns in eigens angestellten Versuchen, den Angaben Rosenheims entgegen, davon überzeugten, daß der Unterphosphorester sich mit trockenem Sauerstoff schwer oxydiert, an der Luft aber unter Feuchtigkeitseinwirkung leicht verändert.

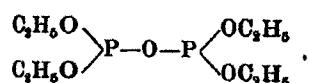
Das interessanteste Produkt der von uns beobachteten Reaktion ist zweifellos der Pyrophosphorigsäureester.

Diese Verbindung zeichnet sich durch ihre ungemeine Reaktionsfähigkeit aus, wird durch viele Agentien leicht verändert und zerstört und daher nur in äußerst geringer Menge gewonnen.

Bei den ersten Versuchen gelang es uns, nur 2—3 g dieser Substanz abzusondern und es kostete Mühe, ihre Zusammensetzung zu bestimmen.¹⁾ Später nahmen wir jedoch wahr, daß die Ausbeute an pyrophosphorigem Ester stieg, wenn mit Brom auf diäthylphosphorigem Natrium in Gegenwart von diäthylphosphoriger Säure eingewirkt wurde. So wurden aus 210 g diäthylphosphoriger Säure 11,5 g vollkommen reiner pyrophosphoriger Ester gewonnen, was 5,5 % des Gewichts der zur Reaktion verwandten Säure ausmacht.

Das Tetraäthylpyrophosphit stellt eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit von unangenehm süßlichem, an den Phosphorigsäuremethylester und zugleich an den Phosphorigsäure-Isobutylester erinnernden Geruch dar. Die Konstanten des Esters sind in der Tabelle angegeben (vgl. S. 110). Der reine Ester läßt sich beim Wasserstrahlpumpenvakuum (12 mm) ohne Zersetzung destillieren.

Der Verbindung ist auf Grund ihrer beobachteten Eigenschaften eine symmetrische Konstitution mit 2 Atomen dreiwertigen Phosphors zuzusprechen, was in der Formel zum Ausdruck kommt:



Somit entspräche der Ester einer hypothetischen vierbasigen pyrophosphorigen Säure (vgl. S. 107).

Die wichtigsten der von uns beobachteten Reaktionen und Derivate sind:

1. Der Ester oxydirt sich leicht durch Salpetersäure, wobei die Reaktion von gewaltiger Wärme- und Lichtentwicklung begleitet ist und in dieser Hinsicht an den Phosphorigsäuremethylester erinnert.²⁾
2. Der Ester addiert energisch Jod in der Menge von etwa 2 Mol, wobei gegen Ende der Reaktion eine große Menge roten

¹⁾ Die Schwierigkeit der Abtrennung von pyrophosphorigem Ester in reiner Form ist hauptsächlich durch die Nähe seines Siedepunktes mit dem des Phosphorsäureesters verursacht, der bei der von uns beobachteten Reaktion stets nebenher gebildet wird (vgl. die Tabelle).

²⁾ A. E. Arbusow, Zs. d. russ. Chem. Ges. 38, 208 (1906).

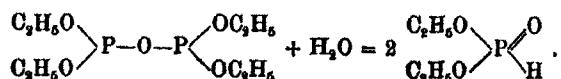
Phosphors ausgeschieden wird und beim Zufließenlassen von Wasser eine schwere Schicht auf den Boden des Probiergläschens ausfällt (Äthyljodid).

Ebenso addiert der Ester unter gewaltiger Wärmeentwicklung etwa 2 Mol Brom.

3. Der Ester reagiert als Derivat des dreiwertigen Phosphors energisch mit Kupfermonohaloide, wobei sich mit Leichtigkeit prächtig krystallisierende Verbindungen mit der Zusammensetzung $[(C_2H_5O)_2P]_2O \cdot 2CuHal$ ($= Cl, Br, J$) ergeben.

Die Darstellung von Cu-Doppelverbindungen mit der angegebenen Zusammensetzung spricht ausdrücklich dafür, daß im Bestande des Esters 2 Atome dreiwertigen Phosphors vorhanden sind, da es uns bei der Beobachtung derartiger Verbindungen von Kupferhaloidsalzen mit Phosphorigsäureestern der Form $P(OR)_3$ kein einziges Mal gelungen ist, Derivate des Typus $P(OR)_3 \cdot 2CuHal$ zu erzielen.

4. Der Ester reagiert ungemein energisch mit Wasser, wobei er sich quantitativ in diäthylphosphorige Säure (als deren eigenartiges Anhydrid er erscheint) verwandelt, entsprechend der Gleichung:

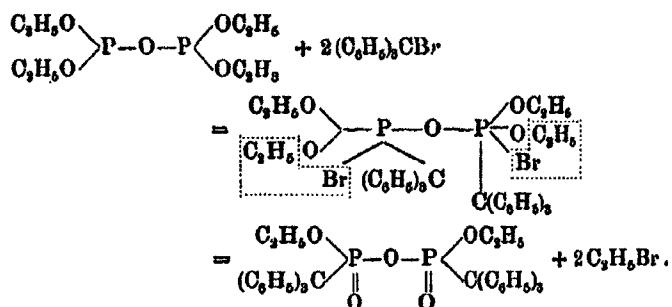


Bei dieser Reaktion entwickelt sich eine enorme Wärmemenge; so erreichte nach Hinzufügung von 0,25 g Wasser zu 3,3 g Ester (äquimolekulare Menge) die Temperatur des Reaktionsgemisches in einigen Sekunden 150° !¹⁾

Um uns von der bei dieser Reaktion sich entwickelnden Energiemenge einen Begriff machen zu können, ließen wir 0,25 g Wasser auf die äquivalente Menge Schwefelsäuremonohydrat einwirken; dabei stieg die Temperatur auf 78° .

5. Der Ester reagiert mit Triphenylbrommethan beim Erhitzen unter Entwicklung von Äthylbromid und Bildung von Triphenylmethylpyrophosphinsäureäthylester nach dem folgenden Schema:

¹⁾ Auch hier liegt eine gewisse Analogie mit dem Phosphorigsäuremethylester vor.



Die Überführung von Triphenylmethylpyrophosphinsäureester in reine Form gelang nicht, nach seiner Verseifung mit schwacher Salzsäure im ungeschmolzenen Rohr bei 200° wurde jedoch Triphenylmethylphosphinsäure in einer Menge erhalten, die jener Gleichung so gut wie ganz entsprach.

6. Die Bestimmung des Molekulargewichtes in siedendem Benzol entspricht der oben angegebenen Formel. Gefunden $M = 241$ anstatt 258 der Theorie.

Das letzte von uns isolierte Produkt stellt den Pyrophosphorsäureäthylester dar. Dieser Ester bildet eine farblose, vollkommen geruchlose, ziemlich bewegliche, aber eine dichtere Konsistenz als der Unterphosphorester besitzende Flüssigkeit. Den Angaben von Clermont, Cavallier, Rosenheim, Balarew zuwider lässt sich der Ester im Hochvakuum ohne jegliche Anzeichen von Zersetzung destillieren und siedet konstant bei $144-145^\circ$ ($p = 8$ mm). Das spezifische Gewicht des Esters unterscheidet sich ebenfalls stark von den Angaben Clermonts, Rosenheims u. a., wie nachstehender Vergleich zeigt:

Clermont	A. Rosenheim	A. u. B. Arbusow
$d_{17} = 1,172$	$d_{46} = 1,245$	$d_0^{19,5} = 1,1283$

Der Ester ist entsprechend Clermonts und entgegen A. Rosenheims Befunden mit Wasser vermischbar. Er lässt keine Additionsreaktionen erkennen; so addiert er kein Jod, obgleich er sich mit geringen Jodmengen färbt; doch reagiert er mit Brom.

Der Pyrophosphorester zerfällt übereinstimmend mit Balarews¹⁾ Befunden bei der Erhitzung auf 215° fast quanti-

¹⁾ Balarew, Zs. f. anorg. Chem. 99, 191 (1917).

tativ in Triäthylphosphat und Triäthylmetaphosphat, entsprechend der Gleichung:



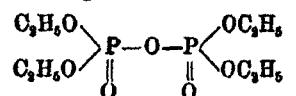
wobei der Metaphosphorsäureester zum Teil weiter in Äthylen und Metaphosphorsäure zerfällt.

Der Ester bleibt den Kupfermonohaloidsalzen gegenüber vollkommen reaktionslos. Wasser bleibt beim Erhitzen auf 170° ohne Wirkung auf den Ester. Ebenso läßt ihn Alkohol bei Erhitzung auf 170° vollkommen unbeeinflußt.

Einen Zerfall in Orthophosphor- und Metaphosphorsäureester haben wir jedoch entgegen Balarews Befunden auch bei Temperaturen unter 215° und sogar unter 209° beobachtet.

Unsere Versuche haben ebenfalls die von Balarew beschriebene Synthese des Pyrophosphoresters aus Orthophosphor- und Metaphosphorester bestätigt gelassen. Beim Erhitzen eines Gemisches derselben bis auf 185—190° und darauf folgender Fraktionierung im Vakuum wurden die unveränderten Komponenten zurückgewonnen.

Alles Gesagte führt uns zum Schluß, daß, um die Eigenschaften des Esters zum Ausdruck zu bringen, nachstehende symmetrische Formel angenommen werden muß:

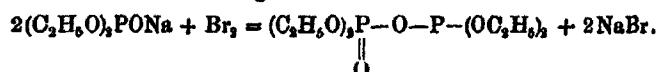


Die von Balarew für die Pyrophosphorsäure und ihre Ester vorgeschlagene asymmetrische Formel bleibt der weiteren Diskussion vorbehalten.

Alle angeführten Befunde für die Eigenschaften des Tetraäthylpyrophosphats lassen darauf schließen, daß die den früheren Forschern vorliegende Verbindung in höherem oder geringerem Grade von fremden Beimengungen verunreinigt war.

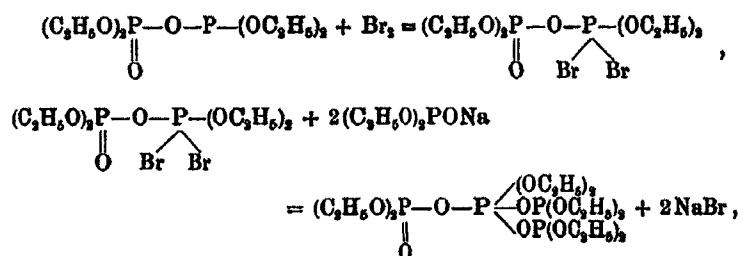
Das Gesamtschema der von uns beobachteten Reaktion des Broms auf das diäthylphosphorige Natrium kann folgendermaßen dargestellt werden.

Als erstes Reaktionsprodukt erscheint Unterphosphorsäureester nach der Gleichung:

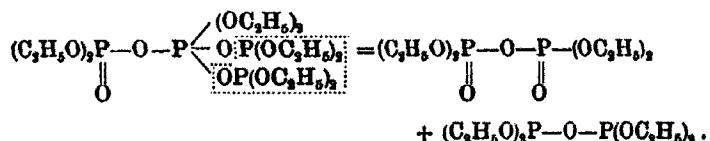


Berücksichtigt man die Tautomerie des diäthylphosphorigen Natriums, so ist in der ersten Reaktionsphase allerdings auch eine andere Konstitution des Unterphosphoresters gewissermaßen in der Peroxydform $(C_2H_5O)_2P-O-O-P(OC_2H_5)_2$ möglich. Zieht man ferner die stark ausgebildete Fähigkeit der sauerstoffhaltigen Phosphorderivate zu gleichzeitig verlaufenden Reduktions- und Oxydationsreaktionen in Betracht, so ist die Annahme möglich, daß der Unterphosphorester zum pyrophosphorigen Ester reduziert wird, wobei er die andere Molekel zu Pyrophosphorester oxydiert (hierzu ist vielleicht die hypothetische Peroxydform besonders geneigt).

Oder der Unterphosphorester mit asymmetrischer Konstitution reagiert mit dem Brom und dem diäthylphosphorigen Natrium weiter nach folgenden Gleichungen:



während letzteres Produkt in pyrophosphorigen und Pyrophosphorester zerfällt¹⁾:



Das letztere Schema hoffen wir durch besondere Versuche nachprüfen zu können, sobald wir über ein größeres Quantum Unterphosphorester verfügen.

Beide Schemata für die Verwandlung des Unterphosphoresters in pyrophosphorigen und Pyrophosphorester fordern

¹⁾ Es unterliegt keinem Zweifel, daß das Brom auch mit dem entstandenen Pyrophosphorigsäureester reagiert, den es weiter in von uns nicht isolierte Verbindungen verwandelt.

Äquivalenz zwischen den beiden letzteren. Diese Äquivalenz haben wir jedoch beim Versuch nicht wahrgenommen. Das kann jedoch der Annahme des Schemas nicht im Wege stehen, da die Äquivalenz sowohl von der Bromwirkung wie vom Einfluß der Luftfeuchtigkeit, welch letztere man bei der Vielheit der Operationen und Fraktionierungen nur schwer ausschließen kann, beeinträchtigt wird.

Das Erscheinen der diäthylphosphorigen Säure unter den Reaktionsprodukten ist fraglos auf die oben erwähnte Einwirkung von Wasser auf den Ester der pyrophosphorigen wie der Unterphosphorsäure zurückzuführen.

Für die Möglichkeit der Verwandlung des Unterphosphoresters in pyrophosphorigen und Pyrophosphorester spricht unter anderem die Reaktion der Kupfermonohaloide auf den Unterphosphorester.

Bei der Einwirkung von Kupfermonobromid auf vollkommen reinen Unterphosphorester beobachteten wir Auflösung des Kupfersalzes, jedoch erwies sich eine kleine, zum Auskrystallisieren gelangte Menge der Verbindung sowohl den Eigenschaften (Schmelzpunkt, Mischprobe) wie den Analysen nach als Doppelverbindung von Kupfersalz mit Pyrophosphorigesäureester von der Zusammensetzung $[(C_2H_5O)_2P]_2O \cdot 2CuBr$.

Schwierigkeit macht vor der Hand noch die Erklärung der Herkunft des Triäthylphosphats, dessen Mengen bis zu 4% des Gewichtes der diäthylphosphorigen Säure ausmachen. Außerdem sind in dem genannten Schema nicht mit inbegriffen ein Teil der in den Lösemitteln löslichen, jedoch sogar im Hochvakuum nicht unzersetzt destillierbaren Produkte sowie die Produkte, die zusammen mit dem Bromnatrium in Form irgendwelcher komplizierten Komplexe zurückbleiben.

Immerhin erreicht die Menge der unlöslichen Produkte bei einigen Versuchen 50% des Gewichtes der in Verwendung genommenen diäthylphosphorigen Säure.

Alles das spricht dafür, daß der komplizierte Verlauf der in Rede stehenden Reaktion durchaus nicht als völlig geklärt gelten kann.

Versuche zur Einwirkung von Brom auf die Natronsalze der Homologen der diäthylphosphorigen Säure werden uns ohne Zweifel das Material liefern, das uns die Erklärung des

Ganges dieser interessanten Reaktion in erhöhtem Grade gestatten wird.

Solche Versuche sind mit dimethylphosphoriger Säure und mit dipropylphosphoriger Säure im Gange.

Experimenteller Teil

Einwirkung von Brom auf diäthylphosphorigsaures Natrium in Ligroin

Versuch I. In einen Ballon (3 Liter) kamen 1,5 Liter Ligroin (Siedep. 70°) und 33 g Natrium in Drahtform. Durch einen Trichter werden langsam 210 g frisch destillierte diäthylphosphorige Säure (Überschuß gegenüber der Theorie 10 g) hinzugefügt. Nach Beendigung der Reaktion kamen durch den Trichter, ohne die Lösung erkalten zu lassen, 114,8 g Brom tropfenweise hinzu. Das Brom wurde in kleinen Portionen (20—30 g) in den Trichter gefüllt und zur Hälfte mit Ligroin verdünnt.¹⁾ Jeder Tropfen Brom rief ein Knistern und Aus-einanderspritzen der Flüssigkeit hervor. Der Ballon wurde von Zeit zu Zeit geschüttelt.

Nach Beendigung der Reaktion setzten sich das Brom-natrium und die anderen Salze auf dem Boden ab. Die klare Lösung wurde abgegossen, das Ligroin abdestilliert, das destillierte Ligroin von neuem in den Ballon gefüllt. Auf diese Weise ergaben sich nach fünf Extraktionen und anschließender Destillation des Ligroins im Vakuum 142,5 g Reaktionsprodukte (67,9% vom Gewicht der diäthylphosphorigen Säure).

Die Fraktionierung der Produkte geschah im Vakuum (2—3 mm) mit stark dephlegmierenden, eigens konstruiertem Kolben. Nach zwei Destillationen ergaben sich nachstehende Fraktionen:

	t°	Gewicht	n _D °
1	bis 65	18,0 g	1,410
2	65—75	4,5 "	1,418
3	75—84	4,0 "	1,419
4	84—108	21,0 "	1,429
5	108—140	35,0 "	1,480

¹⁾ Wird die gesamte Brommenge mit einem Male mit Ligroin verdünnt, so reagieren nach einiger Zeit die beiden Stoffe unter Bildung von Bromwasserstoff, was natürlich die Reaktion stört.

Im weiteren Verlauf wurden durch zahlreiche Fraktionierungen im Vakuum nachstehende Substanzen in reiner Form ausgeschieden:

1. Diäthylphosphorige Säure¹⁾:

Siedep. 51—52° (p = 2 mm), 71—72° (p = 11 mm), $d_0^{\circ} = 1,0909$, $n_D^{20} = 1,4082$. Ausbeute 20 g = 9,05% der verwandten diäthylphosphorigen Säure.

2. Triäthylphosphat²⁾:

Siedep. 77—78° (p = 2 mm), 98—99° (p = 18 mm), $d_0^{\circ} = 1,0891$, $n_D^{20} = 1,4063$. Ausbeute 9 g oder 4,3%.

3. Tetraäthylpyrophosphit. Der Ester stellt eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit mit unangenehm süßlichem Geruch, der an Phosphorigsäuremethylester erinnert, dar.

Siedep. 82—83° (p = 2 mm), 87—88° (p = 4 mm), 110—111° (p = 12 mm), $d_0^{\circ} = 1,0748$, $n_D^{20} = 1,4822$. Ausbeute 11,5 g oder 5,5%.

0,1134 g Subst.: 0,1541 g CO₂, 0,0800 g H₂O. — 0,1845 g Subst.³⁾: 0,1570 g Mg₃P₂O₇.

C ₈ H ₂₀ P ₂ O ₆	Ber. C 37,21	H 7,75	P 24,08
	Gef. „ 37,06	„ 7,84	„ 28,70

Das Molekulargewicht wurde in siedendem Benzol bestimmt.

1,2462 g Substanz in 10,6 ccm Benzol $A = 1,56^{\circ}$.

Ber. 258 Gef. 241.

4. Tetraäthylunterphosphat. Der Ester stellt eine farblose, fast geruchlose, ziemlich bewegliche Flüssigkeit dar.

Siedep. 116—117° (p = 2 mm), $d_0^{\circ} = 1,1457$, $d_0^{18,5} = 1,1288$, $n_D^{20} = 1,4284$. Ausbeute 34 g oder 16,2%.

¹⁾ A. E. Arbusow, Zs. d. russ. Phys.-Chem. Ges. 37, 196 (1906); Chem. Zentralbl. 1906, II, S. 748.

²⁾ A. E. Arbusow, Zs. d. russ. Phys.-Chem. Ges. 37, 197 (1906); Chem. Zentralbl., 1906, II, S. 748.

³⁾ Bei der Berührung der Substanz mit Salpetersäure während der Analyse nach Carius erfolgt eine überaus heftige Reaktion unter Wärme- und Lichtentwicklung, die Substanz wird zum Teil aus dem Röhrchen hinausgeschleudert; daher wurden zur Einwage in der Ampulle 2 bis 8 Tropfen Wasser hinzugefügt, worauf die Ampulle in das Rohr mit Salpetersäure kam.

0,1188 g Subst.: 0,1520 g CO₂, 0,0817 g H₂O. — 0,1178 g Subst.:
46,2 ccm NaOH.¹⁾

C ₈ H ₁₀ P ₂ O ₆	Ber. C 35,04	H 7,80	P 22,68
	Gef. „ 34,90	„ 7,68	„ 22,78

Molekulargewicht durch Ebulioskopie: I. in Benzol, II. in Äthylbromid ($k = 27,9$).

I.	1,0488 g Substanz in 8,9 cm ³ Benzol . .	$\Delta = 1,44^\circ$.
	1,4802 „ „ 11,8 „ „	$\Delta = 1,59^\circ$.
	0,8177 „ „ 11,0 „ „	$\Delta = 0,92^\circ$.
II.	1,0550 „ „ 10,1 g Äthylbromid	$\Delta = 1,18^\circ$.
	1,1215 „ „ 9,2 „ „	$\Delta = 1,85^\circ$.
	1,1215 „ „ 18,2 „ „	$\Delta = 0,96^\circ$.
	Ber. 274	Gef. I. 262 268 259
		II. 246 253 247.

5. Tetraäthylpyrophosphat. Der Ester stellt eine farb- und geruchlose, bewegliche Flüssigkeit von größerer Dichte als Unterphosphatsäureester dar.

Siedep. 144—144,5° (p = 8 mm), 155—155,5° (p = 5 mm), d₄²⁰ = 1,2040.
d₄²⁰ = 1,1847, n_D²⁰ = 1,4222. Ausbeute 18 g oder 7,6%.

0,1869 g Subst.: 0,1664 g CO₂, 0,0880 g H₂O. — 0,1161 g Subst.:
42,7 cm³ NaOH.

C ₈ H ₁₀ P ₂ O ₇	Ber. C 38,10	H 6,90	P 21,88
	Gef. „ 38,15	„ 6,78	„ 21,86

Molekulargewicht in siedendem Benzol bestimmt:

0,8500 g Substanz in 6,4 ccm Benzol $\Delta = 1,41^\circ$, in 8,4 ccm $\Delta = 1,06^\circ$,
in 10,78 ccm $\Delta = 0,84^\circ$.

Ber. 290 Gef. 301 305 302

Versuch II. Zur Verwendung kamen 1,5 Liter des Lösungsmittels, 256 g diäthylphosphorige Säure (kein Überschuß), 42,8 g Natrium. Nach Bildung des diäthylphosphorigsauren Natriums wurden 148,9 g Brom hinzugefügt. Während des Einfüllens des Broms wurde die Flüssigkeit mit mechanischem Rührstock (aus Glas) energisch umgerührt und der Ballon die ganze Zeit über in Schneewasser gekühlt. Nach der Fraktionierung ergaben sich 3 g oder 1,2% pyrophosphorigsauren Esters (unreinen n_D²⁰ = 1,4315), 58 g oder 22,6% (n_D²⁰ = 1,4282) Unterphosphorester und 18 g oder 7% Pyro-

¹⁾ Analyse auf P nach Neumann [Zs. f. phys. Chem. 43, 32 (1909)]
NaOH T = 0,02099. 1 cm³ NaOH = 0,0005809 g P.

phosphorester ($n_D^2 = 1,4224$). Somit wird durch Umrühren und bei Abwesenheit überschüssiger diäthylphosphoriger Säure eine größere Ausbeute an Unterphosphorsäureester und eine geringere an pyrophosphorigsaurem und Pyrophosphorsäureester erzielt.

Die Reaktionen des Tetraäthylpyrophosphits

Umsetzung mit Brom. In ein langhalsiges Kölbchen wurden 0,67 g pyrophosphoriger Ester eingewogen. Unter Schneekühlung des Kölbchens wurde aus einer Ampulle mit zwei langgezogenen Enden langsam Brom in kleinen Tropfen zufüßen gelassen, bis dauernde Färbung eintrat. Jeder Tropfen Brom ließ ein heftiges Knistern und Aufspritzen der Substanz an die Kolbenwände entstehen. Hinzugefügt wurden 0,63 g Brom oder 1,5 Mol.

Nach einstündigem Stehen war das Reaktionsprodukt eine farblose Flüssigkeit. Bei der Destillation gingen 0,6 g Äthylbromid über (Siedep. 38—42°). Die im Kolben verbleibende Flüssigkeit (0,7 g) reagiert energisch mit Alkohol.

In gleicher Weise reagiert Jod. Die Reaktion ist jedoch von Entwicklung einer großen Menge roten Phosphors begleitet.

Verbindungen des Esters mit Kupfermonohaloiden

Die Kupfermonohaloide reagieren, wie in früheren Arbeiten des einen von uns¹⁾ gezeigt ist, unschwer mit den Derivaten des dreiwertigen Phosphors und ergeben gewöhnlich gut krystallisierende Additionsprodukte.

Verbindung mit Cu_2Cl_3 . In ein Probiergläschen kamen 1 g Ester und 1 Mol. Cu_2Cl_3 . Beim Einschütten des Salzes stieg die Temperatur auf 50°, wobei sich ein Teil des Salzes auflöste. Tags darauf war ein beträchtlicher Teil der Flüssigkeit krystallisiert. Die Krystalle wurden zusammen mit dem nicht umgesetzten Kupfersalze auf Filterpapier abgepreßt und auf eine Porzellanplatte gestrichen. Nach 1—2 Stunden wurden sie aus siedendem absoluten Alkohol umkrystallisiert. Schöngeformte farblose Krystalle in Gestalt länglicher Prismen und Täfelchen. Die Krystalle schmelzen scharf bei 111,5 bis

¹⁾ A. E. Arbusow, Zs. d. russ. Chem.-Phys. Ges. 37, 293 (1906).

112,5° zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten wieder krystallisiert.

0,1581 g Subst.: 0,0967 g AgCl. — 0,1848 g Subst.: 0,1154 g AgCl.
 $C_6H_{10}P_2O_5 \cdot Cu_2Cl_2$ Ber. Cl 15,55 Gef. Cl 15,62, 15,49.

Verbindung mit Cu_2Br_2 . Beim Hinzuschütten von 1 Mol. Kupfermonobromid zum Ester löst sich das Kupfersalz unter beträchtlicher Wärmeentwicklung (auf 1 g Ester Temperatursteigerung über 50°). Unter leichter Erhitzung über der Flamme ging die Reaktion zu Ende, beim Erkalten krystallisiert das Ganze unverzüglich. Das aus siedendem absoluten Alkohol umkrystallisierte Produkt bildet farblose, schöne Prismen vom Schmp. 135—136°.

0,2657 g Subst.: 0,1763 g AgBr. — 0,2808 g Subst.: 0,1936 g AgBr.
 $C_6H_{10}P_2O_5 \cdot Cu_2Br_2$ Ber. Br 29,83 Gef. Br 29,84, 29,84

Verbindung mit Cu_2J_2 . Bei Hinzufügung von Kupfermonoiodid zum pyrophosphorigen Ester erfolgt Auflösung des Kupfersalzes unter Wärmeentwicklung. Nach Beendigung der Reaktion wird die Krystallisation durch Hinzufügung von Äther bewirkt. Die Krystalle werden mehrmals mit trocknem Äther gewaschen und darauf aus siedendem absoluten Alkohol umkrystallisiert. Glänzende, prachtvoll geformte längliche Täfelchen mit Schmp. 119—121°.

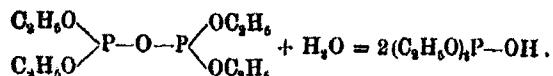
0,2205 g Subst.: 0,1628 g AgJ. — 0,3414 g Subst.: 0,2497 g AgJ.
 $C_6H_{10}P_2O_5 \cdot Cu_2J_2$ Ber. J 39,78 Gef. J 39,91, 39,51

Einwirkung des Wassers auf den Ester

In einen kleinen einkugeligen Kolben (vgl. Fig. 1) wurden 3,5 g frischdestillierten Tetraäthylpyrophosphits, und zugleich in eine dünnwandige Ampulle 0,25 Wasser (Überschuß 0,002 g) eingewogen; die Ampulle wurde in den Kolben geworfen und durch Schütteln zerbrochen. Im Laufe weniger Sekunden (das Thermometer tauchte in die Flüssigkeit ein) stieg die Temperatur auf 150°. Darauf wurde das Reaktionsprodukt im Vakuum bei 11 mm destilliert. Bei 72—74° ergaben sich 3,8 g Substanz, die nach diäthylphosphoriger Säure roch. Die Bestimmung der anderen Konstanten ließ keinen Zweifel übrig, daß es sich um diäthylphosphorige Säure handelte.

$$d_3^o = 1,0932, \quad d_3^{20} = 1,0795, \quad n_D^{20} = 1,4082.$$

Mithin zerlegt das Wasser den Ester quantitativ nach der Gleichung:



Einwirkung des Triphenylbrommethans auf den pyrophosphorigen Ester

In einem Probiergläschen wurden 1,3 g Ester und theoriegemäß 3,26 g Triphenylbrommethan gemischt. Bei der Erhitzung über der Flamme löste sich das Bromid auf und ergab eine orangefarbene Flüssigkeit; nach Zugabe eines Stücks Porzellan wurde die Erhitzung fortgesetzt, wobei sich eine flüchtige Substanz (Äthylbromid) entwickelte, insgesamt 0,24 g. Das Reaktionsprodukt wurde in Äther gelöst und in den Exsiccator gestellt. Nach 5 Tagen war das Ganze zu einer dichten Masse verhärtet, die in Aussehen und Konsistenz an Schweineschmalz erinnerte. Die Verbindung durch Krystallisation zu reinigen, gelang nicht.

Darauf wurde die gesamte Reaktionsmasse ins Einschlußrohr übergeführt und mit schwacher Salzsäure 4 Stunden lang auf 200° erwärmt. Nach dem Erkalten fielen Triphenylmethylphosphinsäurekristalle aus und auf dem Boden befand sich dieselbe Säure als erstarrter Schmelzfluß. Die Kristalle wurden auf einem Filter gesammelt und der Schmelzfluß durch erneutes Erhitzen im Rohr auf 200° in Kristalle umgewandelt. Die gesamte erzielte Säure wurde auf solche Weise umkrystallisiert.

Insgesamt wurden 2,61 g Triphenylmethylphosphinsäure mit Schmp. 277—278° dargestellt, was 80% der Theorie ausmacht (das Reaktionsschema vgl. im theoretischen Teil).

Aus absolutem Alkohol gewinnt man die Triphenylmethylphosphinsäure in prachtvoll geformten Krystallen, die Krystallisationsalkohol enthalten.

0,0377 g verloren bei Erhitzung auf 100° 0,0089 g.

$\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{PO}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ Ber. $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ 22,11 Gef. $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ 22,02.

Die Krystalle verwittern leicht an der Luft. Bei raschem Erhitzen schmelzen sie in Krystallisationsalkohol, dann krystallisieren sie wieder und schmelzen zweitmalig bei 277—278°.

Die Reaktionen des Tetraäthylunterphosphats

Einwirkung von Brom auf den Ester. In ein Kölbchen wurden 1,27 g Tetraäthylunterphosphat eingewogen. Beim Erkalten des Kölbchens im Schnee wurde aus einer Ampulle Brom so lange hinzugefügt, bis dauernde Färbung eintrat. Die Reaktion verläuft stürmisch, aber etwas schwächer als beim pyrophosphorigen Ester. Insgesamt wurden 0,68 g Brom verbraucht (Theorie für 1 Mol. Brom 0,74 g).

Analog wirkt Jod. Auf 0,5910 g Ester kamen 0,5388 g Jod. Nach der Theorie sind 0,5478 g erforderlich.

Einwirkung von Kupfermonobromid auf den Ester. In ein Kölbchen wurden 2 g Ester und 1 Mol. Kupfermonobromid gegeben. Beim Zuschütten löst sich das Kupfersalz unter Wärmeentwicklung (bis 50°). Ein erheblicher Teil des Salzes blieb ungelöst. Krystallisation ließ tagelang vergeblich auf sich warten. Darauf wurden 10 ccm trocknen Äthers hinzugefügt und die Lösung filtriert. Über Nacht waren Krystalle und gleichzeitig eine beträchtliche Menge Kupfermonobromid ausgefallen. Die Krystalle werden mit dem Kupfermonobromid zusammen auf einer Porzellanplatte abgepreßt und getrocknet, darauf zweimal aus siedendem Alkohol umkrystallisiert. Im Filtrat fallen rasch wohlgeformte Krystalle aus, die im Aussehen einer Verbindung von Kupfermonobromid mit pyrophosphorigem Ester überaus gleichen. Die Krystalle schmelzen bei 185—136°. Eine Mischprobe mit Krystallen aus pyrophosphrigem Ester ließ die Schmelzpunkte unverändert.

0,1900 g Subst.: 0,1805 g AgBr.

$\text{C}_6\text{H}_{20}\text{P}_2\text{O}_8 \cdot \text{Cu}_2\text{Br}_9$ Ber. Br 29,83 Gef. Br 29,23

Offenbar tritt eine komplizierte Umwandlung des Unterphosphoresters oder vielleicht gar der Doppelverbindung des letzteren mit dem Kupfermonobromid in Pyrophosphorigsäureester ein, wahrscheinlich unter gleichzeitiger Bildung von Pyrophosphorsäureester.

Einwirkung des Jodsilbers auf den Unterphosphorester. Beim Hinzufügen von Jodsilber im Überschuß zu 2 g Unterphosphorester wird langsame Auflösung des Silbersalzes und Wärmeentwicklung beobachtet. 8—10 Minuten lang hält sich die Temperatur auf 6° über der Zimmertemperatur. Es

ergab sich eine dicke rosabraune Lösung, die jedoch nicht krystallisierte. Die Lösung ist an der Luft sehr wenig stabil, scheidet an der Oberfläche Jodsilber aus. Nach Hinzufügung von Wasser zur klaren Lösung fällt rasch ein reichlicher Niederschlag von Jodsilber aus.

Dieser Versuch enthält die Lösung des Rätsels, das Clermont und Rosenheim zu schaffen machte, als sie beim Be- mühen, Unterphosphorester durch Einwirkung von Alkyljodiden auf das Silbersalz der Unterphosphorsäure darzustellen, das Produkt nicht von dem gelösten Jodsilber zu befreien ver- mochten.

Einwirkung von Schwefel auf den Ester. In einem Destillierkolben wurden 4,8 g Unterphosphorester mit 0,56 g Schwefelblüte versetzt. Bei gewöhnlicher Temperatur war keine Reaktion wahrnehmbar. Bei Erhitzung des Kolbens auf 160—170° (Thermometer in der Flüssigkeit) und energischem Schütteln erfolgt rasche Auflösung des geschmolzenen Schwefels. Beim Destillieren im Vakuum (8 mm) ergab sich eine trüblich-weiße Flüssigkeit. In der Vorlage wurde sie bald klar. Die ausgefallenen Krystalle, die wahrscheinlich Schwefel vorstellten, wurden abfiltriert und die erhaltene Flüssigkeit noch einmal im Vakuum (3 mm) destilliert. Es ergaben sich zwei Fraktionen:

1.	bis 147,5°	0,8 g
2.	147,5—148,5°	8,2 g

Die zweite Fraktion bildete eine farblose, ziemlich stark lichtbrechende Flüssigkeit von schwachem unangenehmem Ge- ruch (möglicherweise von geringfügigen Beimengungen her- rührend).

$$d_4^0 = 1,2067, \quad d_3^0 = 1,1887, \quad n_D^{20} = 1,4508.$$

0,1983 g Subst.: 0,1562 g BaSO ₄ . — 0,1048 g Subst.: 37,1 ccm NaOH.	C ₈ H ₂₀ P ₂ SO ₆	Ber. S 10,47	P 20,26
	Gef. „ 10,82	„ 20,56	

Der Monothiopyrophosphorsäureester löst sich im Gegen- satz zum Sauerstoffester in Wasser nicht auf.

Einwirkung von Wasser auf den Ester. In einem Destillierkolben wurden zu 10 g Ester 0,67 g Wasser gefügt. Sofort erfolgte die Reaktion und die Temperatur der Flüssig- keit stieg auf 100°. Nach dem Erkalten wird der Brechungs-

index der Reaktionsprodukte bestimmt. $n_D^{\circ} = 1,4140$. Der Kolben wird erneut 15 Minuten lang bis auf 140° erhitzt. Der Brechungsindex hat sich nicht verändert; die Reaktion wurde daher als beendet betrachtet. Bei der Fraktionierung im Vakuum (11 mm) wurden bei $71-73^\circ$ 5 g abdestilliert. Die letzten Spuren der leichten Fraktion wurden bei 4 mm abdestilliert. Die Fraktion $71-73^\circ$ erwies sich sowohl dem Siedepunkt wie auch den anderen Konstanten nach als diäthylphosphorige Säure.

$$d_4^{\circ} = 1,0912, \quad n_D^{\circ} = 1,4088.$$

Im Kolben verblieb Diäthylphosphorsäure in Form einer dicken sirupartigen Flüssigkeit mit $n_D^{\circ} = 1,4175$. Die Zusammensetzung des sauren Phosphorsäureesters ist durch seine Verwandlung in Bleisalz vom Schmp. 180° und der zur Formel $Pb(C_4H_{10}O_4P)_3$ führenden Analyse nachgewiesen.¹⁾ Offenbar ist die Einwirkung des Wassers in der Formel wiederzugeben:

$$(C_2H_5O)_2P-O-P(OH)_2 + H_2O \rightarrow (C_2H_5O)_2P-O(OH) + (C_2H_5O)_2POH.$$

Einwirkung von Alkohol auf den Ester. In einem Destillationskolben wurden zu 10,74 g Ester durch einen Trichter 1,85 g absoluten Alkohols gefügt. Die Temperatur im Kolben stieg sofort auf 60° . Bei der Destillation im Vakuum (11 mm) ging zuerst eine Fraktion vom Siedep. 48° in einer Menge von 5 g über. Darauf stieg die Temperatur rasch und es destillierten 8,2 g bei $72-103^\circ$, worauf die Temperatur zu fallen begann. Die Temperatur des Bades (Woods Legierung) hatte um diese Zeit 195° erreicht. In der Pumpe fing ein Geruch nach Phosphenen an sich bemerkbar zu machen, ein Anzeichen von Zersetzung. Im Kolben hinterblieb eine dicke, farblose Flüssigkeit von der Konsistenz des Glycerins mit $n_D^{\circ} = 1,4231$.

Die Fraktion mit Siedep. 48° bei 11 mm war Phosphorigsäureäthylester²⁾:

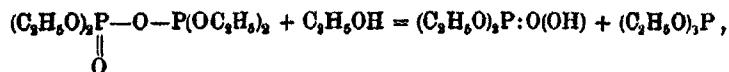
$$d_0^0 = 0,9776, \quad d_0^{16.5} = 0,9810, \quad n_D^{20} = 1,4182.$$

¹⁾ v. Hove, Chem. Centralbl. 1909, II, S. 794; Vögeli, Lieb. Ann. 60, 188.

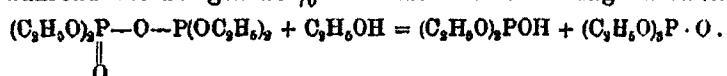
²⁾ A. E. Arbusow, Zs. d. russ. Phys.-Chem. Ges. 37, 195 (1906); Chem. Centralbl. 1906, II, S. 748.

Die Fraktion 72—103° mit $n_D^{\circ} = 1,4075$ erwies sich bei der Destillierung als ein Gemisch von diäthylphosphoriger Säure und Triäthylphosphat.

Auf Grund der Destillationsbefunde darf angenommen werden, daß 75% des Unterphosphoresters mit Alkohol nach der Gleichung reagieren:



während die übrigen 25% sich nach der Gleichung umsetzen:



Bei diesem Verlauf der Zersetzung mußten 4,5 g saurer Phosphorsäureester im Kolben hinterbleiben. In Wirklichkeit waren es 4,2 g mit $n_D^{\circ} = 1,4231$. Offenbar hatte ein Teil des sauren Esters infolge der hohen Temperatur des Bades sich unter Äthylenentwicklung in Äthylphosphorsäure verwandelt, worauf auch der erhöhte Brechungskoeffizient der im Kolben verbliebenen Produkte zurückgeführt werden kann.

Isomerisation des Unterphosphoresters durch Äthyljodid. In ein Glasrohr wurden 10,2 g Unterphosphor-ester und 10,5 g Äthyljodid gemischt. Das Rohr wurde zugeschmolzen und eine Stunde lang auf 100° (geringe Volumenveränderung bemerkbar), und eine Stunde lang auf 120° erhitzt. Beim Erkalten ist starke Volumenverminderung zu beobachten. Nach weiterer Erhitzung während einer Stunde auf 140° ist die Volumenabnahme geringfügig. Die Reaktion wurde als abgeschlossen betrachtet.

Bei der Destillation wurden zwei Fraktionen erzielt. Äthyljodid vom Siedep. 71—74° bei gewöhnlichem Druck und eine Fraktion vom Siedep. 147—147,5° bei 3 mm in einer Menge von 7,5 g. Im Kolben verblieben 2,1 g Rückstand.

Die Fraktion vom Siedep. 147—147,5° stellte eine farb- und geruchlose Flüssigkeit von dickerer Konsistenz als der Ausgangsester dar.

$$d_0^0 = 1,1808, \quad d_0^{18,5} = 1,1589, \quad n_D^{20} = 1,4280.$$

Diese Verbindung ist zweifellos ein Isomeres des Unterphosphoresters.

0,1886 g Subst.: 0,1796 g CO₂, 0,0960 g H₂O.

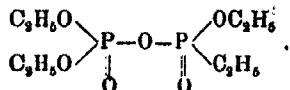
C ₈ H ₂₀ P ₂ O ₆	Ber. C 85,04	H 7,8
	Gef. „ 85,84	„ 7,89.

Molekulargewicht in siedendem Benzol:

0,8705 g Substanz in 14,87 g Benzol $\Delta = 0,71$; in 17,87 g Benzol
 $\Delta = 0,81$.

Ber. Mol.-Gew. 274 Gef. Mol.-Gew. 264, 263.

Die Konstitution des Isomeren wird durch die Formel ausgedrückt:



Der Ester löst sich in Wasser ohne merklichen Wärmeeffekt. Als Derivat des fünfwertigen Phosphors ist der Ester zu Additionsreaktionen nicht fähig; er färbt sich mit den kleinsten Jodmengen.

Die Reaktionen des Tetraäthylpyrophosphats

Der Ester ist als Derivat des fünfwertigen Phosphors zu Additionsreaktionen unfähig. Färbt sich von geringen Jod- und Brommengen. In Wasser löslich unter unbedeutender Absorption von Wärme.

Versuch I. In den Kolben kamen 4,3 g Ester und 0,267 g Wasser. Beim Vermischen beider sank die Temperatur um 2°. Bei Erhitzung der wäßrigen Lösung des Esters im Woodschen Metallbade auf 175° ist keine Reaktion bemerkbar. In der Vorlage kondensierte sich das Wasser, der Rest Wasser wurde im Vakuum entfernt.

Versuch II. Nach dem Erkalten wurden in den gleichen Kolben 0,682 g absoluter Alkohol hinzugefügt. Die Temperatur des Gemisches sank um 5°. Der Kolben wurde bis auf 170° erhitzt (Woods Legierung), dabei begann der Alkohol überzugehen (Siedep. 80°); aufgefangen wurden 0,67 g.

Einwirkung hoher Temperatur auf den Ester

In einem Destillierkolben wurden 4,6 g Ester in einem Bade von Woodschem Metall erhitzt. Die Temperatur (Thermometer in der Flüssigkeit) stieg langsam auf 218° und hielt sich 5 Minuten lang auf dieser Höhe (218°). Es traten An-

9*

zeichen von Zersetzung, Ausscheidung von Gasbläschen ein. Darauf wurde die Luftpumpe angestellt und bei $p = 12$ mm 2,6 g Flüssigkeit vom Siedep. $90-105^{\circ}$ abdestilliert. Gegen Ende der Fraktionierung geriet die Substanz im Kolben stark ins Schäumen. Die Destillation wurde eingestellt.

Die überdestillierte Substanz ging bei erneuter Destillation fast vollständig bei $95-96^{\circ}$ ($p = 11,5$ mm) über. Sie erwies sich allen ihren Eigenschaften nach als Triäthylphosphat.

$$d_4^o = 1,0891, \quad n_D^o = 1,4063.$$

Im Kolben verblieb eine dicke, zähe Flüssigkeit, anscheinend Metaphosphorsäureester von $n_D^o = 1,4881$, in einer Menge von 2,0 g.

Bei der quantitativen Zerlegung des Pyrophosphoresters mußten 4,6 g Substanz 2,91 g Phosphorester ergeben (erhalten 2,6 g) sowie 1,69 g Metaphosphorester. Offenbar ist es schwierig, den gesamten Phosphorester abzudestillieren.

Mitteilung aus der anorgan. Abtlg. des Chem. Instituts der Universität
Bonn

Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Mercaptane und Mercaptide. Thionitrite.

(V. Mitteilung über die Reaktionsweisen des Nitrosylchlorids¹⁾)

Von Heinrich Rheinboldt, Martin Dewald und Otto
Diepenbrück

(Eingegangen am 17. März 1931)

Bereits vor längerer Zeit²⁾ haben wir in Aussicht gestellt, daß sich die 5. Mitteilung dieser Arbeitsreihe mit der Umsetzung von Nitrosylchlorid mit Mercaptanen und Mercaptiden befassen soll. Es war das Ziel unserer Untersuchung, durch doppelten Umsatz gemäß den Reaktionsgleichungen

$R.SH + ClNO \rightarrow R.S.NO + HCl$ und $R.SMe + ClNO \rightarrow R.S.NO + MeCl$
zu Verbindungen zu gelangen, die man als „Nitrosylmercaptide“ oder „Thionitrite“ bezeichnen kann. Aus dieser Verbindungsklasse war einzig das von Vorländer und Mittag³⁾ auf anderem Wege dargestellte Triphenylmethyl-thionitrit ($C_6H_5)_3C.SNO$ bekannt.

Wie wir in einer kurzen Mitteilung⁴⁾ angegeben haben, wurde eine ganze Reihe von primären, sekundären und tertiären Mercaptanen sowie von Thiophenolen in dieser Hinsicht untersucht. Die gewünschten Verbindungen konnten aber nur

¹⁾ IV. Mitteilung: Ann. Chem. 455, 800 (1927); Chem. Zentralbl. 1927, II, S. 924.

²⁾ Ber. 59, 1818, Anm. 12 (1926).

³⁾ D. Vorländer u. E. Mittag, Ber. 52, 422 (1919); Chem. Zentralbl. 1919, I, S. 688.

⁴⁾ H. Rheinboldt, Ber. 59, 1811 (1926); Chem. Zentralbl. 1926, II, S. 373.

bei tertären Mercaptanen und bei zwei Dithiophenolen der Diphenylreihe isoliert werden, während sie in den anderen Fällen infolge ihrer charakteristischen Farben¹⁾ wohl zu beobachten, aber nicht faßbar waren. Nachdem H. Lecher²⁾ in der Umesterung von Äthynitrit mit Äthylmercaptan ein einfaches Verfahren zur Darstellung des Nitrosyl-äthylmercaptids $C_3H_5S.NO$ gefunden und zudem nachgewiesen hatte³⁾, daß die Reaktion von Mercaptanen mit Nitrosylchlorid ungeeignet ist zur Isolierung einfacher Nitrosylmercaptide, haben wir unsere Untersuchung abgebrochen. Wir verzichten daher auf Mitteilung des gesamten experimentellen Materials⁴⁾ und geben nur die Beschreibung derjenigen Thionitrite, die wir mittels Nitrosylchlorid leicht und ohne alle Vorsichtsmaßnahmen darstellen konnten. Es sind dies die Verbindungen: tertäres Butyl-thionitrit, tertäres Amyl-thionitrit, Triphenylmethyl-thionitrit, Diphenylen-p,p'-dithionitrit und o,o'-Ditolylén-p,p'-dithionitrit.

Für die Darstellung der Thionitrite tertärer Radikale ist die Umsetzung der Mercaptane oder ihrer Salze mit Nitrosylchlorid ein geeignetes Verfahren, das auch bei Verwendung geringer Mengen die Isolierung der Verbindungen leicht ermöglicht. Die tertären Thionitrite sind die stabilsten Verbindungen dieser Verbindungsklasse und besitzen nicht die enorme Sauerstoffempfindlichkeit der anderen Vertreter, wie sie von Lecher⁵⁾ beobachtet wurde.

Eingehender haben wir uns mit dem Triphenylmethyl-thionitrit beschäftigt.⁶⁾ Dieses tiefgrüne Thionitrit zerstetzt sich beim Schmelzen unter Gasentwicklung und Entfärbung. Da H. Diepenbrück⁷⁾ den Zersetzungsrückstand als schwefelfrei

¹⁾ Bezuglich der Farbe dieser Verbindungen vgl. H. Rheinboldt, Ber. 60, 184 (1927); Chem. Zentralbl. 1927, I, S. 1621.

²⁾ H. Lecher u. W. Siefken, Ber. 59, 1814 (1926); Chem. Zentralbl. 1926, III, S. 740.

³⁾ H. Lecher u. W. Siefken, Ber. 59, 2594 (1926); Chem. Zentralbl. 1927, I, S. 781.

⁴⁾ Dissertation O. Diepenbrück, Bonn 1927 (abgeschlossen März 1928).

⁵⁾ Lecher u. Siefken, Ber. 59, 1816 (1926).

⁶⁾ E. Lübbe, Dissertation Bonn 1930.

⁷⁾ Dissertation, S. 30.

befunden hatte, glaubten wir uns s. Z. zu der Annahme berechtigt, daß tertäre Thionitrite, im Gegensatz zu den Nitrosylderivaten primärer und sekundärer Mercaptane sowie von Thiophenolen, die bei der Zersetzung Disulfide und Stickoxyd liefern¹⁾, thermisch so gespalten werden, daß der Schwefel gemeinsam mit dem Nitrosyl aus dem Molekül austritt. Diese Auffassung, die mit den Eigenschaften der Triphenylmethyl-schwefelverbindungen gut vereinbar wäre²⁾, ist nicht aufrechtzuerhalten, da der Zersetzungsrückstand Schwefel enthält.³⁾ Man darf daher annehmen, daß auch tertäre Thionitrite, entsprechend den übrigen Nitrosylmercaptiden, thermisch in Stickoxyd und Disulfid dissoziieren. Hierfür spricht zunächst, daß der Gewichtsverlust des Triphenylmethyl-thionitrits beim Einschmelzen im Vakuum in indifferenter Atmosphäre etwa dem Verlust von NO entspricht — 9,0 bis 9,7%, theoretisch 9,8% —, während eine Abspaltung von SNO eine Gewichtsverminderung von 20,8% zur Folge haben müßte.

Der eindeutige Nachweis von Triphenylmethyl-disulfid⁴⁾ im Zersetzungsrückstand des Triphenylmethyl-thionitrits bereitete jedoch unerwartete Schwierigkeiten. Der Grund hierfür liegt darin, daß das Disulfid einerseits schlecht charakterisierbar⁵⁾ und zudem, im Gegensatz zu dem üblichen Verhalten der Disulfide, die zersetzungsfähigste Verbindung der Triphenyl-

¹⁾ H. Rheinboldt, Ber. 59, 1811 (1926); Lecher u. Sieffken, Ber. 59, 1816, 1819 (1926).

²⁾ Vgl. Vorländer u. Mittag, Ber. 46, 8450 (1918); 52, 418 (1919).

³⁾ Auch das von Diepenbrück erhaltene Zersetzungsprodukt ergab bei der Nachprüfung einen Schwefelgehalt von etwa 10%. Der irrtümliche Befund Diepenbrucks mag darauf zurückzuführen sein, daß sich das Zersetzungsprodukt nach Carius nur außerordentlich schwer aufschließen läßt und bei nicht vollständig oxydierten Produkten die Fällung von Bariumsulfat ausbleibt oder mindestens stark verzögert wird.

⁴⁾ D. Vorländer u. E. Mittag, Ber. 46, 8459 (1918); Chem. Zentralbl. 1918, II, S. 2127.

⁵⁾ Die Schmelzdaten: Schmelzpunkt etwa 155° nach vorhergehender Zersetzung und Gelbfärbung bei etwa 140°; trübe Schmelze, färbt sich bei weiterem Erhitzen intensiv grün [Ber. 46, 8459 (1918)] — Schmelzpunkt unter Zersetzung bei 157°, Gelbfärbung bei 140°; trübe Schmelze, erst bei etwa 163° klare braune Flüssigkeit [Ber. 52, 418 (1919)] sind wenig charakteristisch. Alle von uns erhaltenen Zersetzungsprodukte zeigten ein ähnliches Verhalten beim Schmelzen.

thiocarbinol-derivate ist. Da das Disulfid ein Erhitzen, ja selbst längeres Verweilen in Lösungsmitteln nicht verträgt¹⁾, ist es aus einem Gemenge kaum in reiner Form zu isolieren. Als erschwerender Umstand kommt hinzu, daß die Krystallisationsfähigkeit selbst reinen Disulfids gering ist. Auch der nahe-liegende indirekte Nachweis durch Reduktion des Zersetzungspproduktes zum leicht identifizierbaren Thiocarbinol ist verschlossen, da sich das Disulfid nicht reduzieren läßt.²⁾ Aus diesen Gründen lieferten Versuche, das Disulfid aus dem Zersetzungsrückstand des im Vakuum in indifferenter Atmosphäre eingeschmolzenen Thionitrits zu isolieren oder die Anwesenheit des Disulfides in dem Schmelzzersetzungspprodukt nachzuweisen, kein einwandfreies Resultat. Erfolgreicher verliefen Versuche, bei denen die Zersetzung in erhitzten Lösungen (Toluol, Chloroform, Hexahydrotoluol) durchgeführt wurde, wenn man dafür Sorge trug, daß die Zersetzung schnell beendet war und das Zersetzungspprodukt mit Lösungsmitteln nur kurze Zeit und nur in der Kälte in Berührung kam. Auf diese Weise konnte aus den Zersetzungspprodukten des Triphenylmethyl-thionitrits ein immerhin weitgehend reines Triphenylmethyl-disulfid isoliert werden.

Triphenylmethyl-thionitrit ist zweifellos die ungeeignetste Verbindung, um das Verhalten tertärer Thionitrite zu studieren, aber es war allein in größeren Mengen zugänglich. Nachdem wir nunmehr ein neues Verfahren ausgearbeitet haben, das eine billige Darstellung tertärer aliphatischer Mercaptane in beliebigen Mengen ermöglicht, dürfen wir hoffen, die thermische Dissoziation tertärer Thionitrite demnächst einwandfrei aufklären zu können.

Die Durchführung vorliegender Untersuchung wurde unterstützt durch ein Stipendium aus der „van't Hoff-Stiftung“, für dessen Erteilung wir der Kommission der Stiftung unseren ehrerbietigsten Dank aussprechen.

¹⁾ Vgl. F. F. Blicke, Journ. Am. Soc. 45, 1985 (1923); Chem. Zentralbl. 1923, III, S. 1484; Vorländer u. Mittag, Ber. 46, 8459 (1913).

²⁾ Versuche mit Natrium in Alkohol, mit Zinkstaub in alkoholischer Kalilauge, mit Zinkstaub in Eisessig, mit Natriumsulfid in alkoholischer Lauge führten nicht zum Thiocarbinol.

Beschreibung der Versuche

1. tert. Butyl-thionitrit, $(\text{CH}_3)_3\text{C.SNO}$

a) tert. Butylmercaptan und Nitrosylchlorid

Tert. Butylmercaptan wurde dargestellt nach den Angaben von Dobbin¹⁾ durch Erhitzen von tert. Butyljodid mit käuflichem Zinksulfid. Sdp. 64—66°.

Das Mercaptan wurde in ätherischer Lösung in einem offenen Erlenmeyerkölben unter Kühlung mit Eiswasser mit einer Lösung überschüssigen Nitrosylchlorids in Äther umgesetzt. Darauf wurde mehrmals mit Eiswasser und verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt und die rotgrüne Lösung über entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Sdp. 38—39° bei 55 mm. Zweifarbig rot-grüne Flüssigkeit.

0,1635 g Subst.: 16,6 ccm N (21°, 760 mm). — 0,0865 g Subst.: 0,1694 g BaSO_4 — 0,1586 g Subst. in 14,64 g Benzol gaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,470°.

$\text{C}_4\text{H}_9\text{ONS}$ (119,14)	Ber. N 11,76	S 28,91	Mol.-Gew. 119,1
	Gef. „ 11,79	„ 28,90	„ „ 118,5

Das Thionitrit ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Petroläther, Ligroin, Eisessig, Benzol und Schwefelkohlenstoff mit rotgrüner Farbe. Die Lösungen sind in der Durchsicht bei großer Konzentration oder breiter Schichtdicke rot, stark verdünnt oder bei geringer Schichtdicke erscheinen sie rein grün.

Die Verbindung zersetzt sich allmählich; nach 48 Stunden wurde ein Molekulargewicht von 149 gefunden. In einem engen Röhrchen beobachtet man nach mehreren Tagen zwei Schichten, von denen die untere gelb gefärbt ist, während die obere noch die Farbe des Thionitrts besitzt. Eine Benzollösung entfärbt sich im Laufe einiger Tage bis zu einer schwach gelben Färbung.

Dieselbe Verbindung wird erhalten, wenn man in das unverdünnte Mercaptan unter Kühlung mit Eis Stickstofftrioxyd einleitet und das Reaktionsprodukt unter verminderter Druck destilliert.

¹⁾ L. Dobbin, Journ. Chem. Soc. London 57, 640 (1890); Chem. Zentralbl. 1890, II, 232; J. 43, 1132 (1890).

0,0931 g Subst.: 9,7 ccm N (20°, 755 mm). — 0,0820 g Subst.: 0,1212 g BaSO₄. — 0,1847 g Subst. in 14,86 g Benzol gaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,550°.

C ₄ H ₉ ONS (119,14)	Ber. N 11,76	S 26,91	Mol.-Gew. 119,1
	Gef. „ 11,80	„ 26,85	“ “ 120,2

b) tert. Butyl-quecksilber-mercaptid und Nitrosylchlorid

Zu einer Lösung von Quecksilber(II)-cyanid in absolutem Alkohol wird tropfenweise Mercaptan zugegeben und das ausgeschiedene Mercaptid mit verdünntem Alkohol ausgewaschen. Nach Umkristallisieren aus absolutem Alkohol kleine reinweiße, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 159—160°. Löslich in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Ligroin, Pyridin, Toluol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol.

0,0599 g Subst.: 0,0731 g BaSO₄, 0,0867 g HgS.

C ₉ H ₁₈ S, Hg (378,87)	Ber. S 16,92	Hg 52,95
	Gef. „ 16,76	„ 52,88

Das Mercaptid wurde in einem offenen Erlenmeyerkülbchen portionsweise mit überschüssigem Nitrosylchlorid in absolutem Äther versetzt. Nach beendeter Reaktion wurde von dem ausgeschiedenen Quecksilberchlorid abfiltriert, das Filtrat mehrmals mit Wasser und verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt und über entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Siedepunkt des Thionitrits 46—47° bei 72 mm.

0,1505 g Subst.: 15,4 ccm N (22°, 755 mm). — 0,1274 g Subst.: 0,2479 g BaSO₄.

C ₄ H ₉ ONS (119,14)	Ber. N 11,76	S 26,91
	Gef. „ 11,76	„ 26,73

2. tert. Amylthionitrit, (C₂H₅)(CH₃)₂C.SNO

a) tert. Amylmercaptan und Nitrosylchlorid

Das Mercaptan wurde dargestellt durch Erhitzen von terciärem Amyljodid mit käuflichem Zinksulfid. Übelriechende, farblose Flüssigkeit vom Sdp. 78°.

0,0879 g Subst.: 0,1959 g BaSO₄. — 0,1894 g Subst. in 14,84 g Benzol gaben eine Gefrierpunktsdepression von 0,480°.

C ₆ H ₁₂ S (104,15)	Ber. S 30,78	Mol.-Gew. 104,2
	Gef. „ 30,61	“ “ 104,1

Das in absolutem Äther gelöste Mercaptan wurde unter Kühlung mit Eiswasser in einem offenen Kölbehen mit einer ätherischen Lösung überschüssigen Nitrosylchlorids versetzt. Nach beendeter Reaktion wurde mehrmals mit Wasser und verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt und die ätherische Lösung des Thionitrits über entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Das tert. Amylthionitrit ist eine zweifarbig rot-grüne Flüssigkeit vom Sdp.₄₄ = 88°.

0,0805 g Subst.: 7,5 ccm N (21°, 747 mm). — 0,1087 g Subst. 0,1904 g BaSO₄. — 0,1288 g Subst. in 14,85 g Benzol geben eine Gefrierpunktstdepresion von 0,828°.

C ₆ H ₁₁ ONS (183,15)	Ber. N 10,52	S 24,08	Mol.-Gew. 183,2
Gef. „ 10,63	„ 24,06	„ „	180,6

Das Thionitrit ist leicht löslich mit rotgrüner Farbe in Äther, Alkohol, Petroläther, Ligroin, Eisessig, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Stark verdünnte Lösungen sind rein grün gefärbt.

Dieselbe Verbindung wird erhalten durch Einleiten von gasförmigem Stickstofftrioxyd in das Mercaptan unter Kühlung mit Eiswasser.

0,0742 g Subst.: 6,8 ccm N (20°, 754 mm). — 0,0597 g Subst.: 0,1044 g BaSO₄. — 0,1497 g Subst. in 14,10 g Benzol geben eine Gefrierpunktstdepresion von 0,896°.

C ₆ H ₁₁ ONS (183,15)	Ber. N 10,52	S 24,08	Mol.-Gew. 183,2
Gef. „ 10,59	„ 24,02	„ „	183,2

b) tert. Amyl-quecksilbermercaptid und Nitrosylchlorid

Zu einer konzentrierten absolut alkoholischen Lösung von Quecksilber(II)-cyanid wurde tropfenweise das Mercaptan zugegeben. Der feinkristallin ausfallende Niederschlag wurde nach Trennung von der Mutterlauge mit Alkohol ausgewaschen und unter Zugabe von etwas Tierkohle mehrmals aus absolutem Alkohol umkristallisiert. Farblose, seidenglänzende Nadelchen vom Schmp. 157°.

0,0970 g, 0,1888 g Subst.: 0,1108 g, 0,1580 g BaSO₄, 0,0552 g, 0,0762 g HgS.

C ₁₀ H ₂₂ S ₂ Hg (406,92)	Ber. S 15,76	Hg 49,80
Gef. „ 15,62, 15,76	„ 49,07, 49,29	

Aus dem Mercaptid wurde in derselben Weise, wie unter 1. b) beschrieben, das Thionitrit erhalten; Sdp.₄₈ = 37°.

0,1586 g Subst.: 14,6 ccm N (20°, 749 mm). — 0,1196 g Subst.: 0,2097 g BaSO₄. — 0,1585 g Subst. in 14,78 g Benzol gaben eine Gefrierpunktstafel mit einem Depression von 0,416°.

C ₆ H ₁₁ ONS (183,15)	Ber. N 10,52	S 24,08	Mol.-Gew. 189,2
	Gef. „ 10,56	„ 24,08	“ 181,3

3. Triphenylmethyl-thionitrit, (C₆H₅)₃C.SNO

a) Triphenyl-thiocarbinol und Nitrosylchlorid

Zu einer eisgekühlten Lösung von 2 g Triphenyl-thiocarbinol¹⁾ in 25 ccm absolutem Äther wurde eine eiskalte ätherische Lösung überschüssigen Nitrosylchlorids zugegeben. Die entstandene tief rot-grüne Lösung wurde mehrmals mit Eiswasser und verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt. Die abgetrennte Ätherlösung, aus der sich bereits ein Teil des Thionitrits ausgeschieden hatte, wurde durch Aufblasen von Luft eingedunstet. Der erhaltene feste Bodenkörper wurde nach dem Abpressen auf Ton in der gerade ausreichenden Menge kalten Chloroforms gelöst; nach Zusatz von wenig absolutem Alkohol krystallisierte binnen weniger Minuten das Thionitrit in verfilzen, dunkelgrünen Nadeln aus. Durch Zugabe von mehr Alkohol läßt sich die Ausscheidung vermehren. Ausbeute: 1,3 g reines Thionitrit vom Schmp. 99,2° u. Zers., entsprechend 59% der Theorie.²⁾

0,2484 g Subst.: 9,7 ccm N (16°, 757 mm). — 0,1988 g Subst.: 0,1498 g BaSO₄.

C ₁₉ H ₁₅ ONS (305,19)	Ber. N 4,59	S 10,50
	Gef. „ 4,68	“ 10,85

Beim Auftreffen gasförmigen Nitrosylchlorids auf das feste Mercaptan färbt sich dieses sofort intensiv grün. Durch vorsichtiges Überschichten einer Lösung des Thionitrits in Chloro-

¹⁾ D. Vorländer u. E. Mittag, Ber. 46, 8453 (1913).

²⁾ Der Schmelzpunkt ist abhängig von der Erhitzungsgeschwindigkeit. Obige Angabe gilt für den Fall, daß die Probe bei 95° eingebracht und die Temperatur um 2° pro Minute gesteigert wird. Bei 99,2° beginnt die Zersetzung, innerhalb 3 Minuten ist die Substanz bei derselben Temperatur klargelb durchgeschmolzen. Bei schnellem Erhitzen wird der Schmelzpunkt höher gefunden.

form mit wenig absolutem Alkohol erhält man die Verbindung in schönen nadelförmigen Krystallen von einer Länge bis zu 1 cm.

Triphenylmethyl-thionitrit ist lange Zeit unzersetzt haltbar; in einem glasverschlossenen Gefäß hielt sich ein Präparat etwa 4 Jahre, erst dann trat erhebliche Zersetzung ein.

b) **Triphenylmethyl-natrium-mercaptid und Nitrosylchlorid**

Zu 1 Mol. reinem Triphenylmethyl-natrium-mercaptid¹⁾) wurde unter Kühlung 1 Mol. in Benzol gelöstes Nitrosylchlorid hinzugegeben. Das Lösungsmittel färbt sich sofort grün; die Farbe vertieft sich allmählich bis zu satt rotgrün. Die von dem gebildeten Natriumchlorid getrennte Lösung wurde im Vakuum eingedunstet und das in tiefgrünen Krystallen ausgeschiedene Triphenylmethyl-thionitrit aus Chloroform und Äther umkrystallisiert. Ausbeute gegen 90%.

0,4159 g Subst.: 0,3158 g BaSO₄.

C₁₉H₁₈ONS (305,19) Ber. S 10,50 Gef. S 10,48

Beim Überleiten gasförmigen Nitrosylchlorids über das feste Natriummercaptid färbt sich dieses sofort grün; die Reaktion ist recht empfindlich.

c) **Thermische Spaltung von Triphenylmethyl-thionitrit**
(Versuche von Ernst Lübbe²⁾)

Reines Thionitrit, 72 Stunden lang bei 19—20° unter einem Druck von 2 mm Hg gehalten, bleibt vollkommen gewichtskonstant.

Um die Gewichtsabnahme beim Einschmelzen zu ermitteln, wurden bestimmte Mengen reinen Thionitrts in Präparatengläschen, aus denen die Luft durch Kohlendioxyd verdrängt war, bei 100—120° unter einem Druck von 15 mm (Versuche 1 bis 5) bzw. 3 mm Hg (Versuche 6—8) so lange erhitzt, bis die grüne Farbe eben verschwunden war.

¹⁾ D. Vorländer u. E. Mittag, Ber. 46, 8454 (1913).

²⁾ E. Lübbe, Über Thionitrile, Diss. Bonn 1930 (abgeschlossen März 1929).

Der mittlere Gewichtsverlust betrug 9,3 %. Für die Abspaltung von NO berechnet sich eine Gewichtsverminderung von 9,8 %, für die Abspaltung von SNO eine Gewichtsabnahme von 20,3 %.

Nr.	Thionitrit g	Gewichtsverlust		
		Gef. (g)	Ber. (g)	Gef. (%)
1	0,2856	0,0266	0,0281	9,3
2	0,2450	0,0220	0,0241	9,0
3	0,2850	0,0217	0,0231	9,2
4	0,2059	0,0187	0,0202	9,1
5	0,1661	0,0162	0,0163	9,7
6	0,3099	0,0293	0,0305	9,5
7	0,3036	0,0285	0,0298	9,4
8	0,3003	0,0279	0,0295	9,3

Das Zersetzungsprodukt ist eine spröde, glasartig erstarrte Masse von gelber Farbe.

Zersetzung des Thionitrits in siedendem Chloroform

Eine Lösung von 5 g reinem Thionitrit¹⁾ in 20 ccm absolutem Chloroform wurde zum lebhaften Sieden erhitzt, indem dafür Sorge getragen wurde, daß sie sich langsam konzentrierte. Sie verfärbte sich allmählich und hatte nach etwa 10 Minuten eine rein gelbe Farbe angenommen. Nach Zusatz von Äther zu der erkalteten Lösung wurde im Vakuum eingeengt und das ausgeschiedene Produkt gründlich mit kaltem absolutem Äther ausgewaschen. Farblose, feinkristalline Masse (3,2 g), die unscharf bei etwa 150° schmolz.

0,2052 g Subst.: 0,1672 g BaSO₄ (Carius). — 0,1804 g Subst. in 23,66 g Benzol: Gefirsp.-Depr. 0,075%.

Ber. für Disulfid: S 11,65	Mol.-Gew. 550
Gef. „ 11,19	„ „ 523

2 g dieses Produktes wurden in der Kälte in 10 ccm Chloroform gelöst; die Lösung wurde, nach dem Trocknen mit Calciumchlorid, mit absolutem Äther versetzt und unter ver-

¹⁾ 0,1964 g Subst.: 7,70 ccm N (15°, 752 mm).

Ber. N 4,59 Gef. N 4,60

mindertem Druck eingeengt. Der ausgeschiedene feine Krystallbrei wurde mit absolutem Äther ausgewaschen, auf Ton abgepreßt und im Vakuumexsiccator getrocknet (1,1 g). Schmelzpunkt unter Zers. 157°, Auftaup. 140°. Bei höherem Erhitzen färbt sich die Schmelze grün.

0,2000 g Subst.: 0,1708 g BaSO₄ (Carius). — 0,1226 g Subst. in 19,48 g Benzol: Gefrierp.-Depr. 0,060°.

Ber. S 11,65	Mol.-Gew. 550
Gef. „ 11,72	„ 541

Zersetzung des Thionitrits in siedendem Hexahydrotoluol

5 g reines Thionitrit¹⁾ wurden in 20 ccm absolutem Hexahydrotoluol gelöst und die Lösung zum Sieden erhitzt. Bereits nach 2 Minuten war das Thionitrit vollkommen zersetzt. Die Lösung wurde schnell abgekühlt und das Lösungsmittel im Vakuum bei 85° abgedampft. Der Rückstand wurde mit absolutem Äther verrieben, die ausgeschiedene feinkristalline, farblose Krystallmasse von der Mutterlauge getrennt, mehrfach mit Äther ausgewaschen und im Vakuum getrocknet (2,2 g). Schmp. 150° unscharf unter Zersetzung.

0,1998 g Subst.: 0,1534 g BaSO₄ (Carius).

Ber. S 11,65	Gef. S 10,55
--------------	--------------

1,5 g dieses Produktes wurden in 10 ccm Chloroform gelöst; nach kurzem Trocknen der Lösung über Calciumchlorid wurde das Lösungsmittel im Vakuum größtenteils abgedunstet, und der ölige Rückstand mit Äther angerieben. Das erhaltene farblose, feinkristalline Produkt wurde nach ausgiebigem Auswaschen mit Äther im Vakuum getrocknet (0,9 g). Schmp. 156° nach vorangehendem Aufstauen bei 143°; Grünfärbung bei höherem Erhitzen.

0,2002 g Subst.: 0,1613 g BaSO₄ (Carius). — 0,2092 g Subst. in 26,46 g Benzol: Gefrierp.-Depr. 0,079°.

Ber. S 11,65	Mol.-Gew. 550
Gef. „ 11,07	„ 514

¹⁾ 0,2018 g Subst.: 8,00 ccm N (16°, 768 mm).

Ber. N 4,59	Gef. N 4,73
-------------	-------------

Bei einem zweiten Versuch wurde eine Lösung von 3 g analysenreinem, sorgfältig getrocknetem Thionitrit in absolutem Hexahydrotoluol in einer Kohlendioxydatmosphäre zum Sieden erhitzt, bis sie eine reingelbe Farbe angenommen hatte. Nach Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum bei 25—30° wurde der harzartige gelbe Rückstand mit Äther verrieben, gründlich mit Äther ausgewaschen und im Vakuum getrocknet. Das so erhaltene farblose Produkt schmolz bei 158° nach vorangehendem Auftauen bei 140° unter Gelbfärbung; bei höherem Erhitzen Grünfärbung.

0,1974 g Subst.: 0,1618 g BaSO₄ (Marek).¹⁾

Ber. S 11,65 Gef. S 11,26

Dieses Produkt wurde gereinigt durch Auflösen in Chloroform und Einengen der filtrierten, getrockneten Chloroformlösung nach Zusatz von Äther unter verminderter Druck. Weißes, kleinkristallines Produkt vom Schmp. 158°, Auftaupunkt 149°, Mischschmelzpunkt mit reinem Disulfid ohne Depression.

0,1996 g Subst.: 0,1627 g BaSO₄ (Marek).

Ber. S 11,65 Gef. S 11,20

Für die Identität der isolierten Produkte mit Triphenylmethyl-disulfid spricht ferner ihr Verhalten gegen konz. Schwefelsäure: langsame Auflösung mit gelber Farbe, beim Erwärmen Entwicklung von Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Schwefel.²⁾ Lösungen in organischen Lösungsmitteln (Äther, Chloroform, Benzol u. a.) bräunen sich beim Stehen allmählich und riechen nach Schwefelwasserstoff. Ganz charakteristisch ist die Art des Auskristallisierens: Beim Einengen der Lösungen erscheinen zunächst gut ausgebildete Kryställchen; sobald man aber diese Krystalle von den Wandungen des Gefäßes loslässt oder nur die Gefäßwand kratzt, scheidet sich der Rest sofort in äußerst feiner Verteilung aus. Genau so verhält sich reines Disulfid.³⁾

¹⁾ Ivan Marek, Bl. Soc. Chim. France [4] 43, 1405 (1928); Chem. Zentralbl. 1928, I, S. 551, 1929, I, S. 1133.

²⁾ Vorländer u. Mittag, Ber. 46, 3459 (1913).

³⁾ E. Mittag, Dissert. Halle 1915, S. 49.



Gibt man zu einer mit einem Eis-Kochsalzgemisch gekühlten Lösung von Diphenylen-pp'-disulfhydrat¹⁾ in Tetrachlorkohlenstoff eine stark gekühlte Lösung von Nitrosylchlorid in Äther oder Tetrachlorkohlenstoff, so färbt sich die Lösung unter lebhafter Reaktion dunkel rot-grün. Beim Eindunsten der Lösung im Vakuum scheidet sich ein dunkelgrüner Körper aus, der sich aber nach völliger Entfernung des Lösungsmittels bereits größtenteils entfärbt und in das von Leuckart und Holtzapfel²⁾ sowie von Zincke und Dahm³⁾ bei der Oxydation von Diphenylen-disulfhydrat beobachtete Polydisulfid verwandelt hat. Beim Überleiten von gasförmigem Nitrosylchlorid über das feste Mercaptan färbt sich dieses lebhaft grün, zersetzt sich jedoch allmählich unter völligem Verschmieren.

Zur Isolierung des Dithionitrts wurde folgender Weg eingeschlagen: Etwa 3 g des Disulfhydrats wurden in einer geräumigen Krystallisierschale mit wenig Tetrachlorkohlenstoff überschichtet, nach Abkühlung mit Eis-Kochsalzgemisch wurde eine gleichfalls stark gekühlte Lösung überschüssigen Nitrosylchlorids in wenig Tetrachlorkohlenstoff zugegeben. Ohne den vollständigen Umsatz des Mercaptans abzuwarten, wurde die tief rot-grün gefärbte Lösung schnell durch einen gekühlten Trichter filtriert und im Vakuum rasch bis zur breiigen Konsistenz eingeengt. Der grüne Krystallbrei wurde auf einer Tonplatte kurz scharf abgepreßt und das Produkt sofort analysiert.

0,1012 g Subst.: 8,20 ccm N (18°, 754 mm). — 0,0544 g Subst.
0,0882 g BaSO₄.

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2\text{S}_2$ (276,20)	Ber. N 10,14	S 28,22
	Gef. „ 9,50	„ 22,27
Atomverhältnis N : S	Ber. 1 : 1	Gef. 1 : 1,02.

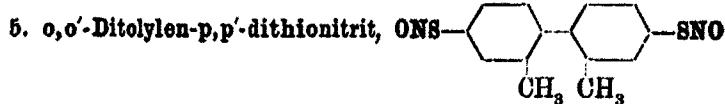
Für die Stickstoffbestimmung wurde das Verbrennungsrohr vor Einbringen der Substanz mit Kohlendioxyd gefüllt und teilweise bereits auf Rotglut erhitzt.

¹⁾ Dargestellt nach R. Leuckart u. W. Holtzapfel, dies. Journ. [2] 41, 211 (1890); vgl. auch Th. Zincke u. A. Dahm, Ber. 45, 3460 (1912).

²⁾ A. a. O., S. 213.

³⁾ Ber. 45, 8461 (1912).

Das Dithionitrit löst sich in Alkohol, Äther, Tetrachlor-kohlenstoff, Schwefelkohlenstoff und Benzol mit grünroter Farbe. Es ist recht unbeständig; am längsten hält sich die Verbindung im trockenen Zustand bei niedriger Temperatur unter gewöhnlichem Druck. Jedoch färben sich auch so aufbewahrte Präparate schon nach wenigen Stunden grüngelb, in verschlossenen Gefäßen beobachtet man Stickstoffdioxyd.



Das Verhalten des Ditolylen-disulfhydrats¹⁾ gegen Nitrosylchlorid gleicht dem des Diphenylen-disulfhydrats. Aus dem unbeständigen Dithionitrit entsteht das Ditolylen-polydisulfid.²⁾

Zur Isolierung des Ditolylen-dithionitrts wurde verfahren wie bei 4. Die Verbindung ist vielleicht noch zersetzungsfähiger als das Diphenylen-dithionitrit.

0,0654 g Subst.: 4,65 ccm N (25°, 760 mm). — 0,0782 g Subst.: 0,1194 g BaSO₄.

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}_2$ (304,23) Ber. N 9,21 S 21,08

Gef. „ 8,14 „ 20,97

Atomverhältnis N : S Ber. 1:1 Gef. 1:1,18.

Das feste Mercaptan nimmt bei Einwirkung von Nitrosylchloriddämpfen vorübergehend eine intensive Färbung an.

¹⁾ Dargestellt nach R. Leuckart u. W. Holtzapfel, dies. Journ.

[2] 41, 214 (1890).

²⁾ A. a. O., S. 215.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

**Zur Kenntnis der Kondensationsreaktionen
aktiver Methylenkörper mit aromatischen
Aldehyden**

(Die Reaktionsfähigkeit positivierter H-Atome. VI.)¹⁾

Von W. Dilthey und W. Nagel

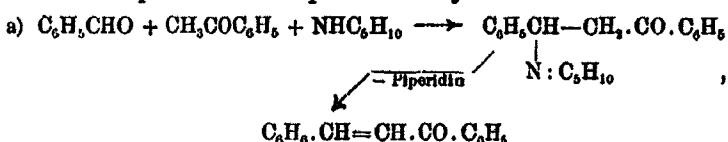
(Eingegangen am 20. März 1931)

A. Die zu einem Äthylenkörper führende Reaktion

Der Mechanismus der Reaktion Carbonylgruppen enthaltender Verbindungen, z. B. der Aldehyde mit Körpern, welche in Methyl- oder in Methylengruppen bewegliche Wasserstoffatome haben, ist schon häufig Gegenstand von Untersuchungen gewesen.

Diese Reaktion vollzieht sich unter dem Einfluß von „Katalysatoren“, als welche Säuren und Alkalien, vornehmlich aber organische Basen in Betracht kommen. Von den letzteren sind es hauptsächlich primäre und sekundäre Amine, welche praktisch in Frage kommen. Was bei diesen Umsetzungen interessiert, ist die Rolle, welche gewisse stickstoffhaltige Derivate des zu erwartenden Äthylenkörpers bei der Reaktion spielen.

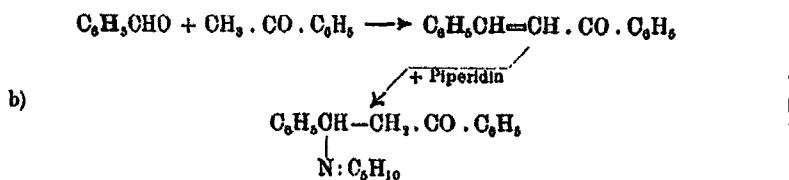
Wenn z. B. Benzaldehyd und Acetophenon unter dem Einfluß von Piperidin zum Piperidino-Dihydrochalkon wird



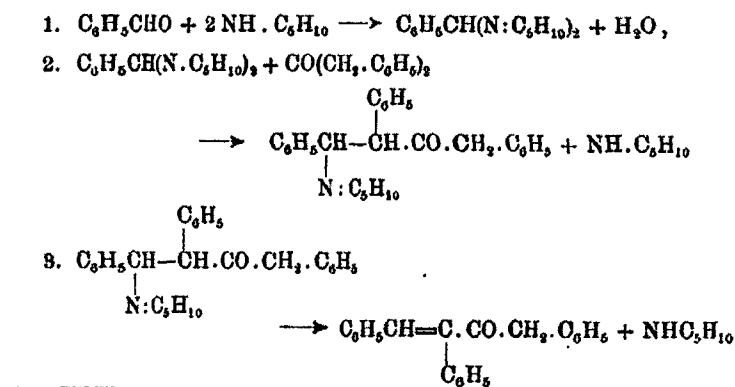
so ist zu entscheiden, ob dieses als Zwischenprodukt der Entstehung des Chalkons — entsprechend a) — anzusehen ist oder nicht. Diese Entscheidung wird dann unmöglich, wenn der zu erwartende Äthylenkörper befähigt ist, unter den Bedingungen

¹⁾ V. Mitteilung: Dies. Journ. (2) 128, 189 (1930).

der Kondensation selbst Piperidin zu addieren. Bei dem angeführten Beispiel ist dies der Fall. Benzal-Acetophenon addiert Piperidin so leicht, daß dem Zustandekommen des Piperidinokörpers die Bildung des Chalkons vorausgehen kann. Die Reaktion würde dann im Gegensatz zu a) folgendermaßen verlaufen können:

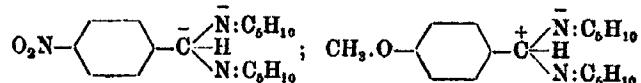


W. Dilthey und Birgit Stallmann¹⁾ haben nun vor kurzem an einem Beispiel einwandfrei zeigen können, daß die Reaktion im Sinne von a) verläuft. Dies gelang bei der Untersuchung des merkwürdigen Verhaltens von Dibenzylketon gegenüber Aldehyden. Dieses Keton besitzt Aldehyden gegenüber nur ein gut reaktionsfähiges Methylen, während das zweite nur schwierig, mit manchen Aldehyden gar nicht reagiert. Da Dibenzylketon ferner keine Neigung zeigt, mit Aldehyden unter Bildung eines 1,5-Diketons zu reagieren, also so, daß 2 Mol Keton mit einem Mol Aldehyd eine Molekel Wasser abgeben, eignet es sich für die Aufklärung der angeführten Reaktion besonders gut. Es wurde ermittelt, daß die ganze Reaktion in drei Einzelschritte zerlegt werden kann, die durch folgende Formeln erläutert werden:



¹⁾ W. Dilthey und B. Stallmann, Ber. 62, 1608 (1929).

Jede dieser drei Reaktionen kann für sich realisiert werden. Es reagiert also zuerst das Piperidin mit dem Aldehyd unter Bildung eines Benzal-bispiperidins und dieses setzt sich dann mit dem Methylenkörper zu einer Piperidino-verbindung um. Man hat angenommen, daß eine solche Reaktion unter vorhergehender Enolisierung des Methylenkörpers verläuft. Dibenzylketon enolisiert sich aber nicht, wenigstens läßt sich, worauf schon Francis E. Francis¹⁾ aufmerksam gemacht hat, eine Enolform mit den üblichen Reagenzien nicht nachweisen. Es erscheint aber nicht ausgeschlossen, daß es sich hier um eine Ionenreaktion handelt, denn von der Beständigkeit des Piperidinoaldehyds hängt die Geschwindigkeit der Reaktion ab. Ist der Piperidinoaldehyd labil, wie z. B. beim Anisaldehyd, so verläuft die Reaktion schnell, ist er stabil, wie bei Nitrobenzaldehyden, so geht der Reaktionsverlauf langsam vorstatten. Benzal-bispiperidin nimmt eine Mittelstellung ein. Eine Erklärung für dieses unterschiedliche Verhalten liegt vielleicht in folgender Betrachtung:



Durch die negativierende Wirkung der Nitrogruppe wird die positive Induktion des Aldehyd-C-Atoms abgeschwächt, die Bindung mit den negativen N-Atomen des Piperidins infolgedessen unpolarer, d. h. fester, die ganze Molekel daher reaktionsträger. Umgekehrt wirkt die Methoxygruppe verstärkend auf den positiven Charakter des Aldehyd-C-Atoms ein, wodurch die Tendenz zur Ionenabstoßung zwischen C und N erhöht und damit die ganze Molekel reaktionsfähiger wird.

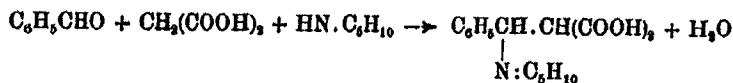
Daß die Reaktion in der formulierten (1, 2, 3) Weise verlaufen könnte, hat schon E. Knoevenagel²⁾ erkannt, da er bei Anwendung von Benzyliden-bispiperidin zu denselben Produkten kam wie bei getrenntem Zusammengabe aller drei Komponenten. Als er aber fand, daß der Piperidino-croton-säureester (das Anlagerungsprodukt von Piperidin an die Enolform des Acetessigesters) ebenfalls zum Benzylidenacet-

¹⁾ Francis E. Francis, Journ. of Chem. Soc. 75, 866 (1899).

²⁾ E. Knoevenagel, Ann. 281, 47 (1904).

essigester führte, glaubte er, der Enolform des Methylenkörpers größere Bedeutung beim Zustandekommen der Reaktion beizumessen zu sollen und meinte, die Reaktion könne auf beiden Wegen verlaufen. Da, wie erwähnt, Dibenzylketon sich nicht nachweislich enolisiert, kommt für dasselbe in erster Linie der Reaktionsverlauf nach a) bzw. 1, 2, 3 in Frage.

Unsere Arbeiten trafen zusammen mit solchen von M. Rodionow¹⁾, welcher ebenfalls erkannt hatte, daß der Weg zu einem Äthylenkörper über ein Addukt desselben mit dem Amin führen müsse. Er wählte als Beispiel die Reaktion von Benzaldehyd mit Malonester unter dem Einfluß von Piperidin, deren Verlauf in der Kälte er folgendermaßen formulierte:



Demgegenüber hat nun neuerdings Theodor Böhm²⁾ gezeigt, daß Rodionow und Postovskaja hier insofern einem Irrtum anheimgefallen sind, als die vermeintlichen Piperidinkörper nichts anderes sind als normale Piperidinsalze der entsprechenden Malonsäure. Somit haben die Rodionowschen Versuche keinerlei Beweiskraft mehr für die entwickelten Anschaulungen.

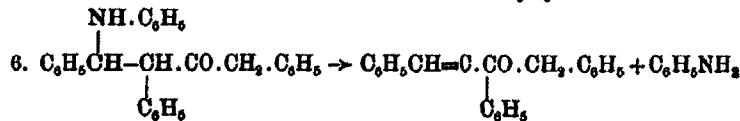
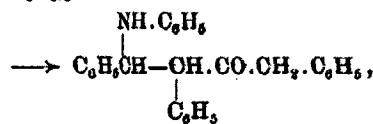
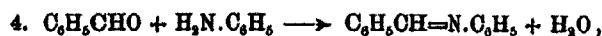
Wir haben nun die Reaktion von Aldehyden mit Dibenzylketon unter dem Einfluß von Anilin untersucht. Da sich hierbei zeigte, daß die Reaktion ebensogut geht bei Verwendung von Arylidanilin, wie beim Ansatz der Einzelkomponenten, so sind wir von den Schiffschen Basen ausgegangen. Dabei wurde kein Wert darauf gelegt, die verschiedenen Isomeren zu isolieren, zu denen Francis E. Francis³⁾ bei diesem Verfahren gekommen ist, sondern es wurde hauptsächlich darauf geachtet, daß die erhaltenen Anilinokörper glatt unter Abspaltung von Anilin in die Arylid-Dibenzylketone überführbar waren und daß letztere unter den Bedingungen der Reaktion

¹⁾ M. Rodionow, Journ. Amer. chem. Soc. 51, 847 (1929) und M. Rodionow u. Postovskaja, ebenda 51, 841 (1929).

²⁾ Theodor Böhm, Arch. d. Pharmazie 267, 702 (1929).

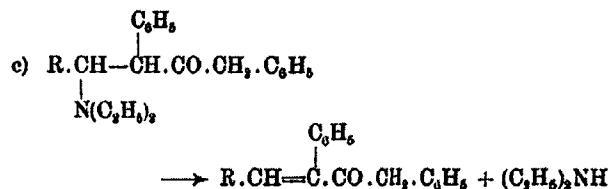
³⁾ Francis E. Francis, Journ. of the Chem. Soc. 75, 865 (1899).

Anilin nicht mehr anlagerten. Beides gelang einwandfrei: die Arylidenskörper des Dibenzylketons nehmen Anilin auch dann nur ungern auf, wenn sie ohne Lösungsmittel damit digeriert werden; in alkoholischer Lösung konnten selbst Spuren des Anilinokörpers nicht nachgewiesen werden. Damit war gezeigt, daß auch hier der Anilinokörper ein Zwischenprodukt der Reaktion ist, die nach 4, 5, 6 verläuft:



Verglichen mit den unter 1, 2, 3 angeführten Reaktionen ergibt sich bei der Verwendung eines primären Amins 4, 5, 6 insofern ein Unterschied, als hierbei alle Reaktionen und speziell auch die unter 5 zwanglos als Anlagerungsreaktionen formulierbar sind. Bei sekundären Aminen, die für die Aufklärung der Reaktion maßgebender sind, ist dies nur noch dann der Fall, wenn der in Reaktion tretende Methylenkörper enolisierbar ist.

Ganz dieselben Verhältnisse wie bei 1, 2, 3 liegen vor, wenn man bei dieser Reaktion Diäthylamin als Kondensationsmittel verwendet; man erhält den Diäthylaminokörper



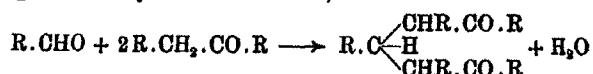
als gut faßbares und analysierbares Produkt, welches aber das angelagerte Amin relativ leicht, schon beim Liegen an der Luft abgibt und in Arylidens-Dibenzylketon (c) übergeht und

demnach seinerseits das Amin in alkoholischer Lösung nicht wieder aufnimmt.

Es ist nun anzunehmen, daß der Verlauf der Reaktion entsprechend dem geschilderten auch in solchen Fällen statt-hat, bei denen ein strenger Beweis deshalb nicht zu erbringen ist, weil der gebildete Äthylenkörper das Amin leicht aufnimmt. Dies ist z. B. der Fall bei der schon häufig untersuchten Reaktion von Benzaldehyd und Acetophenon unter dem Einfluß von Anilin, die bei Verwendung der Einzel-komponenten wie auch von Benzalanilin zum Anilino-Dihydro-chalkon führt, also vermutlich denselben Weg einschlägt wie die vorstehend beschriebene Reaktion beim Dibenzylketon. Als bewiesen kann dies aber hier nicht gelten, da Chalkon unter den Bedingungen der Kondensation, also in alkoholischer Lösung, Anilin leicht und glatt aufnimmt.¹⁾

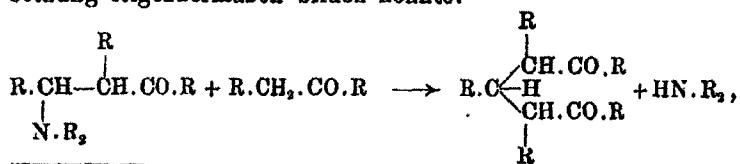
B. Die zu einem Di-Keton führende Reaktion

Es gelang E. Knoevenagel²⁾ und seinen Schülern zu zeigen, daß die Reaktion eines Aldehyds mit reaktionsfähigen Methylenkörpern in vielen Fällen nicht bei dem Kondensationsprodukt 1:1, d. i. dem Äthylenkörper stehen bleibt, sondern daß mit 1 Mol. Aldehyd 2 Mol. Methylenkörper reagieren unter Bildung eines Arylidien-Di-Ketons, z. B.:



Diese Reaktion verläuft außer unter dem Einfluß von Alkalien auch unter dem von organischen Basen.

Nachdem festgestellt war, daß hierbei als Zwischenprodukt der unter 2 angeführte Alkyl-amino-Körper auftritt, bestand die Möglichkeit, daß sich das Di-Keton unter doppelter Umsetzung folgendermaßen bilden könnte:



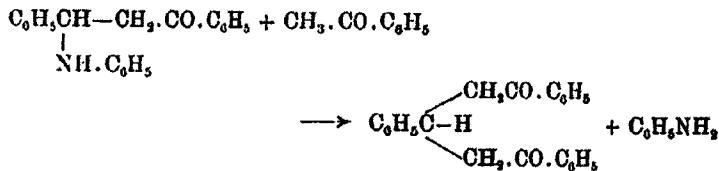
¹⁾ J. Tambor u. F. Wildi, Ber. 31, 852 (1898) und St. v. Kostanecki u. G. Rossbach, Ber. 29, 1488 (1896).

²⁾ E. Knoevenagel, Ann. 281, 28 (1894).

wobei als Resultat einer Ionenreaktion Amin sich wieder abspaltet.

Auf Grund von Untersuchungen, auf die wir noch zurückkommen, waren S. Ruhemann und E. R. Watson¹⁾ zu dem Schluß geführt worden, daß die Reaktion sich in diesem Sinne abwickeln müsse.

Diese Frage wurde von uns zunächst an den Piperidinaddukten von Benzal- und Anisal-Dibenzylketon geprüft, indem diese beiden mit je einer zweiten Molekel Dibenzylketon in Reaktion zu bringen versucht wurden. Das Resultat war aber durchaus negativ, obwohl die Umsetzung in Pyridinlösung in der Kälte und in der Hitze versucht wurde. Die Abspaltung des Piperidins erfolgte stets intramolekular unter Bildung der Äthylenkörper. Nun ist aber das bei dieser Reaktion zu erwartende 1,5-Diketon aus 1 Mol Aldehyd und 2 Mol Dibenzylketon bis heute noch unbekannt, so daß unser Mißerfolg vielleicht durch Unbeständigkeit desselben und spontanen Zerfall in Arylidien-Dibenzylketon und Dibenzylketon zu erklären wäre. Deshalb wurde die Frage an solchen Körpern geprüft, welche bekannte, beständige, gut faßbare 1,5-Diketone zu geben befähigt sind. Ein solches 1,5-Diketon ist z. B. das von St. v. Kostanecki²⁾ erstmalig dargestellte Benzyliden-Diacetophenon, welches aus dem Anilinaddukt des Chalkons mit Acetophenon nach folgender Gleichung zu erhalten versucht wurde:

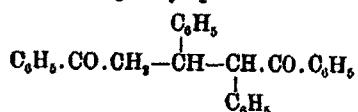


Diese Umsetzung konnte aber in keiner Weise erzielt werden; obwohl das Reaktionsgemisch 4 Wochen sich selbst überlassen und dann noch 2 Tage auf 95° erhitzt wurde, hatte sich kein Benzal-Diacetophenon gebildet. Ebensowenig gelang es, den Anilinokörper mit Dibenzylketon, Desoxybenzoin oder ganz leicht enolisierenden 1,3-Diketonen, wie Acetylaceton und Acetessigester umzusetzen.

¹⁾ Journ. chem. Soc. 85, 460, 1170 (1904).

²⁾ St. v. Kostanecki, Ber. 29, 1498 (1896).

Als besonders beständiges, schwer lösliches und daher gut zu erkennendes 1,5-Diketon darf das zuerst von F. Knoevenagel¹⁾ dargestellte Tetraphenyl-pentan-dion:

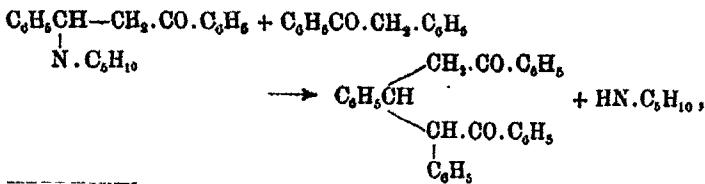


gelten. Dieses Keton wurde nun aus Piperidino-dihydrochalkon durch Umsetzung mit einem Mol Desoxybenzoin in verschiedenen Lösungsmitteln zu erhalten gesucht und zwar durch Erhitzen bis zum Siedepunkt, da in der Kälte auch bei wochenlangem Stehen kein Diketon gebildet wurde. Über das Resultat orientiert folgende

Tabelle 1

Angew. Menge	Lösungsmittel	ccm	T in °	Dauer des Erhitzens in Stdn.	Ausbeute		
					ber. in g	gef. in g	in %
Chalkon + Piperidin in g	Desoxybenzoin in g						
2	1,82	abs. Äther	10	85	28,0 + 8,5 + 24,0	8,94 0,8 0,25	1 23,9 7,4
					60,5		61,2
1	0,8	Benzin	15	60-72	24	1,64	0,36
0,8	0,5	abs. Chloroform	10	61	24	1,03	0,19
1	0,8	abs. Alkohol	10	78	24	1,64	a) 0,30 b) 0,26
1,2	1	abs. Benzol (thiophenfrei)	5	80	24	2,06	a) 0,37 b) 0,27
1,2	1	Toluol	10	110	24	2,06	a) 0,20 b) 0,23

Wie ersichtlich, bildet sich das Diketon in allen untersuchten Lösungsmitteln mit mehr oder weniger großer Ausbeute, am besten noch in Äther, so daß man die Vermutung hegen könnte, es sei die Umsetzung wirklich in dem ange strebten Sinne:



¹⁾ E. Knoevenagel, Ann. 281, 49 (1884).

also unter intermolekularer Abspaltung von Piperidin und gleichzeitiger Bildung von Diketon verlaufen. Betrachtet man jedoch die Zeit, die zur Umsetzung nötig war, so wird ein solcher Schluß recht zweifelhaft. In Äther, in dem die Ausbeute schließlich auf etwa 60% gesteigert werden konnte, war ein derart langes Erhitzen nötig, daß die Umsetzung pro Stunde nur 1% betrug! Durch Zusatz von überschüssigem Piperidin zu der ätherischen Lösung — um eine eventuelle Enolisierung des anzulagernden Desoxybenzoins zu erleichtern —¹⁾ wurde keine Änderung des Reaktionsverlaufes erzielt.

Hier nach wäre es doch nicht ausgeschlossen, daß der Prozeß so verlief, daß der Piperidinkörper zunächst intramolekular ein Mol Piperidin verliert und daß der so gebildete Äthylenkörper alsdann seinerseits Desoxybenzoin zum Tetraphenyl-pentan-dion addiert. Ein daraufhin angesetzter Versuch, die Addition von Desoxybenzoin an Chalkon in ätherischer Lösung unter Zusatz von zur Bildung des Piperidino-dihydrochalkons unzureichender Menge Piperidins zu erzielen, brachte nach eintägigem Erhitzen die Bildung des Diketons in geringer Menge und hatte zur Folge, daß nunmehr das Verhalten der beiden Komponenten beim Erhitzen in verschiedenen Lösungsmitteln ohne Basenzusatz geprüft wurde.

Die folgende Tab. 2 zeigt, daß in Äther (85%), Alkohol (78%), Benzol (80%), Toluol (92%) noch keine Spur Addition stattgefunden hatte, daß aber bei 101° in Hexahydrotoluol die Addition beginnt und sich in reinem Toluol (111°) in 24 Stunden auf gegen 30% steigert. Die Addition erscheint im wesentlichen abhängig von der Temperatur (vgl. Toluol), weniger von der Art des Lösungsmittels, da sie sogar in Eisessig vorstatten geht.

Das Lösungsmittel kann auch ganz entbehrt werden, wie folgende Tab. 3 zeigt, in welcher die Bildung des Diketons ohne Lösungsmittel und ohne Katalysator durch Erhitzen im Schmelzfluß nachgewiesen wird.

¹⁾ Nach K. H. Meyer, A. 398, 56 (1918) wirkt Piperidin enolisierend, nach R. Schiff, B. 31, 602 (1898) wirken Spuren von Piperidin ketierend.

Tabelle 2

Lösungsmittel	Temperatur in °	Zeit des Erhitzen in Stdn.	Versuchs- ergebnis	Ausbente	
				in g	in %
Abs. Äther . . .	85	24	Ausgangsstoffe	—	—
Abs. Benzol . . .	80	24	"	—	—
(thiophenfrei)					
Abs. Alkohol . . .	78	24	"	—	—
Toluol rein . . .	92	24			
Hexahydrotoluol .	101	25	1,5-Diketon	a) 0,05 b) 0,18	2,5 8,0
Isobutylalkohol . .	111	24	"	a) 0,8 b) 0,2	16 10
Toluol rein . . .	110	24	"	a) 0,65 b) 0,5	32,5 25,0
Eisessig	118	24	"	a) 0,48 b) 0,8	24 15

Angewandt wurden in jedem Falle 1 g Desoxybenzoin und 1,06 g Chalkon in je 5 ccm Lösungsmittel. Die Versuche, die ein positives Ergebnis brachten, wurden je zweimal durchgeführt (a, b).

Tabelle 3

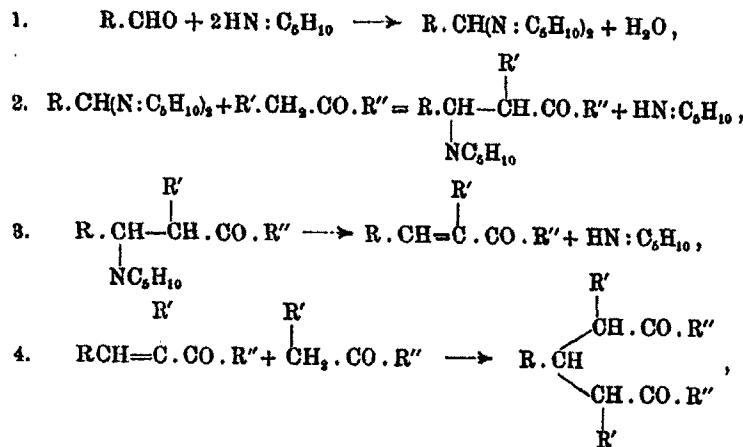
Versuch	Temperatur der Schmelze	Zeit des Erhitzen in Stdn.	Versuchsergebnis	Ausbente	
				in g	in %
a)	95°	8	Ausgangsstoffe	—	—
b)	116	7	"	—	—
c)	123	8	Körper vom Schmelz- punkt 183—185°	0,24	12
d)	147	8	Zähes Öl; mit Alkohol- körper 180—181°	0,38	19
e)	144—154°	2 $\frac{1}{4}$	Schmp. 176—180°	0,4	20
f)	154—165°	9 $\frac{1}{2}$	Schmp. 160—170°	0,3	15

Die Schmelze wurde in einem Quarzkölbchen durchgeführt, so daß eine etwaige katalytische Beeinflussung durch Glasbestandteile nicht in Frage kommt. Die Ausbeute ist auch hier schwankend und relativ gering. Daß dies nicht auf mangelhafter Beständigkeit des Tetraphenylpentandions beruht, zeigte ein Versuch, bei dem das Diketon mehrere Stunden bei 175—190° im Schmelzfluß gehalten wurde. Hierbei hatte sich nur spurenweise Chalkon gebildet, während der größte

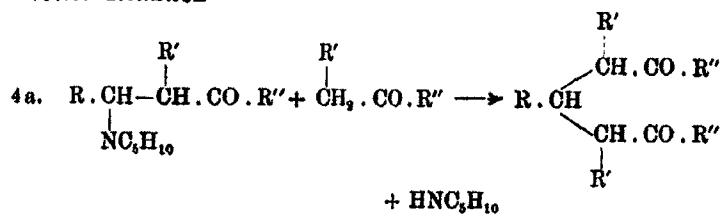
Teil unverändert blieb. Ebensowenig wird das Diketon bei stundenlangem Kochen in Toluollösung verändert.

Vieleicht ist dies der erste Fall, in dem eine dieser sonst unter dem Einfluß von Alkali oder organischen Basen verlaufenden Reaktionen ohne Katalysator hat realisiert werden können. Die Bedeutung dieser Tatsache liegt nun darin, daß der zum Dikörper führende Mechanismus in anderer Beleuchtung erscheint, als in neuerer Zeit vielfach angenommen wird. Denn wenn der aus der Kondensation von Aldehyd und Methylenkörper (1:1) entstehende Äthylenkörper befähigt ist, mit Methylenverbindungen zum Dikörper zusammen zu treten, dann darf diese Fähigkeit auch bei Gegenwart eines Katalysators nicht vernachlässigt werden. Wenn die Anlagerungsreaktion von Desoxybenzoin an Chalkon im Schmelzfluß bei 120°, im Lösungsmittel bei 100° beginnt, so fällt es nicht schwer, sich vorzustellen, daß die Gegenwart eines die Äthylengruppe aktivierenden Amins die Reaktionstemperatur noch weiter bis auf 85° in siedendem Äther herabsetzen kann. Diese Aktivierung könnte einfach in einer Anlagerung und Wiederabspaltung des Alkalis bzw. des organischen Amins bestehen. Die Äthyleneücke wäre also gewissermaßen dauernd in statu nascendi, und somit schon bei niederer Temperatur reaktionsfähig.

Die vorliegenden Versuche würden demnach den Weg vom Aldehyd zum 1,5-Diketon mit Piperidin folgendermaßen zu formulieren gestatten:



während die von S. Ruhemann und E. Watson¹⁾ befürwortete Reaktion



weniger wahrscheinlich ist.

Versuche

1,2,4-Triphenyl-1-phenylamino-3-oxo-butan,
 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{NH}\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$

Bei der Kondensation von Dibenzylketon mit Benzalanilin wurden von F. E. Francis²⁾ unter verschiedenen Bedingungen 3 Isomere beobachtet, auf deren Isolierung hier verzichtet wurde. Bei einem Ansatz von 10 g (1 Mol) Dibenzylketon, 8,6 g Benzalanilin in 60 ccm Alkohol erhält man nach Beendigung der Krystallisation (2—8 Wochen) und einmaligem Umkristallisieren des in einer Ausbeute bis zu 85% erhaltenen, verschieden schmelzenden Rohprodukts aus warmem Benzol rein weiße Nadeln vom Schmp. 177°.

Zu demselben Körper gelangt man in annähernd derselben Ausbeute, aber in kürzerer Zeit (10 Tage), wenn man von den 3 Komponenten (Dibenzylketon, Benzaldehyd und Anilin 1:1:1 in wenig Alkohol) ausgeht. Bei dieser und den folgenden Kondensationen färben sich die Mutterlaugen allmählich braunrot.

In diesem Anilinokörper sitzt das Anilin sehr fest. Es kann aber durch längeres Kochen mit Eisessig-Salzsäure unter Bildung des bei 86° schmelzenden Benzaldibenzylketons³⁾ abgespalten werden. Letzteres nimmt auch nach mehrwöchigem Stehen in konzentriert alkoholischer Lösung kein Anilin wieder auf.

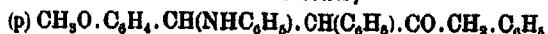
¹⁾ A. a. O.

²⁾ Journ. Chem. Soc. 75, 866 (1899).

³⁾ Goldschmidt u. Knöpfer, Monatsh. 20, 734 (1899).

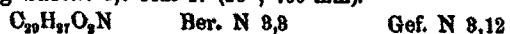
1-(4-Methoxyphenyl)-1-phenylamino-2,4-diphenyl-

3-oxo-butan,



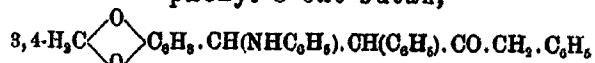
10 g Dibenzylketon, 10 g Anisalanilin in 30 ccm Alkohol scheiden nach 12 Tagen 50%, nach über 3 Wochen 86% an gegen 130° schmelzendem Rohprodukt ab, aus dem nach zweimaligem Umlösen aus Benzol farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 145—147° erhalten werden. Denselben Körper, Schmelzpunkt 147°, erhält man auch beim Ansatz von Dibenzylketon, Anilin und Anisaldehyd (1:1:1).

0,1434 g Subst.: 8,9 ccm N (20°, 750 mm).



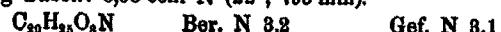
Durch längeres Kochen mit Salzsäure in Eisessig lässt sich auch hier das Anilin abspalten unter Bildung von Anisaldibenzylketon.¹⁾ Trotzdem also das Anilin sehr fest gebunden ist, nimmt der Anisalkörper beim Stehen in reinem Anilin dieses auch nach mehreren Wochen nicht auf.

1-(3,4-Methylendioxyphenyl)-1-phenylamino-2,4-di-phenyl-3-oxo-butan,



Aus 10 g Dibenzylketon, 10,7 g Piperonalanilin in 35 ccm Alkohol wird nach mehreren Wochen in einer Ausbeute von 92% der Theorie ein Rohprodukt erhalten, das nach einmaligem Umlösen aus Benzol farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 164—166° ergibt. Dasselbe Produkt erhält man bei einem Ansatz der 3 Komponenten in wenig Alkohol.

0,1807 g Subst.: 8,55 ccm N (22°, 758 mm).



1,2,4-Triphenyl-1-diäthylamino-3-oxo-butan,



2,8 g Dibenzylketon (1 Mol), 1,4 g Benzaldehyd (1 Mol), 2 g Diäthylamin (2 Mol) in 5 ccm Alkohol erstarren nahezu vollständig nach 3—4 Tagen. Nach vorsichtigem Umlösen aus Aceton erhält man in 50 prozent. Ausbeute lange, farblose Prismen vom Schmp. 117—118°.

¹⁾ Hertzka, Monatsh. 26, 227 (1905).

0,1502 g Subst.: 5,1 ccm N (20°, 748 mm).

$C_{20}H_{25}ON$ Ber. N 8,77 Gef. N 8,89

In diesem Körper ist das Diäthylamin nur locker gebunden, da dasselbe schon beim Liegen an der Luft oder auch in verschlossenem Gefäß abgegeben wird, wobei der Schmelzpunkt sinkt. Auflösen der Substanz in Eisessig genügt daher schon, um nach einiger Zeit Benzaldibenzylketon zur Abscheidung zu bringen. Auch beim Umlösen aus Aceton oder Alkohol wird Diäthylamin abgegeben.

1-(4-Methoxyphenyl)-1-diäthylamino-2,4-diphenyl-
3-oxo-butan,

$p\text{-CH}_3O\cdot C_6H_4\text{---CH[N(C_6H_5)_2]\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5}$

Die Kondensation wurde unter denselben Bedingungen vorgenommen, wie bei der Benzaldehydverbindung. Es ergaben sich in einer Ausbeute von gegen 60% der Theorie aus Aceton farblose Nadeln vom Schmp. 137°.

0,1456 g Subst.: 4,45 ccm N (20°, 770 mm).

$C_{27}H_{31}O_3N$ Ber. N 8,5 Gef. N 8,6

Auch hier sitzt das Amin sehr locker und wird leicht unter Bildung von Anisaldibenzylketon abgegeben.

1-(3,4-Methylendioxy-phenyl)-1-diäthylamino-2,4-di-
phenyl-3-oxo-butan,

$CH_3O_2\cdot C_6H_3\cdot CH[N(C_6H_5)_2]\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5$

Der Ansatz war derselbe, wie bei den beiden voranstehenden Kondensationen, der Verlauf etwas langsamer, die Ausbeute 70% der Theorie. Die farblosen Krystalle schmelzen bei 184—135°. Der Körper ist beständiger als die beiden vorher beschriebenen, geht aber doch leicht in Piperonal-dibenzylketon über.

0,1421 g Subst.: 4,2 ccm N (20°, 775 mm).

$C_{27}H_{31}O_3N$ Ber. N 8,4 Gef. N 8,5

Kondensation von Benzaldehyd und Acetophenon bei
Gegenwart von Anilin
 $C_6H_5\cdot CH(NHC_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$

Dieses Anilinaddukt des Chalkons, welches aus Benzol in farblosen Nadelchen mit zwischen 167 und 170°, meist bei

168—169° liegendem Schmelzpunkt ausfällt, erhält man in durchschnittlich dreiwöchiger Kondensation, wenn molekulare Mengen von Benzaldehyd, Acetophenon und Anilin oder von Benzalanilin und Acetophenon in wenig Alkohol aufeinander einwirken. Ausbeute über 50%.

Dieselben Körper erhält man aber auch, wie schon J. Tambor und F. Wildi¹⁾ gezeigt haben, durch Anlagerung von Anilin an Chalkon, wenngleich diese Forscher den Schmelzpunkt 175° angeben.

Aber auch bei einem Ansatz von 1 Mol Benzaldehyd, 1 Mol Anilin (1 Mol Benzalanilin) auf 2 Mole Acetophenon erhält man im Laufe von etwa 8 Wochen nur das Anilinaddukt des Benzalacetophenons als farblose Krystalle vom Schmp. 168 bis 169°.

0,1026 g Subst.: 4,2 ccm N (21°, 748 mm).

C₂₁H₁₆ON Ber. N 4,65 Gef. N 4,64

Beim Erwärmen in Eisessig geht das Anilinaddukt unter Abgabe von Anilin in Chalkon über.

Diese Versuche zeigen, daß der Anilinokörper sich infolge seiner Beständigkeit und schwereren Löslichkeit auch dann bildet, wenn dem Ansatz entsprechend Benzaldiacetophenon sich hätte bilden sollen.

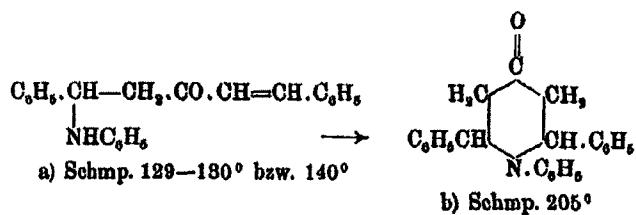
Die Umsetzung von Aceton mit Benzaldehyd und Anisaldehyd bei Gegenwart von Anilin

Obwohl man die Kondensation von Benzaldehyd, Aceton und Anilin, oder von Benzalanilin und Aceton in verschiedenen Verhältnissen verlaufen ließ, immer, also auch, wenn auf 1 Mol Aceton ein oder mehr Mole Aldehyd kamen, reagierten beide CH₃-Gruppen des Acetons unter Bildung eines Dibenzalacetonaddukts. Dieses enthielt jedoch stets nur eine Anilinmolekel a), ganz entsprechend den Angaben von Bertini²⁾ und im Gegensatz zu C. Mayer.³⁾ Dies ist verständlich bei dem bei 205° schmelzenden Piperidonderivat b), das aus dem offenen, gelben

¹⁾ Ber. 31, 852 (1898).

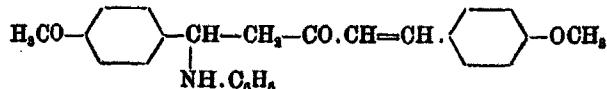
²⁾ Gaz. chim. Ital. 29, II, 24 (1899).

³⁾ Bull. 31, 958 (1904).



Anilinokörper a) durch Ringschluß entsteht. a) nimmt keine zweite Molekel Anilin auf und gibt die angelagerte in Eisessig unter Bildung von Dibenzalaceton ab. Der Körper b) spaltet ebenfalls leicht Anilin ab und zwar schon beim Kochen mit Eisessig.¹⁾ Den Anilinokörper a) erhielt Bertini²⁾ in zwei Modifikationen vom Schmp. 129—130° und 141°, was bestätigt wurde. Dagegen gelang es nicht, nach E. Fromm und J. L. Mc Kee³⁾ den niedriger schmelzenden Körper bis zum Schmp. 139—140° zu bringen.

Anilinaddukt von Dianisalaceton



2 g Aceton (1 Mol.) und 14,5 g Anisalanilin (2 Mol.) wurden in 100 ccm Alkohol zunächst 2 Tage gekocht. Nach längerem Stehen setzte dann langsam Krystallisation ein. Nach mehreren Monaten erhält man in einer Ausbeute von 40—50% der Theorie aus Benzol umgelöst gelbe Prismen, die bei 141 bis 142° schmelzen.

0,1889 g Subst.: 4,2 ccm N (34°, 750 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}$ Ber. N 8,6 Gef. N 8,42

Durch Abspalten von Anilin in Eisessig wird Dianisalaceton erhalten. Ein Isomeres wurde nicht gefunden.

Dianisalaceton nimmt also auch nur eine Molekel Anilin auf.

¹⁾ P. Petrenko-Kritschenko, Ber. 42, 3693 (1909) gelangten zu demselben Resultat durch Einleiten von HCl in die Benzol-Lösung des Piperidons.

²⁾ A. a. O.

³⁾ Ber. 41, 3656 (1908).

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen

Über die Herstellung einiger Säureester

Von F. Adickes, W. Brunnert und O. Lücker

(Eingegangen am 15. April 1931)

Für unsere Untersuchungen über den Einfluß der Konstitution der Säureester auf ihre Fähigkeit, in Äther mit alkoholfreien Metallalkoholaten Anlagerungsverbindungen zu bilden¹⁾, mußten wir eine große Anzahl von Estern herstellen. Dabei erschien es in vielen Fällen interessant und lohnend, die Darstellungsweisen und den Reaktionsverlauf näher zu prüfen, woraus sich dann zum Teil wesentliche Verbesserungen in den Ausbeuten ergaben. Im folgenden sind die Resultate dieser Untersuchungen an Methantricarbonsäure-triäthylester, Chlormethan - tricarbonsäure-triäthylester, Äthan - hexacarbonsäure-hexääthylester, Oxalsäure - monoäthylester-chlorid, Kaliummalonsäure-diäthylester, Cyclopropan-1,1-dicarbonsäure-diäthylester, Diäthoxy-malonsäure-diäthylester, Phosphorsäure-triphenylester, Essigsäure-phenylester, Oxalsäure-diphenylester und Ameisensäure-phenylester wiedergegeben.

Für die Ermöglichung der Mitarbeit der Herren Doktoren Brunnert und Lücker bin ich der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und der Justus Liebig-Gesellschaft zur Förderung des chemischen Unterrichts zu größtem Dank verpflichtet.

Methantricarbonsäure-triäthylester (Lücker)

Der Ester wurde nach dem von Scholl und Egerer²⁾ für den Methantricarbonsäure-trimethylester beschriebenen Verfahren, das die früheren Vorschriften zur Äthylestersynthese von Conrad und Guthzeit³⁾ und von Michael⁴⁾ etwas modifiziert, aus Natriummalonester⁵⁾ (8,9 g = 0,39 Mol Natrium;

¹⁾ Letzte Mitteilung: Ber. 63, 8012 (1930).

²⁾ Ann. Chem. 397, 355 (1918). ³⁾ Ann. Chem. 214, 82 (1882).

⁴⁾ Dies. Journ. [2] 37, 476 (1888).

⁵⁾ Hergestellt wie früher beschrieben: Ber. 59, 2527 (1926).

67 g = 0,42 Mol Malonester) und Chlorameisenester (89 g = 0,36 Mol) in Benzol hergestellt. Die Ausbeute steigerte sich allerdings durch längeres Erhitzen (8—10 Stunden), erreichte aber nie die von Philippi, Hanusch und v. Wacek¹⁾ angegebene Höhe von 80%, sondern betrug 60—65%, berechnet auf Chlorameisenester. In Äther, dessen besseres Lösungsvermögen für Natriummalonester eine Verbesserung erhoffen ließ, war die Ausbeute dieselbe. Da so das Abfiltrieren des Natriummalonesters, der sich am bequemsten aus Natriumpulver in Äther herstellen lässt²⁾, gespart wird, ist die Darstellung in Äther ebenso vorteilhaft. Ein anderer Versuch wurde mit Kaliummalonester durchgeführt, der sich sehr bequem direkt in Benzol aus kompakten Kaliumstücken und Malonester (im Gegensatz zum Natriummalonester) herstellen lässt, wobei bei einem kleinen Malonesterüberschub beim Stehenlassen über Nacht leicht vollständige Umsetzung eintritt. Der Kaliummalonester scheidet sich in voluminöser, gallertiger, also für Umsetzungen sehr geeigneter Form ab. Die Ausbeute betrug aber auch so nur wenig mehr, nämlich 69%.

Die Untersuchung des abfiltrierten Salzes ergab, daß eine Ausbeutesteigerung durch längeres Erhitzen nicht zu erhoffen ist. Natrium- und Chlorbestimmung und die Gewinnung des darin enthaltenen Esters durch Ansäuern, Ausäthern und Destillieren ergaben, daß das Salz nur aus Natriumchlorid und Natrium-methan-tricarbonsäure-ester besteht, also keinen noch umsatzfähigen Natriummalonester mehr enthält. Als Nebenprodukt entsteht etwas Methan-tetracarbonsäurester.

Zur Aufklärung der Reaktion wurden nun quantitative Versuche über den Umsatz angestellt. Bei einem Versuch in Äther wurden von den angewandten 67 g Malonester 28,4 g unumgesetzt, 34,8 g als Methan-tricarbonsäure-ester, 0,5 g als Methan-tetracarbonsäure-ester, also 63,7 g zurückgehalten. Der Rest von 5% geht auf Destillationsverluste oder ganz geringfügige Zersetzung. Von den 89 g angewandten Chlorameisenesters wurde das Chlor von 29,4 g in dem abgeschiedenen Salz gefunden, 4 g Ester wurden im Filtrat durch Zersetzung mit Natriumäthylat und Chlorbestimmung festgestellt. Fraktionen

¹⁾ Ber. 54, 901 (1921).

²⁾ Vgl. Anm. 5, S. 163.

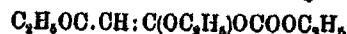
über dem Kochpunkt des Chlorameisenesters bis zu dem des Malonesters wurden nicht gefunden. Die Gewichtemenge des über dem Ätherkochpunkt siedenden war nur 1,5 g mehr, als durch die Chlorbestimmung an Chlorameisenester in eben diesen Fraktionen gefunden wurde. So ist die Bildung von nennenswerten Mengen etwa als Zersetzungprodukte in Betracht kommender Körper wie Ameisenester, Essigester oder Kohlensäurediäthylester ausgeschlossen.

5,4 g gehen also beim Chlorameisenester auf Destillationsverlust, was bei der Flüchtigkeit des Esters möglich ist. Eine Zersetzung in Kohlenoxyd und Äthylchlorid kommt nicht in Betracht, da keine Kohlenoxydentwicklung festgestellt werden konnte. Nun sollte aber nach dem als Salz gefundenen Chlor die Ausbeute an Methantricarbonsäureester 75 % betragen, gefunden wurden indessen nur 59 %. Setzt man den beim Malonester gefundenen Verlust in Methan-tricarbonsäure-ester umgerechnet als Destillationsverlust ein, so bleibt dann eine Ausbeute von 64,4 %, doch immer noch um ungeklärte 10 % hinter der berechneten zurück. Das kann nur eine Zersetzung des Chlorameisenesters unter Bindung des Chlors an Natrium bedeuten. Es müßte Kohlendioxid entwickelt werden. In der Tat wurde in vorgelegtem Barytwasser eine beträchtliche Carbonatfällung hervorgerufen.

Ein Ansatz in Benzol ergab ein ähnliches Bild. Beim Malonester wurden aus unumgesetzt zurückerhaltenem Ester und der Methan-tricarbonsäureester-Ausbeute 8,5 g = 12,7 % Verlust berechnet, beim Chlorameisenester aus den Chlorbestimmungen im Salz und im abdestillierten Benzol ein Verlust von nur 2,3 g = 5,9 %. Aber wieder entsprach die Methan-tricarbonsäureester-Ausbeute nicht dem abgeschiedenen Chlorid. Statt 88 Prozent wurde 71 Prozent Umsetzung gefunden.

In einem andern Ansatz mit Benzol wurde deshalb das während der Reaktion entwickelte Gas durch Absorption des Kohlendioxys in einem 8-Kugelrohr mit Kalilauge und Gasanalyse des über Wasser aufgefangenen Gasrestes untersucht. Wenn man von den beiden vorhergehenden Versuchen das Mittel des Verlustes an Malonester als Maß für Destillations- und sonstige Verluste bei der Verarbeitung mit 9 % nimmt, bleibt ein unerklärter Verlust an Ausbeute von etwa 8 %, der

einer Entwicklung von 3 g Kohlendioxyd entspräche. Gefunden wurden 1,5 g Kohlendioxyd und nicht mehr als 0,05 g Kohlendioxyd. Der Stickstoff enthielt noch ein mit schwach leuchtender, ungefärbter Flamme brennendes Gas, wohl Äthan, in einer Menge von 210 ccm, also die nur rund 0,41 g CO₂ äquivalente Menge. Es ist vielleicht nicht ausgeschlossen, daß der Rest der Kohlensäure erst beim Aufarbeiten mit Wasser und Säure aus einer intermediären Verbindung



neben Äthan entstand und der Beobachtung entging.

Ungeklärt bleibt vor allem, warum der Chlorkohlensäureester sich nicht quantitativ umsetzt. Das zweifellos vorhandene Gleichgewicht zwischen der Natriumverbindung des Malonesters und des Methantricarbonsäure-esters ist hierfür eigentlich kein genügender Grund. Man sollte dann, da sich die letztere unter ähnlichen Bedingungen zu Methantetracarbonsäure-ester umsetzt, die Bildung eben dieses Esters in größerer Menge erwarten.

Chlor-methan-tricarbonsäure-triäthylester (Lücker)

Methan-tricarbonsäure-ester wurde mit einem Mol Sulfurylchlorid 2 Stunden auf 100° am Rückfluß erhitzt, sodann im Vakuum destilliert. Da der so erhaltene Ester bei der Chlorbestimmung nach Carius noch 1% zu wenig Chlor zeigte, wurde er nochmals mit 1/4 Mol Sulfurylchlorid in gleicher Weise behandelt. Sdp. 10 mm 145—147°.

0,4528 g Subst.: 0,0605 g Cl. Ber. Cl 13,34 Gef. Cl 13,38.

Äthan-hexacarbonsäure-hexaäthylester

Zunächst versuchten wir den Ester durch Kochen des Brom-methan-tricarbonsäureesters mit Natriumjodid in Aceton nach Finkelstein¹⁾ herzustellen, der auf diesem Wege den Äthan-tetracarbonsäureester in guter Ausbeute herstellen konnte. Zwar wurde das Jod in großer Menge abgeschieden, aber die Vereinigung der Molekülreste zu Äthan-hexacarbonsäureester trat nicht ein. Es wurde nur ein geringer Destillationsrückstand erhalten, der auch beim Impfen mit dem reinen Ester nicht krystallisierten wollte. Der Siedepunkt des zurückgehaltenen im Vakuum bis 175° Badtemperatur übergehenden Esters deutet auf Methantricarbonsäureester. Damit waren wir zum selben Resultat gekommen wie die früheren Bearbeiter Mulliken²⁾ und Philippi, Hanusch und

¹⁾ Ber. 43, 1532 (1910).

²⁾ Amer. chem. Journ. 15, 527 (1893).

v. Wacek¹⁾), daß sich nämlich dieser Ester nur auf elektrolytischem Wege herstellen läßt.

Philippi hat die Ausbeute bei der Elektrosynthese gegenüber Mulliken schon von 12% Rohausbeute auf 20% Rein-ausbeute gesteigert. Eine weitere Steigerung läßt sich durch intensive Kühlung und das Elektrolyseren in einem Wasser-Aceton-Alkoholgemisch erzielen. Die Temperatur stieg nicht über 15°, wobei die Zersetzung zu Malonester ganz zurücktritt.

Es wurde deshalb in einer Platinschale elektrolysiert, die in einem eng schließenden Wasserbadring auf einen eben passenden Trichter gesetzt wurde, so daß ihr unterer Teil bis auf einen ungefähr $\frac{1}{2}$ cm über den Wasserbadring herausragenden Rand sich in dem Trichter befand. Dieser wurde über einem Topf mit Eiswasser und Flüssigkeitspumpe befestigt, und nun das Eiswasser durch das Trichterrohr eingepumpt, so daß es über den Trichterrand überfließend wieder in den Topf gelangte. In der Platinschale wurde mit einem kleinen Glasschaufrührer, der die Flüssigkeit nach oben wirbelte, intensiv gerührt. Die Stromleitung zur Schale geschah durch den Wasserbadring, als Anode diente ein kreisförmiger Platindraht möglichst nah am Schalenboden. Es ist natürlich unnötig, wie die bisherigen Darsteller von mühsam hergestelltem Natrium-methan-tricarbonsäureester auszugehen, der im Wasser ja doch hydrolysiert wird. Man nimmt Ester und das Äquivalent an Natriumhydroxyd, wobei der Ester zunächst nicht ganz in Lösung geht. Bei einem Ansatz von 30 g Methantricarbonsäureester, 5,2 g Natriumhydroxyd wurde mit 5—6 Amp. bei 16 Volt mit einer 16 cm langen Drahtringanode von etwa $4\frac{1}{2}$ qcm Oberfläche 4 Stunden elektrolysiert, wobei sich der entstehende Hexaester schon in halbfesten Klumpen geballt abschied. Er wurde herausgefischt, damit die Rührung ungestört blieb. Nach dem Ansäuern, bei dem erhebliche Kohlendioxydentwicklung beobachtet wurde, Ausäthern und Abdestillieren der bis 175° übergehenden Anteile (nur 8 g hauptsächlich Malonester) wurde an Rohöl 50% erhalten. Beim Krystallisieren unter Zusatz von etwas Äther war davon die Hälfte ohne weiteres rein.

Weit besser noch war die Ausbeute, als nicht in Wasser,

¹⁾ Ber. 54, 895 (1921).

sondern in einem Aceton-Wasser-Alkoholgemisch elektrolysiert wurde:

4,8 g Natriumhydroxyd in 25 ccm Wasser wurden zu 25 g Methantricarbonsäureester in 20 ccm Aceton und 30 ccm Alkohol gegeben. Bei 10° wurde mit der Drahtringanode (16 cm) bei 2 Amp. und 24 Volt 6 Stunden elektrolysiert. Diesmal wurde 80% an Rohölausbeute und fast der ganze Rest des eingesetzten Tricarbonsäureesters unversehrt zurück erhalten. Die Ausbeute an ohne weiteres nach Ätherzusatz rein kristallisierendem Ester betrug 50% des Ausgangsmaterials. Schmelzpunkt scharf 104°. Die Bildung des Hexaesters beruht auf dem Zusammenschluß der entladenen Methan-tricarbonsäure-esterionen, nicht auf anodischer Oxydation, denn ein Versuch in schwefelsaurer Acetonlösung erbrachte keinen Hexaester.

Der reine Ester ist im Hochvakuum vollkommen unzersetzt destillierbar. Sdp. 0,8 mm 172—178°. Wir destillierten deshalb auch die nicht kristallisierenden Ölrückstände der beiden Darstellungen und erhielten aus 15 g noch 8,5 g reinen Ester. Dabei zeigte es sich, daß beim bisher angewandten Erhitzen im Vakuum bis auf 175° noch nicht aller Methantricarbonsäureester abgegangen war.

Oxalsäure-monoäthylester-chlorid

Die Versuche zur Verbesserung der Darstellung wurden vor der Veröffentlichung von Bert und von Barré¹⁾ unternommen, die bei dem Verfahren nach Anschütz mittels Phosphorpentachlorid und Oxalester die Ausbeute an phosphorfreiem Endprodukt auf 80% steigern konnten, wenn sie das Phosphorpentachlorid selbst in größter Reinheit hergestellt hatten. Das Dielssche²⁾ Verfahren benützt Thionylchlorid und die freie Estersäure, die aber nur in schlechter Ausbeute zu erhalten ist.

Da Thionylchlorid wegen der leichteren Abtrennbarkeit vom Reaktionsprodukt und der Möglichkeit, das Handelsprodukt zu verwenden, große Vorteile hat, ließ ich es auf das estersaure Kaliumsalz einwirken, das man durch kleine Abände-

¹⁾ Bert, Bull. [4] 37, 1401 (1925); 41, 1165 (1927); Barré, ebenda 41, 47 (1927). ²⁾ Ber. 37, 8678 (1904).

rungen in der Claisenschen¹⁾ Darstellungsweise mit 95—97% Ausbeute erhält.

100 ccm Wasser, 100 g Kaliumacetat und 143 g Oxalsäurediäthylester werden unter häufigem Umschütteln oder Rühren auf dem Wasserbad erhitzt, bis die Flüssigkeit homogen wird, was etwa 4 Stunden dauert. Dann wird im Vakuum auf 100 ccm eingedampft, das doppelte Volum Alkohol zugesetzt und mit dem 6 fachen Volum Äther das Salz ausgefällt. Aus den Mutterlaugen läßt sich durch Abdestillieren des Alkohols und Äthers und erneutes Eindampfen im Vakuum noch eine kleine Menge Salz gewinnen.

Dagegen ließ sich die Ausbeute an Oxalesterchlorid bei dem Umsatz von Thionylchlorid mit dem oxalestersaurem Kalium nicht über 60—70% steigern. Es war im wesentlichen einerlei, ob man bei der Zugabe kühlte oder nicht, ob man mit molaren Mengen oder Thionylchloridüberschuß, mit Äther verdünnt oder ohne Lösungsmittel, ungeschützt oder unter Lichtabschluß, mit gewöhnlichem oder besonders gereinigtem Thionylchlorid, 15 Stunden oder länger erhitzte und dann im Vakuum oder bei gewöhnlichem Druck destillierte. Am einfachsten verfährt man folgendermaßen: 50 g Salz werden mit absolutem Äther durchfeuchtet und nun 80 g Thionylchlorid unter Eiskühlung zugetropft. Dann läßt man auf Zimmertemperatur kommen und erhitzt darauf am Rückfluß auf dem Wasserbad 15 Stunden. Dann wird abgesaugt, mit absolutem Äther ausgewaschen und destilliert. Wird ein langhalsiger Kolben mit eingehängter Glasbandspirale verwendet, so destillieren zwischen der Thionylchloridfraktion (bis 84%) und der Oxalesterchloridfraktion (125—138%) nur wenige Tropfen.

Der Verlauf der Umsetzung wurde mit Brunnert noch näher untersucht: Bei der Reaktion wurde weder Kohlendioxyd noch Kohlenmonoxyd in beträchtlicherer Menge frei. Von der entwickelten Schwefeldioxydmenge entfielen etwa 1/7 auf die Zeit vor der Erhitzung. Die Reaktion zwischen Thionylchlorid und Salz findet aber trotzdem auch bei Kühlung sehr schnell statt, so daß schon nach 2 Stunden nur noch 5% des Salzes unumgesetzt sind (Cl, Na und Oxalsr. Bestimmung). Doch wird

¹⁾ Ber. 24, 127 (1891).

in dieser Zeit erst $\frac{1}{5}$ des zu erwartenden Schwefeldioxydes frei, was durch Auffangen in Natronlauge und Titration festgestellt wurde. Filtriert man jetzt ab und destilliert im Vakuum, so erhält man neben wenig Oxalsäure-Esterchlorid hauptsächlich Äthyloxalsäure-anhydrid. Soweit die Reaktion also nicht über das nicht faßbare Zwischenprodukt $C_2H_5OOC-COOCl$, das durch Schwefeldioxydabspaltung zweifellos schnell Oxalesterchlorid entstehen läßt, führt, muß sie über das Äthyloxalsäure-anhydrid verlaufen. Dieses entsteht vielleicht durch Schwefeldioxydabspaltung aus $C_2H_5OOC-COO(=O)OOC-COO_2H_5$ oder aus Oxalesterchlorid und noch unumgesetztem Kaliumäthyl-oxalat. Wie die Prüfung der Schwefeldioxydentwicklung der vom Salz abfiltrierten Flüssigkeit zeigte, geht der Umsatz zwischen Äthyloxalsäureanhydrid und Thionylchlorid langsam vor sich und macht die lange Erhitzungsdauer notwendig.

Cyclopropan-1,1-dicarbonsäurediäthylester (Lücker)

Die Darstellung geschah nach der Vorschrift von A. W. Dox und L. Yoder.¹⁾ Es zeigte sich aber, daß auch bei wiederholter sorgfältiger Destillation der Ester immer noch malonesterhaltig bleibt. Eine Reinigung mit dem elektrisch bis auf $8-10^\circ$ unter dem Siedepunkt geheizten Spiralrohrfraktionieraufsatze nach E. Jantzen mit den Änderungen von Meisenheimer²⁾ mißlang, weil in der Rohrspirale zu wenig Gefälle war, um den Rücklauf des viskosen Esters entgegen dem im notwendigen Vakuum sehr heftigen Gasstrom zu ermöglichen. Wir bauten deshalb eine Behelfskolonne aus zwei mit Tüchern isolierten Kugelkühlern übereinander, die durch Heberwirkung mit Xylool von $100-110^\circ$ so gespeist wurden, daß höchstens in den zwei untersten Kugeln etwas Flüssigkeit nicht glatt ablief, aber doch ein lebhafter Rücklauf stattfand. Metallbadtemperatur $110-117^\circ$. Dampftemperatur unterhalb der Kühler $100-106^\circ$. So erhielten wir eine bei 11 mm konstant bei 94° siedende Fraktion. Der Ester erwies sich als absolut malonesterfrei, indem 2 ccm in Äther mit blankem Natrium nur kurze Zeit winzige Gasbläschen entwickelten, ohne daß das Natrium beim Stehen über Nacht verändert wurde, während ein Parallel-

¹⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. 43, 2097 (1921).

²⁾ Ann. Chem. 479, 221, 255 (1930).

versuch mit einem Tropfen Malonester eine starke Gasentwicklung und am Morgen eine weiße Schicht von Natriummalonester auf dem Natrium zeigte.

Diäthoxy-malonsäure-diäthylester (Brunnert)

Während sich der Diphenoxymalonester recht glatt aus Natriumphenolat und Dibrommalonester herstellen lässt, ist die Ausbeute auch nach der Vorschrift von Staudinger¹⁾ beim Diäthoxymalonester aus Natriummäthylat und Dibrommalonester immer noch schlecht. Wir erhielten die Krystalle des Esters mit dem Schmelzpunkt 40—42° aus den Fraktionen 115—160° bei 18 mm nach erneuter Fraktionierung der Mutterlaugenöle in einer Ausbeute von 8,4% der Theorie.

Etwa den gleichen Erfolg hatte es, wenn man zu pulverisiertem Natrium unter Äther ein Gemisch aus 1 Mol Alkohol und $\frac{1}{2}$ Mol Dibrommalonsäure-ester unter Kühlung zutropfen ließ. So zu verfahren bedeutet eine kleine Alkoholersparnis. Ebensowenig besserte sich die Ausbeute bei Anwendung von Kaliummäthylat in alkoholischer Lösung, wenn im übrigen nach der Staudingerschen Vorschrift verfahren wurde. Mit alkoholfreiem Natriummäthylat in Äther war die Ausbeute noch schlechter.

Läßt man dagegen die berechnete Menge Dibrommalonester zu der gekühlten ätherischen Lösung der Anlagerungsverbindung²⁾ von Natriummäthylat an Oxalsäure-diäthylester tropfen, so erhöhte sich die Ausbeute nach eintägigem Stehen bei Zimmertemperatur, abfiltrieren des Salzes (gef. 29,4 g NaBr, ber. 22,4 g) und Fraktionierung im Vakuum auf 12,2% d. Th.

Phosphorsäure-triphenylester

Es sollte die Wirksamkeit des von Reihlen³⁾ als Katalysator für die Herstellung von Phenylestern empfohlenen Zinn-tetrachlorids untersucht werden.

Die alte Darstellungweise⁴⁾ (Erhitzen von Phosphor-oxychlorid und Phenol bis zum Sieden und Entfernen der

¹⁾ Helv. chim. Act. 6, 304 (1923).

²⁾ $\frac{1}{2}$ Mol Na in Xylool pulverisiert, unter Äther mit 0,51 Mol absolutem Alkohol umgesetzt und mit 0,5 Mol Oxalsäureester unter Kühlung in Lösung gebracht. Adickes, Ber. 58, 1992 (1925).

³⁾ D. R. P. 468518; C. 29, I, 2236. ⁴⁾ Heim, Ber. 16, 1764 (1883).

sauren und chlorhaltigen Ester durch Natronlauge) ergab nach 19 stündiger Reaktionsdauer nur eine Ausbeute von 16% d. Th.

Zum Vergleich wurden je 50 g POCl_3 und 150 g Phenol im selben Ölbad 22 Stunden auf 160° erhitzt, nachdem zu dem einen Ansatz 1 ccm SnCl_4 gegeben war. Während dieser letzte Ansatz längst keine Salzsäure mehr entwickelte, war bei dem anderen immer noch eine schwache Entwicklung festzustellen. Beide Portionen wurden im Vakuum destilliert. Der Ansatz ohne Zinntetrachlorid ergab große Fraktionen der Esterchloride $\text{OP}(\text{OC}_6\text{H}_5)\text{Cl}_2$ und $\text{OP}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}$ und 12% Ausbeute. Der mit Katalysator nur eine geringe Zwischenfraktion zwischen Phenol und Ester und 85% Ausbeute.

Freilich ist in diesem Fall das von Griesheim Elektron¹⁾ als Katalysator benutzte Aluminiumchlorid, was die Geschwindigkeitssteigerung und damit die Anwendbarkeit geringerer Temperaturgrade und Reaktionszeiten betrifft, noch überlegen. Ein ähnlicher vergleichender Versuch bei 100° und 3 g Aluminiumchlorid zeigte eine sehr heftige Salzsäureentwicklung, die schon nach 3 Stunden beendet war. Die Ausbeute betrug 88%. Der Ansatz mit Zinntetrachlorid dagegen entwickelte noch nach 9 Stunden Salzsäure und bei der Destillation nach 13 Stunden zeigten sich noch Esterchloride, die die Ausbeute auf 72% verminderten.

Essigsäure-Phenylester

Die Schwierigkeiten, die Hoeflake²⁾ bei der vollständigen Reinigung des aus Acetylchlorid und Phenol hergestellten Esters von dem 13° niedriger siedenden Phenol hatte, fallen weg, wenn man durch einen Überschuß³⁾ von Acetylchlorid das Phenol quantitativ umsetzt.

Schon bei Zimmertemperatur findet nach kurzer Zeit lebhafte Salzsäureentwicklung ohne Erwärmung statt. Der Zusatz von etwas Zinntetrachlorid beschleunigt sehr stark, kann aber die Ausbeute, die 90% an reinem Ester beträgt, nicht mehr verbessern. Die Darstellungsweise ist weitaus die bequemste der in der Literatur genannten. Bei der Reinheitsprüfung

¹⁾ C. 28, II, 406, 915. ²⁾ Rec. trav. chim. Pays-Bas 36, 80 (1916).
³⁾ W. H. Perkin jr., Soc. 119, 1284 (1921).

nach Hoeflake durch Ausschütteln von 1 ccm Ester mit 10 ccm Wasser und Prüfung auf Phenol mit Ferrichlorid war kein Phenol nachzuweisen. Bei der etwa 50 mal empfindlicheren Prüfung mit Bromwasser ergab die Ausschüttelung des reinen Esters zwar noch eine Trübung. Wurde aber erst ein sehr kleines Phenolkristallchen in 1 ccm Ester gelöst, dann ausgeschüttelt, so ergab sich schon eine nicht unbedeutende Ausfällung. Der Ester ist also zweifellos als rein zu bezeichnen.

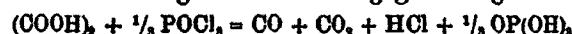
Oxalsäure-diphenylester (Brunnert)

Der Ester war durch Umesterung aus Oxalsäure-diäthylester und Phenol nicht zu erhalten, da bis 160° keine Alkoholabspaltung eintrat. Nach Zugabe von Natriumphenolat als Katalysator destillierte zwar bei 180° in 2½ Tagen ein Mol Alkohol ab, wobei je ½ Mol CO und CO₂ entstanden. Die Destillation ergab aber weder Oxalsäurediphenylester noch Oxalsäure-phenyl-äthylester. Es war offenbar Zerfall in verschiedene Kohlensäure- und Ameisensäure-Ester eingetreten.

Auch der Versuch, in einem Gemisch aus dem leicht erhältlichen Essigsäure-phenylester und Oxalsäure-dimethylester mit Natriumphenolatzusatz ein Gleichgewicht der verschiedenen möglichen Ester zu erhalten, aus dem der Essigsäure-methylester laufend durch Evakuieren entfernt werden sollte, führte zu keinem brauchbaren Resultat. Ebenso erfolglos waren Darstellungsversuche aus Triphenyl-phosphat mit Oxalsäure, Natriumoxalat oder Diäthyl-oxalat.

Von den kostspieligen Darstellungsweisen mit Pyridin oder Oxalylchlorid wurde abgesehen. Dagegen konnte die Nenckische¹⁾ Darstellung aus Phosphoroxychlorid und Phenol, die nach Feigl²⁾ nur 8—10% Ausbeute ergibt, verbessert werden. Die Vereinfachung der Aufarbeitung und die Anwendung von Zinn-tetrachlorid³⁾ als Katalysator führte zu einer Ausbeute von 30—35% der aus der angewandten Oxalsäure berechneten Estermenge.

45 g wasserfreie Oxalsäure (½ Mol), 140 g Phenol (1½ Mol), 120 g Phosphoroxychlorid (0,8 Mol) wurden mit 1 ccm Zinn-tetrachlorid versetzt und 17 Stunden im Wasserbad auf 60 bis 70° gehalten. In dieser Zeit wurde bei einem Versuch bei der Annahme folgender Zersetzungsgleichung:



¹⁾ Dies. Journ. [2] 25, 283 (1885).

²⁾ Ber. 58, 1483 (1925).

³⁾ Vgl. Anm. 8, S. 171.

rund 21 g Oxalsäure zersetzt, gemessen am entwickelten CO. Nach dem Erkalten wurde das feste Reaktionsprodukt in der Kälte mit 700 ccm absoluten Äther ausgezogen. Der hierin schwer lösliche Oxalsäure-diphenylester blieb schon sehr rein zurück und wurde durch Destillation im Vakuum im Säbelkolben rein erhalten. Die fraktionierte Vakuumdestillation des in Äther löslichen zeigte, daß es aus Phosphoroxychlorid, unumgesetztem Phenol (etwa 30 g), Phosphorsäure-dichlorid-monophenylester und Phosphorsäure-triphenylester verunreinigt mit etwas Monochlorid-diphenylester bestand. Die Rechnung ergab, daß bei Reaktionsende noch etwa 40—50 g Phosphoroxychlorid unumgesetzt waren und daß von der Oxalsäure 15% entweder unumgesetzt oder als Esterchlorid im ätherlöslichen Teil gewesen sein mußten. Die Gründe für die Unvollständigkeit des Umsatzes wurden nicht weiter verfolgt. Unwirksamkeit des Katalysators konnte nicht vorliegen, da ein neuer Zusatz keine neue Salzsäureentwicklung bewirkte.

Ein Ersatz des Zinn-tetrachlorids durch Aluminiumchlorid ergab merkwürdigerweise keinen Oxalsäurediphenylester, sondern ein festes, ätherlösliches, bei 80° noch nicht geschmolzenes Produkt, vielleicht das Additionsprodukt von Oxalsäure und Phenol.

Die Löslichkeit des Esters in Äther, über die widersprechende Angaben vorlagen, bestimmten wir bei 0° zu 0,426 g Ester in 100 ccm absolutem Äther, bei 18° zu 0,756 g, beim Kochpunkt zu 1,805 g.

Ameisensäure-phenylester (Brunnert)

Wir konnten die Beobachtung von Auger¹⁾, daß die Darstellung des Esters aus Phosphoroxychlorid, wasserfreier Ameisensäure und Phenol nach Seifert²⁾ nur zu einem höchstens 30prozent. Ester-Phenolgemisch führt, bestätigen. Das Behandeln mit Soda und Natronlauge in Seiferts auch von Auger befolgter Vorschrift muß die Ausbeute noch beeinträchtigen. Denn bei öfterer Wiederholung des Ausschüttelns der ätherischen Lösung wird der Ester schnell vollständig ver-

¹⁾ Compt. rend. 139, 798 (1904).

²⁾ Dies. Journ. [2] 31, 467 (1885).

seift. Wir schüttelten deshalb nur zweimal mit Eiswasser aus und destillierten im Vakuum. Auch das Verfahren nach D.R.P. 489289¹⁾ kann nur zu Ester-Phenolgemischen führen, was schon aus dem Krystallisieren des Reaktionsproduktes hervorgeht.

Eine Trennung durch Destillation bei gewöhnlichem Druck mit gut wirkendem, geheiztem Aufsatz ist unmöglich, weil schnell vollständige Zersetzung des Esters in Phenol und Kohlenoxyd eintritt. Auch die Destillation im Vakuum durch einen mit heißem Wasser gespeisten Kugelkühler als Fraktionieraufsatz verringerte nur den Estergehalt. Wir erhielten von 72,5—78,5° bei 10 mm drei Fraktionen von 22, 11 und 7 g mit 22, 10 und 6% Ester. Man sieht deutlich, wie mit der Destillationsdauer der Estergehalt abnimmt, ohne daß merkwürdigerweise der Siedepunkt um mehr als einen Grad steigt. Trennungsversuche durch Lösungsmittel oder Doppelverbindungen des Phenols waren erfolglos. Auch das Ausfrierenlassen des Phenols führt nur bis zu 60—60 prozent. Gemischen.

Man ist auf die von Auger angewendete Trennung durch Überführung des Phenols in Benzoesäure-Phenylester angewiesen. Wir fanden, daß man statt der von Auger angewendeten Umsetzung in dem teuren Pyridin die Umsetzung mit einigen Tropfen Zinn-tetrachlorid²⁾ in der mit etwas Äther verdünnten Lösung bewirken kann.

Was die Analyse der Mischungen betrifft, so ersetzten wir die von Auger angewendete gasvolumetrische Esterbestimmung (durch Zersetzen mit konz. Schwefelsäure in der Hitze) durch die einfachere Titration. Es wurde mit n/10-Lauge im Überschuß auf dem Wasserbad verseift und heiß zurücktitriert (Indicator: Phenolphthalein). Man muß die von der gleichen Menge Phenol unter denselben Bedingungen verbrauchte Laugenmenge abziehen. Die Resultate stimmen mit den gasvolumetrischen überein.

Versuche den Ester auf folgende Weisen herzustellen waren vergeblich: Aus Phosphorsäure-triphenylester mit Natriformiat oder Äthylformiat oder wasserfreier Ameisensäure. Aus Phosphorsäure-phenylester-chloriden (Gemisch) mit wasserfreier Ameisensäure, aus Kohlensäure-diphenylester mit Ameisensäure, aus Phenol und Kohlenoxyd (Katalysator: Natriumphenolat) bei gewöhnlichem Druck, aus Phenol, Kohlenoxyd und Salzsäure mit Kupferchlorür, oder mit Kupferchlorür und Aluminiumchlorid.

Erfolgreich, aber nicht lohnender als Seiferts Verfahren war:

1. Wasserfreie Ameisensäure (3 Mol), Phenol (3 Mol) und Thionylchlorid

¹⁾ Chem. Zentralbl. 27 I, S. 1365. ²⁾ Vgl. Anm. 8, S. 171.

(2,4 Mol) bei 40° zugetropft. Es entstand ein Gemisch mit 80% Ester bei 9% Ausbeute auf Ester oder Phenol gerechnet. 2. Veresterung mit Aluminiumchlorid allein. 3. Metaborsäurephenylester (Estergemische aus 58 g Borsäureanhydrid und 80 g Phenol nach 1/2 Stunde Schmelzen). Der ätherunlösliche Teil (45 g) gab mit 25 g wasserfreier Ameisensäure 2 Tage auf dem Wasserbad erhitzt 5 g Gemisch mit 72% Ester. 44 g ätherlöslicher Sirup gab mit 20 g Ameisensäure 18 g Gemisch mit 60% Ester. 4. Besser war der Umsatz mit dem schwerer herzustellenden Orthokieselsäure-tetraphenylester: 22 g mit 11 g wasserfreier Ameisensäure gaben 18 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt 16 g Gemisch mit 64% Ester. Also rund 81% Ausbeute. Mit Natriumformiat erfolgte keine Umsetzung. Die Phenolbildung dürfte sich aus der Hitzeersetzung des gebildeten Ameisensäurephenylesters oder aus seiner Verseifung durch Wasserabspaltung aus entstandenen sauren Orthokieselsäureestern erklären.

Die schlechte Ausbeute bei Seiferts Verfahren wird durch verschiedenes bewirkt: Bei einem Ansatz nach Seifert nur unter Zugabe von etwas Zinntrachlorid wurde 1/3 der angewendeten Ameisensäure zu Kohlenoxyd zersetzt. Der fertige Ester wird zwar unter den Reaktionsbedingungen von Phosphoroxychlorid selbst nicht zersetzt. Wahrscheinlich dürfte er aber von der entstehenden Phosphorsäure langsam zerstört werden und außerdem Hitzeersetzung erleiden. Ein Teil des Phosphoroxychlorides setzt sich ferner mit dem Phenol zu Phosphorsäure-triphenylester und Esterchloriden um.

Zinntrachloridzusatz verbesserte die Ausbeute: 47 g Phenol, 110 g wasserfreie Ameisensäure, 112 g Phosphoroxychlorid und 1/4 ccm Zinntrachlorid gaben nach 10ständigem Erhitzen auf dem Wasserbad 28 g Gemisch mit 52% Ester, also rund 19% Ausbeute bezogen auf Phenol, 4% bezogen auf Ameisensäure.

Das beste Resultat ergab ein Versuch mit denselben Mengen, aber 8 g Aluminiumchlorid statt Zinntrachlorid: eine Fraktion mit 88 und eine mit 77% Ester bei einer Gesamtausbeute von 53% bezogen auf Phenol und 11,4% bezogen auf Ameisensäure. Das Gemisch stand nach dem Zusammengeben erst 1 1/2 Stunden bei Zimmertemperatur, wobei Selbst erwärzung eintrat. Dann wurde 5 Stunden auf 70—80° erwärmt und dabei öfter umgeschüttelt, bis eine Gewichtsabnahme von 120 g eingetreten war. Höhere und niedrigere Temperaturen gaben schlechtere Ausbeuten.

Mitteilung aus dem Laboratorium für Organische und Pharmazeutische
Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart

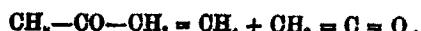
Zur präparativen Darstellung des einfachen Ketens

Von Erwin Ott, Rudolf Schröter und Kurt Packendorff

Mit einer Figur im Text

(Eingegangen am 16. April 1931)

Für die präparative Darstellung des einfachen Ketens kommt allein die pyrogene Zersetzung von Essigsäureanhydrid oder von Aceton durch einen Hitzdraht nach Wilsmore¹⁾ oder des Acetons beim Durchleiten durch ein auf 500—600° geheiztes Verbrennungsrohr, das mit Tonscherben gefüllt ist, in Frage.



Das zuletzt genannte, von Schmidlin²⁾ aufgefundene Verfahren liefert Ausbeuten von 10—14% an Keten, bezogen auf das zersetzte Aceton, unbequem dabei ist, daß ein großer Teil des Acetons unzersetzt in zu seiner Zurückhaltung bestimmte gekühlte Vorlagen übergeht und durch sein sehr großes Lösungsvermögen viel von dem Keton zurückhält, das in konz. Lösungen in Aceton sehr schnell der Polymerisation zu seinem Dimeren anheimfällt. Die Zersetzung des Acetons durch einen Hitzdraht dagegen bietet bei zweckmäßiger Versuchsanordnung ein Verfahren, das die Gewinnung des Ketens im präparativen Maßstab auf eine sehr bequeme Weise ermöglicht.

Versuche, die der eine von uns schon 1925 in seiner Dissertation mitgeteilt hat³⁾, haben ergeben, daß es nicht gleichgültig ist, aus welchem Metall der Hitzdraht besteht: Eisendraht lieferte im Durchschnitt Ausbeuten von 5—7%

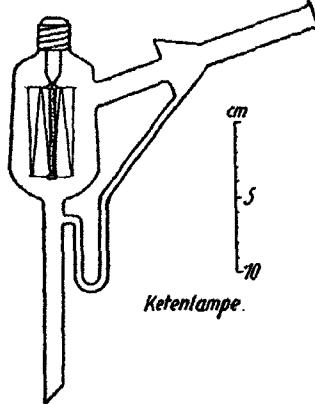
¹⁾ Wilsmore, Journ. chem. Soc. London 91, 1988 (1907).

²⁾ J. Schmidlin u. M. Bergmann, Ber. 43, 2821 (1910).

³⁾ R. Schröter, Dissert. Münster 1925.

des zersetzen Acetons, in einem Fall 17%, dabei wird stets relativ viel Kohlenstoff am Metalldraht abgeschieden (8%, der in dem zersetzen Aceton enthaltenen Menge), wodurch der Draht schnell brüchig wird. Auch beim Nickel wurde die gleiche Kohlenstoffmenge abgeschieden bei einer Ketenausbeute von 12%. Sehr brauchbar sind dagegen die sehr dünnen Drahtsterne aus Wolframdraht der käuflichen elektrischen Glühbirnen, die Ausbeuten von rund 50% der theoretischen liefern. Als Nebenprodukt bei der Ketendarstellung werden wechselnde, meist kleine Mengen von Dehydracetsäure beobachtet.

Ein für die Ketendarstellung geeigneter Apparat unter Verwendung von Wolframdrahtglühbirnen, der einem früher beschriebenen¹⁾ zur Gewinnung von Kohlensuboxyd unter Anpassung an die etwas veränderten Verhältnisse nachgebildet ist, ist aus einer Figur in der Dissertation von R. Schröter zu entnehmen. Auf sehr zweckmäßige Art lässt sich eine



50-kerzige Wolframbirne in der durch die Figur wiedergegebenen Weise in eine einfache Apparatur²⁾ umformen, die wie ein Fraktionierungsaufsatzz auf jeden beliebigen Kolben aufgesetzt werden kann. Sobald der Acetondampf alle Luft aus der Birne verdrängt hat und das Aceton gleichmäßig an dem langen Rückflusskühler siedet, der an den Aufsatz angesetzt wird, kann die Birne zum Glühen gebracht werden. Zweckmäßig verwendet man Birnen für 110 Volt, durch die starke

Abkühlung durch den Acetondampf glühen dieselben bei der Verwendung von Lichtstrom von 110 Volt nur ganz dunkel, und der Ketenstrom, der aus dem Rückflusskühler entweicht,

¹⁾ E. Ott u. K. Schmidt, Ber. 55, 2180 (1922).

²⁾ Zum Ansetzen an die Birnen wähle man ein sich gut mit der Glassorte der Birnen verbindendes Bleiglas. Der Apparat wird von dem Glasbläser Ernst Seeber, Stuttgart, Falkertstraße 42 zum Preis von RM. 8,60 einschließlich der 50-kerzigen Birne, geliefert.

ist ein ganz langsamer. Wendet man nunmehr 220 Volt an, so glüht die Birne sehr viel lebhafter, und der Ketenstrom ist ein so schneller, daß man die einzelnen Blasen nicht mehr zählen kann. Durch einen Schiebewiderstand von etwa 600 Ohm läßt sich alsdann der Gasstrom ganz beliebig regulieren. Mit dieser Apparatur läßt sich eine Ketengasentwicklung mit fast derselben Bequemlichkeit und der gleichen Stetigkeit durchführen wie die Kohlendioxydentwicklung im Kippischen Apparat.

Die Anwendungen des Ketens als Acetylierungsmittel, das in seiner Wirkung energisch und doch viel schonender ist als das ebenfalls leichtflüchtige aber bei seiner Anwendung durch die Chlorwasserstoffbildung lästige Acetylchlorid, sind sehr zahlreich, besonders ist es natürlich bei kostbaren und empfindlichen Alkoholen, wie den Sterinen, angebracht.

Das dimere Keten (Cyclobutandion bzw. Cyclobutenolon) kann leicht in jedem präparativen Maßstab gewonnen werden wenn man Aceton in mehreren Serien von hintereinander geschalteten Waschflaschen unter Kühlung mit Ketengas sättigt. Nach dem Stehen über Nacht ist alles polymerisiert und die Lösung nimmt nunmehr beim erneuten Sättigen sehr viel größere Mengen von Keten auf und polymerisiert es schneller. Schließlich werden alle Lösungen vereinigt eingedampft und im Vakuum destilliert.

Bei der Demonstration der Ketendarstellung in der Vorlesung, zu der die abgebildete Apparatur sehr geeignet ist, kann man bei schnellem Ketenstrom den charakteristischen Geruch des Gases am Ende einer Vorlesung in einem Hörsaal beliebiger Größe in wenigen Minuten sehr kräftig verbreiten, man kann ferner alle Reaktionen der Ketene, Anlagerung der Alkohole unter Esterbildung, starke Rötung von angefeuchtetem Lackmuspapier durch die Essigsäure, endlich fast augenblickliche Enfärbung einer ganz dünnen, violetten Jodlösung in Chloroform sehr schnell vorführen. Das bei der Jodaddition primär nach Analogie mit den anderen Halogenen zu erwartende Jodacetyl-jodid ließ sich nicht gewinnen, es ist außerordentlich zersetzblich und wird beim Einengen unter Jodabspaltung weiter verändert.

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

Spaltung der trans-Tetrahydroselenophen- α, α' -dicarbonsäure in die optisch aktiven Komponenten

Von Arne Fredga

(Eingegangen am 20. April 1981)

In einer früheren Mitteilung¹⁾ habe ich die Darstellung und die wichtigsten Eigenschaften der stereoisomeren Tetrahydroselenophen-dicarbonsäuren kurz beschrieben. Die *cis*-Form wurde aus *meso*-Dibrom-adipinsäure und K_3Se_2 , die *trans*-Säure aus *racem*-Dibrom-adipinsäure und K_3Se erhalten. Spätere Versuche haben gezeigt, daß es gleichgültig ist, ob man mit K_3Se_2 oder K_3Se arbeitet; in beiden Fällen erhält man eine Tetrahydroselenophen-dicarbonsäure von derselben Konfiguration wie die benutzte Dibrom-adipinsäure. Wird K_3Se_2 verwendet, scheidet sich die Hälfte des Selens aus, eine Diselenidsäure wird nicht oder höchstens spurenweise gebildet.

Die *trans*-Form wurde durch ihre optische Spaltbarkeit als solche erkannt. Wegen einiger geplanten reaktionskinetischen Untersuchungen war es von Interesse, die reinen aktiven Formen zu kennen; ich habe deshalb die vollständige Spaltung durchgeführt.

Vorläufige Spaltungsversuche mit Brucin und Chinin hatten guten Erfolg; andere Alkaloide wurden deshalb nicht geprüft. Das primäre Chininsalz gibt eine stark rechtsdrehende, das sekundäre dagegen eine linksdrehende Säure. Es ist also möglich, mit Chinin beide Antipoden zu erhalten. Die linksdrehende Form läßt sich jedoch besser mit Hilfe von Brucin isolieren; beide Brucinsalze geben gute Spaltung, das primäre Salz ist entschieden vorzuziehen.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 127, 103 (1980).

Die Drehung der aktiven Verbindungen ist ziemlich hoch; man findet für die freien Säuren in salzsaurer Lösung $[M]\beta^{\circ} = +650,5^{\circ}$ bzw. -649° . Die Aktivität der sauren und neutralen Salze ist noch höher; sie zeigen dieselben Drehungsrichtungen wie die zugehörigen Säuren. Einige Messungen in organischen Lösungsmitteln ergaben, daß die Drehung von dem Medium verhältnismäßig wenig abhängig ist.

Durch Oxydieren mit H_2O_2 läßt sich die Säure in eine Verbindung mit entgegengesetzter Drehungsrichtung überführen. Die Untersuchung der Oxydationsverhältnisse ist wegen der damit verbundenen präparativen Schwierigkeiten noch nicht abgeschlossen.

Versuche

Die im folgenden mitgeteilten polarimetrischen Messungen beziehen sich auf die Wellenlänge des Na-Lichtes. Die Temperatur war, wenn nicht anders angegeben wird, $25,0^{\circ}$.

(-)-Tetrahydroselenophen- α , α' -dicarbonsäure

10 g *racem*-Verbindung wurden in etwa 900 ccm heißem Wasser gelöst und mit einer Lösung von 17 g wasserfreiem Brucin in 75 ccm Alkohol versetzt. Beim Erkalten scheidet sich das primäre Brucinsalz der (-)-Säure in kurzen, derben Prismen aus. Das Salz ist wohlcharakterisiert und wasserfrei; da die Säure zudem eine bedeutend höhere Aktivität als das Brucin besitzt, kann man den Gang der Spaltung durch Drehungsmessungen an dem Salze verfolgen.

Das Salz wird aus der 30-fachen Menge heißem Wasser, das zweckmäßig mit etwas Alkohol versetzt wird, umkristallisiert. Nach 2—3 Umkristallisierungen ist maximale Drehung erreicht: das Salz zeigt dann in salzsaurer Lösung bei 16° $[M] = -773^{\circ}$. Ausbeute etwa 9 g: durch Aufarbeiten der Mutterlaugen nach den letzten Fraktionen lassen sich noch 1—2 g erhalten.

0,4089 g Subst.: 0,0524 g Se.

$C_6H_6O_4Se$, $C_{22}H_{20}O_4N_4$ (617,5) Ber. Se 12,83 Gef. Se 12,81

0,1742 g in 0,4 n-Salzsäure zu 10,02 ccm gelöst, zeigten in 2 dm-Rohr bei 16° die Drehung $-4,856^{\circ}$: $[\alpha] = -124,4^{\circ}$, $[M] = -773^{\circ}$.

Das Brucinsalz wurde in verdünnter Schwefelsäure gelöst und 5 mal mit reinem Äther ausgeschüttelt. Nach freiwilligem Verdunsten des Äthers wurde der schwach bräunliche Rückstand unter Zusatz von Tierkohle aus wenig Wasser umkristallisiert; durch nochmaliges Umkristallisieren wurde die Drehung nicht verändert. Die aktive Säure ist im Gegensatz zur *racem*-Verbindung in Wasser leicht löslich; die Mutterlaugen enthalten deshalb nicht unbeträchtliche Mengen Säure, die man durch Eindampfen und wiederholtes Umkristallisieren zurückgewinnen kann.

Die Säure bildet farblose, oft zentimeterlange Prismen, die gern etwas Mutterlauge einschließen. Die Messungen sind an fein gepulvertem, über P_2O_5 getrocknetem Material ausgeführt. Schmp. 173°.

0,1429 g Subst.: 11,64 ccm 0,1102 n-NaOH (Phenolphthalein).

$C_6H_5O_4Se$ (223,3) Ber. Äq.-Gew. 111,6 Gef. Äq.-Gew. 111,4

Die Drehungsmessungen sind an etwa 0,05 molare Lösungen in 2 dm-Rohr ausgeführt.

0,1148 g in 0,4 n-Salzsäure zu 10,02 ccm gelöst: $\alpha = -6,63^\circ$.

0,1112 g mit NaOH zur Hälfte neutralisiert und zu 10,12 ccm verdünnt: $\alpha = -6,67^\circ$.

0,1124 g mit NaOH neutralisiert und zu 10,02 ccm verdünnt: $\alpha = -7,11^\circ$.

	[α]	[M]
Freie Säure . . .	- 290,5°	- 649°
Primäres Salz . . .	- 808,5°	- 678°
Sekundäres Salz . . .	- 817°	- 708°

Das saure Salz steht also bezüglich seiner Drehung genau in der Mitte zwischen der Säure und dem neutralen Salz. Die Aktivität wurde auch in einigen organischen Lösungsmitteln bestimmt:

0,1102 g in absolutem Alkohol zu 10,02 ccm gelöst: $\alpha = -6,55^\circ$.

0,1114 g in Essigester zu 10,02 ccm gelöst: $\alpha = -6,01^\circ$.

0,1118 g in Aceton zu 10,02 ccm gelöst: $\alpha = -5,77^\circ$.

	[α]	[M]
In Alkohol . . .	- 298°	- 665°
,, Essigester . . .	- 270,5°	- 603,5°
,, Aceton . . .	- 260°	- 580°

Die Drehungen der sauren und neutralen wässrigen Lösungen waren nach Verlauf einer Woche unverändert.

(+)-Tetrahydroselenophen- α , α' -dicarbonsäure

Die Mutterlungen nach den zwei ersten Fraktionen des Brucinsalzes werden, nach Ausfällen des Brucins mit NH_3 , auf etwa 100 ccm eingedampft, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. In dieser Weise erhält man etwa 3 g einer Säure, die 80—90% aktive Verbindung enthält. Sie wird in saures Chininsalz übergeführt; man nimmt dann etwas weniger als die berechnete Menge Alkaloid, weil sich sonst leicht etwas sekundäres Salz ausscheidet, was für die Spaltung ungünstig ist. Aus demselben Grunde ist es zweckmäßig, bei den folgenden Umkristallisierungen einen Tropfen verdünnte Schwefelsäure zuzusetzen.

Für das Umkristallisieren wird das Salz in 50prozent. Alkohol gelöst und die Lösung mit Wasser auf etwa 400 ccm verdünnt. Die Aktivität des Salzes ist ziemlich gering, da die Säure und das Chinin in entgegengesetzten Richtungen drehen; auch verliert es leicht einen Teil seines Krystallwassers. Um den Gang der Spaltung zu verfolgen, habe ich deshalb 0,25 g jeder Fraktion mit verdünnter Natronlauge zersetzt, das Chinin durch Ausschütteln mit Chloroform entfernt und die Aktivität nach Ansäuern mit HCl gemessen. Die Konzentration der Tetrahydroselenophen-dicarbonsäure in der Lösung wurde sodann durch Titrieren mit Jod bestimmt.

Nach 1—2 maligem Umkristallisieren des Chininsalzes ist die molekulare Drehung der Säure auf $650^\circ \pm 7^\circ$ gestiegen und bleibt dann bei weiterem Umkristallisieren innerhalb der Fehlergrenzen unverändert. Das Salz bildet feine, glänzende Nadeln mit $1\frac{1}{3}$ Mol Wasser, das über P_2O_5 oder im Trockenschrank bei 90° völlig entweicht.

0,7872 g Subst.: 0,0877 g H_2O . — 0,8620 g Subst.: 0,0405 g H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Se}$, $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2$, $1\frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$ (574,5)

Ber. H_2O 4,70 Gef. H_2O 4,79, 4,75

0,2769 g getrockneter Subst.: 0,0400 g Se.

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Se}$, $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2$ (547,5) Ber. Se 14,47 Gef. Se 14,45

Die Säure wurde, wie die (—)-Verbindung in Freiheit gesetzt, mit Tierkohle entfärbt und zweimal aus Wasser umkristallisiert. Sie ist dem optischen Antipode äußerlich völlig ähnlich. Schmp. 173° .

0,1868 g Subst.: 18,51 ccm 0,1102 n-NaOH (Phenolphthalein).

$C_6H_8O_4Se$ (233,8) Ber. Äqu.-Gew. 111,6 Gef. Äqu.-Gew. 111,7

0,1118 g in 0,4 n-Salzsäure zu 10,02 ccm gelöst, zeigten in 2 dm-Röhr $\alpha = + 6,50^\circ$: $[\alpha] = + 291,5^\circ$, $[M] = + 650,5^\circ$.

Dieselbe Lösung wurde auch bei 15° gemessen; von der Dichteänderung der Lösung kann abgesehen werden.

$\alpha = + 8,55^\circ$; $[\alpha]^{15} = + 298,5^\circ$, $[M]^{15} = + 655,5^\circ$.

Mit Silbernitrat gibt die neutrale Lösung der Säure einen flockigen, sehr voluminösen Niederschlag, der in siedendem Wasser spurenweise löslich ist. Kupfersalze erzeugen eine grüne Färbung, die auf Komplexbildung deutet; die Drehung wird jedoch von der Gegenwart von Kupfersalzen nicht merklich beeinflußt. Vielleicht wäre ein Effekt in anderen Spektralgebieten zu suchen.

Beim Zusammenbringen gleicher Mengen rechts- und linksdrehender Säure in wässriger Lösung krystallisierte eine Säure von dem Schmp. 194° aus. Sie war der früher beschriebenen *racem*-Form (Schmp. 195°) völlig ähnlich.

Während der vorläufigen Spaltungsversuche wurden noch folgende Salze hergestellt und analysiert.

Sekundäres Chininsalz der *racem*-Säure. Längliche Prismen oder Nadeln mit 2 Mol Wasser, die bei 90° entweichen. Das Salz enthielt einen kleinen Überschuß an ($-$)-Säure.

0,5874 g Subst.: 0,0281 g H_2O .

$C_6H_8O_4Se \cdot 2(C_{20}H_{24}O_3N_2) \cdot 2H_2O$ (907,6) Ber. H_2O 8,97 Gef. H_2O 8,98

0,5556 g getrocknete Subst.: 0,0505 g Se.

$C_6H_8O_4Se \cdot 2(C_{20}H_{24}O_3N_2)$ (871,6) Ber. Se 9,09 Gef. Se 9,09

Sekundäres Brucinsalz der ($-$)-Säure. Längliche, dünne Tafeln oder Schuppen mit gerader Auslöschung. Der Wassergehalt liegt zwischen $4\frac{1}{2}$ und 5 Mol; trotz vieler Versuche gelang es nicht, ein stöchiometrisch wohldefiniertes Hydrat zu erhalten. Das Salz wurde in wasserfreiem Zustande analysiert.

0,4907 g Subst.: 0,0884 g Se. — 0,5026 g Subst.: 0,0898 g Se.

$C_6H_8O_4Se \cdot 2(C_{20}H_{24}O_3N_2)$ (1011,7) Ber. Se 7,88 Gef. Se 7,88, 7,80

Upsala, April 1931.

Mitteilung aus dem Institut für organisch-chemische Technologie der
Deutschen Technischen Hochschule zu Prag
(Vorstand: Prof. Dr. K. Brass)

Die Anthrachinonsulfosäuren

I. Mitteilung

Die Trennung, Identifizierung und quantitative Bestimmung der Anthrachinonsulfosäuren

Von K. Lauer

Mit 80 Figuren

(Eingegangen 6. März 1931)

Die Trennung und Identifizierung der Anthrachinonsulfosäuren ist zusammengefaßt noch nicht veröffentlicht worden. In den meisten Publikationen sind nur ungenaue oder unzusammenhängende Angaben gemacht worden. Lediglich Coppens macht nähere Angaben über die Methoden, deren er sich bei seinen Versuchen bediente.¹⁾

Bei der Art und Menge der Nebenprodukte der Anthrachinonsulfierung macht das quantitative Erfassen dieser Nebenprodukte große Schwierigkeiten, so daß die meisten Angaben der Literatur über ihre Art und Mengen sehr ungenau sind; da sie jedoch Rückschlüsse auf den Gang der Sulfierung gestatten, ist ihre Bestimmung von großem Wert.

Es seien daher die Ergebnisse einer großen Anzahl von Versuchen mitgeteilt, aus denen am Schluß die für die Arbeitsmethode bei der Aufarbeitung von Anthrachinonsulfierungen wichtigen Schlüsse zu ziehen sind. Zuerst sollen die für die Charakterisierung und Analyse der einzelnen Sulfosäuren wich-

¹⁾ Rec. 44, 907 (1925).

tigen Eigenschaften der Säuren und ihrer anfallenden Salze zusammengestellt werden. Dann sollen die Methoden besprochen werden, die eine Bestimmung der einzelnen Säuren nebeneinander gestatten. Die genauen Angaben werden später in den Arbeitsvorschriften weiterer Veröffentlichungen gegeben werden.

Die β -Anthrachinonsulfosäure. Die Abscheidung der β -Anthrachinonsulfosäure erfolgt aus saurer und neutraler Lösung als Natronsalz durch Aussalzen, das in der Kälte hinreichend unlöslich ist, um eine praktisch quantitative Abscheidung zu erzielen. Bei Gegenwart von Verunreinigungen und anderen Sulfosäuren steigt allerdings diese Löslichkeit, so daß die Werte dann nur angennähert Geltung haben. Bei Anwesenheit bestimmter Verunreinigungen im Anthrachinon kann die Löslichkeit so hoch werden, daß sie einen Ausbeuteverlust vortäuscht. In kalter gesättigter Kochsalz- oder Chlorkaliumlösung ist das „Silbersalz“ und das Kaliumsalz der β -Anthrachinonsulfosäure unlöslich. In einer Kochsalzlösung, die aus zwei Teilen gesättigter Kochsalzlösung und ein Teil Wasser besteht (diese Kochsalzlösung wird im weiteren Verlaufe immer als Kochsalzlösung 2:1 bezeichnet) ist es ebenfalls praktisch unlöslich.

Die Identifizierung und quantitative Bestimmung des Silbersalzes kann auf verschiedenste Weise erfolgen. Es kann in das Sulfochlorid, in einen Ester, in das Anilinsalz oder in das β -Chloranthrachinon übergeführt werden, doch haftet diesen Methoden der Fehler ziemlicher Ungenauigkeit an. Auf Grund zahlreicher Versuche hat sich folgende Methode als die einfachste, schnellste und genaueste erwiesen. Man wäscht das erhaltene Silbersalz mit Kochsalzlösung 2:1 säurefrei, trocknet bei 180° C durch mehrere Stunden bis zur Gewichtskonstanz, wobei das Krystallwasser restlos abgespalten wird, und titriert nun den Kochsalzgehalt des getrockneten Salzes mit Silbernitrat. Um sich zu vergewissern, daß reines Silbersalz vorliegt, verwandelt man eine Durchschnittsprobe durch Behandeln mit Salzsäure und Chlorat in β -Chloranthrachinon und ersieht aus dem Schmelzpunkt desselben sofort die Reinheit des erhaltenen Silbersalzes. Auch auf kolorimetrischem Wege läßt sich die β -Monosulfosäure, wie alle anderen Anthrachinonsulfo-

säuren, quantitativ bestimmen. Diese Methode wurde aber nicht weiter bearbeitet.

Eine in der Literatur¹⁾ empfohlene Analysenmethode besteht im Ausfällen der Arylaminssalze der Anthrachinonsulfosäuren. Beim Nacharbeiten dieser Methode ergab sich, daß sie nur bei Verwendung ziemlich reiner Salze brauchbare Werte gibt. Bei der Analyse technischer Salze und von Sulfierungsglaugen, bei denen ein Gemisch verschiedener Säuren vorliegt, erhält man ungenaue Werte, die bei den Monosulfosäuren zu hoch sind.

Bei der Bestimmung des Gehaltes an freier Schwefelsäure in Sulfierungsglaugen bzw. an Sulfaten in Salzen durch Fällen mit Chlorbarium wird stets ein zu niedriger Sulfatgehalt gefunden. Durch die anwesenden Sulfosäuren wird Bariumsulfat in Lösung gehalten. Man muß in diesem Falle vor der Bestimmung des Sulfations die Sulfosäuren, als Arylaminssalze in der Hauptsache entfernen.

Die α -Anthrachinonmonosulfosäure. Diese wird am besten als Kaliumsalz zur Abscheidung gebracht. Für sie gilt dasselbe wie für die β -Monosulfosäure Gesagte. Nur wäscht man das anfallende α -Salz an Stelle von Kochsalzlösung mit Chlorkalilösung 2:1.

Gemische von α - und β -Monosulfosäure. Für eine Trennung der beiden Monosulfosäuren ist es wesentlich, in welchem Verhältnis die beiden Sulfosäuren vorliegen. Bei ungefähr gleichen Teilen ist eine quantitative Trennung außerordentlich schwierig. In normalen Sulfierungsgemischen sind aber stets nur 2—3% des anderen Isomeren vorhanden. In diesem Falle macht die Abtrennung des als Verunreinigung zu betrachtenden Isomeren keine zu großen Schwierigkeiten. Bei der α -Sulfierung werden die Kaliumsalze gefällt. Man filtriert bei 60° C, wobei die Hauptmenge der α -Sulfosäure abgeschieden ist. Bei Zimmertemperatur fällt dann der Rest der α -Sulfosäure, die β -Säure und etwas 1,5-Disulfosäure als Kalisalze aus. Dieses Gemisch wird filtriert, die Salze mit Chlorkaliumlösung 2:1 gewaschen, wobei nur das 1,5-Disulfonat in Lösung geht, während das α - und β -Kalisalz ungelöst

¹⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 42, 27 (1925).

bleiben. Dieses Salzgemisch wird nun mittels Salzsäurechlorat in Chloranthrachinon übergeführt und aus dem Schmelzpunkt an Hand der Schmelzpunktskurve von α - und β -Monochloranthrachinon der Gehalt an α - bzw. β -Anthrachinonmonosulfosäure bestimmt.

Etwas schwieriger ist der Nachweis von geringen Mengen α -Sulfosäure in β -Anthrachinonmonosulfosäure. Das abgeschiedene Silbersalz selbst ist rein. Im Filtrat befindet sich neben wenig β - noch etwas α -Monosulfosäure. Diese isoliert man nach Dünnschmann.¹⁾ Die Bestimmung ist nicht einfach und gibt unsichere quantitative Werte, genügt aber. Infolge der Löslichkeit des Natronsalzes der α -Monosulfosäure in der Sulfierungslauge kommt es nicht, wie bei der α -Sulfierung das β -Salz, mit der Monosulfosäure heraus und macht daher bei der genauen Analyse einige Schwierigkeiten. Wenn man die Lauge vom abgeschiedenen Silbersalz, die außer den Disulfosäuren auch die α -Monosulfosäure enthält, kalkt und den Kalk mit kochendem Wasser gut auszieht, so geht nach dem Umkochen mit Soda auch das α -Salz in Lösung. Behandelt man diese Lösung oder das aus ihr durch Eindampfen erhaltene Salzgemisch mit 85 prozent. Schwefelsäure und etwas Quecksilber bei 180°, so spaltet das α -Salz unter Regenerierung von Anthrachinon die Sulfogruppe ab und man kann aus dem erhaltenen Anthrachinon auf die Menge der ursprünglich vorhandenen α -Monosulfosäure zurück schließen.

2,6- und 2,7-Disulfosäuren. Diese Säuren entstehen in angrenzt gleichen Mengen als Nebenprodukte bei der Monosulfierung, als Hauptprodukte bei der Disulfierung. Infolge der Löslichkeitsverschiedenheiten ist eine genügend genaue Trennung der 2,6- von der 2,7-Säure möglich. Aus saurer gesättigter Kochsalzlösung kommen die beiden Säuren praktisch quantitativ heraus. Beim Waschen mit gesättigter Kochsalzlösung gehen nur ganz geringe Mengen 2,7-Salz in Lösung. Das so isolierte Salzgemisch kann durch Umlösen aus Wasser und partielle Krystallisation fast quantitativ getrennt werden. Die Analyse erfolgt ebenfalls am besten so, daß mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen wird und nach dem

¹⁾ Ber. 87, 881 (1904).

Trocknen durch eine Titration mit Silbernitrat der Kochsalzgehalt bestimmt wird. Die Reinheit wird durch Überführung in die entsprechenden Dichloranthrachinone überprüft.

1,6- und 1,7-Disulfosäure. Diese beiden Säuren entstehen als Nebenprodukte bei der α - und β -Monosulfierung und bei den Disulfierungen. Da sie nur in kleinen Mengen entstehen und ihre Löslichkeiten ziemlich groß sind, machte ihr Nachweis einige Schwierigkeiten. Eine Trennung der Säuren gelang nicht. Immerhin konnte ich eine Methode ausarbeiten, die ihre Bestimmung wenigstens annähernd quantitativ gestattet. Beim Filtrieren und Waschen der 2,6- und 2,7-Disulfonate mit Kochsalzlösung 2:1, was in diesem Falle am besten durch Anrühren geschieht, gehen die Natronsalze der 1,6- und 1,7-Disulfosäuren und ebenso die Oxsulfosäuren praktisch quantitativ in Lösung. Diese Lösung wird geteilt. In einem aliquoten Teil verwandelt man die Sulfosäuren durch Behandeln mit Chlorat und Salzsäure in die entsprechenden Chloranthrachinone. Man erhält so ein Gemisch von 2,7-, 1,6- und 1,7-Dichloranthrachinonen sowie Chloroxyanthrachinonen. Die letzteren lassen sich dem Gemisch durch Auskochen mit verdünnter Natronlauge entziehen. Das verbleibende Gemisch sind Dichloranthrachinone. Der zweite Teil obiger Lösung wird mit Kalk von der Schwefelsäure befreit und nach dem Umkochen der Calciumsalze zu Natronsalzen zur Trockne gedampft. Das erhaltene Salzgemisch wird mit wasserhaltiger Schwefelsäure und etwas Quecksilber behandelt (vgl. nächste Veröffentlichung), mit Wasser verdünnt und wie eine Monosulfierung aufgearbeitet. Man erhält aus den 1,6- und 1,7-Sulfosäuren durch Abspaltung der α -Sulfogruppen Silbersalz, das gewogen und identifiziert auf die Disulfosäuren zurückgerechnet wird.

Oxsulfosäuren. Diese habe ich wie oben beschrieben in Chloroxyanthrachinone umgewandelt. Das erhaltene Gemisch dieser ist sehr schwer zu trennen, zumal nur geringe Mengen anfallen. Ich habe durch Umkristallisieren aus verschiedenen Lösungsmitteln Fraktionen abgetrennt, aus welchen jedoch die Isolierung eines einzigen Chloroxyanthrachinons, des 1,4-Chloroxyanthrachinons, gelang. Es sind aber wenigstens noch zwei andere Isomere vorhanden. Die erhaltenen Chloroxy-

anthrachinone sind der Einfachheit halber bei der Berechnung als Monochloroxyanthrachinone angenommen worden.

1,5- und 1,8-Disulfosäure. Diese entstehen als Nebenprodukte bei der α -Monosulfierung und als Hauptprodukte bei der α -Disulfierung. Bei der α -Monosulfierung bleiben sie in der Mutterlauge vom α -Salz. Diese Lauge wird nun wie oben geteilt und in einem Teile Dichloranthrachinone hergestellt und im anderen Teile durch Abspaltung der α -Sulfogruppen die α - und α - β -Sulfosäuren bestimmt. Bei der Disulfierung erhält man durch entsprechendes Verdünnen und Aussalzen das 1,5-Salz quantitativ, vom 1,8-Salz, die Hauptmenge in reiner Form. Die Mutterlungen werden wie bei der α -Monosulfierung aufgearbeitet.

Diese einfach scheinende Aufarbeitung, Identifizierung und quantitative Bestimmung aller bei der Anthrachinonsulfierung unter den verschiedensten Bedingungen entstehenden Sulfosäuren habe ich erst im Laufe langwieriger Untersuchungen und Beobachtungen festgelegt und dürfte die beste Methode darstellen. Bei allen diesen Bestimmungen liegen stark schwefelsaure Lösungen vor, in denen außer den verschiedenen Sulfosäuren im Laufe des Arbeitsganges noch Natriumsulfat, saure und neutrale Natronsalze, Kalksalze, freie Soda usw., vorliegen und die das Bild des Arbeitsganges verwirren.

Im folgenden die Versuche, die zur Festlegung des vorstehend beschriebenen Arbeitsganges dienten, wie er bei Versuchen zur Sulfierung des Anthrachinons angewendet wurde.

β -Monosulfosäure	
Löslichkeit des Natronsalzes in 100 ccm bei 20° C	
Wasser	0,84 g
Gesättigte Kochsalzlösung	unlöslich
Kochsalzlösung 2:1	0,0086 g
Mutterlauge vom Silbersalz	0,18—0,14 g
Mutterlauge vom Silbersalz (unter Zusatz von 1% β -Methylanthrachinon)	3,25—4 g
Gesättigte Chlorkalilösung	unlöslich
Chlorkalilösung 2:1	0,0086 g

Ein mehrfach umkristallisiertes Silbersalz wurde analysiert.
Einwage: 1,04 g; BaSO₄ ber. = 1,1671 g, gef. 1,1668 g.

Dieses 100 prozent. Silbersalz wurde mit 10% Kochsalz und etwas Wasser verrieben, bei 180° C bis zur Gewichts-

konstanz getrocknet, das Kochsalz durch Titration mittels Silbernitrat bestimmt. Einwage: 2,0 g Silbersalz gebrauchen 84,07, 84,24 und 84,14 ccm n/10-AgNO₃ entsprechend 9,96, 10,01 und 9,98% NaCl. Die Analysen sind also genügend genau.

α -Sulfosäure

Löslichkeit des Kalisalzes in 100 ccm

Wasser	1,084 g
Gesättigte Chlorkalilösung	unlöslich
Chlorkalilösung 2:1	0,006 g
Mutterlaugen vom α -Salz	0,26 g

Löslichkeit eines Gemisches von α - und β -Kalisalz bei 20° C in 100 ccm

Wasser	1,080 g α - und 0,84 g β .
Chlorkalilösung 2:1	0,0059 g α - und 0,0036 g β .
Gesättigte Chlorkalilösung	unlöslich

Mischschmelzpunktskurve von α - und β -Monochloranthrachinon. Es wurden die Werte, die bereits Coppens bestimmt hat, durchgeprüft und für richtig befunden (vgl. Fig. 1).

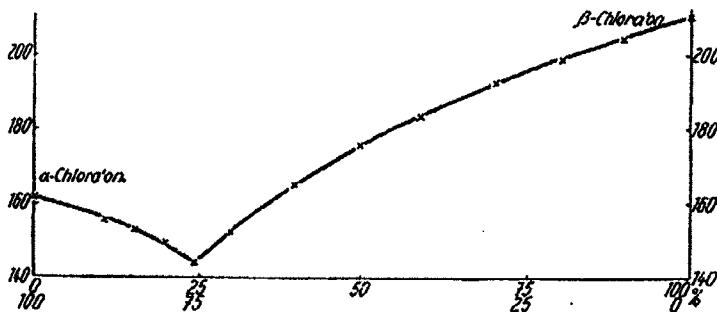


Fig. 1. Mischschmelzpunktskurve

2,6- und 2,7-Disulfosäure

Löslichkeiten der Natronsalze in 100 ccm bei 20° C

	2,6	2,7
Wasser	8,9 g	80,51 g
Gesättigte Kochsalzlösung	0,24 g	1,87 g
Kochsalzlösung 2:1	3,10 g	28,97 g
Gesättigte Kochsalzlösung + 20% H ₂ SO ₄	0,29 g	1,52 g

Die Mischschmelzpunktskurve von 1,5- und 1,8-Dichlor-anthrachinon vgl. Fig. 2.

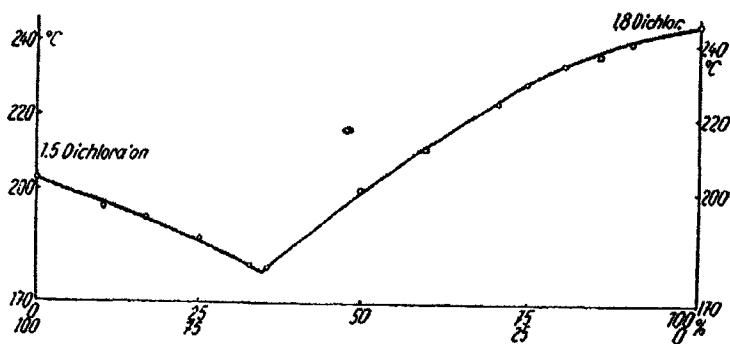


Fig. 2. Mischschmelzpunktskurve

1,5- und 1,8-Disulfosäure
Löslichkeiten der Kalisalze in 100 cem bei 20° C

	1,5	1,8
Wasser	0,695	0,178
Gesättigte Chlorkalilösung .	0,098	0,066
Chlorkalilösung 2 : 1 . . .	0,455	0,102

1,6- und 1,7-Disulfonate
Löslichkeiten der Natronsalze in 100 cem bei 20° C

	1,6	1,7
Wasser	4,002	10,102
Gesättigte Kochsalzlösung .	0,228	1,656
Kochsalzlösung 2 : 1 . . .	2,382	6,943

Es hat sich bei der Umwandlung der Sulfosäuren zu Chloranthrachinonen als gut erwiesen, eventuell anwesende Schwermetallsalze vor dem Zugeben der Salzsäure mit Soda zu fällen. Unter Einhaltung dieser Vorsichtsmaßregel und bei genügend langer Einlaufdauer der Chloratlösung erhält man die Chloranthrachinone in nachstehenden Ausbeuten:

		Schmp.
α -Chloranthrachinon . . .	97—98 % d. Th.	161,5° C
β -	" 96—97 "	210 "
Dichloranthrachinon 1,5 . .	97—98 " "	251,5 "
" 1,8 . .	97—98 " "	203 "
" 1,6 . .	97—98 " "	204,5 "
" 1,7 . .	97—98 " "	215 "
" 2,6 . .	96—97 " "	291,5 "
" 2,7 . .	95—97 " "	210 "

Die Angabe in der Arbeit von Fierz-David¹⁾, daß die Umwandlung der 2,6- und 2,7-Disulfosäuren in die entsprechenden Chloranthrachinone nach Ullmann ausnahmsweise nicht gelingt, ist also nicht zutreffend.

Das für alle Sulfierungen verwendete Reinanthrachinon stammte aus einer Großoperation. Es wurde ebenso wie alle Rückchinone nach der Analysenmethode von Pirak²⁾ analysiert. Diese Methode gibt bei raschem Arbeitsgang zuverlässige Ergebnisse.

Die Ausbeutebestimmung nach vorstehenden Methoden sei an dem Beispiel einer β -Disulfierung beschrieben.

Ansatz: 100g Anthrachinon 100 prozent.

a) Aus der verdünnten Sulfierung durch Aussalzen gewonnen, mit Kochsalzlösung säurefrei gewaschen und getrocknet.

Gefunden: 88,1 g 2,6-Salz 90 prozent. = 40,0% d. Th.
99,1 g 2,7-Salz 90 prozent. = 45,0% „
zusammen 85% d. Th., es fehlen 15% d. Th.

Die Mutterlauge und die Waschläugen werden auf 1000 ccm gestellt und in zwei Teile von je 500 ccm geteilt.

b) 500 ccm Mutterlauge von a) werden mit Soda neutralisiert, mit Wasser auf 2 Liter aufgefüllt, 200 ccm konz. Salzsäure zugesetzt und in die kochende Lösung eine Lösung von 80 g Natriumchlorat in 500 ccm Wasser langsam zutropfen gelassen und weitere 2 Stunden gekocht. Man filtriert kochend heiß ab. Aus der Mutterlauge darf beim Erkalten nichts auskrystallisieren, andernfalls muß man noch einmal unter Zusatz von etwas Chlorat kochen. Erhalten:

8,50 g \times 2 = 17,00 g Chloranthrachinone	
1,86 g \times 2 = 3,72 g Chloroxyanthrachinone = 3 %	
<hr/>	
6,64 g \times 2 = 13,28 g Dichloranthrachinone = 10% (2,7-, 1,6-, 1,7-)	
Summe a) und b) = 85 + 10 + 3 = 98 %. Verlust 2 %.	

c) Die zweiten 500 ccm Filtrat werden gekalkt, gesodet und zur Trockne verdampft. Das Salzgemisch mit 100 ccm 85 prozent. H_2SO_4 und etwas Hg 8 Stunden bei 190—195°C gehalten. Mit Wasser auf 20° Bé bei 20° C gestellt, mit 20 g NaCl versetzt, nach 96 Stunden abgesaugt. Die Ausbeute ist etwa 80% d. Th.

¹⁾ Helv. 10, 216 (1927).

²⁾ Z. ang. 1928, S. 281.

Journal f. prakt. Chemie [2] Bd. 180.

$4,77 \text{ g} / 80 = 5,96 \text{ g}$ Silbersalz $\approx 7,92 \text{ g}$ 1,6- und 1,7-Disulfonat
 $= 8,0\%$.

Bilanz:

aus a)	40 %	2,6-Säure	45 %	2,7-Säure
aus b)	10 %	Disulfosäuren	8 %	Oxysulfosäuren
aus c)	8 %	1,6- und 1,7-Disulfosäure.		

Endergebnis:

2,6-Säure	40 %
2,7-Säure aus a)	45 "
2,7-Säure aus b) und c) = 10 - 8 %	2 "
1,6- und 1,7-Säure aus c)	8 "
Oxysulfosäuren	8 "
Verlust	2 "
	100 %

II. Mitteilung

Die Abspaltung der Sulfogruppen in α -Anthrachinonsulfosäuren

Im D.R.P. 160104 ist die Abspaltung von Sulfogruppen aus α -Anthrachinonsulfosäuren beschrieben. Da diese Abspaltung bei vorliegender Arbeit zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung verwendet werden sollte, wurde sie einem eingehenden Studium unterzogen.

Die Abspaltung von α -Sulfogruppen aus Anthrachinonsulfosäuren erfolgt durch Behandeln dieser mit wasserhaltiger Schwefelsäure in Gegenwart von Quecksilber bei Temperaturen von 180—200°C. β -Sulfogruppen werden unter diesen Bedingungen nicht angegriffen.

Die α -Sulfierung des Anthrachinons erfolgt ebenfalls in Gegenwart von Quecksilber, allerdings mit rauchender Schwefelsäure. Roux und Martinet¹⁾ wollen festgestellt haben, daß sich α -Sulfosäure in Schwefelsäure bei höherer Temperatur in β -Sulfosäure umlagert, und erklären dies so, daß bei Gegenwart von Quecksilber die Bildung von α -Sulfosäure stark beschleunigt wird, während die Umlagerung in β -Sulfosäure bei der verhältnismäßig niedrigen Sulfierungstemperatur von 140°C kaum auftritt.

¹⁾ Compt. rend. 172, 885 (1921).

Dieser Annahme sind zahlreiche Autoren entgegengetreten, die allerdings kein sehr umfangreiches experimentelles Material veröffentlichen. Es wurden daher die Angaben von Roux und Martinet einer Prüfung unterzogen.

Hierbei habe ich einwandfrei folgende Tatsachen festgestellt.

Bei der Behandlung von Anthrachinon- α -Sulfosäuren mit wasserhaltiger Schwefelsäure in Gegenwart von Quecksilber bei Temperaturen von 170—200° C werden die Sulfogruppen abgespalten. Unterhalb 170° C erfolgt diese Abspaltung nur spurenweise.

Eine Umlagerung von α -Sulfosäure in β -Sulfosäure erfolgt nicht.

Bei Temperaturen über 210° C sulfiert sich das bei der Abspaltung entstehende Anthrachinon von neuem und es bildet sich β -Sulfosäure. Höchstwahrscheinlich ist dieser Umstand die Ursache, daß Roux und Martinet eine Umlagerung festgestellt haben, da jede α -Sulfosäure organisch gebundenes Quecksilber enthält.

Es war nun von Interesse, die Sulfierung des Anthrachinons in Gegenwart von Hg bei Temperaturen von mindestens 210° C vorzunehmen. Hierbei ergab sich die Feststellung, daß die Sulfierung in α - und β -Stellung verlaufen kann, je nach der Konzentration der zur Sulfierung verwendeten Schwefelsäure. Bei der normalen Sulfierung mit Oleum tritt α -Sulfierung ein, wenn auch die Ausbeute infolge der Oxydation bei der hohen Temperatur schlecht ist. Die Menge gefundener β -Säure ist normal. Sulfiert man Anthrachinon mit wasserhaltiger Schwefelsäure bei Gegenwart von Quecksilber bei Temperaturen über 210° C, so entsteht in der Hauptsache β -Sulfosäure. Verdünnt man die bei höherer Temperatur mittels Oleum erhaltene Sulfierungsmasse auf 85—90 prozent. Schwefelsäure, so erhält man ebenfalls eine scheinbare Umlagerung, wie bei Verwendung einer abgeschiedenen α -Sulfosäure.

Es scheint demnach, daß die Anthrachinonquecksilberverbindung, die als Zwischenstufe der α -Sulfierung auftritt, bei höherer Temperatur und im wasserfreien Oleum beständig ist, sich aber bei Gegenwart von Wasser nicht bildet und so die β -Sulfierung gestattet.

Unterhalb 200° C ist die Bildung von β -Monosulfosäure aus Anthrachinon nicht beobachtet worden, so daß es möglich war, auf Grund der nachfolgend beschriebenen Versuche eine Bestimmungsmethode für α -Anthrachinonsulfosäure auszuarbeiten.

Die Abspaltung von β -Sulfogruppen gelingt auf diesem Wege nicht. Aus α - β -Disulfosäuren werden lediglich die α -Sulfogruppen abgespalten und man erhält aus ihnen β -Monosulfosäure. Da auf diesem Wege der Nachweis und womöglich die quantitative Erfassung von α - β -Disulfosäuren in den Restlaugen der Anthrachinonsulfierung versucht werden sollte, wurden die folgenden Versuche gemacht. Je 20 g der folgenden sulfosauren Natrium- bzw. Kaliumsalze wurden mit 10 Teilen 85 prozent. Schwefelsäure während 8 Stunden unter Zugabe von 0,1 g metallischem Quecksilber auf 190—195° C gehalten. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde von eventuell gebildetem Anthrachinon abfiltriert, dieses gewaschen, gewogen und identifiziert. Das Filtrat wurde auf 20° Bé bei 20° C gestellt und wie bei der Silbersalzherstellung mit Soda das Silbersalz ausgefällt. Da eine Beeinflussung der Abspaltung möglich war, wurden auch den Restlaugen ähnlich zusammengesetzte Salzgemische dieser Behandlung unterzogen, wobei sich kein Unterschied gegen reine Salze ergab.

Nr.	Salz der Sulfos	Anthrachinon g = %	Silbersalz g = %
1	α	10,4 = 81,7	0,0
2	α	10,1 = 78,9	0,0
3	β	0,0	0,0
4	β	0,0	0,0
5	1,5	7,4 = 78,6	0,0
6	1,5	7,5 = 79,4	0,0
7	1,8	7,6 = 80,4	0,0
8	1,8	7,74 = 82,1	0,0
9	1,8	0,0	11,5 = 76,2
10	1,8	0,0	12,0 = 79,3
11	1,7	0,0	11,8 = 77,8
12	1,7	0,0	12,1 = 80,2
13	2,8	0,0	0,0
14	2,8	0,0	0,0
15	2,7	0,0	0,0
16	2,7	0,0	0,0

Fortsetzung der Tabelle

Nr.	Salz der Sulfos	Anthrachinon g = %	Silbersalz g = %
16	20% - 1 - + 20% - 1,5 - + 5% - 2,6 - + 10% Soda	8,82 = 80,8	0,0
17	desgl.	8,74 = 79,1	0,0
18	80% - 1,6 - + 50% - 2,6 = 2,7 + 20% Sulfat	0,0	8,58 = 78,9
19	desgl.	0,0	8,60 = 79,4
20	20% - 1 - + 20% - 1,7 - + 40% 2,8 + 2,7 - + 10% Soda	2,67 = 81,0	8,58 = 77,7
21	desgl.	2,10 = 79,4	8,64 = 80,1

Versuche: Schwefelsäure von 85%; 0,1% Hg

Nr.	Temp. in °C	α-sulfo- saures K in g	Dauer in Stdn.	Anthrachinon g = %	β-sulfosaures K g = %
23	160	10	24	0	0
24	170	10	12	4,80 = 75,3	0
25	180	10	8	5,09 = 79,9	0
26	190	10	8	5,18 = 81,2	0
27	200	10	8	5,02 = 78,6	0
28	210	10	8	4,10 = 64,3	5,84 = 16,4
29	220	10	8	4,15 = 65,1	6,15 = 18,9

Sulfierungsversuche

 $T = 210^\circ \text{C}$; Ansatz: 100 g Anthrachinon, 1% Quecksilber

Nr.	Schwefelsäure	Rück- chinon in g	Umsatz in %	α-Sulfo- säure in %	β-Sulfo- säure in %	Dauer in Std.
30	H_2SO_4 90% ig	61,4	88,6	11,8	39,6	12
31	desgl.	66,8	88,2	4,9	44,2	12
32	Oleum 25% ig	14,7	85,8	48,6	8,1	4
33	desgl.	16,4	88,6	41,7	2,8	4
34	desgl.	88,1	16,9	—	58,8	14
35	desgl.	78,4	21,6	—	60,4	16

Bei Versuch 34 und 35 wurde nach beendeter Sulfierung mit Wasser auf eine Schwefelsäure von 85% gestellt und 10 bzw. 12 Stunden weitergeführt.

III. Mitteilung

Die β -Anthrachinonsulfosäuren

Die Anthrachinonsulfosäuren werden nach drei verschiedenen Herstellungsverfahren gewonnen:

1. Durch Oxydation von Anthracensulfosäuren,
2. durch Ersatz anderer Gruppen durch die Sulfogruppe,
3. durch Sulfierung von Anthrachinon.

Von diesen drei Methoden hat nur die dritte technisches Interesse. Von den möglichen zehn isomeren Disulfosäuren des Anthrachinons sind sechs bekannt und zwar alle sechs möglichen, deren Sulfogruppen auf zwei Benzolkerne verteilt sind. Von den mononuclearen Disulfosäuren ist bisher keine einzige beschrieben. Technische Bedeutung haben die folgenden Anthrachinonsulfosäuren:

α -Anthrachinonmonosulfosäure,
 β -Anthrachinonmonosulfosäure,
1,5-Anthrachinondisulfosäure,
1,8-Anthrachinondisulfosäure,
2,6-Anthrachinondisulfosäure,
2,7-Anthrachinondisulfosäure.

Die 1,6- und die 1,7-Disulfosäuren haben kein technisches Interesse. Sie sind genügend von Krebser¹⁾ beschrieben und entstehen nur als Nebenprodukte bei der direkten Sulfierung. Ihre Bearbeitung wurde daher unterlassen, soweit sie nicht als Nebenprodukte auftreten und deshalb genannt werden mußten.

Die vorliegende Arbeit setzt sich zum Ziele, die Sulfosäuren des Anthrachinons unter Berücksichtigung auch technischer Verhältnisse zu studieren. Von allen Sulfierungsmethoden wurde daher nur die direkte Sulfierung des Anthrachinons zum Gegenstande dieser Arbeit gemacht. Die Behandlung substituierter Anthrachinonsulfosäuren wurde nicht mit einbezogen.

Bei der Sulfierung des Anthrachinons entstehen neben der β -Monosulfosäure von den drei möglichen Isomeren, die

¹⁾ Krebser, Diss. E. T. H. Zürich 1925.

nur in β -Stellung substituiert sind, nur zwei und zwar die 2,6- und die 2,7-Säure. Die homonucleare 2,3-Anthrachinon-disulfosäure ist nicht bekannt.

A. Die Anthrachinon- β -monosulfosäure

Die Sulfierung des Anthrachinons mittels Oleum führt in der ersten Stufe zur Anthrachinon- β -monosulfosäure. Gleichzeitig entstehen stets etwas Anthrachinon- α -monosulfosäure; 2,6- und 2,7-Anthrachinondisulfosäuren; wenig 1,6- und 1,7-Anthrachinondisulfosäuren, sowie durch Oxydationswirkung des SO_3 -Oxyanthrachinonsulfosäuren.

Über die genauen Verhältnisse der Sulfierung ist bisher im Schrifttum nichts veröffentlicht. Eine größere Arbeit ist von Fierz-David¹⁾ erschienen, deren Angaben nicht ganz bestätigt werden können. Er selbst hat später²⁾ die Ausbeuteangaben teilweise richtiggestellt. Aus früherer Zeit sind nur kurze Notizen³⁾ und in einem D.R.P. von Thümmler⁴⁾ die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Zusatz von Vanadinsulfat bekannt.

Graebe und Liebermann⁵⁾ sulfierten Anthrachinon mit Schwefelsäure bei 250—260° C. Diese Art der Sulfierung ist in der Technik durch die Sulfierung mittels Oleum bei tieferer Temperatur ersetzt worden, da sich bei der Sulfierung bei 250° C zuviel Oxsulfosäuren bilden. Allgemeine Angaben über die β -Sulfierung macht noch Iljinski⁶⁾, ohne auf Details einzugehen. Nirgends aber sind Angaben über den genauen Sulfierungsgang gemacht worden. Eine spätere Veröffentlichung stammt noch von Crossley⁷⁾, der aber nichts Neues sagt. Dasselbe gilt von einem Vortrag R. E. Schmidts.⁸⁾

Aus den Figg. 3—7 ist der Einfluß der verschiedenen

¹⁾ Helv. 10, 216 (1927).

²⁾ Helv. 11, 197 (1928).

³⁾ Ann. Chem. 160, 180 (1871).

⁴⁾ D.R.P. 214156; Frdl. IX, 670.

⁵⁾ Ann. Chem. 160, 180 (1871).

⁶⁾ Houben, „Das Anthracen und die Anthrachinone, S. 294.

⁷⁾ Journ. Am. Chem. Soc. 37, 2178 (1915).

⁸⁾ Z. ang. 1928, S. 41, 80.

Reaktionsbedingungen auf die Entstehung von Mono- und Disulfosäuren zu ersehen. Es ergeben sich aus diesen Schaubildern folgende Tatsachen:

1. Die Sulfierung von Anthrachinon mit für die Disulfierung unzureichende Mengen SO_3 , ergibt stets unangegriffenes, sogenanntes Rückchinon, das in einer für die neuere Sulfierung brauchbaren Form ausfällt.
2. Bei der Monosulfierung entstehen unter allen Umständen auch Disulfosäuren. Die Bildung der Disulfosäuren schreitet angenähert parallel mit der Monosulfierung vorwärts.
3. Die Sulfierung hört bei einer SO_3 -Konzentration von ungefähr 2—3% auf und weiteres Erhitzen — nicht zu hohe Temperaturen vorausgesetzt — verschiebt das Verhältnis von Mono- zur Disulfierung nicht mehr, d. h. bei Gegenwart von unsulfiertem Anthrachinon ist das Verhältnis der Sulfierungs geschwindigkeiten von Mono- und Disulfierung konstant, so daß immer mehr Monosulfosäure als Disulfosäure entsteht.
4. Die Bildungsgeschwindigkeiten der 2,6- und 2,7-Disulfosäure sind praktisch gleich, da man bei allen Versuchen ungefähr gleiche Mengen findet.
5. Die Sulfierung geht verhältnismäßig rasch vor sich und von Anfang an sind neben der Monosulfosäure auch Disulfosäuren vorhanden. Bei der Behandlung von β -Monosulfosäure mit 2prozent. Oleum entsteht nicht einmal 1% Disulfosäure.
6. Falls man eine möglichst zugunsten der Monosulfierung verschobene Sulfierung wünscht, geht dies immer auf Kosten des Gesamtumsatzes, ein Umstand, der bei der technischen Sulfierung eine große Rolle spielt.
7. An α -Monosulfosäure wurden niemals mehr als 2—3% erhalten.
8. Die Disulfosäuren bestehen zu 70—80% aus ungefähr gleichen Teilen 2,6- und 2,7-Disulfosäure, deren Trennung für die Technik schwierig und kaum lohnend ist. Der Rest sind etwa 5% 1,6-Disulfosäure, weiter 1,7-Disulfosäure und Oxy sulfosäuren.

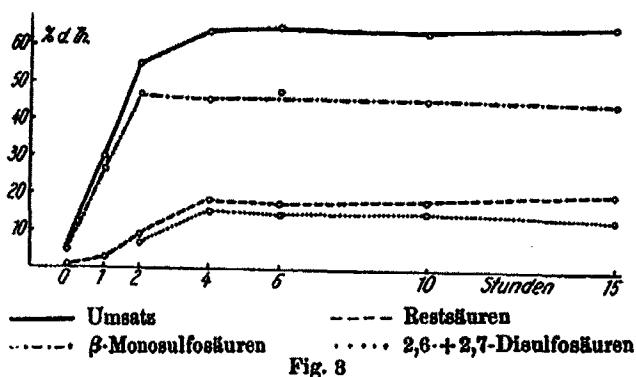


Fig. 8

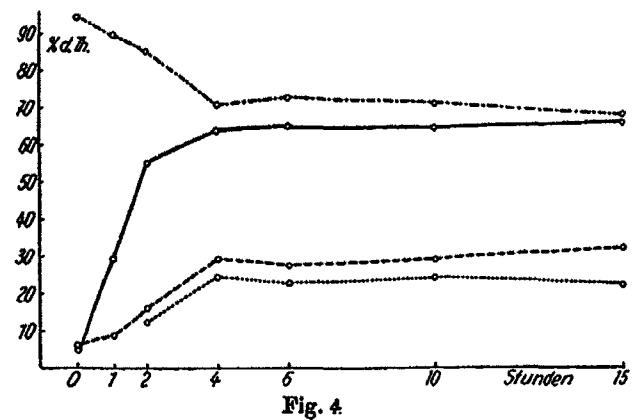


Fig. 4

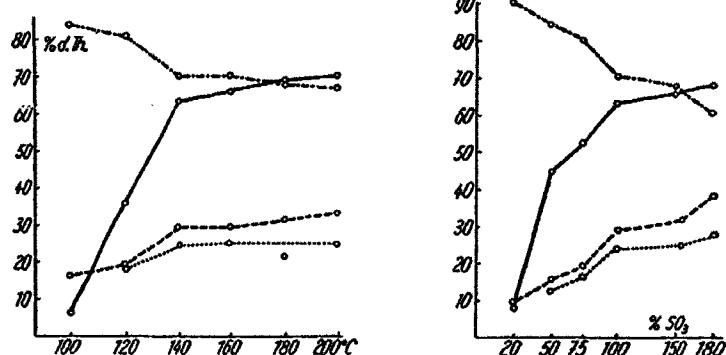


Fig. 5

— Umsatz
- - - Rest- + Disulfosäuren
- - - Silbersalz

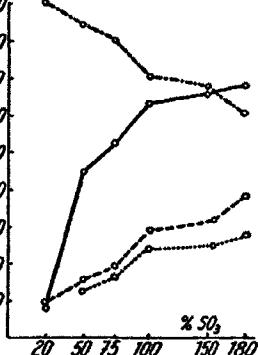


Fig. 6

— Umsatz
- - - Rest- + Disulfosäuren
- - - 2,6-+2,7-Disulfosäuren

Versuche. Die Versuche wurden auf folgende Weise durchgeführt. In einem 2-Liter-Glaskolben mit Rührer und Thermometer wurde das Oleum vorgelegt. Der Kolben war mit einem Bleideckel verschlossen, der eine Glastulpe zum Einfüllen des Anthrachinons und ein Steigrohr trug. Um ein zu starkes Abrauchen des Oleums zu verhindern, war das Steigrohr durch ein mit Glaswolle gefülltes Röhrchen verschlossen. Man muß das analysierte Oleum gleich in den Kolben einwägen, um möglichst wenig SO_3 zu verlieren. Die Einfülltulpe wird während des Versuches geschlossen. Bei Einhaltung dieser Vorsichtsmaßregeln erhält man ziemlich

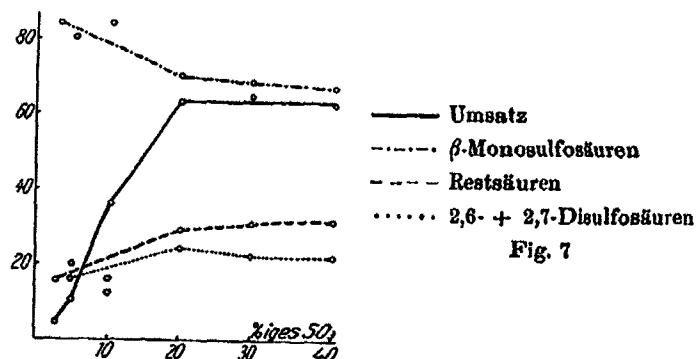


Fig. 7

gut übereinstimmende Werte. Alle wesentlichen Versuche wurden mindestens zweimal durchgeführt, um die Gleichmäßigkeit der erhaltenen Ergebnisse überprüfen zu können. Das Anthrachinon wurde bei gewöhnlicher Temperatur eingetragen, das Eintragen dauerte 5—10 Minuten. Nun heizt man mittels Ölbad innerhalb 1 Stunde auf die Reaktionstemperatur und hält bei dieser. Nach beendeter Sulfierung gießt man in Wasser, filtriert vom unveränderten Anthrachinon ab und wäscht es mit heißem Wasser säurefrei. Das Anthrachinon wurde bei 120°C getrocknet und analysiert. Vorher muß man auf eventuell im Rückchinon zurückgehaltene Anthrachinonsulfosäure prüfen. Das Filtrat vom Rückchinon wird mit dem Waschwasser vereinigt, auf 20°Bé bei 20°C gestellt und mit Kochsalz das Silbersalz abgeschieden. Nach 24ständigem Stehen saugt man das Silbersalz ab und wäscht

mit Kochsalzlösung 2:1 säurefrei. Hierbei bleibt das Silbersalz ungelöst, während die Disulfonate in Lösung gehen. Das Silbersalz wird bei 180° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und dann der Gehalt bestimmt, indem man das vorhandene Kochsalz mit Silbernitrat titriert. Mutterlauge und Waschwasser vom Silbersalz werden mit 220 g festem Kochsalz pro Liter Flüssigkeit ausgesalzen und nach 24 stündigem Stehen abgesaugt. Hierbei fällt alles 2,6- und der größte Teil des 2,7-Disulfonates aus. Im Filtrat bleiben neben wenig 2,7-Disulfonat die α - β -Disulfosäuren und die Oxysulfosäuren. Die abgeschiedenen 2,6- und 2,7-Disulfonate werden getrennt, indem man sie in ungefähr $1\frac{1}{2}$ Teilen Wasser unter Kochen löst, auf 1 Teil eindampft und 24 Stunden krystallisiert.

Das ausgeschiedene, fast reine 2,6-Disulfonat wird abgesaugt, mit wenig Eiswasser gedeckt und getrocknet. Das in Lösung befindliche 2,7-Disulfonat wird durch Eindampfen gewonnen. Die Salze sind nicht vollständig rein, doch genügt die Reinheit für technische Zwecke bzw. zur Feststellung des Sulfierungsganges. Die Schmelzpunkte der aus den Sulfosäuren hergestellten Chloranthrachinone sind nur um 3—5° unter denen der chemisch reinen Verbindungen. Das bei der β -Sulfierung entstehende α -Salz wurde nach Dünschmann¹⁾ bei einzelnen Versuchen bestimmt. Die Mutterlaugen von den 2,6- und 2,7-Disulfosäuren wurden bei einigen Versuchen aufgearbeitet, indem nach dem Eindampfen zur Trockne der Salzbrei mit Salzsäure und Natriumchlorat²⁾ in die Chloranthrachinone übergeführt wurde. Die aus den Oxysulfosäuren entstehenden Chloroxyanthrachinone wurden durch Auskochen mit verdünnter Natronlauge entfernt. Die Trennung der erhaltenen Chlorkörper ist sehr mühsam, zumal verhältnismäßig sehr geringe Mengen einer größeren Anzahl von Körpern vorliegen, die sehr ähnliche Löslichkeitsverhältnisse zeigen. Es wurden in zwei Fällen etwa 5% des in den Disulfosäuren enthaltenen Anthrachinons als 1,6-Disulfosäure bzw. 1,6-Dichloranthrachinon isoliert. Erst später gelang es, eine genaue Methode für die Bestimmung der Restsäuren auszuarbeiten.

¹⁾ Ber. 37, 881 (1904).

²⁾ D.R.P. 205195, Frdl. IX. 673.

Nr.	Dauer in Stdn.	Rückchinon g = %	Umsatz %	Silbersalz g = % d.U.	2,6-Salz g = %	2,7-Salz g = %	Rest- säuren %
1	0	98,8 = 95,0	5,0	7,8 = 94,2	—	—	5,8
2	0	97,5 = 93,8	6,2	9,2 = 94,8	—	—	5,2
3	1	78,4 = 70,5	29,5	40,9 = 89,4	—	—	10,6
4	1	72,5 = 69,7	30,8	41,4 = 88,1	—	—	11,9
5	2	46,7 = 44,9	56,1	72,8 = 85,2	6,8 = 5,9	6,9 = 6,1	2,8
6	2	47,6 = 45,8	54,2	71,1 = 84,6	5,8 = 4,7	5,8 = 5,2	5,5
7	4	87,8 = 86,4	68,6	69,8 = 70,8	15,7 = 11,6	16,5 = 12,6	5,0
8	4	86,5 = 86,1	64,9	71,8 = 71,8	16,2 = 12,1	17,5 = 12,9	8,7
9	6	86,8 = 84,9	65,1	79,7 = 72,8	15,0 = 11,2	14,9 = 11,1	4,9
10	6	86,7 = 86,8	64,7	71,8 = 71,4	14,7 = 11,0	16,5 = 12,4	5,2
11	10	87,9 = 86,9	64,1	70,9 = 71,2	15,5 = 11,7	16,2 = 12,4	4,7
12	10	86,4 = 85,0	65,0	72,5 = 72,0	15,8 = 11,8	16,1 = 12,0	4,7
13	15	85,4 = 84,0	66,0	69,8 = 67,8	14,4 = 10,9	15,0 = 11,4	9,9
14	15	86,2 = 84,8	65,2	69,4 = 68,7	12,8 = 9,5	18,8 = 10,8	11,5

 $T = {}^\circ\text{C}$

15	100	195,8 = 94,1	5,9	15,9 = 88,9	—	—	16,1
16	120	183,7 = 84,3	35,7	89,8 = 80,7	14,5 = 9,8	12,8 = 8,6	0,9
17	120	67,6 = 65,0	35,0	48,6 = 80,4	6,0 = 8,3	6,1 = 8,5	2,8
18	140	75,7 = 86,4	63,6	138,9 = 70,4	31,5 = 11,6	33,1 = 12,6	5,0
19	140	87,2 = 85,8	64,2	70,7 = 71,0	18,9 = 10,5	14,4 = 10,9	7,6
20	160	70,8 = 84,1	66,9	148,9 = 70,3	32,4 = 18,4	33,1 = 12,2	4,1
21	160	86,4 = 85,0	65,0	76,7 = 70,9	17,1 = 12,8	18,7 = 10,2	6,1
22	180	64,7 = 81,1	68,9	146,8 = 68,5	80,9 = 10,9	80,0 = 10,5	10,1
23	180	88,5 = 82,2	67,8	68,4 = 69,1	18,7 = 10,4	14,6 = 11,1	9,4
24	200	80,6 = 29,5	70,5	78,8 = 67,0	17,7 = 12,2	18,4 = 12,7	8,1

% d.Tb. SO_4							
25	20	95,5 = 91,9	8,1	11,5 = 90,8	—	—	9,2
26	50	57,1 = 55,0	45,0	58,9 = 84,8	5,6 = 6,1	6,0 = 6,5	8,1
27	75	49,1 = 47,8	52,7	66,2 = 80,4	8,7 = 8,0	8,2 = 8,5	8,1
28	75	50,1 = 48,1	51,9	64,1 = 79,8	7,9 = 7,4	8,5 = 8,0	4,8
29	100	75,7 = 86,4	63,6	138,9 = 70,4	31,5 = 11,6	33,1 = 12,6	5,0
30	100	88,5 = 87,0	68,0	69,8 = 70,9	18,4 = 10,8	14,1 = 10,9	7,9
31	150	85,4 = 84,1	65,9	69,4 = 67,9	16,8 = 12,0	17,7 = 18,1	7,0
32	150	35,2 = 33,8	66,2	68,7 = 67,0	15,5 = 11,4	16,9 = 12,4	9,2
33	180	82,7 = 81,5	68,5	65,8 = 61,7	19,4 = 18,8	20,0 = 14,2	10,8
34	180	81,3 = 80,1	69,9	65,3 = 60,8	19,8 = 18,4	20,1 = 18,9	12,4

SO_4 % ig							
35	8	99,8 = 92,7	4,8	5,9 = 84,4	—	—	15,6
36	5	98,4 = 89,8	10,2	12,7 = 80,2	1,6 = 7,6	1,7 = 8,2	4,0
37	10	66,7 = 64,2	35,8	46,8 = 84,8	4,6 = 6,2	4,5 = 6,0	8,5
38	20	75,7 = 86,4	63,6	138,9 = 70,4	31,5 = 11,6	33,1 = 12,6	5,0
39	20	88,5 = 87,0	68,0	69,8 = 70,9	18,4 = 10,8	14,1 = 10,9	7,9
40	80	86,6 = 85,2	64,8	70,0 = 68,7	14,7 = 11,0	15,0 = 11,2	9,1
41	80	87,8 = 86,8	69,7	68,2 = 69,1	13,4 = 10,2	14,3 = 10,8	8,8
40	40	88,5 = 87,0	68,0	65,9 = 67,4	14,1 = 10,8	14,6 = 11,8	10,6
41	40	88,3 = 86,8	68,2	66,1 = 67,6	12,5 = 9,6	14,8 = 11,0	11,8

Die Versuche wurden mit 104 bzw. 208 g Aon 100prozent. angesetzt. Im allgemeinen wurde mit 100% d. Th. SO₃ 20prozent. bei 140° C mit einer Stunde Aufheizzeit und 4 Stunden Reaktionsdauer gearbeitet.

Vorstehende Versuche sind in den Figg. 8—7 graphisch dargestellt.

Versuch 42. 40 g gut getrocknete und analysierte β-Anthrachinonsulfosäure wurde mit 100 g Oleum 2 prozentig 2 Stunden bei 140° C gerührt, nach dem Erkalten mit Wasser auf 20° Br gestellt und normal das Silbersalz ausgesalzen.

Ausbeute: 42,6 g Silbersalz 100prozent., entsprechen 99% der Theorie.

Aufarbeitung der Restsäuren

Bei den Versuchen 7, 14, 22, 34 und 40 wurden nach der Abscheidung der 2,6- und 2,7-Disulfosäure die Restsäuren wie folgt analysiert. Die Mutterlauge von den 2,6- und 2,7-Disulfosäuren wird gekalkt, vom abgeschiedenen Gips heiß abgesaugt, im Filtrat die Kalksalze mit Soda zu den Natronsalzen umgekocht und nach dem Filtrieren vom abgeschiedenen Calciumcarbonat zur Trockne eingedampft. Der erhaltene Salzbrei, der außer den Natronsalzen der Sulfosäuren noch Natriumsulfat (von der Löslichkeit des Gipses herrührend) und Soda enthält, wird mit 50 Teilen Wasser und 5 Teilen konz. Salzsäure zum Sieden erhitzt und innerhalb 3—4 Stunden eine Lösung von 80 g Natriumchlorat in 500 ccm Wasser zugetropft. Nachdem man ungefähr 2 Stunden weitergekocht hat, wird heiß abgesaugt. Beim Abkühlen soll sich aus dem Filtrat nichts abscheiden, da sonst noch nicht fertigchlorierte Chlorsulfosäure vorhanden ist. Bei sorgfältigem Arbeiten ist im Filtrat nichts gelöst, was mit alkalischem Hydrosulfit eine rote Küpe gibt. Die erhaltenen Chlorverbindungen werden mit verdünnter Natronlauge ausgezogen, bis die alkalischen Auszüge nicht mehr gefärbt sind. Aus diesen alkalischen Auszügen erhält man durch Ansäuern ein Gemisch von Chloroxyanthrachinonen, das zu trennen bei den geringen Mengen, die erhalten wurden, nicht gelang. Es wurde lediglich einmal ein Körper vom Schm. 194° C erhalten. Diese Substanz wurde durch Mischschmelzpunkt und Chlorbestimmung als 1,4-Chlor-

oxyanthrachinon identifiziert. Die in Alkali unlöslichen Rückstände sind die Dichloranthrachinone, die aus den verschiedensten Lösungsmitteln, am besten Eisessig, umkristallisiert werden können, wobei man durch mehrmalige fraktionierte Krystallisation schließlich ein ziemlich reines 1,6-Dichloranthrachinon in einer Ausbeute von etwa 5 % (berechnet auf Anthrachinon in den Disulfosäuren) erhält. 1,7-Dichloranthrachinon zu isolieren gelang nicht.

Nr.	Dichlor-antra-chinone	Hier von 1,6-Dichlor-antra-chinon	Chloroxy-antra-chinon	Summe %	fehlt %	1,6-Dichlor-antra-chinon
7	9,81 g = 2,4 %	1,89 g = 1,0 %	1,94 g = 1,5 %	8,9	1,1	Schmp. = 200—200,5 °C Mischschmp.: 1,6 = 199—200 °C 1,8 = 159—164 °C
14	9,8 g = 7,1 %		8,62 g = 2,8 %	9,9	1,8	
22	14,1 g = 5,1 %		8,24 g = 3,2 %	8,8	1,8	
34	10,15 g = 7,8 %		4,64 g = 3,8 %	10,9	1,5	
40	8,56 g = 6,2 %	8,87 g = 2,8 %	9,88 g = 2,8 %	8,8	1,7	Schmp. = 201—202 °C Mischschmp.: 1,6 = 202—208 °C 1,8 = 170—172 °C

Nach den Angaben von Anderau¹⁾, die später von Fierz²⁾ richtiggestellt wurden, entstehen bei einem Umsatz von 75 % des Anthrachinons nur 2 % Disulfosäuren. Ebenso konnte er keine α - β -Disulfosäuren fassen, was begreiflich ist, da er die Disulfonate als Silbersalz betrachtete bzw. die Mutterlaugen vom Silbersalz verwarf und da er bis auf 2 % alles Anthrachinon als Silbersalz errechnete. Daß sich auch α - β -Disulfosäuren bei der β -Monosulfierung bilden, ist als höchstwahrscheinlich anzunehmen, da ja auch α -Sulfosäure in Mengen von 2 bis 3 % gefunden worden war. Der Nachweis wenigstens der 1,6-Disulfosäure ist mir durch Isolierung des daraus ent-

¹⁾ Anderau, Diss. E. T. H. Zürich 1925.

²⁾ Vgl. Anm. 2, S. 199.

stehenden 1,6-Dichloranthrachinons einwandfrei gelungen und hiermit auch die Anwesenheit der 1,7-Disulfosäure sehr wahrscheinlich gemacht.

Erst nach Beendigung dieser Versuche gelang es, die Analyse der Sulfierungslagen entsprechend zu verbessern (vgl. I. Mitteilung). Es wurden nun zwei Versuche genau wie Versuch 7 durchgeführt und wie folgt aufgearbeitet

Versuch 43: 85,2 % Rückchinon; 140,8 g Silbersalz = 70,1 %; 29,9 % Restsäuren.

Versuch 44: 86,8 % Rückchinon; 140,6 g Silbersalz = 71,2 %; 28,8 % Restsäuren.

Mutterlauge und Waschwässer wurden auf je 2600 ccm gestellt.

a) 1300 ccm hiervon mit 290 g Kochsalz ausgesalzen, mit ges. Kochsalzlösung säurefrei gewaschen, analysiert.

Versuch 43: 85,5 g 82,1 prozent. = 21,8 % 2,6- und 2,7-Disulfonat.

Versuch 44: 81,9 g 84,6 prozent. = 20,6 % 2,6- und 2,7-Disulfonat.

Diese wurden wie vorstehend beschrieben getrennt:

Versuch 43: 18,9 g = 10,4 % 2,6-Salz; 15,2 g = 11,4 % 2,7-Salz; 8,1 % Restsäuren.

Versuch 44: 18,8 g = 10,1 % 2,6-Salz; 18,8 g = 10,5 % 2,7-Salz; 8,2 % Restsäuren.

b) 1300 ccm der Urlauge gekalkt, mit Soda umgesetzt, die Hälfte mit Chlorat-Salzsäure verkocht.

Versuch 43: 12,64 g Chloranthrachinone, hiervon 0,92 g = 2,2 % Chloroxy- und 11,62 g = 25,9 % Dichloranthrachinon.

Versuch 44: 11,78 g, hiervon 0,98 g = 2,4 % Chloroxy und 10,8 g = 24,8 % Dichloranthrachinone.

c) Die zweite Hälfte der Lauge b) eingedampft, das Salzgemisch mit 85 prozent. Schwefelsäure und etwas Quecksilber zur Abspaltung der α -Sulfogruppen 8 Stunden bei 195° gehalten.

Versuch 43: 0,65/80 g Anthrachinon = 0,6 % α -Sulfosäure.

4,98/80 g Silbersalz = 3,1 % 1,6- u. 1,7-Disulfosäure.

Versuch 44: 0,89/80 g Anthrachinon = 0,8 % α -Sulfosäure.

4,58/80 g Silbersalz = 2,9 % 1,6- u. 1,7-Disulfosäure.

Berechnung

Nr.	Summe Disulfosäure berechnet	2,6- gefunden a)	2,7- gefunden a)	1,6- + 1,7- gefunden c)
43	29,9	10,4	11,4	8,1
44	28,8	10,1	10,5	2,9

Versuch	Oxysulfosäuren gefunden b)	α -Salz gefunden c)	Summe gefunden	fehlt Anthrachinon
48	2,2	0,6	27,7	2,3 %
44	2,4	0,8	26,7	2,1 %

Für technische Sulfierungen kann man aus den Figg. 3 bis 7 alles Wissenswerte direkt ersehen. Die Wahl der Arbeitsbedingungen wird sich nach dem gewünschten Ergebnis zu richten haben. Es ergeben sich grundsätzlich zwei Möglichkeiten:

1. Kleiner Umsatz — viel β -Monosulfosäure, wenig Disulfosäuren.
2. Größerer Umsatz — weniger Monosulfosäure, mehr Disulfosäuren.

Bei der Auswahl der Arbeitsbedingungen wird auch das Verhältnis des Bedarfes an Mono- bzw. Disulfosäure eine Rolle spielen.

Die wichtigste Frage bei der Anthrachinon- β -monosulfierung ist für die Technik die Herabsetzung der Menge Rückchinon bei möglichst viel β -Monosulfosäure, die in größten Mengen für Alizarinrot B und Indanthrenblau gebraucht wird, und möglichst wenig Disulfosäuren, die nur geringe technische Bedeutung, hauptsächlich für Alizarinrot Gelbstich und Rotstich haben.

B. Die β -Anthrachinondisulfosäuren

Von den drei möglichen β -Anthrachinondisulfosäuren sind nur die 2,6- und 2,7-Disulfosäuren bekannt. Diese entstehen, wenn man Anthrachinon mit der genügenden Menge Oleum bei höherer Temperatur sulfiert, bis kein unangegriffenes Anthrachinon mehr vorhanden ist.

Die erste Literaturangabe über diese Disulfosäuren stammt von Graebe und Liebermann.¹⁾ Diese machen keine Ausbeuteangaben. Eine größere Veröffentlichung stammt von Fierz-David²⁾, der beim Arbeiten mit etwa 120% d. Th. SO₃ bei 140° C ein Verhältnis von 4 Teilen 2,6- zu 6 Teilen 2,7-Disulfosäure und bei 150° C ein Verhältnis von 9 Teilen

¹⁾ Vgl. Anm. 5, S. 199.

²⁾ Vgl. Anm. 1, S. 199.

2,6- zu 11 Teilen 2,7-Disulfosäure findet. Er gibt an, keine 1,6- und 1,7-Sulfosäure haben nachweisen zu können, was auffallend ist, da bei der Monosulfierung immer 2—3% α -Sulfosäure entstehen. Außerdem gibt er einen Verlust von 8—10% des angesetzten Anthrachinons an, ohne über weitere Reaktionsprodukte Angaben zu machen. Die näheren Angaben, die die Grundlage seiner Veröffentlichung bilden, sind in der Dissertation Anderau¹⁾ zu finden. Anderau behauptet dort, mit mindestens 30% Oleum die günstigsten Ergebnisse zu erzielen, hat aber trotzdem Verluste von ungefähr 20% des Anthrachinons. Außerdem erhält er nur geringe Mengen an Oxydationsprodukten, trotzdem bei dieser Arbeitsweise die Sulfierung mindestens 16 Stunden dauert.

Da die Verhältnisse bei der β -Disulfierung noch nicht einwandfrei geklärt schienen, wurde die Disulfierung in Reihenversuchen untersucht. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in den Figg. 8—11 graphisch dargestellt. Aus diesen Schaubildern und den nachfolgend beschriebenen Versuchen ergibt sich folgendes:

1. Die Sulfierung wird am günstigsten mit 110% d. Th. SO₃ als 40prozent. Oleum bei 190°C durchgeführt, wobei 85% d. Th. 2,6- und 2,7-Disulfosäure im Verhältnis 1:1,15 in isolierbarer Form erhalten werden.
2. Mit sinkender Reaktionstemperatur nimmt die Menge an 2,7-Disulfosäure in geringem Maße zu.
3. Eine Umlagerung von 2,6- in 2,7-Disulfosäure oder umgekehrt wurde nicht beobachtet.
4. Die Verlängerung der Reaktionsdauer bewirkt ein Anwachsen der Oxydation auf Kosten beider entstehenden Disulfosäuren.
5. Ebenso wirkt eine Erhöhung der SO₃-Konzentration.
6. Die Angabe der Dissertation Anderau, daß die Umwandlung der 2,6- und 2,7-Disulfosäuren in die entsprechenden Dichloranthrachinone nach der Methode von Ullmann hier ausnahmsweise nicht gelingt, ist unzutreffend. Sie gelingt mit 97—98% d. Th. Ausbeute.

¹⁾ Vgl. Ann. 1, S. 206.

Journal f. prakt. Chemie [2] Bd. 130.

7. Es konnten erwartungsgemäß 1,6- und 1,7-Disulfosäuren neben Oxsulfosäuren in den Restlaugen nachgewiesen werden.

Versuche: Die Versuche wurden in derselben Apparatur und in gleicher Weise durchgeführt wie die Monosulfierung. Innerhalb einer Stunde wurde auf die Reaktionstemperatur gebracht und dann nach Erreichen der vollständigen Wasserlöslichkeit noch eine Stunde weiter auf Temperatur gehalten. Die fertige Sulfierungsmasse wurde in Wasser geführt und auf 25° Bé bei 20° C gestellt. Nach dem Erwärmen auf 60 bis 70° C werden 160 g Soda zugesetzt und 24 Stunden stehen gelassen. Das ausgeschiedene 2,6-disulfosäure Natrium wird abgesaugt und mit gesättigter Kochsalzlösung säurefrei gewaschen. Die Mutterlauge und die Waschlauge vom 2,6-Salz werden gemeinsam mit 220 g Kochsalz für jeden Liter Volumen kochend ausgesalzen und neuerdings 24 Stunden zum Krystallisieren stehen gelassen. Hierbei scheidet sich der Rest des 2,6-Salzes und die Hauptmenge des 2,7-Salzes ab, die abgesaugt und mit gesättigter Kochsalzlösung säurefrei gewaschen werden. Die Trennung des 2,6- vom 2,7-Salz erfolgt in der Weise, daß man die Salze in ungefähr $1\frac{1}{2}$ Teilen Wasser kochend löst, auf die Hälfte eindampft und 24 Stunden krystallisieren läßt. Hierbei scheidet sich das 2,6-Salz quantitativ ab, verunreinigt durch geringe Mengen 2,7-Salz. Das 2,7-Salz wird durch Eindampfen gewonnen, mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, getrocknet und analysiert.

Bezüglich der Analysen der anfallenden Salze sei hier bemerkt, daß ich alle Salze mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen habe, bis aus dem Filtrat das Sulfation verschwunden war. Bei dieser Arbeitsweise ist die Analyse der Salze bei entsprechender Trocknung, so daß kein Krystallwasser die Ergebnisse fälscht, sehr einfach, da man den Kochsalzgehalt durch Titration mit Silbernitrat leicht bestimmen kann. Die Bestimmung des Sulfatgehaltes durch Fällen mit Bariumchlorid, die bei dieser Arbeitsweise vermieden wird, ist nur bei ganz bestimmten Verhältnissen von Natriumsulfat zu den Sulfonaten möglich und gibt auch da infolge Einschließung und Mitreißen von Sulfonat ungenaue Werte. Eine Bestimmung

der Sulfonate nach der Anilinsalzmethode¹⁾ ist ebenfalls bei nicht umkristallisierten Produkten — und solche liegen vor — nicht zu empfehlen, da die Genauigkeit dieser Methode dann stark abnimmt. Es hat sich gezeigt, daß die Titration der mit Kochsalz gut ausgewaschenen Salze die genauesten Werte gibt. Natürlich muß man bei der Verarbeitung von anderen als Natronsalzen, z. B. bei den α -Sulfosäuren, die als Kaliumsalz abgeschieden werden, die entsprechenden Chloride, also z. B. Kaliumchlorid, in gesättigter Lösung zum Waschen verwenden.

Die Mutterlaugen von den 2,6- und 2,7-Sulfonaten werden gekalkt und mit Soda umgesetzt, der Gips- bzw. Kalkschlamm mit kochendem Wasser gut ausgewaschen, bis der Schlamm mit alkalischem Hydrosulfit nur noch schwach braunrosa Färbung zeigt. Filtrat und Waschwässer werden zur Trockne verdampft. Der erhaltene Salzbrei wird getrocknet und ein Teil zur Bestimmung der Oxysulfosäuren, ein anderer Teil zur Bestimmung der Disulfonate verwendet. Diese Bestimmungen ergeben natürlich keine absolut genauen Werte, da die Methoden nicht genügend genau sind. Immerhin kann auf die ungefähre Menge der Reaktionsprodukte geschlossen werden. Die Bestimmung der Oxysulfosäuren erfolgt in derselben Weise, wie bei der β -Monosulfierung angegeben, durch Umwandlung der Sulfosäuren in Chloranthrachinone und Ausziehen der Chloroxyanthrachinone aus dem Gemisch mit verdünntem Alkali.

Die Bestimmung der Restsulfosäuren erfolgt in der Weise, daß ein gewogener Teil des Salzbreies mit 85 prozent. Schwefelsäure und etwas Quecksilber durch 8 Stunden auf 190—195° C gehalten wird. Hierbei spalten sich etwa 80% der α -Sulfo-gruppen ab und man erhält aus α -Sulfosäuren Anthrachinon, aus 1,6- und 1,7-Disulfosäuren Silbersalz. Die im Salzbrei enthaltene 2,7-Disulfosäure bleibt unverändert.

Versuche:

Ansatz 104 g Anthrachinon 100 prozent., 120% d.Th. SO₃ als 40 prozent. Öl.
 $T = 150^\circ$; 1 Stunde Aufheizzeit

(Die Zahlentafeln sind aus Gründen der Raumersparnis beim Druck fortgelassen worden. Der Leser kann auf den Figg. 8—11 den Verlauf der Reaktion genau verfolgen.)

¹⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 42, 27.

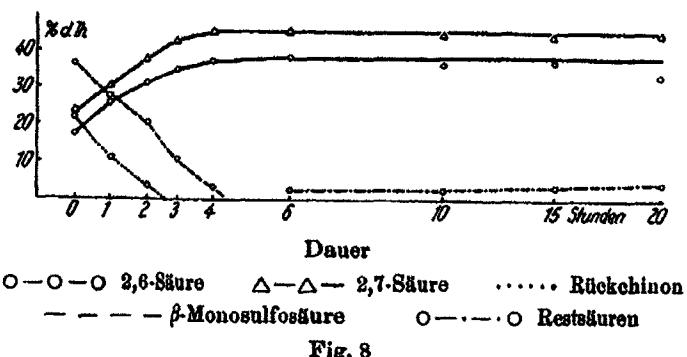
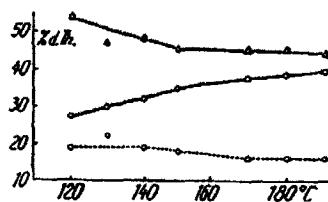
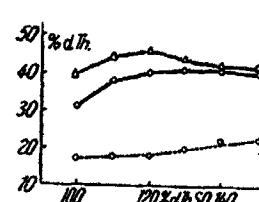


Fig. 8

Ansatz wie oben; Dauer bis 1 Stunde
nach Wasserlöslichkeit



Ansatz wie oben; Dauer 1 + 8 Stunden



○—○—○ 2,6-Säure △—△—△ 2,7-Säure ○··○··○ Restsäuren

Ansatz 104 g Aon. 120% d. Th. SO₃; T = 150° C; Dauer 1 + 8 Stdn.

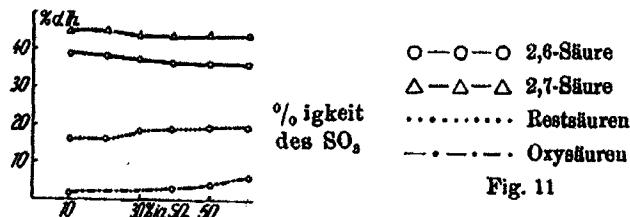


Fig. 11

Oxsulfosäuren: Bei einer Reihe von Versuchen wurden die Restsäuren untersucht und analysiert. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind aus der folgenden Zusammenstellung zu ersehen.

Nr.	% Oxsulfo-säure g = %	$\alpha\text{-}\beta\text{-Disulfo-}$ säure g = %	Aon-verlust %	$\beta\text{-}\beta\text{-Rest-}$ säuren in %
12	8,1 = 9,4	9,8 = 9,1	2,6	8,8
18	9,4 = 2,6	8,7 = 8,0	8,1	11,4
14	4,5 = 9,5	8,0 = 2,4	2,0	11,5
15	5,4 = 4,2	4,8 = 8,5	2,9	11,7
84	7,5 = 5,8	2,4 = 1,9	8,2	11,7
85	2,6 = 1,6	2,9 = 2,8	8,0	9,0
88	8,5 = 2,7	8,8 = 8,1	1,9	11,5
40	4,9 = 9,8	2,2 = 1,8	8,1	10,8
42	7,6 = 5,9	2,9 = 2,8	2,6	9,5

Die vorstehenden Werte sind umgerechnet auf den Gesamtansatz. Bei den Werten für die $\alpha\text{-}\beta\text{-Disulfsäuren}$ ist das Gewicht des gefundenen Silbersalzes unter Berücksichtigung einer Durchschnitzausbeute von 80% angegeben.

Man sieht aus obigem, daß in den Mutterlaugen etwa 10% $\beta\text{-}\beta\text{-Restsäuren}$, wohl hauptsächlich 2,7-Disulfsäure, enthalten sind. Bei der Ungenauigkeit der Bestimmungsmethoden für alle Restsäuren sind natürlich alle Werte nur angenähert richtig. Man sieht aber aus der Zusammenstellung dennoch deutlich z. B. das Anwachsen der Oxsulfsäuren.

Zusammenfassend läßt sich über die β -Disulfierung sagen, daß sich das Verhältnis zwischen 2,6- und 2,7-Disulfsäure in mäßigen Grenzen verschieben läßt. Aus den Figg. 8—11 ist der Einfluß der einzelnen Reaktionsbedingungen zu entnehmen. Man kann im günstigsten Falle 85% des angesetzten Anthrachinons als 2,6- und 2,7-disulfosaures Natrium gewinnen.

Hier sei noch bemerkt, daß bei der Alizarinerzeugung die Disulfonate durch Eindampfen gewonnen werden, da die Anwesenheit von isomeren $\alpha\text{-}\beta\text{-Disulfsäuren}$ und Oxsulfsäuren beim Verschmelzen nicht stört und die erhaltenen und im Handel befindlichen Alizarinmarken keine reinen chemischen Individuen, sondern technische Gemische darstellen.

Ich danke auch an dieser Stelle dem „Verein für chem. und met. Produktion“ Aussig für Überlassung von Anthrachinon für diese und die folgenden Arbeiten.

IV. Mitteilung

Die α -AnthrachinonsulfosäurenA. Die α -Anthrachinonmonosulfosäure

Die Herstellung der α -Anthrachinonsulfosäuren machte lange Zeit, nachdem die β -Sulfosäuren schon technische Großprodukte geworden waren, große Schwierigkeiten, da die direkte Sulfierung von Anthrachinon nur zu β -Anthrachinonsulfosäure führt und man daher gezwungen war, von den Anthracensulfosäuren auszugehen. Erst als ungefähr gleichzeitig Iljinski¹⁾, R. E. Schmidt²⁾ und Dünschmann³⁾ unabhängig voneinander die Sulfierung von Anthrachinon in Gegenwart von Quecksilber auffanden, war die Herstellung der α -Anthrachinonsulfosäuren auch in technisch einwandfreier Weise gelöst. Über die Wirkungsweise des Quecksilbers handelt die nächste Mitteilung. Hier sei nur kurz vorweggenommen, daß die Sulfierung des Anthrachinons bei Gegenwart von Quecksilber fast ausschließlich in α -Stellung verläuft. Diese Wirkung des Quecksilbers ist eine katalytische, da bereits kleine Mengen von Quecksilber zur Erzielung einer praktisch vollständigen α -Sulfierung genügen.

Dünschmann³⁾ und Graebe und Liebermann⁴⁾ haben die Anwesenheit von geringen Mengen von α -Sulfosäure bei der β -Monosulfierung festgestellt. Iljinski meint, daß bei vollständiger Abwesenheit von Quecksilber keine α -Sulfosäure entsteht. Dieser Meinung schließt sich Anderau⁵⁾ an, der angibt, daß es äußerst schwierig sei, quecksilberfreies Oleum zu erhalten, und zweitens einen Vergleich mit der Chinizarin-Darstellung aus Anthrachinon nach den D.R.P. 81245, 81960 und 86630 zieht. Ich habe ein vollständig quecksilberfreies Oleum zur Kontrolle dieser Vermutungen bei der β -Monosulfierung benutzt, auch das Anthrachinon war quecksilberfrei, und trotzdem fand ich 2—3% α -Sulfosäure. Das Oleum war

¹⁾ Ber. 36, 4194 (1903).

²⁾ Ber. 37, 66 u. D.R.P. 149801, 157123 (1904).

³⁾ Ber. 37, 331 (1904).

⁴⁾ Ber. 37, 646 (1904).

⁵⁾ Anderau, Diss. E. T. H. Zürich 1925.

nach mehreren Methoden auf Quecksilber analysiert und auch nicht Spuren von Quecksilber festgestellt worden.

In einer Arbeit von Ullmann¹⁾ sind Angaben über die α -Sulfosäure gemacht worden.

R. E. Schmidt gibt die Ausbeute an α -Sulfosäure mit 75% d. Th. an. In der Dissertation Anderau²⁾, deren Angaben Fierz-David in seiner Veröffentlichung³⁾ übernimmt, sind 68% des Ansatzes als α -Sulfosäure isoliert, 20 g errechnet Anderau aus der Löslichkeit in Wasser. Außerdem gibt er einen Verlust von 8% des Anthrachinons als Disulfosäuren an. Beim Durchrechnen dieser Angaben ergibt sich, daß sie nicht stimmen. Die 68% Monosulfosäure sind nur 61,7%, was aber immerhin 86,8% d. Th. ausmacht. Die errechneten 20 g in der Mutterlauge sind aus der Löslichkeit in Wasser errechnet, während hier eine stark saure Salzlösung vorliegt. Mit diesen 20 g kommt Anderau auf eine Ausbeute an Monosulfosäure von 95,4% d. Th., die bei seinem Umsatz unmöglich zu erreichen ist, da ja dann praktisch reine Monosulfierung vorliege. Auch diese Angaben sind also, wie die über die β -Sulfierung nicht zutreffend. Anderau hat wohl eine ganz unzulängliche Analysenmethode bei der Untersuchung seiner Salze angewendet.

In den Figg. 12—15 sind die Reihenversuche zur Festlegung der Reaktionseinflüsse graphisch dargestellt. Aus ihnen ergeben sich folgende Tatsachen:

1. Die Wirkung des Quecksilbers oberhalb einer bestimmten Konzentration ruft bei weiterer Erhöhung der Quecksilbermenge keine Änderung des Sulfierungsergebnisses hervor.
2. Bei Verwendung von mehr als 105% d. Th. SO₃ steigt $\sim 80\%$ der Umsatz der Sulfierung, jedoch auf Kosten der Monosulfierung, da sich nur die Menge der Disulfosäuren erhöht.
3. 20—25 prozent. Oleum ist für die Monosulfierung am günstigsten.
4. Mit höherer Temperatur steigt mit dem Umsatz auch die Menge an Disulfosäuren, während die Menge der Monosulfosäure gleichbleibt.
5. Die Monosulfierung ist 2 Stunden nach Erreichen der

¹⁾ Ber. 42, 547 (1909).

²⁾ Vgl. Anm. 5, S. 214.

³⁾ Helv. 10, 216 (1927).

Reaktionstemperatur fertig. Verlängerung der Dauer bringt keine nennenswerte Änderung im Sulfierungsergebnis mit sich.

6. Die zweite Fraktion der Monosulfosäuren enthält außer α -Sulfosäure auch β -Monosulfosäure. Diese beträgt im höchsten Falle 2—3% des sulfurierten Anthrachinons.

7. Die im günstigsten Falle erreichbare Ausbeute an α -Monosulfosäure ist etwa 53%, vom angesetzten = 70% vom umgesetzten Anthrachinon bei einem Umsatz von 75%. Steigert man den Umsatz noch weiter, wird diese Ausbeute bzw. das Verhältnis von Mono- zu Disulfierung noch ungünstiger.

8. 1,6- und 1,7-Disulfosäuren wurden als sehr wahrscheinlich nachgewiesen.

Der Ansatz der Versuche ist aus den Figg. 12—15 ersichtlich. Die Versuche wurden wie bei der β -Monosulfierung angegeben durchgeführt. Das Quecksilber wird 1 Stunde mit dem Oleum gerührt, hierauf das Anthrachinon zugesetzt und aufgeheizt. Ebenso wurde bei der Verwendung von Quecksilbersalzen verfahren. Aufgeheizt wurde 1 Stunde hierauf 3 Stunden auf Temperatur gehalten. Die fertige Sulfierung wurde in Wasser gerührt, vom Rückanthrachinon abfiltriert und dieses mit heißem Wasser säurefrei gewaschen. Das Filtrat wurde auf 20° Bé gestellt und bei 90° mit 85 g KCl gefällt. Man lässt in einem Wasserbade von 60° C stehen, bis die Innentemperatur 62° C zeigt, filtriert rasch und wäscht mit Chlorkalilösung 2:1 säurefrei. Das Salz wird bei 180° C zur Gewichtskonstanz getrocknet und der Gehalt an Chlorkali durch Titration mit Silbernitrat bestimmt. Dieses Salz ist in den Tabellen als erste Fraktion bezeichnet. Die Mutterlauge von dieser ersten Fraktion scheidet beim Stehen noch eine zweite Fraktion aus, die aus α - und β -Monosulfonat sowie etwas 1,5-Disulfonat besteht. Nach dem Filtern wird das Disulfonat mit Chlorkaliumlösung 2:1 aus den Monosulfonaten herausgewaschen. Das erhaltene Gemisch von α - und β -Monosulfonat wird direkt nach Ullmann in die Chloranthrachinone übergeführt. Aus der Mischschmelzpunktskurve von α - und β -Chloranthrachinon kann man den Gehalt an α - und β -Monosulfonat berechnen.

Die Restsäuren, die in der Mutterlauge verbleiben, wurden bei den Versuchen 5 und 34 untersucht. Zu diesem Zwecke

wurde gekalkt und mit Soda umgesetzt, die Mutterlauge fast zur Trockne eingedampft und das erhaltene Salzgemisch teilweise, wie bei der β -Monosulfierung beschrieben, in die Chloranthrachinone übergeführt, ein anderer Teil, wie bei der Anthrachinondisulfierung beschrieben, mit 85 prozent. Schwefelsäure behandelt. Hierbei wurden außer Anthrachinon aus α -Salz beträchtliche Mengen Silbersalz erhalten, die die Anwesenheit von 1,6- und 1,7-Disulfosäure (entstanden aus der tatsächlich nachgewiesenen β -Monosulfosäure) sehr wahrscheinlich machen. Das Gemisch der Chloranthrachinone wurde mit Lauge behandelt, wobei die Chloroxyanthrachinone in Lösung gingen. Die Trennung der Chloranthrachinone gelang nicht, ebenso wenig die Trennung der Chloroxyanthrachinone.

Versuche:

208 g Anthrachinon, Oleum 25% ig,
 $T = 140^\circ \text{ C}$, Dauer 8 Stunden

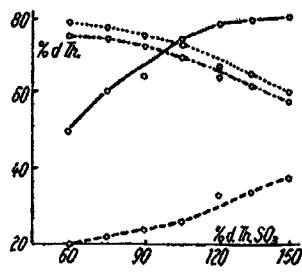


Fig. 12. Menge SO₃

Wie vorher,
105% d. Th. SO₃

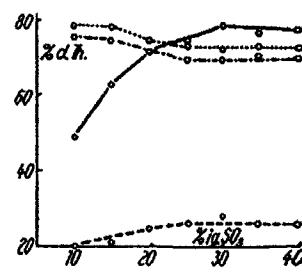


Fig. 13. % igkeit des Oleums

Ansatz wie vorher, Oleum 25% ig

Wie vorher, Temp. 140° C .

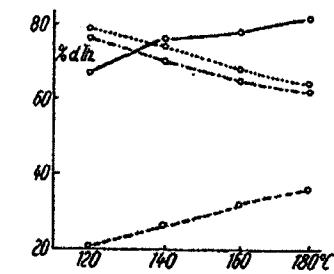


Fig. 14. Temperatur

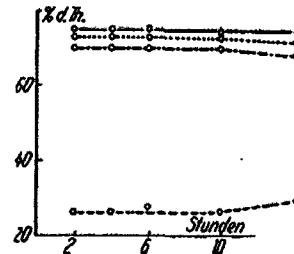


Fig. 15. Dauer

○—○—○ Umsatz ○---○ α -Monosulfosäure ○···○ 2. Fraktion
○---○ Disulfosäuren

Alle vorstehenden Versuche wurden mit 1% Hg vom Anthrachinongewicht gemacht.

Ansetz wie vorher.

Nr.	Hg %	Rück-chinon g	Umsatz %	1. Fraktion g = %	2. Fraktion g = %	Rest-säuren ber. %
40	0,5	52,0	75,0	170,6 = 69,8	7,8 = 3,2	27,0
41	0,5	52,8	74,6	171,1 = 70,4	8,8 = 3,6	26,0
42	1,0	50,1	75,9	171,8 = 69,4	10,1 = 4,2	26,4
43	1,0	52,0	75,0	178,2 = 70,8	8,8 = 3,5	25,7
44	1,5	51,6	75,2	174,4 = 71,2	6,2 = 2,6	26,8
45	2,0	52,2	74,9	172,5 = 70,7	9,1 = 3,7	25,6

Die folgenden Versuche wurden unter Verwendung von Quecksilbersalzen an Stelle metallischen Quecksilbers ausgeführt und zwar in der Weise, daß wieder 1% Quecksilber vom Anthrachinongewicht zur Verwendung kam. Die Versuchsergebnisse zeigen, daß es gleichgültig ist, in welcher Form das Quecksilber zur Verwendung kommt.

Nr.	Zusatz	Rück-chinon g	Umsatz %	1. Fraktion g = %	2. Fraktion g = %	Rest-säuren ber. %
68	Hg met.	52,5	74,8	180,5 = 55,4	9,8 = 3,0	16,4
69	Sulfat	51,6	75,3	178,4 = 54,8	9,8 = 2,8	17,7
70	Sulfat	58,1	74,4	181,8 = 55,7	8,8 = 2,7	16,0
71	Chlorid	52,8	74,6	179,8 = 55,2	9,2 = 2,8	16,6
72	Chlorür	52,5	74,8	181,4 = 55,8	9,9 = 3,0	16,2

Bestimmung der Restsäuren

Erhaltenes Salzgemisch nach dem Eindampfen der gekalkten und gesodeten Mutterlauge vom α -Salz; Versuch Nr. 5: 75 g; Versuch Nr. 34: 88 g. 25 g dieses Salzgemisches in die Chloranthrachinone übergeführt.

Versuch Nr. 5:

4,6 g Chloroxyanthrachinone	7,9 g Chloroxyanthrachinone
10,3 g Dichloranthrachinone	9,1 g Dichloranthrachinone

25 g des Salzgemisches werden mit 200 ccm Schwefelsäure 85prozent. und 0,1 g Quecksilber verseift.

Versuch Nr. 5: 3,1 g Anthrachinon

3,5 g Silbersalz

Schmelzpunkt des Chlorkörpers 207—208° C. Mischschmelzpunkt mit reinem β -Chloranthrachinon 208—209° C.

Versuch Nr. 84: 2,7 g Anthrachinon
8,0 g Silbersalz

Schmelzpunkt des Chlorkörpers 207—209° C. Mischschmelzpunkt mit reinem β -Chloranthrachinon 209° C.

Bestimmung der β -Monosulfosäure

Nr.	β -Monosulfosäure g = %	Silbersalz, verseift g = %
7	6,98 = 2,8	6,18 = 2,5
8	5,87 = 2,4	5,14 = 2,1
19	5,14 = 2,2	4,20 = 1,8
81	7,80 = 3,1	6,04 = 2,4

Bilanz der α -Monosulfierung

Nr.	α -Salz %	β -Salz %	α - β -Disulfonate %
7	72,0 + 1,4	2,8	2,5
8	72,3 + 1,1	2,4	2,1
19	71,6 + 2,2	2,2	1,8
81	65,1 + 0,7	3,1	2,4

B. Die α -Anthrachinondisulfosäuren

Die α -Anthrachinondisulfosäuren 1,5- und 1,8- entstehen als Hauptprodukte bei der katalytischen Disulfierung des Anthrachinons. Neben ihnen entstehen noch 1,6- und 1,7-Disulfosäure sowie Oxsulfosäuren.

Liebermann¹⁾ hat als erster die α -Disulfosäuren beschrieben. Er erhielt sie aus Anthracensulfosäuren durch Oxidation. Im D.R.P. 157123 ist die Herstellung von α -Disulfosäuren durch Sulfierung von Anthrachinon unter Zusatz von Quecksilber beschrieben. Eingehender hat Krebser²⁾ die α -Disulfierung bearbeitet. Er kommt zu folgenden Ergebnissen, die ich im wesentlichen bestätigen konnte.

1. Der SO₃-Überschuß soll nicht mehr als 5—6 % betragen. Ich fand jedoch, daß man mit mindestens 10—15 %

¹⁾ Ann. Chem. 160, 180 (1871).

²⁾ Krebser, Diss. E. T. H. Zürich 1925.

SO_3 -Überschuß arbeiten muß, wenn man die Sulfierung rasch durchführen will. Die Bildung von Oxysulfosäuren ist trotzdem nur gering.

2. Die günstigste Temperatur ist 120°C , da dann die Oxydationswirkung des SO_3 am geringsten ist. Ich fand es für günstiger, bei 130°C zu arbeiten, da dann die Dauer der Reaktion um ungefähr 10 Stunden geringer wird.

3. Die SO_3 -Konzentration soll im Anfang möglichst niedrig sein, um eine zu starke Oxydationswirkung des SO_3 zu verhindern. Ich fand diese Vorsichtsmaßregel als nicht notwendig, wenn man nach dem Eintragen des Anthrachinons langsam aufheizt. Das Zulaufenlassen von 60iger Oleum ist im Laboratorium eine sehr schwierige Angelegenheit, wenn man mit möglichst genauen SO_3 -Mengen arbeiten will.

4. Die Ausbeuten an den einzelnen Säuren betragen: 45—46% 1,5-Säure, 24—26% 1,8-Säure. In den Restsäuren: 4—5% 1,5-Säure, Spuren 1,8-Säure, 15% 1,7-Säure und 5% 1,6-Säure. Verlust: 10% des Anthrachinons.

R. E. Schmidt¹⁾ gibt eine Vorschrift für die α -Disulfierung und Aufarbeitung. Nach dieser wird mit starkem Oleum bei 160°C sulfiert, wobei aber höchstens 62% 1,5- und 1,8-Säure isoliert werden können. Außerdem entstehen ziemlich große Mengen Oxysulfosäuren.

Ich habe gefunden, daß die Sulfierung mit 110—115% d. Th. eines 40prozent. Oleums und bei einer Temperatur von 130°C bereits nach 4—5 Stunden fertig ist, wenn man langsam innerhalb 3 Stunden auf die Reaktionstemperatur aufheizt. Die Bildung von Oxysulfosäuren ist dann gering, sie beträgt nur 2—3%.

Interessant ist in diesem Zusammenhange, daß eine Steigerung der Quecksilbermenge die Bildung von α - β -Disulfosäuren nicht herabsetzt. Aus der Fig. 16, die den Sulfierungsgang mit der Zeit veranschaulicht, sieht man außerdem, daß die Bildung der α - β -Disulfosäuren rascher vor sich geht als die α -Disulfierung, bei einem bestimmten Punkte jedoch stehen bleibt.

¹⁾ Ber. 37, 66 (1904).

Die schwierigste Aufgabe bei der α -Disulfierung ist die Isolierung und Reindarstellung der Sulfosäuren. Eine Aufarbeitung über die Salze ist ziemlich umständlich, da das Kalken in stark verdünnter Lösung vorgenommen werden muß, aus der dann nicht alles 1,5- und 1,8-Disulfonat ohne weiteres rein ausfällt. Außerdem ist die Trennung von 1,5- und 1,8-Salz nicht einfach. Will man nur das Gemisch von 1,5- und 1,8-Salz isolieren, dann ist dieser Weg allerdings günstiger, da man um 2—3% mehr Ausbeute erhält.

Es hat sich als vorteilhafter erwiesen, die Trennung über die freie Sulfosäure durchzuführen. Diese führt man am besten nach den Angaben Krebsers aus. Man erhält hierbei durchschnittlich 72—78% an 1,5- und 1,8-Disulfosäure.

Die Restlaugen enthalten noch α - α -Disulfosäuren, ferner 1,6- und 1,7-Disulfosäure und Oxsulfosäuren. Diese Restlaugen können durch Kalken und Umsetzen mit Soda und nachfolgendem Eindampfen zur Trockne gewonnen werden. Krebser hat die erhaltenen Salze durch fraktionierte Kristallisation zu trennen versucht; die erhaltenen Fraktionen hat er in die Chloranthrachinone übergeführt und so die Zusammensetzung der Restlaugen bestimmt. Diese Bestimmungsmethode ist sicher langwieriger und ungenauer, als die von mir angewandte.

Bringt man die Restlaugen auf 190—195°C und hält sie 8 Stunden hierbei, so werden die α -Sulfogruppen abgespalten. Hierbei entsteht aus den α - α -Disulfosäuren Anthrachinon, aus den α - β -Disulfosäuren Silbersalz. Auf diesem Wege habe ich unter Annahme einer Durchschnittsausbeute von 80% bei der Abspaltung etwa 5% des Ansatzes als α - α -Disulfosäuren und 16% als α - β -Disulfosäuren festgestellt. In einem Teil der Restlaugen kann man durch Überführen in Chloranthrachinone und Ausziehen mit Alkali die Oxsulfosäuren bestimmen. Sie machen im allgemeinen nicht mehr als 2—3% aus.

Es ist nicht gelungen, die Restlaugen von der α -Disulfierung in einer für die Weiterverarbeitung geeigneten Form zu gewinnen. Die Abspaltung der α -Sulfogruppen und die Wiedergewinnung von Anthrachinon und Silbersalz ist infolge der hohen Heizkosten nicht wirtschaftlich. Es ist durch die nachstehenden Versuche lediglich das Verhältnis der entstehen-

den Sulfosäuren auf neuem Wege festgestellt worden. Es wurden gefunden: 47% 1,5-Säure, 27% 1,8-Säure, ungefähr 5% α - α -Disulfosäuren, ungefähr 16% α - β -Disulfosäuren, hiervon 5% 1,6- und 11% 1,7-Säure, 2% Oxysulfosäuren; Verlust ungefähr 3% des eingesetzten Anthrachinons.

Versuche: In der bei der β -Monosulfierung beschriebenen Apparatur wurde das Oleum vorgelegt, das Quecksilber eine halbe Stunde verrührt und hierauf das Anthrachinon eingetragen, was ungefähr 5—10 Minuten dauert. Man heizt nun langsam innerhalb 3 Stunden auf die Reaktionstemperatur und hält bei dieser, bis sich eine Probe in kaltem Wasser vollständig und leicht löst. Nun hält man noch eine weitere Stunde auf Temperatur, läßt dann auf 50°C abkühlen und setzt 50 g konz. Schwefelsäure zu. Nach 24 stündigem Stehen saugt man die abgeschiedene 1,5-Disulfosäure über Stein oder Asbest ab, deckt mehrmals mit wenig konz. Schwefelsäure und saugt so scharf wie möglich ab. Die 1,5-Disulfosäure löst man in möglichst wenig heißem Wasser und salzt mit einer heißen, gesättigten Lösung von Kaliumchlorid vollständig aus. Nach 12 stündigem Stehen wird filtriert, das Salz mit gesättigter Chlorkalilösung säurefrei gewaschen, getrocknet und der Salzgehalt durch Titration mit Silbernitrat bestimmt.

Die Mutterlauge von der 1,5-Säure wird mit Wasser auf 65 Prozent. Schwefelsäure gestellt und 48 Stunden stehen gelassen. Hierbei scheidet sich der größte Teil der 1,8-Säure aus. Diese ist sehr kleinkristallin und läßt sich sehr schlecht absaugen. Man saugt möglichst gut über Asbest ab, löst wie oben in Wasser und fällt mit heißer, gesättigter Chlorkalilösung.

Die Mutterlauge von der 1,8-Säure, die die Restsäuren enthält, wird geteilt. Die eine Hälfte wird auf 190—195°C geheizt und 8 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Hierauf verdünnt man mit Wasser und filtriert vom abgeschiedenen Anthrachinon ab. Dieses muß man mit Wasser und verdünnter Natronlauge säurefrei waschen. Hierbei gehen geringe Mengen Oxykörper in Lösung, das Anthrachinon wird heller und ist für eine neue Sulfierung verwendbar. Aus dem Anthrachinongewicht berechnet man unter Berücksichtigung einer Durchschnittsausbeute von 80% die in den Restlängen enthaltenen

Versuche:

Ansatz: 104 g A'on; 110% d.Th. SO₃
40% ig; 1% Hg. Temp. = 180° C

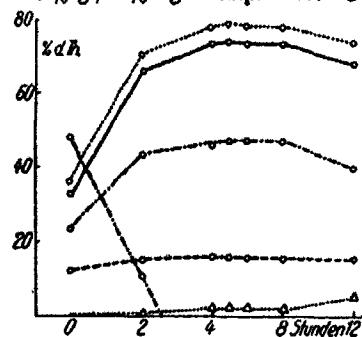


Fig. 16. Dauer

Ansatz wie vorher,
Dauer 5 Stunden

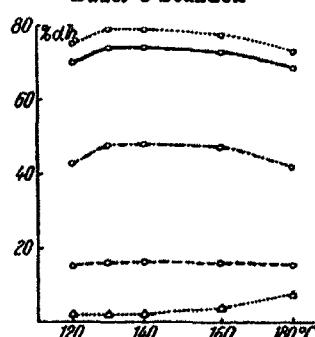


Fig. 17. Temperatur

Ansatz wie vorher, Temp. = 180° C

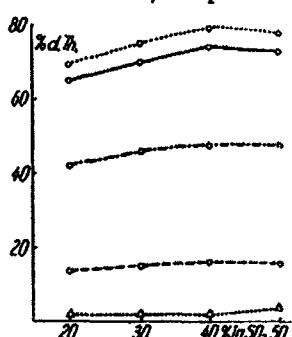
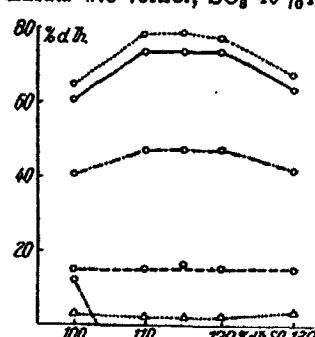
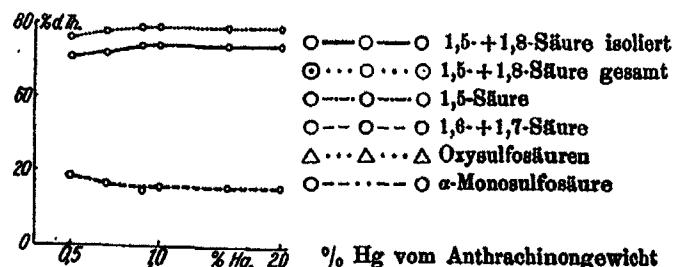


Fig. 18. % igkeit des Oleums

Ansatz wie vorher, SO₃ 40% ig

Fig. 19. Menge SO₃Fig. 20
Vgl. Fig. 15—19

α - α -Disulfosäuren. Das Filtrat und die Waschwässer vom Rückanthrachinon werden auf 20° Bé gestellt und die β -Sulfo-säure als Kalisalz abgeschieden. Aus dem erhaltenen β -sulfo-saurem Kalium wird ebenfalls unter Berücksichtigung einer Durchschnittsausbeute von 80% der Gehalt der Restlaugen an α - β -Disulfosäuren berechnet.

Der zweite Teil der Mutterlauge wird gekalkt, gesodet und zur Trockne gedampft. Das Salzgemisch wird mit Chlorat und Salzsäure zu den Chloranthrachinonen verkocht und aus dem Gemisch die Chloroxyanthrachinone mit Natronlauge ausgezogen.

Bei einigen Versuchen wurden die α - β -Restsäuren in die 1,6- und 1,7-Säure zu zerlegen versucht. Eine direkte Trennung gelang nicht. Es wurden die Restlaugen daher gekalkt und mit Soda umgesetzt, nach dem Eindampfen zur Trockne der Salzbrei mit Chlorat-Salzsäure unter Zusatz von etwas Eisenchlorid in die Chloranthrachinone umgewandelt, wobei nur die α - α -Disulfosäuren in Dichloranthrachinone übergingen, da mit einem Unterschub an Chlor gearbeitet wurde, während die α - β -Disulfosäuren als α -Chlor- β -sulfo-säuren in der kochend filtrierten Lösung blieben, aus der sie durch Aussalzen restlos gewonnen werden konnten. Die erhaltenen Chlorsulfo-säuren wurden nach dem Lösen in kochendem Wasser mit Soda schwach alkalisch gemacht, um eventuell noch vorhandene Spuren Eisen zu entfernen und neuerlich mit Chlorat-Salzsäure behandelt. Hierbei erhält man ein Gemisch von 1,6- und 1,7-Dichloranthrachinon, das durch fraktionierte Krystallisation getrennt werden kann. Das 1,6-Dichloranthrachinon ist in Essigsäure viel schwerer löslich als das 1,7-Dichloranthrachinon. Man erhält durch mehrmaliges Fraktionieren reines 1,6- und 1,7-Dichloranthrachinon und eine Mittelfraktion, die ein Gemisch beider ist. So aufgearbeitet wurde erhalten:

Nr.	1,6 g = %	Schmp.	Misch- schmp. 1,6	1,7 g = %	Schmp.	Misch- schmp. 1,7
6	9,88=6,8	204	204	8,14=5,9	212	212—214
7	9,94=7,2	203	204	8,89=6,3	218	218—214
8	8,14=5,9	208	208/4	8,15=5,9	210/18	211—213
9	8,27=6,0	204	204	9,89=6,8	211/12	218—214

Bei Vergleich der so erhaltenen Werte mit den durch Abspaltung der Sulfogruppen erhaltenen ergibt sich:

Nr. 6	$8,8+5,9 = 12,7$	gegen	16,5
" 7	$7,3+6,8 = 14,1$	"	16,0
" 8	$5,9+5,9 = 11,8$	"	15,8
" 9	$6,0+6,8 = 12,8$	"	15,6

was bei der Umständlichkeit der Methoden eine genügend gute Übereinstimmung gibt. Die gefundenen Werte stehen in einem gewissen Gegensatz zu den Werten von Krebser, da ich ungefähr gleiche Teile 1,6- und 1,7-Säure finde, während Krebser ein Verhältnis von 1:3 angibt.

Technisch macht die Herstellung der α -Disulfosäuren keine Schwierigkeiten, sobald es sich um das Gemisch der beiden Säuren handelt. Wünscht man aber die beiden Säuren getrennt und möglichst frei von Isomeren, so treten gewisse Schwierigkeiten auf, da die Filtration der konzentriert schwefelsauren Laugen nicht einfach ist, besonders da die 1,5-Sulfosäure in feinkristalliner Form ausfällt. Auf jeden Fall sinkt die Ausbeute bei der Trennung um einige Prozent.

Hier sei darauf hingewiesen, daß bei allen Versuchen über die Anthrachinonsulfierung die Qualität des Anthrachinons eine sehr große Rolle spielt, besonders wenn man in Eisen arbeitet. Auch ist die Technik der Versuche nicht einfach, da besonders bei den Monosulfierungen die Menge und Konzentration des Oleums eine große Rolle spielt. Es ist beim Ansetzen der Versuche rasch und genau zu arbeiten und das Oleum genau zu analysieren, da sonst keine übereinstimmenden Werte zu erhalten sind.

V. Mitteilung

Das Quecksilber bei der Anthrachinonsulfierung

Die Wirkung des Quecksilbers bei der Sulfierung des Anthrachinons ist eine katalytische, da weit unter molaren Mengen liegende Zusätze bereits voll wirksam sind. Diese Wirkung des Quecksilbers äußert sich in 2 Richtungen. Erstens wird die Sulfierungsgeschwindigkeit erhöht, zweitens wird der Eintritt der Sulfogruppe nach den α -Stellungen gelenkt.

Die Wirkung des Quecksilbers bei der Anthrachinon-sulfierung wurde fast gleichzeitig von R. E. Schmidt¹⁾, Iljinski²⁾ und Dünschmann³⁾ unabhängig voneinander gefunden. Iljinski meint, daß die Wirkung des Quecksilbers auf der Bildung von organischen Quecksilberverbindungen beruht, die ähnlich den Dimrothschen Organoquecksilberverbindungen gebaut sind, in denen also das Quecksilber an die Stelle eines Kernwasserstoffatoms tritt. Dimroth⁴⁾ hat eine große Zahl solcher Organoquecksilberverbindungen hergestellt und untersucht, wobei er feststellte, daß das Quecksilber hauptsächlich in o-Stellung — seltener in p-Stellung — zu einem schon vorhandenen Substituenten tritt.

Außer dieser dirigierenden Wirkung bei der Sulfierung sind noch zwei andere Wirkungsweisen des Quecksilbers bekannt. Erstens die Abspaltung von α -Sulfogruppen aus Anthrachinonsulfosäuren durch wasserhaltige Schwefelsäure bei Gegenwart geringer Mengen Quecksilber⁵⁾ und zweitens die Überführung von Anthrachinon in Erythrooxyanthrachinon und Chinizarin durch Behandeln mit Schwefelsäure und Nitrit in Gegenwart von Quecksilber.⁶⁾ Bei beiden Reaktionen ist die Gegenwart von Quecksilber unbedingt nötig.

Bei jeder dieser Reaktionen läuft die Wirkung des Quecksilbers letzten Endes auf eine Auflockerung der α -Stellungen des Anthrachinons hinaus.

Roux und Martinet⁷⁾ sehen die Wirksamkeit des Quecksilbers in der Herabsetzung der Sulfierungstemperatur. Sie finden, daß sich α -Sulfosäure beim Erhitzen mit Schwefelsäure auf höhere Temperatur in β -Sulfosäure umlagert. Sie nehmen daher an, daß bei der normalen Sulfierungstemperatur von 140—150° C die Bildungsgeschwindigkeit der α -Sulfosäure eine bedeutend größere als die der β -Sulfosäure ist. Diese Angaben sind mehrfach nachgeprüft und als unzutreffend gefunden

¹⁾ Ber. 36, 4194 (1903).

²⁾ Ber. 37, 86 (1904).

³⁾ Ber. 37, 831 (1904).

⁴⁾ Ber. 35, 2082 (1902).

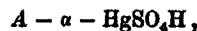
⁵⁾ D. R. P. 160104.

⁶⁾ D. R. P. 162192, 162085, 161954, 81245, 81980.

⁷⁾ Compt. rend. 172, 885 (1921).

worden. Clough¹⁾ erhielt aus α -Sulfosäure keine β -Säure. André Meyer²⁾ stellte fest, daß diese Umlagerung nur in Gegenwart von Quecksilber stattfindet. Hierbei soll sich die α -Sulfogruppe unter der Einwirkung von Quecksilber abspalten und unter den Reaktionsbedingungen β -Sulfosäure neu bilden.

Coppens³⁾ hat die Wirkungsweise des Quecksilbers eingehend studiert und kommt zu dem Schluß, daß sich zuerst quecksilber-organische Verbindungen bilden, entsprechend der Formel



die mit SO_3 unter Austausch die Sulfosäuren geben.

Anderau⁴⁾ spricht die Meinung aus, daß das Quecksilbersalz mit den CO-Gruppen des Anthrachinons Molekülverbindungen eingeht, und daß hierbei, ähnlich wie beim Anthrahydrochinon, Auflockerung der α -Stellungen erfolgt.

Aus dem Gesagten ergibt sich, daß alle Bearbeiter die Bildung von Verbindungen des Quecksilbers mit Anthrachinon als Zwischenstufe der α -Sulfierung annehmen. Im übrigen aber sind die Annahmen widersprechend und mangelhaft mit experimentellen Tatsachen belegt.

Alle Erfahrungen bei der technischen Herstellung und bei der wissenschaftlichen Bearbeitung der α -Anthrachinonsulfosäuren sprechen dafür, daß die α -Sulfierung über quecksilber-organische Verbindungen als Zwischenstufe geht. Ich habe folgende grundsätzliche Feststellungen gemacht.

1. Die Reaktionsgeschwindigkeit der α -Sulfierung ist unter sonst gleichen Bedingungen größer als die der β -Sulfierung.
2. Bei geringen Quecksilbermengen steigt die Ausbeute an α -Sulfosäure mit der Menge des Quecksilbers, um bei Erreichen einer bestimmten Konzentration auf Kosten der Disulfierung zurückgedrängt zu werden.
3. Das in Reaktion gebrachte Quecksilber ist nahezu vollständig im Rückanthrachinon und in den erhaltenen sulfosauren Salzen gebunden. Nur Spuren gehen mit der Schwefelsäure weg.

¹⁾ Journ. Soc. Dyers Col. 38, 299 (1922).

²⁾ Compt. rend. 188, 519 (1926); 184, 609 (1927).

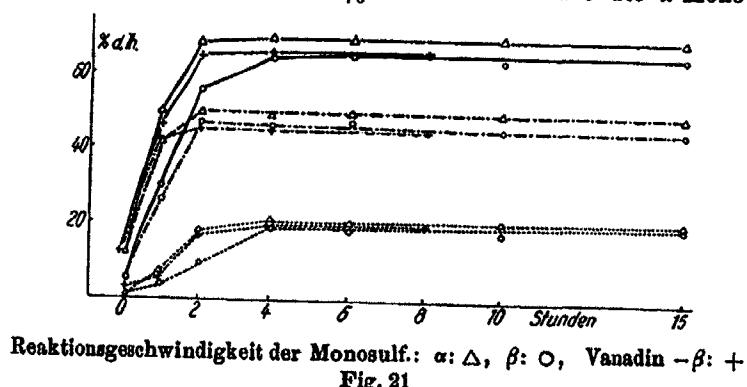
³⁾ Rec. 44, 907 (1925).

⁴⁾ Anderau, Diss. E. T. H. Zürich 1925.

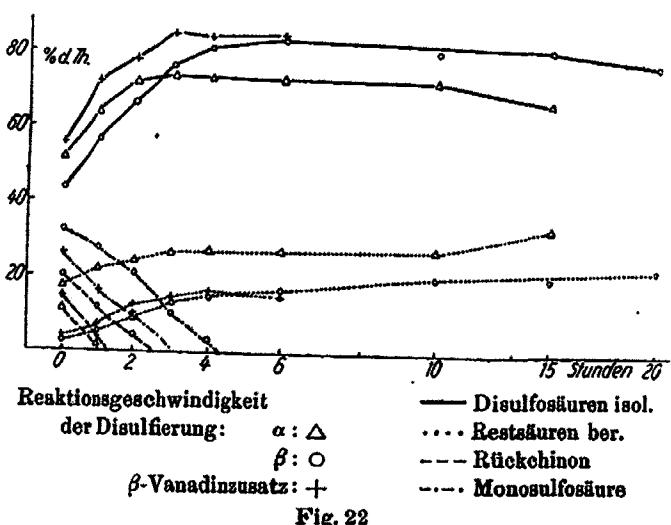
4. Es ist bisher nicht gelungen, eine Quecksilbersalz-Anthrachinonverbindung zu isolieren.

5. Bei genügend hoher Temperatur spaltet die α -Monsulfosäure die α -Sulfogruppe ab, während gleichzeitig Sulfierung in β -Stellung eintritt.

Zur Bestätigung der ersten Erfahrung dient Fig. 21. Aus ihr ergibt sich, daß sogleich beim Erreichen der Sulfierungs-temperatur bei 1-stündigem Aufheizen — mit 0 Stunden bezeichnet — bei der β -Monosulfierung nur etwa 5% des Ansatzes gegen ungefähr 12% des Ansatzes bei der α -Mono-



Reaktionsgeschwindigkeit der Monosulf.: α : Δ , β : \circ , Vanadin- β : +
Fig. 21



Reaktionsgeschwindigkeit
der Disulfierung:
 α : Δ
 β : \circ
 β -Vanadinzusatz: +
Fig. 22

sulfierung umgesetzt sind. Sodann erreicht man bei der β -Monosulfierung nach etwa 4 Stunden das Ende der Sulfierung, während dieses bei der α -Monosulfierung bereits nach ungefähr 2 Stunden erreicht ist. Noch besser zeigt sich diese reaktionsbeschleunigende Wirkung des Quecksilbers bei der Disulfierung (Fig. 22). Während man beim Arbeiten bei niedrigeren Temperaturen für die α -Disulfierung 8—10 Stunden benötigt, muß man bei der β -Disulfierung bei dieser gleichen Temperatur 16—18 Stunden sulfieren.

Die zweite Erfahrung ergibt sich aus der Fig. 23, die den Einfluß der Quecksilberkonzentration zeigt. Während die Menge

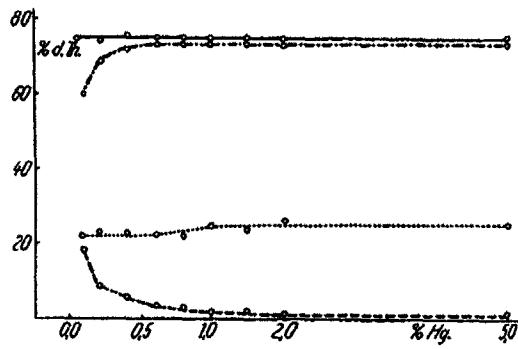


Fig. 23. Menge Hg in % des Aongewichtes

— Umsatz - - - α -Monosulfuric acid ····· Disulfuric acid
----- β -Monosulfuric acid

der α -Sulfuric acid bei Zusatz von 0,1—0,6% des Anthrachinongewichtes steigt, bleibt sie bei weiterem Zusatz von Quecksilber unverändert, während von diesem Punkt an die Disulfierung ansteigt. Von ungefähr 1% Quecksilber an bleibt auf weiteren Quecksilberzusatz das Verhältnis von Mono- zur Disulfierung gleich und ebenso der Gesamtumsatz. In diesem Falle scheint die Lösung an Quecksilbersulfat gesättigt und weiteres Quecksilbersalz als unlöslicher Rückstand und daher unwirksam vorzuliegen. Außerdem scheint das Quecksilbersalz auf die Monosulfuric acid leichter einzuwirken, was sich in starker Disulfierung äußert, als auf Anthrachinon.

Bei der Analyse einer α -Anthrachinonmonosulfierung findet man in der Sulfierungslauge nach dem Verdünnen mit Wasser

nur Spuren von Quecksilber. Nach Absaugen vom Rückchinon ist die Hauptmenge des Quecksilbers in diesem enthalten. Auskochen des Rückchinons mit Wasser oder verdünnter Säure entfernt nur Spuren des vorhandenen Quecksilbers, die Hauptmenge verbleibt auch dann im Rückchinon. Röhrt man dieses mit Wasser oder verdünnter Säure an und versucht, das Quecksilber mit Schwefelwasserstoff zu fällen, so erhält man keine Fällung. Erst bei der Zersetzung des Anthrachinons nach Bauer¹⁾ mittels Schwefelsäure und Wasserstoffsuperoxyd konnte ich das Quecksilber quantitativ als Sulfid abscheiden. Das Quecksilber muß also in organischer Bindung vorliegen. Ein wesentlich kleinerer Anteil des verwendeten Quecksilbers ist im α -Sulfonat nachweisbar.

Bei der Analyse der Produkte der α -Disulfierung habe ich dieselbe Beobachtung gemacht. In der Sulfierungslauge sind nur geringe Mengen Quecksilber nachweisbar. Fast das ganze Quecksilber liegt in organischer Bindung in den Disulfosäuren vor.

Hier sei auf einen Umstand hingewiesen, der in der Technik lange bekannt ist. Beim Behandeln der α -Sulfosäure, besonders der Disulfosäuren, mit Kalkmilch unter Druck, wobei die entsprechenden Oxyanthrachinone erhalten werden, findet man im Autoklaven große Mengen metallischen Quecksilbers. Dieses kann nach den vorliegenden Analysen der Salze nur aus seiner organischen Bindung abgespalten worden sein unter gleichzeitiger Reduktion zum Metall. Diese Erscheinung tritt auch auf, wenn man statt metallischen Quecksilbers zur Sulfierung Quecksilbersalze verwendet, ist also ein sicherer Beweis, daß das Quecksilber als Salz in organischer Bindung vorliegt.

Coppens²⁾ hat die Anwesenheit einer quecksilberorganischen Verbindung in einer Lösung von Quecksilber und Anthrachinon in Schwefelsäure wahrscheinlich gemacht. Bisher ist es aber noch nicht gelungen, eine solche Verbindung zu isolieren.

Alle von mir in dieser Richtung unternommenen Versuche verliefen ergebnislos. Die Herstellung einer Quecksilberverbindung aus der Anthrachinonsulfinsäure, wie es Coppens

¹⁾ Ber. 54, 2079 (1920).

²⁾ Vgl. Ann. 8, S. 227.

tut, hat so lange keinen Wert, als es nicht gelingt, die Identität mit der beim Lösen von Anthrachinon und Quecksilber in Monohydrat oder Oleum entstehenden Quecksilberverbindung zu beweisen oder sie wenigstens in diese überzuführen. Daß dieser Komplex α -Sulfierung bewirkt, ist klar, da Quecksilber in jeder Form α -Sulfierung bewirkt. Es wurde auch bei keinem der Versuche eine auffallende Färbung beobachtet, die auf eine Molekülverbindung hätte schließen lassen.

Coppens weist in seiner Arbeit über die Wirkungsweise des Quecksilbers darauf hin, daß das Quecksilber zum größten Teil im Rückchinon der α -Monosulfierung in organischer Form gebunden vorliegt. Im Vorhergehenden habe ich die quantitativen Verhältnisse, die hierbei auftreten, klargestellt.

In diesem Zusammenhange sei noch auf eine andere interessante Tatsache aufmerksam gemacht, die weitere Rückschlüsse auf die Wirkungsweise des Quecksilbers zuläßt. Bekanntlich gibt ein Rückchinon von der α -Monosulfierung ohne weiteren Zusatz von Quecksilber bei neuerlicher Sulfierung wieder α -Sulfosäure. Allerdings entsteht auch immer eine mehr oder weniger große Menge β -Sulfosäure. Dies alles ist weiter nicht verwunderlich. Ich fand aber, daß, wenn man ein solches Rückanthrachinon von der α -Monosulfierung unter neuerlichem Zusatz von Quecksilber sulfiert, die Monosulfierung ganz anders verläuft als mit reinem Anthrachinon. Aus den nachfolgend beschriebenen Versuchen ist zu erkennen, daß die Monosulfierung und der Umsatz auf Kosten der Disulfierung zurückgedrängt werden.

Eine Erklärung für diese Tatsache gibt die Überlegung, daß das Quecksilber entweder an zwei α -Stellungen eines Moleküls gebunden vorliegt, so daß sofort Disulfierung eintritt, oder daß die α -Sulfierung in etwas anderer Weise vor sich geht als über α -quecksilberorganische Verbindungen, eventuell so, daß diese Verbindungen zwar in der angedeuteten Form entstehen, jedoch die Sulfierung nicht unter Ersatz des anorganischen Restes durch SO_3 vor sich geht, sondern in aufgelockerter 5- oder 8-Stellung erfolgt und dann erst Ersatz des Quecksilberrestes durch SO_3 eintritt.

Daß nicht das neuerlich zugesetzte Quecksilber Ursache dieser Erscheinung ist, zeigt der Umstand, daß eine Erhöhung

der Quecksilbermenge über 1% ohne Einfluß auf den Gang der α -Sulfierung von reinem Anthrachinon ist. Unter diesen Umständen war es von Interesse, Anthrachinon mit Quecksilber im Monohydrat einige Zeit bei 100° C zu röhren und dann durch Zugabe von SO₃ in Form von Anhydrid die Sulfierungskonzentration herzustellen. Auch hierbei zeigte sich die vorher erwähnte Erscheinung, daß Umsatz und Monosulfierung zugunsten der Disulfierung zurückgedrängt werden. Es liegt also auch in diesem Falle eine in 1,5- und 1,8-Stellung aufgelockerte Form des Anthrachinons vor.

Wäre die Annahme von Anderau richtig, daß das Quecksilber als Komponente einer Art Oxoniumverbindung an den CO-Gruppen vorliegt, dann wäre wohl eher Sulfierung in 1,4-Stellung zu erwarten, da bei Änderung der Bindungsverhältnisse im Anthrahydrochinonkern stets die 1,4-Stellung aufgelockert wird. Es besteht allerdings noch die Möglichkeit, daß diese 1,4-Sulfierung aus unbekannten Gründen sehr schwierig vor sich geht, wie ja überhaupt die 1,4-Stellung im Anthrachinon eine besondere Stellung einnimmt, sogar in färberischer Beziehung, da alle 1,4-Abkömmlinge besonders tiefe Farbe und gute Affinität zur Faser aufweisen. In diesem Falle müßte man sich die erleichterte 1,5-Disulfierung so vorstellen, daß an beiden CO-Gruppen durch Oxoniumbindung die benachbarten α -Stellungen aufgelockert werden, wobei die Bildung von 1,5-Säure sehr leicht, die Bildung der 1,4-Säure sehr erschwert ist. Es ist ja auch nicht möglich, 1,4-Dinitroanthrachinon durch direkte Nitrierung zu erhalten. Gegen diese Annahme spricht wieder die Bildung der 1,8-Säure, für welche diese Überlegung nicht zutrifft.

Ich habe versucht, die 1,4-Disulfosäure auf anderem Wege herzustellen, um die Existenzfähigkeit dieser Säure überhaupt nachzuweisen.

Noch aus einem anderen Grunde kann die Annahme von Anderau nicht richtig sein. Wie schon vorher erwähnt, entsteht bei der Einwirkung von Schwefelsäure, Nitrit und Quecksilber Chinizarin, wobei also die 1,4-Stellung aufgelockert ist. Außerdem aber müßte es möglich sein, durch Sulfierung der Molektilverbindung von Anthrachinon mit Antimontribromid, die dieselbe Konstitution wie die Anderausche Quecksilber-

verbindung hätte, α -Sulfierung zu erhalten. Alle in dieser Richtung unternommenen Versuche verliefen ergebnislos.

Und noch ein dritter Grund spricht gegen die Annahme von Anderau. Sulfate sind im allgemeinen zur Bildung von Molekülverbindungen nicht befähigt, da in ihnen das Restfeld zu klein ist. Das Quecksilber aber liegt, in welcher Form immer man es in die Reaktion bringt, als Sulfat vor.

Verwendet man ein quecksilberhaltiges Rückanthrachinon unter weiterem Zusatz von Quecksilber für eine α -Disulfierung, erhält man ganz normale Ausbeuten. Auch das Verhältnis der 1,5- zur 1,8-Disulfosäure fand ich unverändert. Es scheint als ob das Quecksilber in einer Form im Rückanthrachinon gebunden vorliegen würde, welche die Disulfierung besonders erleichtert.

Für technische Zwecke ist aus diesen Erscheinungen zu entnehmen, daß ein Rückchinon von der α -Monosulfierung nur noch für die α -Disulfierung verwendbar ist, auf keinen Fall aber für die α -Monosulfierung. Auch für eine β -Sulfierung ist es unbrauchbar, da infolge seines Quecksilbergehaltes stets erhebliche Mengen α -Sulfosäuren entstehen.

Auf Grund der Ergebnisse aller Versuche muß man annehmen, daß die Sulfierung des Anthrachinons in α -Stellung unter dem Einfluß von Quecksilber in der Weise verläuft, daß sich Quecksilbersulfat an eine α -Stellung in Form einer quecksilberorganischen Verbindung anlagert. Diese Verbindung wird im weiteren Verlaufe unter Ersatz des Quecksilbersalzrestes durch SO_3 zerlegt.

Die Disulfierung liefert auch einen Beweis dafür, daß die α -Sulfierung über eine quecksilberorganische Verbindung als Zwischenstufe verläuft. Sulfiert man nämlich eine möglichst von Quecksilber befreite α -Monosulfosäure ohne Zusatz von Quecksilber weiter, so erhält man in der Hauptsache 1,6- und 1,7-Disulfosäuren. Es ist also durch die Sulfierung in α -Stellung keine Auflockerung der beiden heteronuklearen α -Stellungen eingetreten, da sonst 1,5- bzw. 1,8-Anthrachinonsulfosäuren entstehen müßten. Es ist eben mit dem Molekül im Verhältnis zum Anthrachinon nichts geschehen, so daß die Weitersulfierung in β -Stellung und zwar in den beiden möglichen Stellungen 6 und 7 erfolgt.

Sulfiert man jedoch α -Monosulfosäure unter Zusatz von Quecksilber weiter, so erhält man die 1,5- und 1,8-Disulfosäuren, da nun neuerlich in α -Stellung die Bildung einer quecksilberorganischen Verbindung erfolgt. Auch bei der Weitersulfierung von β -Monosulfosäure unter Zusatz von Quecksilber erhält man in der Hauptachse 1,6- und 1,7-Disulfosäuren.

An dieser Stelle sei auch darauf verwiesen, daß die Angaben der D.R.P. 202398 und 170829, wonach man beim Arbeiten mit grobkörnigem Merkurisulfat aus Anthrachinon direkt hauptsächlich 1,6- und 1,7-Disulfosäure erhält, nicht ohne weiteres zutreffen. Man muß sich diese Sulfierung so vorstellen, daß infolge der Grobkörnigkeit des Merkurisulfates zuerst keine Lösung desselben erfolgt und daher β -Sulfosäure gebildet wird, die dann in Gegenwart des inzwischen gelösten Quecksilbers in α -Stellung zu 1,6- und 1,7-Disulfosäure weitersulfiert wird. Die beiden genannten Patente sind lediglich Deckungspatente ohne praktischen Wert, da man nur mit ausgesuchtem Merkurisulfat von ziemlicher Größe und Gleichmäßigkeit annähernd übereinstimmende Ergebnisse erzielt. Man hat die Reaktion nicht in der Hand und erhält stets wechselnde Gemische von α - α -, α - β - und β - β -Disulfosäuren, die nicht zu trennen sind.

Da es langwieriger Arbeit bedarf, um die α -Sulfosäuren vom Quecksilber zu befreien, muß man bei der Weitersulfierung ohne Zusatz von Quecksilber sich durch Analyse überzeugen, daß tatsächlich das Quecksilber entfernt ist, da man sonst ein unrichtiges Ergebnis erhält. Die Anwesenheit von Quecksilber im α -Salz dürfte auch die Ursache zur falschen Beobachtung von Roux und Martinet gewesen sein, daß sich α -Sulfosäure in β -Sulfosäure umlagert.

Man kann nach dem Vorhergesagten die Frage nach der Wirkungsweise des Quecksilbers als endgültig geklärt ansehen, trotzdem die Darstellung dieser Quecksilber-Anthrachinonverbindung nicht gelungen ist.

Versuche: Die Analysen wurden nach den Angaben von Bauer bzw. von Coppens vorgenommen, indem 2 g des Anthrachinons oder Sulfonates mit Schwefelsäure und Wasserstoffperoxyd behandelt wurden, bis die Lösung fast farblos geworden war, dann mit Ammoniak alkalisch gekocht und das

Quecksilber mittels Schwefelwasserstoff als Sulfid gefällt wurde. Die gefundene Menge Sulfid wurde auf den Gesamtansatz an Quecksilber umgerechnet, die Werte sind im Folgenden angegeben.

Die Mutterlauge wurde nach dem Filtrieren des Rückchinons verdünnt und das Quecksilber durch Fällen mit Schwefelwasserstoff bestimmt. Bei den Monosulfierungen wurde nur eine Dunkelfärbung der Laugen, aber keine Abscheidung beobachtet.

Ansatz der Sulfierungen: 100 g Anthrachinon, 1 g Quecksilber.

Monosulfierungen:

Nr.	Mutterlauge vom Rückchinon	Rückanthrachinon			Silbersalz g HgS = %
		kalt gewaschen g HgS = %	heiß gewaschen g HgS = %	sauer ausgekocht g HgS = %	
1	Dunkelfärbung	0,915 = 82,8	0,897 = 80,3	0,898 = 81,3	0,0696 = 6,3
2	"	0,935 = 84,6	0,941 = 85,2	0,910 = 82,4	0,0519 = 4,7
3	"	0,881 = 79,7	0,887 = 80,8	0,888 = 80,4	0,0618 = 5,6

Disulfierungen:

Nr.	Mutterlauge n. dem Aussalzen g HgS = %	1,5 Salz		1,8 Salz		Restsalz g HgS = %
		g HgS = %	g HgS = %	g HgS = %	g HgS = %	
4	0,0748 = 6,4	0,4792 = 41,8		0,2482 = 21,4		0,0708 = 6,1
5	0,0569 = 4,9	0,4499 = 39,8		0,2749 = 28,7		0,0441 = 3,8

Versuche zur Sulfierungsgeschwindigkeit. Die Versuche wurden nach der Normalvorschrift für die α -Monosulfierung gemacht. Ansatz: 208 g Anthrachinon, 100% d. Th. SO_3 , Temp. = 140°C (vgl. Fig. 21, S. 228).

Versuche zur Feststellung des Einflusses der Quecksilberkonzentration. Die Versuche wurden wie die vorhergehenden, jedoch mit 110% d. Th. SO_3 gemacht (vgl. Fig. 23, S. 229).

Versuch 68. 104 g Anthrachinon werden, wie bei der α -Monosulfierung beschrieben, sulfiert, hierauf wird auf 220°C aufgeheizt und 6 Stunden gehalten. Die Aufarbeitung erfolgt normal.

Erhalten wurden

26,4 g Rückchinon, Umsatz = 74,6%
 72,8 g 2-sulfosaures K. = 59,7%
 11,8 g 1-sulfosaures K. = 9,7%

Zur Verwendung gelangte ein Rückanthrachinon von einer α -Monosulfierung, das einen Gehalt von 0,63% Quecksilber hatte. Diesem Anthrachinon wurden weitere 0,4% Quecksilber zugesetzt und je 208 g dieses Anthrachinons mit 110% d. Th. SO_3 25 prozent. bei 140°C behandelt. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei der α -Monosulfierung beschrieben.

Nr.	Rückchinon g	Umsatz %	1-Säure g = %	2-Säure g = %	Disulfonate g = %	Verlust %
1	78,8	62,1	126,8 = 62,4	2,6 = 1,8	92,2 = 38,4	2,9
2	79,4	61,8	129,1 = 64,2	2,8 = 1,4	85,7 = 31,8	8,1
3	79,6	61,7	127,9 = 63,5	2,2 = 1,1	89,0 = 32,5	2,9

100 g Reinanthrachinon wurden mit 1 g Quecksilber und 90 g Monohydrat 6 Stunden bei 110°C geführt, hierauf 82 g SO_3 als Anhydrid zugesetzt und behandelt wie vorher.

Nr.	Rückchinon g	Umsatz %	1-Säure g = %	2-Säure g = %	Disulfonate g = %	Verlust %
4	85,2	64,8	63,4 = 62,5	1,4 = 1,4	45,2 = 32,7	8,4
5	84,8	65,7	64,4 = 61,6	1,8 = 1,2	47,8 = 34,1	8,1

104 g Rückanthrachinon mit einem Quecksilbergehalt von 0,60% wurden wie Versuch 15 der α -Disulfierung behandelt.

Nr.	1,5-Disulfosäure g = %	1,8-Disulfosäure g = %	Restsäuren ber. %
6	107,0 = 48,3	58,8 = 26,8	25,4
7	106,1 = 47,8	59,6 = 26,9	25,8
8	107,9 = 48,6	58,9 = 26,6	24,8

Sulfierung von α -Monosulfosäure

100 g α -Monosulfosäure, die nur noch Spuren von Quecksilber bei der quantitativen Analyse zeigt, wurde mit 110% d. Th. SO_3 40 prozent., wie bei der α -Disulfierung beschrieben, behandelt.

Nr.	$\alpha\beta$ -Disulfosäuren g Silbersalz = % d. Th.	$\alpha\alpha$ -Disulfosäuren g Anthrachinon = % d. Th.
1	70,2 = 81,5	6,9 = 12,0
2	67,8 = 78,8	6,2 = 10,8
3	69,1 = 80,8	5,9 = 10,8

Wie vorher wurden 100 g α -Monosulfosäure, jedoch unter Zusatz von 1% Quecksilber, sulfiert.

Nr.	$\alpha\beta$ -Disulfosäuren g Silbersalz = % d. Th.	$\alpha\alpha$ -Disulfosäuren g Anthrachinon = % d. Th.
4	18,6 = 15,8	47,6 = 82,8
5	12,8 = 14,8	46,9 = 81,2
6	18,9 = 16,2	46,2 = 80,0

100 g β -Monosulfosäure wurden wie vorher unter Zusatz von 1% Quecksilber sulfiert.

Nr.	$\alpha\beta$ -Disulfosäuren g Silbersalz = % d. Th.	$\alpha\alpha$ -Disulfosäuren g Anthrachinon = % d. Th.
7	59,6 = 69,2	9,7 = 16,8
8	58,8 = 68,8	10,6 = 18,8

Katalyse bei der Anthrachinonsulfierung

Die Wirkung des ausgesprochenen Sulfierungskatalysators bei der Anthrachinonsulfierung, des Quecksilbers, wurde im Vorhergehenden eingehend erörtert. Hier sollen nun Versuche besprochen werden, die unter Zusatz der verschiedensten Metalle oder ihrer Salze vorgenommen wurden. Die hierbei zur Verwendung gekommenen Metalle wurden in Mengen von 1% des angewandten Anthrachinons zugesetzt, da es sich darum handelte, eventuelle katalytische Wirkungen festzustellen.

In der Literatur sind als Katalysatoren bei der Anthrachinonsulfierung außer Quecksilber nur noch Vanadinsalze genannt. Thümmler¹⁾ erklärt die Wirkung der Vanadinsalze als Reaktionsbeschleuniger und behauptet, bei Zusatz von Vanadinsulfat keine Anthrachinonverluste zu haben, während man sonst 20% Verluste hat. Eine ortsbestimmende Wirkung des Vanadins stellte er nicht fest.

¹⁾ D. R. P. 214156; Friedländer 9, 670.

Beim Nacharbeiten der im Patent angegebenen Vorschrift erwies es sich als unmöglich, übereinstimmende und brauchbare Ergebnisse zu erzielen, vor allem deshalb, weil bei Verwendung von 60 prozent. Oleum das Sulfierungsgemisch sich sehr schlecht röhren läßt und auch große SO₃-Verluste auftreten. Bei Veränderung der Reaktionsbedingungen wurden die in den Fig. 21 und 22 niedergelegten Ergebnisse erzielt. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist bei der Monosulfierung etwas größer als ohne Zusatz, doch ohne wesentlichen technischen Effekt. Das Verhältnis der Mono- zur Disulfierung wird etwas zu ungünstigen der Monosulfierung verschoben. Die Disulfierung erfolgt ebenfalls, wie schon Anderau¹⁾ feststellte, etwas rascher als ohne Vanadinzusatz. Außerdem verschiebt sich das Verhältnis der 2,6- zur 2,7-Säure zugunsten der letzteren. Dagegen konnte die Angabe von Anderau, daß viel mehr (es sind aber nirgends Zahlen angegeben) Oxysulfosäuren entstehen, nicht bestätigt werden.

Als Ergebnis der Versuche unter Zusatz von Vanadinsulfat läßt sich sagen, daß eine nennenswerte Änderung der Sulfierungsergebnisse nicht zu erzielen ist.

Dasselbe muß von allen im Folgenden genannten Zusätzen gesagt werden. Es ist mir mit keinem dieser Zusätze gelungen, anders substituierte Sulfosäuren oder in anderen Mengenverhältnissen entstehende Sulfosäuren festzustellen.

Versuche. Zusatz: Vanadinsulfat. Ansatz: 104 g Anthrachinon, 100% d. Th. SO₃, 20 prozent.; Dauer des Aufheizens 1 Stunde; Temperatur = 140° C. 0,2% des A'ons Vanadinsulfat (vgl. Fig. 21, S. 228).

Versuche zur Disulfierung. Ansatz: 104 g Anthrachinon, 0,5% Vanadinsulfat; sonst wie die β -Disulfierung (vgl. Fig. 22, S. 228).

Verschiedene Zusätze. Alle Versuche wurden nach der Normalvorschrift für die β -Monosulfierung mit 100 g Anthrachinon durchgeführt. Die erhaltenen Monosulfonate wurden durch Überführen in Chloranthrachinon in allen Fällen als Silbersalz identifiziert.

¹⁾ A. a. O.

Nr.	Zusatz	Umsatz	Silbersalz g = % d. Th.
1	Pb	60,9	64,4 = 71,0
2	Ag	60,6	63,6 = 70,6
3	Bi	59,0	62,5 = 71,1
4	Cd	61,5	63,9 = 69,8
5	Cu	60,5	63,8 = 70,2
6	As	58,8	61,8 = 70,0
7	Sb	60,6	64,2 = 71,1
8	Sn	58,5	61,2 = 70,2
9	Fe	60,9	64,4 = 71,0
10	Co	58,1	60,8 = 69,8
11	Ni	60,8	62,9 = 70,0
12	Al	61,0	64,6 = 71,1
13	Cr	58,5	60,7 = 69,6
14	Mn	59,0	61,7 = 70,2
15	Zn	60,0	61,8 = 68,6
16	Ce	61,1	63,7 = 70,0
17	La	58,5	61,5 = 70,6
18	Wo	60,6	62,0 = 68,6
19	Ti	60,5	63,2 = 70,1
20	B ₂ O ₃	58,1	60,7 = 70,1

Von allen genannten Stoffen wurde 1% vom Anthrachinongewicht zugesetzt. Zur Verwendung kamen die wasserfreien Sulfate.

VI. Mitteilung

Der Einfluß von Verunreinigungen des Anthrachinons bei der Sulfierung

Zusätze bei der Anthrachinonsulfierung

Vorweggenommen sei, daß unter Zusätzen bei der Anthrachinonsulfierung Stoffe verstanden sind, die nicht katalytisch wirksam sind, sondern durch ihre Anwesenheit indirekt das Sulfierungsergebnis verändern. An zahlreichen Stellen der Literatur wird¹⁾ darauf hingewiesen, daß die Gegenwart von Methylanthrachinon, Paraffinen, Anthracen und anderen organischen Produkten sich sehr schädlich bei der Alizarinherstellung bemerkbar macht. An keiner Stelle der Literatur werden aber hierbei nähere Angaben über diese Wirkung gemacht, lediglich auf schlechte Ausbeuten wird hingewiesen. Es ist

¹⁾ Houben, Das Anthracen und die Anthrachinone S. 294; Ullmann, Enzykl. der t. Chem. S. 201, II. Aufl.

nun von größtem technischem Interesse, die Wirkung solcher organischer Zusätze bei der Anthrachinonsulfierung zu studieren. In der Technik ist es bekannt, daß Verunreinigungen organischer Natur Ursache geringerer Ausbeuten, vor allem bei der β -Monosulfierung, sind. Ich habe daher den schädlichen Einfluß organischer Verunreinigungen bei der β -Monosulfierung untersucht.

Zur Verwendung kamen die im Anthrachinon bei nicht genügender Reinigung vorhandenen β -Methylanthrachinon, Paraffine, Anthracen, Carbazol und Di-Antron. Weiter wurde noch als leicht oxydierbarer Stoff Rohrzucker zugesetzt.

1. β -Methylanthrachinon. Viele Anthracene, vor allem solche englischer Herkunft, enthalten beträchtliche Mengen an β -Methylantracen, das im Laufe der Verarbeitung infolge seiner dem Anthracen ähnlichen Eigenschaften nur schwer zu entfernen ist. Bei der Reinigung technischen Rohanthracens mittels organischer Lösungsmittel ist es nur bei Einhaltung entsprechender Vorsichtsmaßregeln möglich, das β -Methylantracen zu entfernen. Es kommt daher häufig genug in technischem Reinalthracen in Mengen bis zu 2% vor. Bei der Oxydation des Anthracens mittels Chromsäure wird auch das β -Methylantracen zum β -Methylanthrachinon oxydiert, das wiederum infolge seiner dem Anthrachinon ähnlichen Eigenschaften schwer zu entfernen ist. Dies ist die Ursache, daß auch im gereinigten Anthrachinon, wie es für die Sulfierung verwendet wird, hie und da β -Methylanthrachinon bis zu 1,5% vorkommt und dann Anlaß zu Störungen im Betriebe gibt.

Es wurde β -Methylanthrachinon unter den Bedingungen der β -Anthrachinon-mono- und -disulfierung sulfiert und hierbei festgestellt, daß bei diesen Bedingungen Produkte erhalten werden, die bedeutend ungünstigere Eigenschaften zeigen als die entsprechenden Anthrachinonsulfosäuren.

Ferner habe ich Versuche gemacht, um festzustellen, welchen Einfluß Zusätze bestimmter, in technischen Grenzen möglicher Mengen an β -Methylanthrachinon bei der β -Sulfierung des Anthrachinons haben. Hierbei wurde die Feststellung gemacht, daß bereits der Zusatz von 1% β -Methylanthrachinon die Ausbente an isolierbaren Salzen herabsetzt, ganz abgesehen davon, daß auch die Krystallform, und damit die Filtrierbar-

keit, leidet. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß ein Anthrachinon mit einem Gehalt von 1 % und mehr β -Methylanthrachinon für die Verarbeitung auf β -Anthrachinonsulfosäuren schlecht geeignet ist, wie es ja auch in der Literatur, allerdings ohne Angabe von Zahlenmaterial, mehrfach behauptet wurde. Die Ursache dieser verminderten Brauchbarkeit eines so verunreinigten Anthrachinons scheint nach den vorliegenden Versuchsergebnissen in der löslichkeitserhöhenden Eigenschaft der β -Methylanthrachinonsulfosäuren zu liegen und außerdem in der hierdurch verursachten, für die Filtration ungünstigen, die Krystallisation behindernden Wirkung auf die Anthrachinonsulfonate. Eine tatsächliche Verminderung der Ausbeute an Anthrachinonsulfosäure, d. h. ein abnormal hoher Verlust an Anthrachinon, konnte nicht festgestellt werden.

2. Paraffine. Eine weitere Verunreinigung des technischen Reinanthrachinons sind Paraffine, die entweder aus zum Reinigen verwendeten Lösungsmitteln, z. B. Solventnaphtha, oder aus zur Verschickung verwendeten alten Fässern (vgl. Iljinski in Houben, „Das Anthracen und die Anthracchine“) stammen können.

Versuche unter Zusatz geringer Paraffinmengen zum Anthrachinon ergaben eine beträchtlich herabgesetzte Ausbeute. Die Wirkung ist aber, im Gegensatz zu den Erfahrungen mit β -Methylanthrachinonzusatz, eine grundsätzlich andere. Es tritt hier eine Verminderung des Umsatzes und damit eine Verminderung der gewichtsmäßigen Ausbeute ein, ohne daß aber ein Ausbeuteverlust auf umgesetztes Anthrachinon zu bemerken ist. Durch die Paraffine wird ein Teil des SO_3 verbraucht, der für die Sulfierung verloren geht. Der wirtschaftliche Schaden kann bei der technischen Sulfierung hierdurch bedeutend werden, kann aber durch Zugabe einer entsprechenden Menge SO_3 bei den nächsten Operationen vermieden werden, während dies bei Verunreinigung durch β -Methylanthrachinon unmöglich ist.

3. Anthracen. Die Oxydation des Anthracens zu Anthrachinon wird stets so geleitet, daß noch gewisse, allerdings möglichst geringe Mengen Anthracen vorhanden sind. Dies hat seinen Grund darin, daß beim vollständigen Oxydieren des Anthracens schon zu viel vom Anthrachinon zerstört wird.

Das im Rohanthrachinon enthaltene Anthracen wird bei den verschiedenen Reinigungsverfahren entfernt. Einfache Sublimation genügt zu diesem Zwecke allerdings nicht, sondern es muß noch ein Umlösen aus organischen Lösungsmitteln oder ein Behandeln mit Schwefelsäure, die das Anthracen leicht sulfiert, angeschlossen werden. Immerhin kann Anthracen als Verunreinigung des Anthrachinons mit in die Sulfierung gelangen.

Aus den Versuchen, die unter Zusatz verschiedener Mengen Anthracen vorgenommen wurden, ergab sich, daß auch Anthracen, ebenso wie Paraffin und Methylanthrachinon, die Ausbeute herabsetzt. Die Wirkung ist die gleiche, wie die der Paraffine, nämlich ein Verbrauchen von SO_3 und hierdurch ein Sinken des Umsatzes. Es gilt hier das Gleiche wie das beim Paraffin Gesagte: Größere wirtschaftliche Schäden können durch Zugabe von mehr SO_3 zum Ansatz verhindert werden.

4. Carbazol und Dianthron. Beide sind im Rohanthrachinon enthaltene Verunreinigungen, das Carbazol allerdings nur bei nicht ordnungsgemäß verlaufener Oxydation. Beide Verunreinigungen verursachen keine bemerkbare Schädigung der Sulfierung.

5. Rohrzucker. In der Technik macht sich bei der Sulfierung nicht ganz reiner Anthrachinone eine starke SO_3 -Entwicklung bemerkbar, die auf weitgehenden Abbau der Verunreinigungen durch Oxydation schließen läßt. Hierbei muß natürlich ebenfalls der Sulfierungsumsatz sinken, da SO_3 für diesen Zweck verbraucht wird. Dies ist tatsächlich der Fall. Als leicht oxydierbarer Stoff wurde Rohrzucker zugesetzt und eine bedeutende Abnahme des Umsatzes festgestellt. Anthrachinonverlust tritt hierbei nicht auf.

6. Technisches Rohanthrachinon. Ein technisches Rohanthrachinon von 96 %, Anthrachinongehalt wurde ohne Reinigung der Sulfierung unterworfen. Hierbei habe ich eine sehr bedeutende Herabsetzung des Umsatzes und außerdem, wie beim β -Methylanthrachinon eine krySTALLisationsverhindernde Wirkung der Verunreinigungen festgestellt. Bei einem normalen Umsatz, wie man ihn bei der Sulfierung von Reinantrachinon erhält und wie man ihn durch größere SO_3 -Mengen auch beim Rohanthrachinon erzielen kann, zeigt sich eine

scheinbar verminderte Ausbeute, die aber durch die geänderten Löslichkeitsverhältnisse nur vorgetäuscht wird.

In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß in der Technik bei der β -Monosulfierung geringere als normale Ausbeuten auftreten können, bei denen man auch einen wirklichen Anthrachinonverlust, der größer als der normale von 2—3% ist, annehmen muß. Dieser Verlust an Anthrachinon ist nur beim Arbeiten in Eisen bemerkbar. Ein schlechtes Anthrachinon, das in Eisen eine solche abnormale Ausbeute gibt, gibt bei der Sulfierung in Glas normale Ausbeuten. Es ist also die Anwesenheit von Eisen nötig, um diese geringere Ausbeute, d. h. einen Abbau von Anthrachinon, zu bewirken. Die Anwesenheit von Eisen in Verbindung mit SO_3 scheint die Zerstörung von Anthrachinon katalytisch zu beeinflussen. Jedoch ist auch die chemische Zusammensetzung des Eisens und seine Krystallform von Bedeutung, da solche Anthrachinone nicht immer in Eisen jene niedrigen Ausbeuten ergeben.

Ich habe nun diesen Umstand auf Grund der Ergebnisse vorstehend beschriebener Versuche näher geprüft und glaube, festgestellt zu haben, daß auch hier neben einem geringen Abbau von Anthrachinon keine verminderte Ausbeute vorliegt, d. h. nicht alles fehlende Anthrachinon wirklich fehlt, sondern daß infolge löslichkeitserhöhender Wirkung irgendwelcher Verunreinigungen des Anthrachinons ein solcher Abbau nur vorgetäuscht wird, da Monosulfosäure als Disulfosäure zur Berechnung kommt. Inwieweit im technischen Großmaßstabe die Reaktionen noch anders verlaufen können, läßt sich nach Laboratoriumsversuchen nicht ohne weiteres sagen.

Jedenfalls sieht man aus dem Vorstehenden, daß die Reinheit des Anthrachinons für die Ausbeuten bei der β -Monosulfierung von größter Bedeutung ist. Gerade Verunreinigungen, die großen Schaden bei der technischen Sulfierung anrichten können, werden bei den üblichen Anthrachinonanalysen als Anthrachinon mitbestimmt, da z. B. β -Methylanthrachinon fast dieselben Eigenschaften zeigt wie Anthrachinon, Paraffin aber als bei der Sulfierung unangreifbar wieder mit dem Anthrachinon abgeschieden und gewogen wird. Es ist daher die Auswahl der Reinigungsmethode für das Anthrachinon sowie

beinliches Arbeiten im Betriebe von größter technischer Bedeutung.

Versuche: Die Versuche wurden genau nach den bei der β -Monosulfierung gemachten Angaben durchgeführt. Die Aufarbeitung einzelner Operationen erfolgte etwas anders, was dann jeweils vermerkt wird.

Sulfierung des β -Methylanthrachinons nach den Bedingungen von
Versuch Nr. 7 der β -Monosulfierung

(In der Klammer die Werte des Versuchs Nr. 7).

Ansatz 111 g.	Rückanthrachinon . . .	17,4% (36,4%)
Umsatz	82,6% (68,6%)	
Monosulfonat	45,7% (70,8%)	

Das monosulfosaure Salz kam erst nach 48 stündigem Stehen in schleimiger, sehr schlecht filtrierbarer Form aus der Lösung heraus. Die Mutterlaugen wurden nicht weiter untersucht, doch enthalten sie sicher noch beträchtliche Mengen Monosulfosäure.

Versuche unter Zusatz von β -Methylanthrachinon:
Ansatz 104 g Anthrachinon

Nr.	β -Methyl-a'on %	Umsatz %	Silbersalz g = %	Disulfonate g = %	Chloroxy- %	Verlust %
7	0,0	68,6	69,9 = 70,8	34,8 = 26,6	1,5	1,1
1	0,5	68,5	68,6 = 69,7	= normal, nicht weiter untersucht		
2	1,0	64,8	59,0 = 59,9	38,5 = 29,8	2,8	8,5
3	1,0	65,8	58,8 = 57,2	41,5 = 30,6	1,7	10,5
4	2,0	68,6	51,4 = 52,2	46,1 = 35,2	2,6	10,0

Es ist also ein Verlust von ungefähr 10% Anthrachinon eingetreten. Diese 10% fehlen als Silbersalz. Zur Kontrolle wurden die Disulfonate mit Ätzkali verschmolzen. Die erhaltene Alizarinmarke, die ungefähr einem technischen Alizarin Rotstich entsprechen soll, war bei den Versuchen 1, 3 und 4 viel blauer und enthielt nach Musterung 20—30% Alizarinrot B. Unter Berücksichtigung des Umstandes, daß bei der Ätzkalischmelze aus den Disulfosäuren nur Anthrapurpurin und Flavopurpurin entstehen können, die beide bedeutend gelbstichigere Färbungen als das Alizarin und die erhaltenen Farbstoffe geben, kann nur eine Mischung mit Alizarin vorliegen,

das wieder nur aus Silbersalz entstanden sein kann. Unter Annahme der aus der Färbung errechneten Mengen Silbersalz in den Disulfosäuren ergibt sich nachstehende Bilanz:

Nr.	Silbersalz g = %	Disulfonate g = %	Chloroxyason %	Summe %	Verlust %	Alizarin B %
4	51,4 + 18,9 = 66,8	82,9 = 24,6	2,6	93,5	6,5	80
2	59,0 + 7,7 = 67,6	80,7 = 23,4	2,8	93,3	6,7	20
3	58,3 + 10,4 = 67,4	81,1 = 23,0	1,7	92,1	7,9	25

Unter Berücksichtigung der Ungenauigkeit einer Gehaltsbestimmung aus der Färbung und Kalischmelze ist immerhin zu ersehen, daß beträchtliche Mengen an Monosulfosäure vorhanden sind. Es wurde daher nach einer Methode gesucht, die Monosulfosäure direkt nachzuweisen.

Die Chlorierung der Anthrachinon-disulfosäuren verläuft so, daß zuerst eine Chlorsulfosäure entsteht, die erst im weiteren Verlauf zum Dichloranthrachinon weiterchloriert wird. Diese zweite Stufe der Chlorierung verläuft nun wohl infolge der schwereren Löslichkeit der Chlorsulfosäure, besonders bei den β - β -Disulfosäuren, bedeutend langsamer. Ich habe daher versucht, mit einem Unterschluß an Chlor eventuell vorhandene Monosulfosäure zu chlorieren, die Disulfosäuren aber nur bis zur Chlorsulfosäure, die dann durch Auskochen mit Wasser entfernt werden können. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse bei der Kalischmelze wurde ein durchschnittlicher Gehalt von 30, 20 und 25 % Monosulfosäure angenommen. Sodann wurden die Erfahrungen bei der Herstellung der Chloranthrachinone aus Sulfosäuren dahingehend verwertet, daß eine Spur Eisen bei der Chlorierung zugesetzt wurde. Diese Überlegungen erwiesen sich als zutreffend. Es wurde reines β -Chloranthrachinon erhalten, das durch Mischschmelzpunkt einwandfrei identifiziert werden konnte.

Nr.	β -Chlorason g = %	Schmp.	Misch- schmp. 2	Ausbeute %		Summe %	Verlust %
				Ausbeute %	Summe %		
4	12,5 = 16,8	209/10	209/10	52,2 + 16,8 + 2,6 + 23,0	94,1	5,9	
2	7,5 = 9,8	209	209/10	59,9 + 9,8 + 2,8 + 22,2	94,2	5,8	
3	11,5 = 14,3	209/10	209/10	57,2 + 14,3 + 1,7 + 20,6	98,8	6,2	

Auch hier ist natürlich die Bestimmungsmethode nicht absolut genau. Doch ist mit größter Deutlichkeit zu sehen, daß der Verlust an Anthrachinon sich nur wenig über den üblichen Beträgen bewegt. Jedenfalls ist die Ausbeute an β -Monosulfosäure vorhanden.

Paraffine. Die Versuche wurden wie bei der β -Monosulfierung beschrieben durchgeführt. Zu 104 g Anthrachinon wurden 0,5, 1,0 und 1,5% technische Paraffine zugesetzt.

Nr.	Paraffine %	Umsatz %	Silbersalz g = %	Disulfonate g = %	Summe %	Fehlt %
7	0,0	68,6	69,9 = 70,8	84,9 = 26,6	97,4	2,6
5	0,5	45,8	50,0 = 71,2	21,9 = 28,5	94,7	5,3
6	1,0	40,1	42,7 = 68,6	23,1 = 28,0	96,8	3,4
8	1,5	81,6	83,6 = 68,7	18,4 = 27,9	96,6	3,4

Die beiden folgenden Versuche wurden mit 180 und 150% d. Th. SO₃, sonst wie Versuch 6 durchgeführt.

9	1,0	59,6	68,8 = 69,2	20,8 = 24,7	98,9	6,1 = 180
10	1,0	65,8	70,8 = 69,8	34,2 = 25,4	95,2	4,8 = 150

Anthracen. Die Versuche wurden genau wie die unter Paraffinzusatz durchgeführt, Ansatz 100 g Anthrachinon 100% ig.

Nr.	Anthracen %	Umsatz %	Silbersalz g = %	Disulfonate g = %	Summe %	Fehlt %
7	0,0	68,6	69,9 = 70,8	84,9 = 26,6	97,4	2,6
11	0,5	55,4	58,8 = 71,2	26,2 = 28,9	95,1	4,9
12	1,0	40,7	42,2 = 69,6	19,8 = 24,7	94,8	5,7
18	1,5	88,9	85,5 = 70,8	16,7 = 24,9	95,2	4,8

Bei Verwendung von 180 bzw. 150% d. Th. SO₃.

14	1,0	60,8	68,5 = 70,6	20,7 = 24,9	95,5	4,5 = 180
15	1,0	64,9	67,4 = 69,7	33,9 = 26,4	96,1	3,9 = 150

Carbazol (C) und Dianthron (D): Die Versuche wurden ebenso durchgeführt wie die mit Paraffinzusatz.

Nr.	Zusatz %	Umsatz %	Silbersalz g = %	Disulfonate g = %	Summe %	Fehlt %
7	0,0	68,6	69,9 = 70,8	84,9 = 26,6	97,4	2,6
16	1,0 C	62,4	65,1 = 70,1	31,5 = 25,5	95,6	4,4
17	2,0 C	64,1	66,7 = 69,7	33,5 = 26,4	96,1	3,9
18	1,0 D	68,9	68,0 = 71,4	31,4 = 24,8	96,2	3,8
19	2,0 D	62,4	65,4 = 70,8	31,0 = 25,1	95,4	4,6

Rohrzucker: wie vorher.

Nr.	Zusatz %	Umsatz %	Silbersalz g = %	Disulfonate g = %	Summe %	Fehlt %
20	1,0	51,4	52,6 = 68,7	27,4 = 26,9	95,6	4,4
21	2,0	86,2	87,9 = 70,2	18,9 = 26,4	96,6	3,6

Rohanthrachinon: Es wurde ein technisches Rohanthrachinon von 96,4% Gehalt mit verschiedenen Mengen Oleum 20 prozent. sulfiert. Ansatz 100 g.

Nr.	SO ₃ % d. Th.	Rück- chinon g	Umsatz %	Silbersalz g = %	Disulfonate g = %	Ausbeute %	Verlust %
22	100	47,7	52,3	20,8 = 52,3	17,8 = 38,6	85,9	14,1
23	120	57,7	42,8	37,6 = 59,6	28,8 = 28,2	87,8	12,2
24	150	41,8	58,7	53,7 = 61,4	31,3 = 26,9	88,8	11,7
25	100	49,8	50,7	18,6 = 50,7	17,4 = 35,7	86,4	13,6

Die Disulfonate wurden bei den Versuchen unter Zusatz von β -Methylanthrachinon mit einem Unterschub an Chlorat in die Chloranthrachinone verwandelt, wobei β -Monochloranthrachinon erhalten wurde. Unter Annahme von durchschnittlich 2% Oxsulfosäuren ergibt sich folgende Bilanz.

Nr.	Silbersalz %	Disulfonate %	Oxyulfos. %	Summe %	Verlust %
22	50,7 + 18,8 = 69,0	21,8	2,0	92,8	7,7
23	62,8 + 15,8 = 67,5	22,4	2,0	91,9	8,1
24	59,6 + 9,4 = 69,0	20,7	2,0	91,7	8,3
25	61,4 + 7,9 = 69,3	21,0	2,0	92,8	7,7

Auch hier ist also die Normalausbeute von ungefähr 70% d. Th. Silbersalz erreicht.

Disulfierung von 2-Methylanthrachinon

100 g β -Methylanthrachinon wurden mit 120% d. Th. SO₃ als 40 prozent. Oleum bei 150°C behandelt, bis 2 Stunden nach eingetretener Wasserlöslichkeit. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei der Disulfierung beschrieben.

Nr.	2,6-Disulfosäuren g = %	2,7-Disulfosäuren g = %	Restsäuren ber. %
26	58,5 = 30,2	73,4 = 38,2	81,8
27	54,5 = 28,4	73,8 = 38,4	88,2

Aus den vorstehenden Zahlen und aus der Tatsache, daß beträchtliche Mengen von β -Monochloranthrachinon gefunden wurden, die nur aus Monosulfosäure entstanden sein können, ergibt sich, daß die Sulfierung von Rohanthrachinon nicht unter Anthrachinonverlust verläuft, sondern daß infolge der löslichkeitserhöhenden Wirkung der sulfierten oder abgebauten Verunreinigungen große Mengen Monosulfonat in Lösung bleiben, die dann, mit dem Disulfonat abgeschieden und als solches berechnet, einen Anthrachinonverlust vortäuschen.

Da ein Anthrachinonverlust von 8% immer noch zu hoch ist, wurde die nach dem Aussalzen der Disulfonate anfallende Mutterlauge von Versuch 28 nach dem Kalken und Umsetzen mit Soda zur Trockne gedampft und die erhaltenen Sulfonate in die Chloranthrachinone übergeführt. Hierbei wurden gefunden: 6,5 g Dichloranthrachinone entsprechend 4,9%, und 2,86 g Chloroxyanthrachinone = 1,9%. Während man bei normalen Mutterlaugen nur ungefähr 1% des Anthrachinons als Dichloranthrachinone findet. Es tritt also auch beim Aussalzen der Disulfonate diese löslichkeitserhöhende Wirkung auf. Bei Berücksichtigung dieses Umstandes fällt der Anthrachinonverlust auf die normale Höhe von 3—4%.

VII. Mitteilung

Der Einfluß anorganischer Sulfate bei der Anthrachinon-sulfierung

Der Zusatz von anorganischen Salzen bei Sulfierungen ist oft angewendet worden.¹⁾ Im D.R.P. 113784 ist die Sulfierung unter Zusatz von Natriumpolysulfat beschrieben. Ich habe die Sulfierung von Anthrachinon bei Gegenwart verschiedener Sulfate untersucht in der Absicht, eine günstigere Monosulfierung zu erhalten als ohne Zusatz. Das Salz sollte die

¹⁾ Houben, Methoden d. org. Chemie, III. Aufl., Bd. 8, S. 1294.

gebildete Monosulfosäure aussalzen und so der Disulfierung entziehen. Diese Annahme erwies sich als nicht zutreffend.

Das Salz kann auf zwei verschiedene Weisen wirksam sein. Einmal kann das Sulfat aussalzend auf die gebildete Monosulfosäure einwirken, so daß eine Weitersulfierung zur Disulfosäure erschwert ist, zum andern kann infolge der Bildung von Natriumpyrosulfat die Konzentration des freien SO₃ herabgesetzt werden, wodurch eine bevorzugte Bildung von Monosulfosäure unter Herabsetzung des Umsatzes nach den Ergebnissen der β -Monosulfierung zu erwarten ist. Ist die erste Annahme richtig, dann muß ein Austausch des Natriumsulfats gegen Kaliumsulfat, Magnesiumsulfat oder Calciumsulfat infolge der geringeren Löslichkeit der betreffenden sulfosauren Salze eine Verbesserung des Ausbeuteverhältnisses von Monosulfosäure zu Disulfosäure zugunsten der ersteren eintreten. Aus den nachfolgenden Versuchen ist zu ersehen, daß dies nicht zutrifft. Jedenfalls ist die geringe Verbesserung der Ausbeute an β -Monosulfosäure nicht genügend, um diese Erklärung zuzulassen.

Es bleibt noch die zweite Annahme, daß infolge Bildung von Natriumpyrosulfat die SO₃-Konzentration herabgesetzt und hierdurch die Monosulfierung begünstigt wird. Wenn diese Annahme richtig ist, müssen folgende Beobachtungen zu machen sein. Der Umsatz muß bei Zusatz von Sulfaten unter sonst gleichen Bedingungen sinken, durch größeren SO₃-Überschuß oder höhere Temperatur aber gesteigert werden können, da bei höherer Temperatur der Zerfall von Natriumpyrosulfat in Natriumsulfat und freies SO₃ weiter fortgeschritten sein wird als bei niedriger. Auch wird bei steigender SO₃-Konzentration der Schwellenwert der Sulfierung leichter überschritten werden. Alle vorstehenden Überlegungen konnten durch die Ergebnisse der Versuche bestätigt werden. Die Verhältnisse bei der Sulfierung liegen natürlich in Wirklichkeit nicht so einfach wie die Annahme der Bildung von Natriumpyrosulfat. Wir haben ein Gemisch von Schwefelsäure, freiem SO₃, Natriumsulfat, Natriumpyrosulfat und SO₃, infolge Zerstörung organischer Substanz, das im Gleichgewicht bei Beginn der Reaktion ist, dann aber dauernd Verschiebungen erleidet. Über den jeweiligen Gleichgewichtszustand dieser inhomogenen Mischung läßt sich

ohne weiteres mehr nicht aussagen. Die äußere Wirkung, in diesem Falle die Sulfierungswirkung dieses Gemisches, ist aber so, als ob durch Bildung von Natriumpyrosulfat die SO_3^- -Konzentration so weit herabgesetzt würde, daß die Monosulfierung zugunsten der Disulfierung in den Vordergrund tritt.

Auch unter Zusatz von Sulfaten konnte die Anthrachinon-sulfierung nicht so geleitet werden, daß ausschließlich Monosulfosäure entsteht. Lediglich die Disulfierung kann auf Kosten der Monosulfierung zurückgedrängt werden. Dieser an sich wertvolle technische Effekt wird aber nun leider dadurch wieder aufgehoben, daß beim Steigern des Umsatzes bis zur vollständigen Sulfierung des Anthrachinons die Disulfierung wieder stark in den Vordergrund tritt. In diesem Falle ist also ein technischer Vorteil nicht vorhanden. Sulfiert man jedoch nur so weit, daß die Monosulfosäure in überwiegender Menge entsteht, bleibt noch unsulfiertes Anthrachinon zurück. Da man zur Erzielung einer genügenden Wirkung vom Sulfat mindestens $\frac{1}{2}$ Mol auf 1 Mol Anthrachinon verwenden muß, ist beim Verdünnen der Sulfierung mit Wasser bereits soviel Salz vorhanden, daß ein großer Teil des Monosulfonates ausfällt. Bei der Schwerlöslichkeit der Monosulfonate auch in heißem Wasser ist ihre Trennung vom Rückanthrachinon dann derart erschwert, daß das Verfahren für technische Zwecke nicht in Frage kommt. Immerhin ist die Reaktion hinreichend interessant und gibt die Möglichkeit, β -Monosulfosäure im Laboratorium in besserer Ausbeute als nach dem gewöhnlichen Verfahren herzustellen.

Noch eine andere Beobachtung machte ich bei der Aufarbeitung der Sulfierungen mit quantitativem Umsatz, die ebenfalls die Richtigkeit der zweiten Annahme für die Wirksamkeit des Sulfatzusatzes bestätigt. Sulfiert man nämlich unter Zusatz von Sulfaten auf β -Disulfosäuren, so erhält man nur noch Spuren von α, β -Disulfosäuren und Oxsulfosäuren, die vernachlässigt werden können, so daß man praktisch eine quantitative β -Disulfierung vorliegen hat, die auch quantitativ aufgearbeitet werden kann. Nach Abscheiden der 2,6-Disulfosäure kann man die Mutterlauge, die nur noch Spuren 2,6-Disulfosäure enthält, kalken, mit Soda umsetzen und zur Trockne eindampfen, wobei man praktisch reines 2,7-Disulfonat

erhält. Der Schmelzpunkt des daraus hergestellten Dichlor-anthrachinons liegt nur 6—8° C unter dem theoretischen. Die Oxydationswirkung des SO₃ wird also durch Verkleinerung der Konzentration in diesem Falle, trotz der hohen Temperatur, fast vollständig aufgehoben. Die Qualität der erhaltenen 2,7-Disulfonate wurde durch Überführen in Anthrapurpurin und vergleichende Färbung festgestellt.

Der geringe Unterschied im Sulfierungsergebnis bei Verwendung von Kaliumsulfat, Magnesiumsulfat und Calciumsulfat statt Natriumsulfat ist vollkommen mit der größeren oder kleineren Dissoziationsstendenz der einzelnen Pyrosulfate erklärt, was sich auch darin äußert, daß mit steigendem Umsatz die Ausbeute an Monosulfosäure bei sonst gleichen Bedingungen abnimmt. Die Versuche, die im folgenden zusammengestellt sind, wurden der Übersichtlichkeit wegen in den Figg. 24—30 graphisch dargestellt. Aus diesen Kurvenbildern ergeben sich folgende Gesetzmäßigkeiten:

1. Bei Zusatz von anorganischen Salzen in molaren Mengen bei der Anthrachinon-β-monosulfierung steigt die Ausbeute an Monosulfosäure auf Kosten der Disulfierung.
2. Gleichzeitig sinkt die Sulfierungstendenz und der Umsatz.
3. Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt, so daß die Sulfierung in einer Stunde beendet ist.
4. Es ist zur Erzielung des gleichen Umsatzes, wie bei einer Sulfierung ohne Zusatz, eine Steigerung der Temperatur nötig.
5. Der Wirkung nach geordnet, wird der Umsatz immer kleiner bei Zusatz molarer Mengen Natriumsulfat-Kaliumsulfat-Magnesiumsulfat-Calciumsulfat.
6. Der Wirkung nach geordnet, wird die Ausbeute an Monosulfosäure immer größer bei Zusatz von Natriumsulfat-Kaliumsulfat-Magnesiumsulfat-Calciumsulfat, doch sind die Unterschiede sehr klein.
7. Bei steigender SO₃-Menge bis etwa 140% d. Th. wird die Ausbeute an Monosulfosäure immer besser, um von ungefähr 150% d. Th. SO₃ aufwärts infolge starker Disulfierung unter die der normalen Sulfierung zu sinken.

8. Bei vollständiger Disulfierung tritt der Vorteil fast vollständigen Fehlens von α - β -Disulfosäuren und Oxsulfosäuren in Erscheinung.

Versuche. Die Versuche wurden in der bei der β -Monsulfierung beschriebenen Apparatur durchgeführt. Vor dem

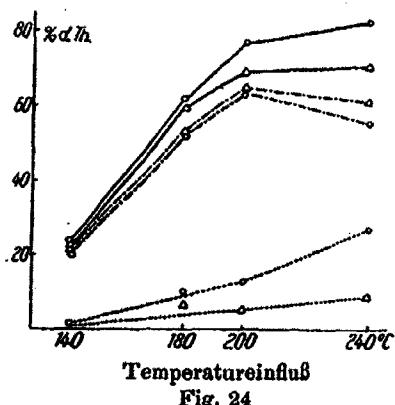


Fig. 24

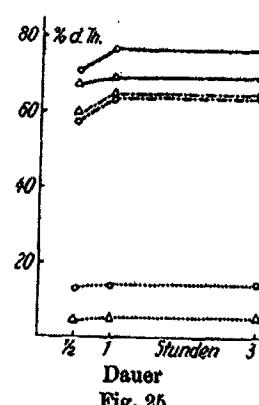


Fig. 25

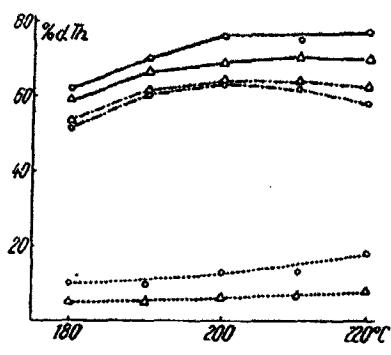
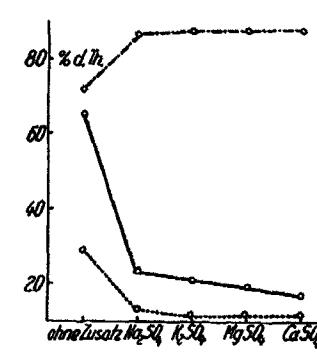


Fig. 26

Fig. 27. Wirkung versch. Zusätze
bei gleichen Bedingungen
100% d. Th. SO₃; T = 140 °C

○ ○ ○ Na₂SO₄ △ △ △ K₂SO₄ — Umsatz
- - - Monosulfosäure · · · Disulfosäure

Eintragen des Anthrachinons wurde das scharf getrocknete Salz in das vorgelegte Oleum eingetragen. Nach dem Eintragen des Anthrachinons wurde innerhalb einer Stunde auf Sulfierungstemperatur geheizt und bei dieser, wenn nichts

anderes angegeben, 1 Stunde gehalten. Die fertige Sulfierung wurde in 600 ccm Wasser eingerührt, zum Sieden erhitzt und heiß vom Rückanthrachinon abgesaugt. Das Rückchinon wurde mit Wasser ausgekocht, bis keine Sulfosäure mehr im Wasch-

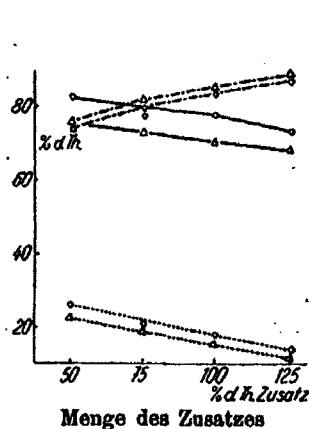


Fig. 28

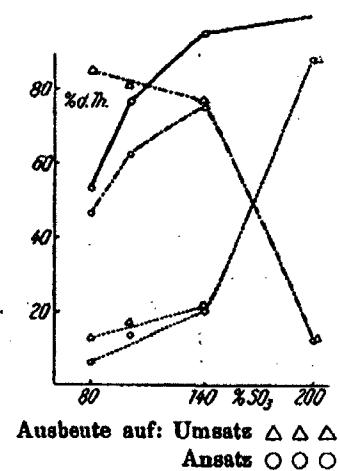


Fig. 29

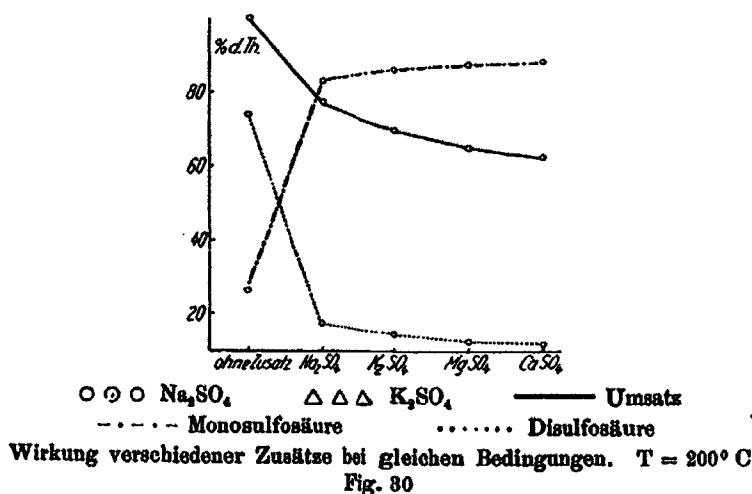


Fig. 30

wasser nachweisbar war (Küpprobe). Die vereinigten Filtrate und Waschwässer wurden auf $20^\circ \text{B}\ddot{\text{o}}$ bei 20°C gestellt und mit 50 g Kochsalz bzw. der entsprechenden Menge des als

Zusatz verwendeten Salzes ausgesalzen. Nach 24 stündigem Stehen wurde das Silbersalz abfiltriert und im übrigen nach der Vorschrift der β -Monosulfierung aufgearbeitet.

Die Reaktionsbedingungen sind aus den Fig. 24—30 zu ersehen.

Ansatz: 52 g Anthrachinon, 100% d. Th. SO_3 80 prozent., Dauer 1 + 1 Stunde. 1 Mol Sulfat: 2 Mol $\text{SO}_3 = 100\%$ (vgl. Fig. 24 und 26).

Ansatz: wie vorher; Temperatur 140°C (vgl. Fig. 25).

Ansatz: wie vorher; Dauer 1 + 1 Stunde (vgl. Fig. 27 und 28).

Ein Salzzusatz von mehr als 125% ist nicht angängig, weil die Sulfierungsmasse zu dick wird und sich nicht rühren lässt.

Ansatz: wie vorher (vgl. Fig. 29).

Ansatz: 100% SO_3 ; 100% Zusatz; Temperatur = 200°C (vgl. Fig. 30).

Mitteilung aus dem Laboratorium für Organische und Pharmazeutische Chemie der Technischen Hochschule in Stuttgart

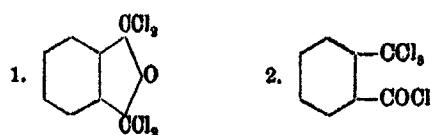
Über Chloride und andere Derivate der Dichlormaleinsäure

„Kaudersche Tetrachloride“

Von Ludmila Leder

(Eingegangen am 16. April 1981)

Im Jahre 1885 erschien eine Arbeit von E. Kauder¹⁾, in der der Verfasser die Herstellung von Tetrachloriden der Dichlormaleinsäure beschreibt. Die Darstellung dieser Chloride, denen nach Angaben Kauders die Bruttoformel C_4Cl_8O zukommt, wurde durch eine Veröffentlichung Vongerichtens²⁾ angeregt. Vongerichten hatte die Beobachtung gemacht, das Phthalylchlorid durch Phosphorpentachlorid in zwei tautomere Chloride verwandelt wird, denen folgende Konstitution zukommt:



Kauder wollte nun analoge Chloride der aliphatischen Reihe darstellen, und es schien ihm zweckmäßig, von der Bernsteinsäure auszugehen. Er formuliert auch seine Chloride ganz analog den Phthalsäuretetrachloriden als Dichlormaleinsäuretetrachloride:



Wegen ihrer interessanten Tautomerieverhältnisse sollten die „Kauderschen Tetrachloride“ näher untersucht werden. In erster Linie sollten die Bedingungen erforscht werden, unter

¹⁾ Kauder, dies. Journ. (2) 81, 2 (1885).

²⁾ Vongerichten, Ber. 13, 417 (1880).

denen die eine oder die andere Form entsteht bzw. die Bedingungen untersucht werden, unter denen die beiden Formen ineinander übergehen. Ferner war geplant worden, ein etwa bestehendes Tautomeriegleichgewicht nach ähnlichen Methoden zu erforschen, wie dies für die Phthalsäuretetrachloride von E. Ott¹⁾ ausgeführt worden war.

Kauder stellte die Chloride dar, indem er Succinylchlorid mit Phosphorpentachlorid im Einschmelzrohr erhitzte. Das von ihm verwendete Succinylchlorid war ein Gemisch von Succinylchlorid und Phosphoroxychlorid, das nach seinen Angaben „etwa 8 g Succinylchlorid in 30 g des Gemisches“ enthielt. Bei dem nun folgenden Erhitzen der Einschmelzröhren entstand infolge reichlicher Salzsäuregasbildung so hoher Druck, daß die Röhren größtenteils zertrümmert wurden. Dieser Übelstand mußte natürlich vermieden werden. Es erschien deshalb zweckmäßig, sich eines Ausgangsmaterials zu bedienen, das schon genügend chloriert war, so daß man nur die letzte Operation, den Austausch des Carbonylsauerstoffs gegen Chlor im Einschlußrohr ausführte. Damit wäre Salzsäuregasentwicklung unterbunden und unnötig hoher Druck vermieden.

Als geeignetes Ausgangsmaterial erschien Dichlormaleinsäuredichlorid, das schon von Vandevelde²⁾ aus Chlorfumarsäurechlorid durch Behandeln mit Chlor dargestellt wurde.

Die Darstellung des Chlorfumarsäurechlorides geschieht am zweckmäßigsten nach Perkin und Dappa³⁾ aus Weinsäure und Phosphorpentachlorid durch Erhitzen. Dieses Verfahren ist jedoch zu kostspielig, da es große Mengen von Phosphorpentachlorid erfordert, wobei die Ausbeute nur gering ist (30%).

Deshalb wurde ein anderer Weg eingeschlagen. Succinylchlorid wurde mit Chlor in Gegenwart von Eisenpulver bei 145° chloriert, wobei Dichlormaleinsäuredichlorid in Ausbeuten bis zu 81% erhalten wird. Die Ausbeute ist abhängig von der Reinheit des Ausgangsmaterials, sowie des verwendeten Katalysators.

Das auf diesem Wege dargestellte, sehr reine Dichlor-

¹⁾ E. Ott, Ber. 55, 2108 (1922).

²⁾ Vandevelde, Chem. Zentralbl. 1900, I, 404.

³⁾ Perkin u. Dappa, Ann. Chem. 115, 105 (1860); vgl. hierzu Walden, Ber. 26, 212 (1893).

maleinsäuredichlorid wurde nun mit Phosphorpentachlorid im Bombenrohr auf 280° erhitzt. Es zeigte sich nun, daß keine „Tetrachloride“ gebildet werden, sondern es wurde stets entweder noch unverändertes Ausgangsmaterial neben Hexachloräthan, oder aber ausschließlich Hexachloräthan erhalten. Diese Beobachtung ist um so interessanter, als schon Zincke¹⁾ gelegentlich einer Chlorierung eines cyclischen Diketons von der Bruttoformel C₆Cl₄O₂ dieselbe Erscheinung beobachtete. Das gleiche Resultat wurde auch erhalten, als die angewandten Mengen des Phosphorpentachlorides oder die Temperatur verändert wurden.

Um nun die Angaben Kauders genau zu wiederholen, wurde ein Gemisch von Succinylchlorid und Phosphoroxychlorid mit Phosphorpentachlorid im Rohr bei 280° behandelt, nachdem reines Succinylchlorid mit Phosphorpentachlorid nicht das von Kauder erhaltene Resultat ergab. Es wurde hierbei genau nach den Angaben Kauders gearbeitet, wobei ein Gemisch von chlorierten Maleinsäuren von wechselndem Chlorgehalt isoliert werden konnten, jedoch niemals die von Kauder beschriebenen Dichlormaleinsäuretetrachloride.

Ein ähnliches Gemisch erhält man, wenn man Succinylchlorid mit Phosphorpentachlorid unter gewöhnlichem Druck längere Zeit kocht.

Der Widerspruch zwischen der Arbeit Kauders und den in dieser Arbeit erzielten Resultaten dürfte wohl seine Erklärung darin finden, daß Hexachloräthan polymorph ist.²⁾

Kauder gibt für sein festes Tetrachlorid von campherartigem Geruch (!) Schmp. 41,5° an, während Hexachloräthan bei 45° einen Umwandlungspunkt besitzt, wobei aus der rhombischen Form die trikline entsteht. Diese Umwandlung ist von einer nicht unbedeutenden Volumvergrößerung begleitet, was sehr leicht einen Schmelzpunkt vortäuschen kann. Zwar erwähnt Kauder das Vorkommen von Hexachloräthan unter seinen Produkten und behauptet nun durch Umkristallisieren aus Alkohol sein Tetrachlorid vom Hexachloräthan getrennt zu haben. Das Tetrachlorid ist nach seinen Angaben leicht löslich in kaltem Alkohol, was auch für Hexachloräthan zu-

¹⁾ Zincke, Ber. 25, 2280 (1892).

²⁾ Zs. f. Kryst. 6, 584 (1882).

trifft. Nun krystallisiert aus Alkohol unterhalb 45° Hexachloräthan rhombisch, während aus heißem Alkohol Hexachloräthan regulär (Schmp. 187°) krystallisiert. Diese Erscheinung der Polymorphie dürfte wohl zu einer Täuschung veranlaßt haben, da die Isolierung des Hexachloräthans aus einem derart komplizierten Gemisch, wie es Kauder erhielt, nicht so einfach sein dürfte. Überraschend gut stimmen die Analysenwerte Kauders auf die angeblichen Tetrachloride. Eine Erklärung hierfür kann nicht gegeben werden. Seine Resultate konnten jedoch trotz sorgfältigster Wiederholung nicht reproduziert werden.

Dichlormaleinsäuredichlorid

Nachdem die Bemühungen, die von Kauder beschriebenen tautomeren Tetrachloride darzustellen, erfolglos geblieben waren, wurde das Dichlormaleinsäuredichlorid auf seine Eigenschaften und sein chemisches Verhalten untersucht. Anlaß dazu gab die Beobachtung, daß Dichlormaleinsäuredichlorid mit Anilin zwei isomere Aniliide gibt.

Zunächst soll jedoch einiges über das Dichlormaleinsäuredichlorid selbst gesagt werden.

Das Dichlormaleinsäuredichlorid ist eine leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit, die an der Luft nicht raucht und einen stechenden, zu Tränen reizenden Geruch besitzt, gleichzeitig etwas an Campher erinnernd. Das Arbeiten mit dieser Flüssigkeit ist deshalb äußerst lästig, da die Reizungen der Schleimhäute (Augen, Atemwege) tagelang anhalten.

Der Siedepunkt des Dichlormaleinsäuredichlorides wurde nach Siwoloboff zu 190° (743 mm) gefunden. Das Chlorid stimmt in seinen Eigenschaften mit den von Vandeveld¹⁾ gemachten Angaben überein. Im Gegensatz zu den Angaben dieses Autors gelingt es jedoch, das Dichlormaleinsäuredichlorid durch anhaltendes Erhitzen mit Wasser (168 Stunden) zu versäufen, wobei Dichlormaleinsäure entsteht.

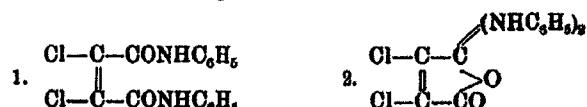
Während ein zu Beginn der vorliegenden Arbeit dargestelltes Dichlormaleinsäuredichlorid mit Anilin ein Dianilid gab, das in gelben Nadeln vom Schmp. 170° krystallisiert,

¹⁾ Vandeveld, Chem. Zentralbl. 1900, I, 404.

wurde aus einem späteren Präparat mit Anilin ein schneeweißer, in feinen Nadeln krystallisierender Körper vom Schmelzpunkt 193° erhalten, dessen Analysenwerte sich mit denen des gelben Anilids deckten. Diese Erscheinung wurde dadurch erklärt, daß das Dichlormaleinsäuredichlorid in zwei tautomeren Formen reagiert¹⁾,



von denen sich die entsprechenden Anilide ableiten würden:



Um diese interessante Tautomerieerscheinung zu untersuchen, wurden größere Mengen Dichlormaleinsäuredichlorid durch Chlorieren von reinem Succinylchlorid in Gegenwart von Eisenpulver bereitet. Obwohl stets dieselben Bedingungen eingehalten wurden, resultierten nun stets Chloride, die ein Gemisch von weißem und gelbem Anilid lieferten, jedoch so, daß die eine oder die andere Form vorherrschte.

Die Trennung der beiden Anilide durch Umkristallisieren aus Lösungsmitteln, gelingt nur unvollständig, da die Lölichkeit der beiden Formen in organischen Solventien fast dieselbe ist. Beide Anilide sind in siedendem Alkohol löslich, wenig löslich in Benzol, dagegen sehr leicht löslich in Aceton. Aus einer gesättigten alkoholischen Lösung krystallisiert zuerst das weiße Anilid aus, worauf aus der Mutterlauge gelbes Anilid wenigstens teilweise isoliert werden kann.

Auffallend ist das Verhalten beider Anilide gegenüber verdünnter Kalilauge. Während das gelbe Anilid schon von kalter Kalilauge ziemlich schnell verseift wird unter Abspaltung von Anilin, wird das weiße Anilid bedeutend schwerer verseift, so daß man auf diese Weise bequem das eine Isomere rein darstellen kann, jedoch ist diese Methode für eine quantitative

¹⁾ Vgl. hierzu das analoge Verhalten der Phthalsäuretetrachloride (Ott, Ber. 55, 2108 [1922]), ferner Chlormaleinsäurechlorid (Ott, Ann. Chem. 392, 258 [1912]); vermutlich zeigt Succinylchlorid ein ähnliches Verhalten (Auger, Ann. Chem. 280, 183 [1894]).

Trennung nicht geeignet, da stets auch weißes Anilid verseift wird. Interessant ist das vorübergehende Auftreten einer intensiven kirschroten Färbung beim Verseifen des gelben Anilides in alkoholischer Kalilauge. Führt man diese Reaktion so aus, daß man eine Suspension des gelben Anilides in kalter wäßriger Kalilauge mit Alkohol überschichtet, so tritt an der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten ein roter Ring auf. Diese Rotfärbung bleibt beim weißen Anilid aus. Sie dürfte von einem intermediär auftretenden Produkt der Verseifung herrühren. Was mit dem Anilid bei der Verseifung geschieht, konnte allerdings nicht festgestellt werden. Sicher nachgewiesen wurde nur Anilin. Die in Alkali löslichen, d. h. sauren Spaltstücke sind dunkel gefärbt, schmierig und neigen nicht zur Krystallisation.

Da nun allem Anschein nach hier die Anilidmethode zur Ermittlung des Mengenverhältnisses der beiden tautomeren Formen ungeeignet ist, mußten andere Methoden gesucht werden.

Zunächst war es interessant, den Einfluß des Lagerns auf das Mengenverhältnis der beiden tautomeren Formen zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurden verschiedene Präparate des Dichlormaleinsäuredichlorides, die vorwiegend gelbes oder weißes Anilid gaben, in Ampullen eingeschlossen und bis zu einem Jahr gelagert. Es zeigte sich, daß mit der Zeit keine nachweisbare Verschiebung des Mengenverhältnisses eintrat. Ebenso blieb längeres Erhitzen ohne Einfluß auf die Proben des Dichlormaleinsäuredichlorides, die in Ampullen längere Zeit auf 80° erhitzt wurden.

Dagegen konnte ein Präparat des Dichlormaleinsäuredichlorides, das beinahe ausschließlich gelbes Anilid lieferte und dem nach den später zu besprechenden refraktometrischen Messungen die lactoide Form zukommt, durch Erhitzen mit Aluminiumchlorid¹⁾ in ein nach den refraktometrischen Daten symmetrisch gebautes Chlorid umgewandelt werden, dessen Anilid schneeweiß war und einen Schmelzpunkt von genau 193° besaß. Das Gegenstück zu dieser Reaktion, die Umkehrung von „weißem“ in „gelbes“²⁾ Säurechlorid konnte nicht erreicht

¹⁾ Vgl. E. Ott, Ann. Chem. 392, 256 (1912).

²⁾ Der Einfachheit halber soll in Zukunft von „weißem und gelbem“ Säurechlorid geredet und darunter solches verstanden werden, das entweder weißes oder gelbes Anilid liefert.

werden. Da nach den bisherigen Beobachtungen durch Aluminiumchlorid nur symmetrische Säurechloride in laktoiden umgewandelt werden können, liegt hier der erste Fall für die umgekehrte Umlagerung eines lactoiden in ein symmetrisches Säurechlorid durch Aluminiumchlorid vor.

Um das jeweilige Mengenverhältnis der tautomeren Formen bei den betreffenden Chloriden beurteilen zu können, fehlt es bislang an einer geeigneten Methode. Die Anilidmethode eignet sich dazu, wie schon erwähnt, nicht. Besser geeignet ist der Umsatz mit Methylalkohol. Die Ermittlung wurde so ausgeführt, daß eine Reihe zunehmend verdünnter Lösungen des Dichlormaleinsäuredichlorides in Benzol, von bekanntem Gehalt mit einem Überschuß von Methylalkohol versetzt wurden und die gebildete Salzsäure sofort und nach einiger Zeit mit n/10-Kalilauge titriert wurde. Hierbei zeigte es sich, daß in $\frac{1}{50}$ -molarer Lösung des Chlorides 55,91% des Chlorides sofort reagierten, nach 95 Minuten war bei 88,9% des umgesetzten Chlorides der Endzustand¹⁾ erreicht. In $\frac{1}{50}$ -molarer Lösung reagierten sofort 54,5% des Chlorides, der Endzustand trat ein, als 80,4% des Chlorides sich umgesetzt hatten. Für $\frac{1}{100}$ - bzw. $\frac{1}{200}$ -molare Lösungen des Dichlormaleinsäuredichlorides sind folgende Werte zu nennen: sofort reagierten 26,5% bzw. 19% des Chlorides, der Endzustand ist mit 74,3% bzw. 46% Umsatz erreicht.

Die Reaktionsfähigkeit war groß, nahm jedoch mit der Verdünnung ab. Zum Vergleich sei das Verhalten des symmetrischen o-Phthalylchlorides angeführt, das unter denselben Bedingungen titriert, folgende Werte ergab:

$\frac{1}{10}$ -molare Lösung: sofort — 78,5%, Ende — 88,6%,
 $\frac{1}{100}$ - " " " 14%, nach 5 Minuten 66%, Ende — 80%.

Mit Anilin verlief die analoge Titration²⁾ noch in $\frac{1}{200}$ -molärer Lösung des Dichlormaleinsäuredichlorides sofort zu 91%. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, daß mit Anilin beide tan-

¹⁾ Der Endzustand ist dann eingetreten, wenn selbst nach 24 Stunden keine Salzsäure mehr nachgebildet wird.

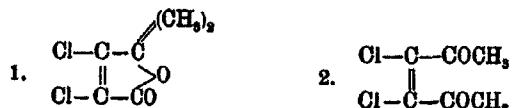
²⁾ Titration der Salzsäure in Gegenwart von Anilin, vgl. Handbuch der chem.-techn. Untersuchungsmethoden.

tomere Formen sofort nahezu quantitativ reagieren, während mit Methylalkohol nur die eine Form, vermutlich die symmetrische, reagiert. Das Reaktionsvermögen des Dichlormaleinsäuredichlorids steht demjenigen des symmetrischen Phthalylchlorids nur wenig nach.

Versuche, die in der Hoffnung, die beiden tautomeren Formen des Dichlormaleinsäuredichlorids voneinander zu trennen, unternommen wurden, schlugen fehl.

Durch fraktionierte Destillation gelingt die Trennung nicht, da die Siedepunkte der beiden Formen vermutlich zu nahe beieinander liegen. Durch Ausfrierenlassen gelingt die Trennung ebensowenig. Deshalb sollte versucht werden, wenigstens solche Derivate der beiden Formen darzustellen, die sich ohne Schwierigkeiten trennen lassen.

Als geeignet erschienen die Reaktionsprodukte mit Methylmagnesiumbromid, denn mit diesem Reagens setzt sich das Dichlormaleinsäuredichlorid mindestens genau so schnell wie mit Anilin um, unter starker Wärmetönung. Diese Bedingung scheint deshalb wesentlich zu sein, da infolge der schnell einsetzenden Reaktion das eventuell vorhandene Gleichgewicht nicht genügend Zeit hat, um sich von neuem einzustellen. Andererseits versprachen die beiden zu erwartenden Derivate



eine leichte Trennbarkeit, denn das asymmetrische Dimethyl-derivat müßte als Lacton in Natronlauge löslich sein, um beim Ansäuern der alkalischen Lösung wieder unverändert auszufallen.¹⁾ In der Tat löste sich ein Teil des Reaktionsproduktes in verdünnter wässriger Natronlauge, dabei hinterblieb ein farbloses Öl, das selbst in starker Lauge unlöslich war. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung, fiel ein weißer krystalliner Stoff aus, vom Schmp. 81°. Die Analysenwerte beider Substanzen stimmten überein. Somit dürfte es gelungen sein, Derivate der beiden Formen einwandfrei zu trennen.

¹⁾ Vgl. hierzu Diels u. Reinbeck, Ber. 43, 1271 (1910).

Es war nun beabsichtigt, das krystalline Derivat durch Ozonspaltung näher zu charakterisieren. Sonderbarerweise zeigte jedoch der krystalline Körper eine auffallende Resistenz gegenüber ozonisiertem Sauerstoff (Siemens-Ozonisator), was wohl damit zu erklären ist, das an der Doppelbindung nur Chloratome haften. Nach 12 stündigem Ozonisieren in Tetrachlorkohlenstofflösung war das krystalline Dimethylderivat unverändert geblieben. Von weiteren Versuchen in dieser Richtung wurde abgesehen.

Um das Vorliegen tautomerer Stoffe im Dichlormaleinsäuredichlorid nachzuweisen, wurde die refraktometrische Untersuchung herangezogen. Es muß darauf hingewiesen werden, daß die zur Untersuchung verwendeten Präparate des Dichlormaleinsäuredichlorids nicht in völliger optischer Reinheit vorlagen. Es gelingt nicht, geringe Mengen (höchstens 0,3 %) an Dichlormaleinsäureanhydrid, die stets das Dichlormaleinsäuredichlorid begleiten, zu entfernen. Durch peinliche Sorgfalt beim Herstellen der Präparate, sowie durch Ausfrierlassen des Dichlormaleinsäureanhydrids in der Kältemischung, wurde dafür gesorgt, daß wenigstens die Hauptmenge des An-

Hauptbestandteil	Alter	Farbe des Anilids	d_4^{20}	$n_C^{20^\circ}$	$n_F^{20^\circ}$	M_C	M_F	Σ_C	Σ_F	$\Sigma_F - \Sigma_C$ %
sym.	1 Jahr	weiß (etwas gelblich)	1,6886	1,52091	1,58518	39,987	40,956	+0,24	+0,32	+22,04
sym.	105 Tage	weiß	1,6770	1,51620	1,58162	39,91	40,96	+0,24	+0,32	+24,43
sym.	42 Tage	weiß	1,6866	1,51867	1,58892	39,91	40,90	+0,21	+0,30	+25,19
sym.	8 Tage	weiß	1,6723	1,51572	1,53118	40,07	41,08	+0,28	+0,38	+26,32
asym.	etwa 1 Jahr	gelb	1,7074	1,51907	1,58236	39,46	40,80	+0,25	+0,29	+12,47
asym.	50 Tage	gelb	1,7094	1,51947	1,53280	39,45	40,80	+0,25	+0,29	+13,14

Aus den Atomrefraktionen wurde berechnet: MR_C für die sym. Form 39,45

" " asym. " 38,89

MR_F " " sym. " 40,24

" " asym. " 39,64

hydrids entfernt wurde. Die Ergebnisse der Messungen sind in vorstehender Tabelle zusammengestellt.

Wie aus der Tabelle ersichtlich, tritt Dichlormaleinsäuredichlorid in zwei scharf voneinander unterschiedenen Modifikationen auf. Die eine Modifikation, der ein gelb gefärbtes Anilid entspricht, besitzt eine höhere Dichte und eine geringere Exaltation der Molekulardispersionen. Im Gegensatz zu dieser Erscheinungsform weist die andere Modifikation eine geringere Dichte auf, eine höhere Exaltation der Molekulardispersion und liefert ein weißes Anilid. Die spezifischen Exaltationen beider Modifikationen weichen nur sehr wenig voneinander ab. Für die Beurteilung der Zugehörigkeit der Molekularrefraktionen zu den betreffenden Chloriden war die von Auwers¹⁾ aufgefundene Tatsache, daß Säurechloride der Maleinsäure eine positive Exaltation der Molekularrefraktion aufweisen, maßgebend. Berechnet man die in der Tabelle angegebenen Molekularrefraktionen für die isomeren Formen der betreffenden Säurechloride, so fällt die Exaltation dieser Molekularrefraktionen negativ aus.

Die gefundenen Werte für die spezifische Exaltation des Dichlormaleinsäurechlorids stehen im Einklang mit der von Auwers beschriebenen Erscheinung¹⁾, daß Chlor an der Doppelbindung die Exaltation der Molekularrefraktion erniedrigt. Auwers fand z. B. für:

$$\begin{array}{ll} \text{Fumarsäurechlorid} & \Sigma_C = +0,75 \\ \text{Chlorfumarsäurechlorid} & \Sigma_C = +0,44 \end{array}$$

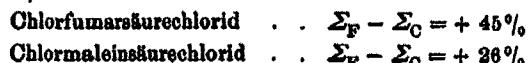
Für Dichlormaleinsäuredichlorid konnte im Durchschnitt $\Sigma_C = +0,24$ berechnet werden. Es ist somit durch weitere Chlorsubstitution an der Doppelbindung eine weitere Depression der spezifischen Exaltation eingetreten.

Eine weitere Stütze für die Berechtigung der Annahme eines symmetrischen oder asymmetrischen Dichlormaleinsäuredichlorids ist folgende Tatsache: Auwers fand für das von E. Ott²⁾ hergestellte Chlormaleinsäurechlorid, dessen asymmetrische Konstitution sehr sicher ist, eine im Vergleich zur

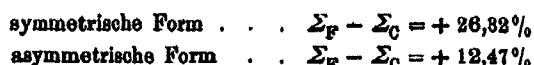
¹⁾ Auwers, Ber. 45, 2781 (1912).

²⁾ E. Ott, Ann. Chem. 392, 245 (1912).

symmetrischen Form sehr geringe Exaltation der Molekulardispersion¹⁾:



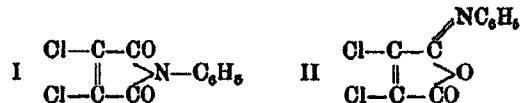
Für die beiden Dichlormaleinsäuredichloride wurden folgende Werte gefunden:



Die gefundenen Werte berechtigen somit zur Annahme zweier isomerer Formen für das Dichlormaleinsäuredichlorid.

Weitere Derivate des Dichlormaleinsäuredichlorids

Entsprechend den zwei isomeren Aniliden sind zwei Reihen von andern Derivaten des Dichlormaleinsäuredichlorids zu erwarten. Der eine Fall wurde schon erwähnt und ausführlich besprochen, es sind die beiden Substanzen, die durch Einwirkung von Methylmagnesiumbromid auf das Dichlormaleinsäuredichlorid entstehen. Ein zweiter Fall (Formeln I und II) konnte realisiert werden, als versucht wurde, aus dem gelben Anilid das entsprechende Anil, dem die Formel II zukommen sollte, zu erhalten:



Erhitzt man das gelbe Anilid mit einem halben Mol Dichlormaleinsäuredichlorid auf 140°, so sublimieren silbergraue Blättchen vom Schmp. 202°, deren Analysenwert auf ein Anil oder Phenylimid der Dichlormaleinsäure stimmt. Die Darstellung eines Isomeren aus dem weißen Anilid nach derselben Methode gelang nicht, dagegen konnte ein gelblicher Stoff vom Schmp. 148° unter Zersetzung erhalten werden, als Dichlormaleinsäureanhydrid in Chloroformlösung mit Anilin versetzt wurde. Die Analyse dieses Stoffes ergab ebenfalls für ein Anil oder Phenylimid der Dichlormaleinsäure sehr gute

¹⁾ Auwers, Ber. 46, 457 (1918).

Werte. Die Tatsache, daß dieser Stoff bei 148° unter Zersetzung schmilzt, erklärt, warum sich kein Anil oder Phenylimid bildet, falls man weißes Anilid mit Dichlormaleinsäuredichlorid analog der oben angeführten Methode behandelt.

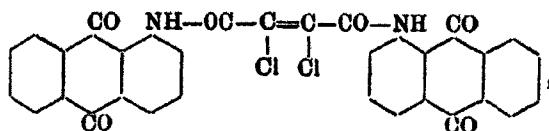
Farbstoffe

Das Auftreten unter anderem auch gefärbter Derivate des Dichlormaleinsäuredichlorides veranlaßte Versuche, mit dem Ziel, Farbstoffe darzustellen. In Frage kamen säureamidartige Kupplungsprodukte zwischen Aminoanthrachinonen und Dichlormaleinsäuredichlorid. Analog gebaute Farbstoffe wurden schon aus vielen Säurechloriden, unter anderem auch aus Cyanurchlorid und verschiedenen Anthrachinonderivaten dargestellt.¹⁾

Der hohe Chlorgehalt der sauren Komponente der zu erwartenden Farbstoffe müßte eine vorzügliche Chlorechtheit verbürgen, da ja manche Farbstoffe (Indanthrenblau) absichtlich chloriert werden, um Chlorechtheit zu erzielen. In der Tat erwiesen sich die erhaltenen Farbstoffe als sehr chlorbeständig. Die Farbstoffe wurden dadurch hergestellt, daß berechnete Mengen des in Frage kommenden Aminoanthrachinons und des Dichlormaleinsäuredichlorides in Nitrobenzollösung auf bestimmte Temperatur erhitzt wurden, wobei unter Salzsäureentwicklung die Reaktion eintrat. Es wurde versucht, Farbstoffe darzustellen aus α - und β -Aminoanthrachinon, 1-Amino-4-methylanthrachinon, 1,4-Diaminoanthrachinon und 1-Amino-4-methoxyanthrachinon.

Aus α -Aminoanthrachinon entstand ein dunkelgelber Farbstoff, dessen Küpe weinrot ist und der auf Baumwolle und Viskoseseide mit sattgelber, etwas grünstichiger Farbe zieht. Der analoge Farbstoff aus β -Aminoanthrachinon ist orangerot, seine Küpe bräunlichrot, und zieht auf Viskoseseide mit rötlich-gelber Farbe auf, ist jedoch bezeichnenderweise äußerst unecht, er wird schon durch siedenden Alkohol von der Faser abgelöst. Die Analysenwerte des aus α -Aminoanthrachinon und Dichlormaleinsäuredichlorid dargestellten Farbstoffes lassen auf ein einheitliches Produkt schließen, dem folgende Konstitution zugeschrieben werden kann:

¹⁾ D.R.P. 390201, Schw.-P. 97059 und 97365.



wobei noch die Möglichkeiten einer Lactonisomerie neben der geometrischen Isomerie gegeben sind.

Um eine Farbvertiefung zu erzielen, wurden bisubstituierte Anthrachinone verwendet. So entstand aus 1-Amino-4-methoxyanthrachinon und Dichlormaleinsäuredichlorid ein dunkler rotbrauner Farbstoff, dessen Küpe schwarzbraun ist. Dieser Farbstoff zieht auf pflanzlicher Faser je nach Konzentration rosenholzfarben bis dunkelrotbraun auf. Die Ausfärbungen auf Kunstseide sind äußerst lebhaft und feurig. Seiner Zusammensetzung nach scheint er jedoch nicht einheitlich zu sein. Das analoge Derivat des Methylaminoanthrachinons ist seinem Aussehen nach kaum von dem eben beschriebenen Farbstoff zu unterscheiden, jedoch sind die Ausfärbungen heller und in den Tönen welk. Es fehlt auch der schöne rötliche Ton des „Methoxyfarbstoffes“.

Mit 1,4-Diaminoanthrachinon konnte sonderbarerweise kein Farbstoff erhalten werden.

Die Echtheit der Färbungen scheint in hohem Masse vorhanden zu sein. So bestanden Probefärbungen die leichten und schweren Waschproben¹⁾ vorzüglich. Die Reibechtheit der Färbungen ist einwandfrei. Beim Behandeln mit Chlorkalk zeigen die Proben ein eigenartiges Verhalten. Läßt man eine Probe längere Zeit in Chlorkalklösung liegen, so ist zunächst keine Veränderung wahrzunehmen. Säuert man aber eine gut gewaschene Probe ab, so tritt bedeutende Farberhellung ein, die durch Behandeln mit Hydrosulfatlösung vollkommen rückgängig gemacht werden kann, so daß die Färbung vollkommen unberührt erscheint. Die Farbstoffe könnten als Reagens auf Chlorkalk bzw. auf „Chlorwäsche“ verwendet werden.

Somit waren die Erwartungen betreffs Echtheit der Farbstoffe in vollem Maße bestätigt worden.

¹⁾ Sämtliche Echtheitsproben wurden nach den üblichen Vorschriften ausgeführt.

Praktischer Teil

Bernsteinsäureanhydrid

Die in der Literatur beschriebenen Darstellungsmethoden¹⁾ für das Bernsteinsäureanhydrid besitzen alle den Nachteil, daß das erhaltene Produkt einer Reinigung bedarf. Diese kann entweder durch Umkristallisieren erreicht werden, was jedoch mit Verlusten an Substanz und Lösungsmittel verbunden ist, oder durch Destillation. Letztere Methode ist in der Ausführung insofern unangenehm, als das überdestillierende Anhydrid erstarrt und die Apparaturen verstopft.

Es soll an dieser Stelle eine neue bequeme Methode zur Darstellung eines sehr reinen Anhydrides (Schmp. 120°) beschrieben werden, die bei einem anderen Anlaß gefunden wurde.

Fein gepulverte Bernsteinsäure wird in einem Destillierkolben auf 210° erhitzt und in die Schmelze Phosgen eingeleitet. Es tritt lebhafte Wasserabspaltung ein, die von Salzsäureentwicklung begleitet ist.

Auf diese Weise wurden 30 g Bernsteinsäure in das Anhydrid übergeführt. Nach 3 Stunden betrug die Gewichtsabnahme der Bernsteinsäure 4,0 g gegenüber der errechneten von 4,6 g. Nach einer weiteren halben Stunde betrug die Gewichtsabnahme 4,5 g und blieb konstant. Nun wurde der Kolbeninhalt ausgeschmolzen, pulverisiert und der Schmelzpunkt zu 120° bestimmt; es lag somit reines Anhydrid vor. Ausbeute 92% d. Th.

Derselbe Versuch wurde mit Kohlendioxyd, als einem indifferenten Gas ausgeführt. Die Wasserabspaltung trat hier langsamer ein. Nach 6 Stunden zeigten 10 g der eingesetzten Bernsteinsäure eine Gewichtsabnahme von einem Gramm (errechnet 1,54 g). Bei 240° geht die Wasserabspaltung besser vor sich, jedoch verkohlt viel Bernsteinsäure. Als keine Wasserabspaltung mehr bemerkbar war, wurde das Erhitzen unterbrochen, und der Kolbeninhalt ausgeschmolzen. Dieser ist dunkel gefärbt und der Schmelzpunkt liegt zwischen 110—120°. Ausbeute 7 g = 82% d. Th. Nach dem Umkristallisieren aus Chloroform war der Schmp. 120°. Ausbeute 6 g = 70,9% d. Th.

¹⁾ Volhard, Ann. Chem. 202, 150 (1880); Darcet, Ann. chem. [2] 58, 284 (1846); Kraft u. Nördlinger, Ber. 22, 816 (1889).

Die Anhydridbildung verläuft unter Zuhilfenahme von Phosgen wesentlich vorteilhafter, da das Anhydrid dabei so rein gewonnen wird, daß es nicht mehr gereinigt zu werden braucht.

Dichlormaleinsäuredichlorid

Vorbedingung für das Gelingen des Präparates und für gute Ausbeuten ist ziemliche Reinheit der Ausgangsstoffe.

140,2 g Succinylchlorid¹⁾ wurden in einem Kolben auf 145° erhitzt. In diesen Kolben wurde trocknes Chlor eingeleitet. Als Katalysator wurde zu der Flüssigkeit 1,3 g trocknes Eisenpulver zugesetzt. Hinter den Reaktionskolben wurde eine gekühlte Vorlage angeschlossen, um die vom Chlor eventuell mitgerissenen Dämpfe zu kondensieren. Bei der Reaktion tritt lebhafte Salzsäureentwicklung ein. Unverbrauchtes Chlor, sowie der gebildete Chlorwasserstoff wurden durch Einleiten in gelöschten Kalk vernichtet. Nach 3 Tagen betrug die Gewichtszunahme der zu chlorierenden Flüssigkeit 54 g (berechnet sind 60 g) und die Salzsäureentwicklung hörte auf. Das Reaktionsprodukt, eine dunkle, stechend riechende Flüssigkeit, wurde im Vakuum (18 mm) fraktioniert. Bei 70° kam ein Vorlauf, worauf zwischen 78° und 85° die Hauptmenge überging. Das Destillat war vollständig farblos und besaß einen stechenden Geruch, der jedoch gleichzeitig etwas an Campher erinnert. Ausbeute 162,2 g, entsprechend 81,13% der Theorie.

56,95, 49,4 mg Subst.: 146,8, 127,2 mg AgCl.

$C_4O_3Cl_4$ Ber. Cl 63,96 Gef. Cl 63,70, 63,75

Im Vorlauf schieden sich Krystalle ab, die abgesaugt und aus Chloroform einige Male umkrystallisiert wurden. Nach dem Umkrystallisieren zeigte die Substanz einen Schmelzpunkt von 119°. Ausbeute 1,6 g.

89,4, 51,24 mg Subst.: 67,4, 87,99 mg AgCl.

$C_4O_3Cl_4$ Ber. Cl 42,52 Gef. Cl 42,5, 42,48

Das als Nebenprodukt erhaltene Dichlormaleinsäure-anhydrid ist leicht löslich in Äther, Aceton, Alkohol, schwerer löslich in Benzol, Chloroform und Petroläther.

¹⁾ Gerhardt u. Chiozza, Ann. Chem. 87, 293 (1853); Möller, dies. Journ. [2] 22, 203 (1880); Vorländer, Ann. Chem. 280, 188 (1894).

Wird die Chlorierung des Succinylchlorids ohne Katalysator durchgeführt, so verläuft die Reaktion sehr langsam.

119,6 g Succinylchlorid zeigten nach $1\frac{1}{2}$ Wochen eine Gewichtszunahme von nur 5,4 g (berechnet 50 g), die Salzsäureentwicklung scheint überhaupt aufzuhören zu wollen. Destilliert man die Flüssigkeit im Vakuum, so ist der Siedepunkt höchst uneinheitlich. Sobald man aber das frisch destillierte Gemisch mit 1 g Eisenpulver versetzt und weiter chloriert, findet lebhafte Salzsäureabspaltung statt und die Chlorierung ist in wenigen Tagen beendet. Das Reaktionsprodukt wird wie oben beschrieben aufgearbeitet. Die Ausbeute betrug 117 g entsprechend 68,4% d. Th.

70 g des nach Perkin und Dappa¹⁾ dargestellten Chlorfumarsäurechlorides wurden unter den soeben beschriebenen Bedingungen chloriert. Da die Salzsäureabspaltung sehr träge verlief, wurde noch ohne Kenntnis einer Arbeit Vandeveldes²⁾ Eisenpulver als Katalysator verwendet. Nach 6 Tagen war die Reaktion beendet. Das Reaktionsprodukt wurde im Vakuum fraktioniert; die Hauptmenge ging bei 77—82° (17 mm) über.

39,72 mg Subst.: 68,95 mg AgCl.

$C_4O_3Cl_2$ Ber. Cl 68,98 Gef. Cl 68,68

Aus dem Vorlauf konnten 3,5 g Krystalle isoliert werden, deren Schmelzpunkt nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Chlороform 119° betrug.

40,7 mg Subst.: 69,89 mg AgCl.

$C_4O_3Cl_2$ Ber. Cl 42,5 Gef. Cl 42,48

Es wurde noch versucht, das Succinylchlorid unter Verwendung von Jod als Katalysator zu chlorieren, wobei die schon beschriebenen Bedingungen eingehalten wurden.

104 g Succinylchlorid wurden mit 0,5 g Jod versetzt und chloriert. Die Salzsäureabspaltung trat anfangs lebhaft ein, allmählich setzte aber eine gewisse Trägheit ein. Nach 13 Tagen betrug die Gewichtszunahme 24,2 g. Das Produkt wurde im Vakuum fraktioniert. Ausbeute 80 g, entsprechend 53,8% d. Th. Daneben wurden 0,8 g Dichlormaleinsäure-anhydrid erhalten. Die Flüchtigkeit des Jods erklärt wohl,

¹⁾ Perkin u. Dappa, Ann. Chem. 115, 105 (1860).

²⁾ Vandevelde, Chem. Zentralbl. 1900, I, 404.

warum die Ausbeute an Dichlormaleinsäuredichlorid nach dieser Methode wesentlich schlechter ist.

Drei verschiedene Präparate des nach jenen Methoden dargestellten Dichlormaleinsäuredichlorides wurden, nachdem die Farbe der betreffenden Anilide¹⁾ festgestellt worden war, in Ampullen eingeschmolzen und gut gekennzeichnet. Diese Proben wurden nun bis zu einem Jahr aufbewahrt, um den Einfluß des Lagerns auf das Mengenverhältnis der tautomeren Formen in den einzelnen Proben festzustellen. In einem Falle wurde die Probe eine Woche lang auf 80° erhitzt. Von Zeit zu Zeit wurden die Ampullen geöffnet und ein Teil der Präparate mit Anilin versetzt. Auf diese Weise wurde festgestellt, daß das Lagern anscheinend keinen Einfluß auf die Farbe des Anilides, d. h. auf das Mengenverhältnis der beiden tautomeren Formen des Chlorids ausübt. Dasselbe gilt für die Probe, die auf 80° erhitzt wurde.

Verseifung des Dichlormaleinsäuredichlorides durch Erwärmen mit Wasser

2 g Dichlormaleinsäuredichlorid wurden 168 Stunden mit Wasser ununterbrochen am Rückfluß auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dieser Zeit war das Dichlormaleinsäuredichlorid, das als Öl im Wasser niedersinkt, vollständig verschwunden und die wäßrige Lösung roch typisch nach „Maleinsäuren“. Nun wurde die Lösung mit Äther extrahiert, der Äther getrocknet und verdampft. Im Rückstande hinterblieben lange weiße Nadeln, die schon auf dem Wasserbade in Blättchen vom Schmp. 119° sublimieren. Ausbeute an Dichlormaleinsäureanhydrid 1,2 g.

89,0 mg Subst.: 66,98 mg AgCl.

$C_4O_3Cl_2$ Ber. Cl 42,52 Gef. Cl 42,49

Reaktionsfähigkeit des Dichlormaleinsäuredichlorides gegenüber Methylalkohol und Anilin

a) Verhalten gegenüber Methylalkohol

1. Es wurde eine $\frac{1}{25}$ -molare Lösung des Dichlormaleinsäuredichlorids mit Methylalkohol umgesetzt.

¹⁾ Über das Verhalten des Dichlormaleinsäuredianilides, siehe den theoretischen Teil vorliegender Arbeit.

10 ccm einer Lösung des Dichlormaleinsäuredichlorids in Benzol 0,08 g Dichlormaleinsäuredichlorid enthaltend, wurden mit einem Überschuß an Methylalkohol (2 ccm) versetzt. Die dabei entstehende Salzsäure wurde mit $\frac{1}{10}$ n-Kalilauge titriert. Die Zusammenstellung ergibt die gefundenen Werte:

Zeit (Minuten)	ccm n/10-KOH	% des Umsatzes
0	4,47	55,91
5	4,92	61,56
10	5,3	66,3
85	6,92	86,5
55	7,05	88,2
75	7,09	88,7
95	7,11	88,9
960	7,11	88,9

2. Derselbe Versuch wurde mit einer $\frac{1}{50}$ -molaren Lösung des Dichlormaleinsäuredichlorids wiederholt.

10 ccm einer Lösung des Dichlormaleinsäuredichlorids in Benzol enthielten 0,04 g Dichlormaleinsäuredichlorid. Die Titration der entstandenen Salzsäure ergab folgende Werte:

Zeit (Minuten)	ccm n/10-KOH	% des Umsatzes
0	2,18	54,5
15	2,65	68,3
85	2,95	73,8
55	3,09	77,8
75	3,16	79,0
95	3,18	79,8
950	3,21	80,4
970	3,21	80,4

3. 1 ccm einer $\frac{1}{10}$ -molaren Dichlormaleinsäurechloridlösung wurde mit Benzol auf 10 ccm verdünnt. Die so erhaltene $\frac{1}{100}$ -molare Lösung mit Methylalkohol versetzt und titriert:

Zeit (Minuten)	ccm n/10-KOH	% des Umsatzes
0	0,58	26,5
15	0,66	33,15
30	0,80	40,2
50	0,99	49,7
80	1,18	59,2
100	1,28	63,4
120	1,34	67,2
970	1,48	74,8
1000	1,48	74,8

4. Durch Verdünnen einer $\frac{1}{10}$ -molaren Lösung des Dichlormaleinsäuredichlorids mit Benzol wurde eine $\frac{1}{200}$ -molare Lösung erhalten (10 ccm der neuen Lösung enthielten 0,01 g

Dichlormaleinsäuredichlorid) und mit Methylalkohol versetzt. Die Titration der entstandenen Salzsäure lieferte folgende Werte:

Zeit (Minuten)	ccm n/10-KOH	% des Umsatzes
0	0,19	19
5	0,28	23
25	0,38	33
65	0,38	33
105	0,39	39
245	0,44	44
372	0,46	46
400	0,46	46

b) Verhalten gegenüber Anilin

1. Für die Ermittelung der Reaktionsfähigkeit in $\frac{1}{50}$ -molarer Lösung des Dichlormaleinsäuredichlorids wurde so verfahren, daß 4 ccm einer $\frac{1}{10}$ -molaren Lösung des Dichlormaleinsäuredichlorids in Benzol mit 2 ccm Benzol verdünnt wurden und nun unter starkem Umschwenken des Kolbeninhaltes 4 ccm einer $\frac{4}{10}$ -molaren Anilinlösung dazugegeben wurden. Das abgeschiedene Anilinchlorhydrat wurde sofort mit n/10-alkoholischer Kalilauge unter Zusatz von Methylorange als Indikator titriert¹⁾:

Zeit (Minuten)	ccm n/10-KOH	% des Umsatzes
0	7,6	95,1
80	7,98	99,8

2. 1 ccm einer $\frac{1}{10}$ -molaren Lösung des Dichlormaleinsäuredichlorides wurde mit 8 ccm Benzol verdünnt und mit 1 ccm $\frac{4}{10}$ -molarer Anilinlösung versetzt. Die Titration des Anilinchlorhydrates lieferte folgende Werte:

Zeit (Minuten)	ccm n/10-KOH	% des Umsatzes
0	1,9	95,1
80	1,98	99,0

3. Durch Verdünnen der $\frac{1}{10}$ -molaren Lösung des Dichlormaleinsäuredichlorides mit Benzol und Versetzen mit der entsprechenden Menge $\frac{4}{10}$ -molarer Anilinlösung wurde eine $\frac{1}{500}$ -molare Lösung des Dichlormaleinsäuredichlorides erhalten. Die Titration des Anilinchlorhydrates lieferte folgendes Ergebnis:

¹⁾ Titration der Salzsäure in Gegenwart von Anilin, vgl. Handbuch der chem.-techn. Untersuchungsmethoden.

Zeit (Minuten)	ccm n/10-KOH	% des Umsatzes
0	0,91	91
40	0,98	98

Reaktionsfähigkeit des sym. o-Phthalylchlorides

1. Durch Auflösen von 8,12 g Phthalylchlorid in 25 ccm Benzol wurde eine $\frac{1}{10}$ -molare Lösung des Phthalylchlorides erhalten.

1 ccm dieser Lösung wurde mit Benzol auf 10 ccm verdünnt, mit Methylalkohol versetzt und titriert. Für $\frac{1}{100}$ -molare Lösung des Phthalylchlorides (10 ccm Lösung enthalten 0,02 g Phthalylchlorid) entstanden folgende Werte:

Zeit (Minuten)	ccm n/10-KOH	% des Umsatzes
0	0,28	14
1	0,68	38
5	1,82	66
10	1,48	73
15	1,60	75
95	1,60	80
1440	1,60	80

2. 4 ccm der $\frac{1}{10}$ -molaren Phthalylchloridlösung wurden mit Benzol auf 10 ccm verdünnt. Die so erhaltene $\frac{1}{25}$ -molare Lösung wurde mit Methylalkohol versetzt und die gebildete Salzsäure titriert:

Zeit (Minuten)	ccm n/10-KOH	% des Umsatzes
0	5,88	78,5
10	6,62	82,8
30	6,76	84,5
1500	7,38	92,2
1560	7,38	92,2

Mit Anilin reagiert eine $\frac{1}{100}$ -molare Lösung des symmetrischen o-Phthalylchlorides (1 ccm einer $\frac{1}{10}$ -molaren Lösung wurde mit Benzol auf 10 ccm verdünnt) sofort quantitativ:

Zeit (Minuten)	ccm n/10-KOH	% des Umsatzes
0	2,0	100,0

Dichlormaleinsäuredianilid

2 g Dichlormaleinsäuredichlorid wurden in 150 ccm Benzol gelöst (man muß in dieser Verdünnung arbeiten, da sonst die Reaktion zu stürmisch erfolgt und das Reaktionsprodukt ver-

harzt) und mit einer Lösung von 3,4 g Anilin (1 Mol Säurechlorid: 4 Mol Anilin) in etwa 30 ccm Benzol versetzt. Sofort fällt ein gelblicher Niederschlag aus, der jedoch nach kurzer Zeit infolge Bildung von Anilinchlorhydrat weiß wird. Man läßt das Reaktionsprodukt $\frac{1}{2}$ Stunde stehen oder erwärmt kurz auf dem Wasserbade. Nun wird der Niederschlag abgesaugt und, um einen etwa vorhandenen Überschuß von Anilin zu entfernen, mit etwas Benzol gewaschen, dann mit Alkohol und Äther nachgespült. Der so behandelte Niederschlag wird in ein Körbchen mit destilliertem Wasser gebracht und aufgekocht. Anilinchlorhydrat geht hierbei vollständig in Lösung. Je nach den Eigenschaften des Dichlormaleinsäuredichlorides, d. h. ob in ihm die symmetrische oder asymmetrische Form überwiegt, sieht der Niederschlag, der von der wäßrigen Anilinchlorhydratlösung abgesaugt wurde, entweder weiß oder goldgelb aus. Lag ein Gemisch von ziemlich gleichen Teilen beider tautomerer Formen des Dichlormaleinsäuredichlorides vor, so ist das erhaltene Dianilid hellgelb. Beide Formen des Dichlormaleinsäuredianilides lassen sich am besten aus heißem Alkohol umkristallisieren. Das Dianilid wird mit 96prozent. Alkohol eine Weile lang gekocht, bis vollständige Lösung eingetreten ist. Die weiße Modifikation des Dianilids ist etwas leichter löslich, als die gelbe, doch fällt beim langsamen Abkühlen die weiße Form zuerst aus. Hierauf beruht die Beobachtung, daß das anscheinend ganz weiße Anilid in Wirklichkeit oft im Gemisch mit wenig gelbem Anilid vorliegt, denn es läßt sich dann aus der Mutterlauge etwas gelbes Anilid isolieren. Läßt man die alkoholische Lösung der Anilide langsam abkühlen, so ist also eine teilweise Treunung beider Formen möglich, kühlst man dagegen zu rasch ab, so erhält man ein Anilid, das die Mischfarbe beider isomeren Formen besitzt und dessen Schmelzpunkt nicht scharf ist (z. B. 165—185 °).

Die Ausbeuten an Dichlormaleinsäuredianilid betragen 2—2,5 g, was 66,6—83,3 % des theoretischen Wertes entspricht. Ein Teil des Anilides bleibt meistens im Benzol gelöst, man kann es durch Einengen des Benzols gewinnen.

Das weiße Anilid schmilzt bei 193 °, seine Analysenwerte sind folgende:

24,9, 27,8 mg Subst.: 21,37, 23,88 mg AgCl. — 6,1 mg Subst.:
0,46 ccm N₂ (22°, 736 mm).

C ₁₆ H ₁₁ O ₂ N ₂ Cl ₂	Ber. Cl 21,19	N 8,85
	Gef. „ 21,28, 21,25	„ 8,45

Der Schmelzpunkt des gelben Dichlormaleinsäuredianilids liegt bei 170°.

25,2 mg Subst.: 21,7 mg AgCl. — 8,8 mg Subst.: 0,27 ccm N₂ (14°, 746 mm).

C ₁₆ H ₁₁ O ₂ N ₂ Cl ₂	Ber. Cl 21,19	N 8,85
	Gef. „ 21,30	„ 8,29

Beide Anilide lösen sich äußerst leicht in Aceton, schwerer in Äther, Benzol, Chloroform und schwer in heißem Alkohol.

5 g eines Anilids, das dem Aussehen nach als gelbes Anilid zu bezeichnen wäre, wurden mit 50 ccm einer 8prozent. Kalilauge zum Sieden erhitzt. Dabei trat deutlicher Geruch nach Anilin auf. Die entweichenden Dämpfe wurden auf einem befeuchteten Filterpapierstreifen aufgefangen. Nach dem Betupfen des Streifens mit einer Chlorkalklösung trat Violettfärbung auf. Nach 15 Minuten war fast alles Anilid in Lösung gegangen, bis auf einige weiße nadelförmige Krystalle. Nach dem Erkalten der Lösung wurde filtriert. Die weißen Nadeln zeigten nach dem Auswaschen mit Wasser den Schmelzpunkt 193°. Das Filtrat wurde angesäuert und ausgeäthert. Nach dem Trocknen und Verdampfen des Äthers hinterblieb eine braune schmierige Masse, die keine Neigung zur Kristallisation zeigte.

1 g gelben Anilids wurde mit 10 ccm 5prozent. alkoholischer Kalilauge übergossen. Schon in der Kälte tritt eine intensive Rotfärbung auf, die jedoch wieder verschwindet. Das Anilid löst sich sehr schnell beim Erwärmen auf. Die Lösung wurde wie oben aufgearbeitet, jedoch konnte auch hierbei nur ein schmieriges dunkel gefärbtes Produkt erhalten werden.

Die vorübergehende Rotfärbung des gelben Anilids, die beim Verseifen desselben mit alkohelischer Kalilauge auftritt, läßt sich sehr schön dadurch demonstrieren, daß man das Anilid mit wässriger Kalilauge übergießt und mit Alkohol überschichtet. An der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten tritt sofort ein roter Ring auf. Das weiße Anilid zeigt diese Reaktion nicht.

1 g weißen Anilids wurde mit 8 Prozent. Kalilauge längere Zeit erhitzt. Die Lösung wurde abgekühlt und nach dem Ansäuern ausgeäthert. Nach dem Trocknen und Verdampfen des Äthers blieb eine geringe Menge eines dunkel gefärbten ölichen Produktes übrig.

Ein ähnliches Resultat wurde beim Verseifen von 0,5 g des weißen Anilids mit alkoholischer Kalilauge erzielt.

**Umlagerung
des lactoiden Dichlormaleinsäuredichlorides in die
symmetrische Form mit Aluminiumchlorid¹⁾**

10 g Dichlormaleinsäuredichlorid, das ein gelbes Anilid vom Schmp. 170° gab, wurden mit 6 g fein gepulvertem Aluminiumchlorid vermischt. Es trat dabei lebhafte Erwärmung ein, das Reaktionsgemisch nahm eine dunkle Färbung an. Die Reaktion wurde auf dem Wasserbad vollendet. Die erkaltete Reaktionsmasse wurde mit Eiswasser zerlegt und das Wasser ausgeäthert. Nach dem Trocknen und Verdampfen des Äthers hinterblieben 8 g einer stechend riechenden Flüssigkeit. Ein Teil davon wurde mit Anilin umgesetzt, das erhaltene Dichlormaleinsäuredianilid war schneeweiß, Schmelzpunkt 193°.

48,7 mg Subst.: 41,44 mg AgCl. — 8,7 mg Subst.: 0,68 ccm N₂ (24°, 748 mm).

C ₁₆ H ₁₁ O ₂ N ₂ Cl ₂	Ber. Cl 21,19	N 8,35
	Gef. „ 21,05	„ 8,18

**Dichlormaleinsäureanil und Dichlormaleinsäure-
phenylimid**

1 g gelbes Dichlormaleinsäuredianilid wurde mit 0,66 g Dichlormaleinsäuredichlorid verrieben und unter Umrühren auf 140° erhitzt. Dabei sublimierten in den Hals des Kölbens silbergraue glänzende Schuppen. Nach einer Stunde wurde das Erhitzen unterbrochen und das Sublimat vorsichtig mit dem Spatel herausgekratzt und gewogen. Ausbeute 0,6 g = 42,6% d. Th. Nach dem Umkristallisieren aus heißem Alkohol ist der Schmelzpunkt der Verbindung 202°.

¹⁾ Vgl. hierzu E. Ott, Ann. Chem. 392, 256 (1912).

80,3 mg Subst.: 86,0 mg AgCl. — 6,8 mg Subst.: 0,82 ccm N₂ (21°, 786 mm).

C ₁₀ H ₈ O ₂ NCl ₂	Ber. Cl 29,84	N 5,78
	Gef. „ 29,49	„ 5,72

Derselbe Versuch wurde mit 1 g weißen Anilids durchgeführt, das Reaktionsprodukt verfärbte sich dabei stark, es konnte kein einheitliches Produkt gewonnen werden.

Eine isomere Form entsteht aber durch Einwirkung von Anilin auf Dichlormaleinsäureanhydrid.

1 g Dichlormaleinsäureanhydrid wurde in 50 ccm Chloroform gelöst und mit 5,6 g Anilin versetzt. Es entsteht eine gelbliche Trübung; man läßt diese eine halbe Stunde absitzen, filtriert und wäscht mit Chloroform und etwas Alkohol aus. Der Niederschlag, der fein krystallin ist, wird im Trockenschrank bei 40° getrocknet. Schmp. 148° unter Zersetzung.

82,3 mg Subst.: 88,1 mg AgCl. — 8,85 mg Subst.: 0,45 ccm N₂ (19°, 735 mm).

C ₁₀ H ₈ O ₂ NCl ₂	Ber. Cl 29,84	N 5,78
	Gef. „ 29,18	„ 5,74

Produkte der Chlorierung des Dichlormaleinsäuredichlorides mit Phosphorpentachlorid

43 g Phosphorpentachlorid wurden mit 45,4 g Dichlormaleinsäuredichlorid in ein Bombenrohr eingeschmolzen und 6 Stunden lang in einem Paraffinofen auf 280° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Bombe geöffnet. Der Inhalt war vollständig flüssig geworden. Der Siedepunkt der Flüssigkeit im Vakuum bei 18 mm Hg war 50—85°. Um das bei der Chlorierung gebildete Phosphoroxychlorid zu zerstören, wurde das farblose Destillat in Wasser gegossen. Es schied sich dabei ein Öl aus, das nun mit Wasserdampf destilliert wurde. In der Vorlage sammelte sich ein farbloses, stechend riechendes Öl an, neben wenig campherartig riechenden Krystallen. Das gesamte Destillat wurde ausgeäthert; nach dem Trocknen und Verdampfen des Äthers hinterblieb eine ölige Flüssigkeit, die im Vakuum fraktioniert wurde. Während der Destillation schieden sich im Claisenkolben Krystalle ab. Siedepunkt der Flüssigkeit (18 mm) 82—85°.

59,3 mg Subst.: 163,4 mg AgCl.

$C_4O_4Cl_4$ Ber. Cl 68,96 Gef. Cl 68

Der etwas zu hohe Chlorgehalt, der für das Dichlormaleinsäurechlorid gefunden wurde, findet seine Erklärung darin, daß das Dichlormaleinsäurechlorid Krystalle gelöst enthielt, die sich beim Stehen abschieden, und deren Schmelzpunkt nach dem Umkristallisieren aus Chloroform 187° betrug. Die Analyse ergab gute Werte für Hexachloräthan:

68,0 mg Subst.: 247,5 mg AgCl.

C_2Cl_6 Ber. Cl 89,74 Gef. Cl 90,0

Ein Mischschmelzpunkt mit Hexachloräthan ergab keine Depression. Ausbeute: 7,4 g Hexachloräthan, 28,4 g Dichlormaleinsäurechlorid.

Erhitzt man 27,6 g Dichlormaleinsäurechlorid mit dem Doppelten der berechneten Menge Phosphorpentachlorid (51 g) im Bombenrohr unter den beschriebenen Bedingungen, so entsteht in guter Ausbeute Hexachloräthan (6,8 g) neben unverändertem Dichlormaleinsäurechlorid (10 g). Es hatte sich etwa die Hälfte des Dichlormaleinsäurechlorides zu Hexachloräthan umgesetzt, während beim Erhitzen des Dichlormaleinsäurechlorides Mol:Mol mit Phosphorpentachlorid im Bombenrohr sich nur etwa $\frac{1}{4}$ des Dichlormaleinsäurechlorides umgesetzt hatte.

Produkte der Chlorierung des Succinylchlorides mit Phosphorpentachlorid unter gewöhnlichem Druck

10 g Succinylchlorid wurden mit 21 g Phosphorpentachlorid am Rückfluß gekocht. Nach 4 Tagen wurde die Flüssigkeit in Wasser gegossen und mit Wasserdampf destilliert. In der Vorlage sammelte sich ein stechend riechendes Öl an. Das Destillat wurde ausgeäthert, der Äther getrocknet und verdampft. Der Rückstand ging im Vakuum (18 mm Hg) bei $83-85^\circ$ über. Ausbeute 5 g.

45,2 mg Subst.: 115,2 mg AgCl.

$C_4O_4Cl_4$ Ber. Cl 68,96 Gef. Cl 63,2

Beim längeren Stehen krystallisierten aus dem Dichlormaleinsäurechlorid rhombische Krystalle; diese wurden ab-

gesaugt und mit Petroläther gewaschen. Nach dem Umkristallisieren aus Chloroform betrug der Schmp. 119°. Ausbeute an Dichlormaleinsäureanhydrid: 0,1 g.

Der Rückstand der Wasserdampfdestillation, der den typischen „Maleinsäuregeruch“ besaß, wurde ausgeäthert und der Äther getrocknet und verdampft. Es hinterblieb eine weiße Krystallmasse, deren Schmp. 145° war. Bei einem Versuch, die Krystallmasse aus heißem Alkohol umzukristallisieren, entstand eine esterartig riechende Flüssigkeit, die im Vakuum (17 mm) bei 97—100° siedete.

76,1 mg Subst.: 73,1 mg AgCl.

$C_6H_{11}O_4Cl$ Ber. Cl 15,7 Gef. Cl 14,99

Neben dem Chlormaleinsäureester wurde eine geringe Menge Krystalle erhalten, es konnte gerade noch eine Schmelzpunktsbestimmung gemacht werden. Schmp. 90—104° (Chlormaleinsäure besitzt den Schmelzpunkt von 90—108°).

Produkte der Chlorierung des Succinylchlorids mit Phosphorpentachlorid unter Druck

Zwei Einschmelzröhren wurden mit je 40 g Phosphorpentachlorid und je 8 g frisch destilliertem reinen Succinylchlorid beschickt und zugeschmolzen. Beide Bomben wurden im Paraffinbad auf 230° erhitzt. Um aber die Bomben vor übermäßigem Druck zu schützen, wurden diese von Zeit zu Zeit geöffnet. Nachdem alles Phosphorpentachlorid verschwunden war, wurde das Erhitzen unterbrochen und beide Röhren nach dem Erkalten geöffnet. Es entwich Salzsäuregas. Der Inhalt beider Bomben wurde im Vakuum (17 mm) destilliert, Schmelzpunkt 48—115°. Das Destillat, das 18,5 g wog, wurde in Wasser gegossen und mit Wasserdampf destilliert. Dabei wurden zwei Fraktionen gesondert aufgefangen und jede für sich mit Äther ausgezogen. Der ätherische Auszug wurde mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther verdampft. Es hinterblieb in beiden Fällen ein farbloses Öl.

49,25 mg Fraktion I: 116,2 mg AgCl. — 54,6 mg Fraktion II: 128 mg AgCl.

$C_6H_{10}O_3Cl_3$	Ber. Cl 56,8	
C_6OCl_5	„ 76,89	Gef. Cl 58,87, 57,8
$C_6O_2Cl_4$	„ 63,96	

Versuch zur Darstellung der „Kauderschen Tetrachloride“ unter Innehaltung der von Kauder¹⁾ angegebenen Bedingungen

1 Mol Bernsteinsäure (118 g) wurde mit 2 Mol Phosphorpentachlorid (416 g) gekocht und nach Beendigung der Reaktion unter gewöhnlichem Druck destilliert. Das über 180° siedende „Gemisch von Succinylchlorid und Phosphoroxychlorid“ getrennt aufgefangen. Je 80 g dieses Gemisches, in dem Kauder die Menge von 8 g Succinylchlorid annahm, wurden mit 45 g Phosphorpentachlorid im Bombenrohr so lange auf 230° erhitzt, bis das gesamte Phosphorpentachlorid verschwunden war. Durch den entstandenen großen Druck wurde eine der Bomben zertrümmert. Der Inhalt der Bombenröhren wurde unter gewöhnlichem Druck destilliert, Schmelzpunkt 80—195° (Kauder gibt 90—215° an). Die Fraktion 125—195° wurde gesondert aufgefangen, in Wasser eingetragen und mit Wasserdampf destilliert. In der Vorlage sammelte sich ein Öl an, das von der wäßrigen Schicht abgetrennt und mit Chlormalcium getrocknet wurde.

67,4 mg Subst.: 174,8 mg AgCl.

C_4OCl_5	Ber. Cl 76,89	Gef. Cl 68
$\text{C}_4\text{O}_2\text{Cl}_4$	„ 68,96	

Beim Stehen krystallisiert aus dem Öl ein Krystallbrei. Dieser wurde abgesaugt, mit Petroläther gewaschen und aus Chloroform umkrystallisiert, Schmp. 187° (Hexachloräthan). Ein Mischschmelzpunkt mit Hexachloräthan ergab keine Depression.

Refraktometrische Untersuchung des Dichlormaleinsäuredichlorids

Zur Untersuchung gelangten mehrere Proben des Dichlormaleinsäuredichlorids, die mit Anilin verschieden gefärbtes Anilid lieferten und verschiedenes Alter besaßen. Es wurde jedesmal so verfahren, daß zuerst mit Hilfe eines Pyknometers das spezifische Gewicht der betreffenden Probe bei 20° bestimmt wurde, dann wurde unter Innehaltung derselben Temperatur der Brechungsindex der Substanz ermittelt. Da das Dichlormaleinsäuredichlorid stets geringe Mengen Dichlormalein-

¹⁾ Kauder, dies. Journ. [2] 31, 2 (1885).

säureanhydrid gelöst enthält, wurde versucht, sämtliche Proben durch Ausfrierenlassen des Anhydrids im Eisschrank zu reinigen. Dies gelingt aber nur teilweise, ganz kleine Mengen (höchstens 0,3%) Anhydrid bleiben immer noch in Lösung.

a) Zunächst wurden solche Proben untersucht, die mit Anilin ein weißes Anilid gaben.

1. Eine 1 Jahr alte Probe besaß die Dichte $d_4^{20} = 1,6886$. Für die C- und F-Linien des Wasserstoffs wurden mit Prisma II f (Neukonstruktion des Pohlrich-Refraktometers) folgende Winkel abgelesen: $\alpha_C = 60^\circ 8'$ und $\alpha_F = 63^\circ 45'$. Diesen Winkeln entsprechen folgende Brechungsindizes: $n_C = 1,52031$ und $n_F = 1,53513$. Aus diesen Werten wurden die entsprechenden Molekularrefraktionen nach der Formel von Lorenz-Lorentz berechnet: $MR_C = 39,987$ und $MR_F = 40,956$. $EM_F - M_C = +0,175$; $M_F - M_C = 0,969$; $E_C = +0,54$; $E_F = +0,71$; $\Sigma_C = +0,24$; $\Sigma_F = +0,32$; $\Sigma_F - \Sigma_C = +22,04\%$.

2. Die Dichte eines 105 Tage alten Präparates wurde zu $d_4^{20} = 1,6779$ ermittelt. Die abgelesenen Winkel sind: $\alpha_C = 60^\circ 58'$ und $\alpha_F = 64^\circ 32'$, entspr. $n_C = 1,5162$ und $n_F = 1,53162$. Aus diesen Werten wurde berechnet: $MR_C = 39,917$ und $MR_F = 40,965$; $M_F - M_C = 0,988$; $EM_F - M_C = +0,194$; $E_C = +0,53$ und $E_F = +0,72$; $\Sigma_C = +0,23$; $\Sigma_F = +0,32$; $\Sigma_F - \Sigma_C = +24,43\%$.

3. Das zu untersuchende Präparat war 42 Tage alt. $d_4^{20} = 1,6866$. $\alpha_C = 60^\circ 28'$ und $\alpha_F = 64^\circ 1'$, entsprechend $n_C = 1,51867$ und $n_F = 1,53392$. Aus diesen Werten berechnet: $MR_C = 39,914$ und $MR_F = 40,908$; $EM_F - M_C = +0,200$; $M_F - M_C = 0,994$; $E_C = +0,46$; $E_F = +0,66$; $\Sigma_C = +0,21$; $\Sigma_F = +0,30$; $\Sigma_F - \Sigma_C = +25,19\%$.

4. Ein 3 Tage altes Präparat besaß die Dichte $d_4^{20} = 1,6723$; $\alpha_C = 61^\circ 4'$ und $\alpha_F = 64^\circ 98'$, entsprechend $n_C = 1,51572$ und $n_F = 1,53118$. Aus diesen Werten wurde berechnet: $MR_C = 40,076$ und $MR_F = 41,079$; $M_F - M_C = 1,003$; $EM_F - M_C = +0,209$; $E_C = +0,62$; $E_F = +0,88$; $\Sigma_C = +0,28$; $\Sigma_F = +0,38$; $\Sigma_F - \Sigma_C = +26,32\%$.

b) Präparate, die mit Anilin ein gelb gefärbtes Anilid lieferten, gaben folgende Werte:

1. Ein etwa 1 Jahr altes Präparat hatte die Dichte $d_4^{20} = 1,7074$; $\alpha_C = 60^\circ 23'$ und $\alpha_F = 64^\circ 22'$, entsprechend

$n_C = 1,51907$ und $n_F = 1,53236$; $MR_C = 39,469$; $MR_F = 40,808$; $M_F - M_C = 0,839$; $EM_F - M_C = +0,098$; $E_C = +0,57$; $E_F = +0,66$; $\Sigma_C = +0,25$; $\Sigma_F = +0,29$; $\Sigma_F - \Sigma_C = +12,47\%$.

2. Ein 50 Tage altes Präparat hatte die Dichte $d_4^{20} = 1,7091$; $\alpha_C = 60^\circ 22'$ und $\alpha_F = 64^\circ 16'$, entsprechend $n_C = 1,51947$ und $n_F = 1,53280$. Aus diesen Werten wurde berechnet: $MR_C = 39,457$ und $MR_F = 40,801$; $M_F - M_C = 0,844$; $EM_F - M_C = +0,098$; $E_C = +0,55$; $E_F = +0,65$; $\Sigma_C = +0,25$; $\Sigma_F = +0,29$; $\Sigma_F - \Sigma_C = +18,14\%$.

Einwirkung von Methylmagnesiumbromid auf Dichlormaleinsäuredichlorid

In 400 ccm absoluten Äther, in denen sich etwa 10—12 g Magnesiumspäne befanden, wurden 36 g Methylbromid eingeleitet. Das entstandene Methylmagnesiumbromid wurde mit absol. Äther auf 500 ccm verdünnt. 15 ccm dieser Lösung wurden mit n-Salzsäure titriert und verbrauchten 9,25 ccm n-Salzsäure.

25 g Dichlormaleinsäuredichlorid wurden in etwa 100 ccm absoluten Äther gelöst und unter Eiskühlung portionsweise mit 300 ccm (27,7 g) Methylmagnesiumbromid der beschriebenen Grignardlösung versetzt. Die Reaktion tritt unter Erwärmung stürmisch ein, wobei sich die Lösung etwas verfärbt. Es muß gut gekühlt werden, da sonst zuviel verharzte Produkte entstehen. Ist alles Methylmagnesiumbromid zugegeben, so läßt man die Reaktionsmasse einige Zeit stehen und zersetzt dann mit Eiswasser. Dabei scheidet sich sofort ein Öl ab, das in Äther löslich ist. Das entstandene Magnesiumbromid und Magnesiumchlorid bleibt in der wäßrigen Schicht gelöst. Nun wird der dunkel gefärbte Äther im Scheidetrichter von der wäßrigen Schicht getrennt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und verdampft. Im Rückstand bleibt ein dunkles Öl, das beim Stehen krystallisiert. Hat man den Versuch schon einmal ausgeführt, so genügt ein Impfkrystall der vorigen Portion, um das Öl zur Krystallisation zu bringen. Die Krystallmasse wurde von dem flüssigen Teil abgesaugt und aus Petroläther umkrystallisiert, Schmp. 81°. Ausbeute 2,5 g.

Das Filtrat, eine dunkle Flüssigkeit, die 5,5 g wog, wurde im Vakuum fraktioniert. Es konnten 3 Fraktionen aufgefangen werden: I 65—73°, II 73—78°, III 78—83° (12 min). Die

letzte Fraktion erstarrte nach kurzer Zeit zu einer festen Krystallmasse. Die Krystalle wurden aus Ligroin umkristallisiert und der Schmelzpunkt zu 81° bestimmt. Ausbeute 2 g.

Die aus dem Öl durch Krystallisation gewonnenen Krystalle sind mit den bei der Destillation erhaltenen, identisch. Sie krystallisieren in derben hexagonalen Stäbchen und besitzen einen angenehmen campherartigen Geruch. In verdünnter Kalilauge lösen sich die Krystalle auf, fallen aber auf Säurezusatz wieder unverändert aus. Die Krystalle sind mit Wasserdampf leicht flüchtig und lassen sich auf diese Weise am besten reinigen.

42,1 mg Subst.: 66,9 mg AgCl.

$C_6H_6O_2Cl_2$ Ber. Cl 39,22 Gef. Cl 39,31

Die Fraktionen $65-73^{\circ}$ und $73-78^{\circ}$ rochen beide nach Dichlormaleinsäuredichlorid und wurden mit etwa dem doppelten Volumen Alkohol herausgespült und schwach erwärmt, um noch vorhandenes Dichlormaleinsäuredichlorid zu verestern. Die alkoholische Lösung wurde mit wäßriger Kalilauge versetzt und erwärmt. Dabei blieb eine geringe Menge eines Öles zurück, das durch Ausäthern der erkalteten Lauge gewonnen wurde. Ausbeute 0,7 g.

Das Öl war schwach gelb gefärbt und konnte der geringen Menge wegen nicht destilliert werden.

50,2 mg Subst.: 80,7 mg AgCl.

$C_6H_6O_2Cl_2$ Ber. Cl 39,22 Gef. Cl 39,7

Die alkalische Lösung wurde angesäuert, wobei eine weiße krystalline Masse ausfiel. Diese wurde abfiltriert und aus Ligroin umkristallisiert, Schmelzp. 81° . Die angesäuerte Lösung wurde ausgeäthert, der Äther getrocknet und verdampft. Es hinterblieb eine weiße Krystallmasse, die schon auf dem Wasserbade in Blättchen vom Schmelzp. 119° sublimierte und demnach Dichlormaleinsäure war.

Um die Konstitution der Krystalle vom Schmelzp. 81° zu ermitteln, wurde folgendermaßen gearbeitet: 1 g Krystalle wurden in 10 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst. In diese Lösung wurde im Verlauf von 12 Stunden Ozon eingeleitet. Das Ozon wurde mit Hilfe eines Siemens-Ozonisators und unter Verwendung von Bombensauerstoff hergestellt. Nach 12 Stunden

wurde das Lösungsmittel abgedampft. An der Substanz war keine Veränderung eingetreten. Der Schmelzpunkt blieb unverändert. Die Krystalle wurden mit kaltem Wasser digeriert, wobei dieselben nicht in Lösung gingen. Es konnte auch kein Wasserstoffsuperoxyd nachgewiesen werden.

Farbstoff aus Dichlormaleinsäuredichlorid und 1-Amino-4-methoxyanthrachinon

a) Herstellung des Farbstoffes

10 g Dichlormaleinsäuredichlorid wurden in etwa 50 ccm Nitrobenzol gelöst und zu einer Lösung von 22,8 g 1-Amino-4-methoxyanthrachinon in 200 ccm Nitrobenzol hinzugegeben. Das Ganze wurde in einem Rundkolben mit Steigrohr auf 140°, zuletzt auf 180° erhitzt. Nach kurzem Erwärmen beginnt die Salzsäureabspaltung. Erst wenn die Salzsäureabspaltung nachläßt, wird die Temperatur von 140° auf 180° erhöht. Die Temperaturen müssen genau innegehalten werden, da sonst unentwirrbare Gemische gefärbter Substanzen entstehen, die keine Farbstoffeigenschaften besitzen. Hat die Salzsäureentwicklung vollständig aufgehört, so wird das Erhitzen unterbrochen. Der abgekühlte Kolbeninhalt, der zu einem ziemlich festen Brei erstarrt, wird mit Alkohol verdünnt und abgesaugt. Zur Entfernung des Nitrobenzols wird der erhaltene Niederschlag mehrere Male, zuletzt mit heißem Alkohol, gewaschen. Der Alkohol muß ganz farblos ablaufen. Zum Schluß wird der Farbstoff im Trockenschränke bei 50° getrocknet.

Das trockene Präparat ist dunkelbraun, unlöslich in Wasser, Säuren, und Lösungsmitteln.

Der Zusammensetzung nach dürfte der Farbstoff nicht einheitlich sein, was aus den stark voneinander abweichenden Analysenwerten hervorgeht.

43,0, 15,0 mg Subst.: 6,7, 8,4 mg AgCl. Gef. Cl 8,8 bzw. 5,6.

Ausbeute 5 g.

b) Färbungen

Die Färbungen wurden nach dem I.W.-Verfahren ausgeführt.¹⁾ 2 g mercerisierter Baumwolle wurden mit 0,14 g Farbstoff auf einen dunklen Ton gefärbt. Die Färbedauer

¹⁾ Zühlke, Leitfaden zum Färben von Textilfasern im Laboratorium.

betrug bei 50° 45 Minuten. Im Laufe der ersten 15 Minuten wurde die Baumwolle oft durch die Flotte gezogen, dann seltener. Die Küpe des Farbstoffes sieht schwarzbraun aus. Als Egalisierungsmittel wurde der Flotte vor dem Färben ein Tropfen Protektol zugesetzt. Nach 45 Minuten wurde die Baumwolle mit destilliertem Wasser gespült, dem 0,1 Liter Hydrosulfit zugesetzt war, dann mit Leitungswasser nachgewaschen. Als die Färbung egal aussah, wurde die Baumwolle mit Essigsäure-Kaliumbichromat abgesäuert, gewaschen und mit einer Lösung von 5 g Seife im Liter gekocht. Nach dem Erkalten wurde die Baumwolle mit 10 prozent. Milchsäure aviviert. Zum Schluß wurde der Strang zum Trocknen aufgehängt. Die erhaltene Färbung war lebhaft dunkel-rotbraun.

Viscoseseide ist ausgiebiger als Baumwolle, daher genügt etwa $\frac{3}{4}$ der Farbstoffmenge, um denselben Farbton, wie auf Baumwolle zu erzielen. Die Kunstseide wurde vor dem Färben 10 Minuten mit 3 prozent. Natronlauge gekocht.

Nach dem oben geschilderten Verfahren wurden 4 g Viscoseseide „dunkel“, 8 g „mittel“ und 8 g „hell“ gefärbt. Die Ausfärbungen auf Viscoseseide sind schöner und lebhafter in den Tönen als die auf Baumwolle, so daß der Farbstoff für Kunstseide besonders geeignet zu sein scheint. Die „hellen“ Ausfärbungen sind rosenholzfarben, die „mittleren“ feurig rostbraun, die „dunklen“ tief rotbraun.

c) Prüfung auf Echtheit

1. Chlorechtheit. Verschiedene Ausfärbungen auf Baumwolle und auf Kunstseide wurden mit gebleichter Baumwolle verflochten und in Bleichlauge mit 1 g aktivem Chlor im Liter, gelegt. Nach 3 Stunden wurden die Proben, die unverändert aussahen, ausgedrückt, gespült und mit Salzsäure (2 ccm konz. Salzsäure im Liter) abgesäuert. Erst jetzt veränderte sich der Farbton der Proben, er wurde deutlich heller. Die Ausfärbungen bluteten aber nicht aus. Die veränderten Proben wurden nun in Hydrosulfit gelegt. Nach einiger Zeit erschien der alte Farbton unverändert wieder. Die Proben wurden gewaschen, getrocknet und mit den übrigen Ausfärbungen verglichen, wobei keine Veränderungen festgestellt werden konnten.

2. Waschechtheit. Es wurde zuerst eine schwache Waschprobe ausgeführt. Die Proben wurden mit gebleichter Baumwolle verflochten und bei 50° eine halbe Stunde lang mit einer Lösung von 5 g Seife und 3 g Soda im Liter, behandelt. Nach dieser Zeit wurden die Proben gleich oft in der Seifenlösung ausgedrückt (wie etwa beim Waschen), dann herausgenommen, gespült und getrocknet. Es konnte kein Ausbluten der Färbungen festgestellt werden. Der Farbton war auch unverändert geblieben.

Die starke Waschprobe wurde so ausgeführt, daß die mit gebleichter Baumwolle verflochtenen Proben in einem Körbchen am Rückfluß mit der beschriebenen Seifenlösung eine halbe Stunde lang gekocht wurden. Die heiße Lösung wurde mit den Proben in einer Schale auf etwa 40—50° abgekühlt. Die einzelnen Proben wurden nun gleich oft in der Lösung ausgedrückt, herausgenommen, gespült, getrocknet und mit den übrigen Ausfärbungen verglichen. Die Ausfärbungen erwiesen sich sehr waschecht, es konnte kein Ausbluten festgestellt werden.

3. Reibecheintheit. Einzelne gefärbte Fäden wurden vorsichtig an einem weißen Papier gerieben. Es fand keine Abfärbung auf dem Papier statt.

Farbstoff aus Dichlormaleinsäuredichlorid und 1-Aminoanthrachinon

8 g Dichlormaleinsäuredichlorid wurden in etwa 30 ccm Nitrobenzol gelöst und mit einer Lösung von 13 g 1-Aminoanthrachinon in 120 ccm Nitrobenzol versetzt und so lange in einem Körbchen am Rückfluß auf 140° erhitzt, bis keine Salzsäureentwicklung mehr zu bemerken war, was etwa in 20 Stunden eintrat. Auf keinen Fall darf die Temperatur über 145—150° steigen, da sonst Gemische alkohollöslicher gefärbter Substanzen entstehen, die keine Farbstoffeigenschaften besitzen. Das Reaktionsprodukt wird mit Alkohol angerührt, abgesaugt und mit heißem Alkohol gewaschen, bis der Alkohol farblos abläuft. Der entstandene dunkelgelbe Farbstoff wird im Trockenschrank bei 50° getrocknet. Ausbeute 9 g = 42% d.Th.

158 mg Subst.: 7,7 mg AgCl. — 6,1 mg Subst.: 0,24 ccm N₂(19°, 745 mm).

$C_{19}H_{14}O_6N_2Cl_2$	Ber. Cl 11,85	N 4,7
Gef. „ 12,0	„ 4,5	

Die Färbung wurde nach dem bereits geschilderten I. W.-Verfahren durchgeführt. Man muß aber bei längerer Färbedauer etwas mehr Natronlauge zusetzen, als bei dem oben beschriebenen Farbstoff. Die Kuppe des erhaltenen Farbstoffes ist weinrot. Auch dieser Farbstoff zieht gierig auf Baumwolle und Kunstseide auf, wobei letztere Ausfärbungen viel lebhafter ausfallen, als auf Baumwolle. Die Ausfärbungen aller Stufen (hell, mittel und dunkel) zeigen ein intensives Gelb mit einem Stich ins Grüne.

Die Prüfung auf Echtheit wurde genau so durchgeführt wie bei dem geschilderten braunen „Methoxyfarbstoff“. Auch das Ergebnis der Prüfung war dasselbe. Der gelbe Farbstoff erwies sich als außerordentlich waschecht, reibecht und beständig gegen Chlor.

Im Gegensatz hierzu ist der aus 5 g Dichlormaleinsäuredichlorid und 8 g 2-Aminoanthrachinon unter denselben Bedingungen hergestellte Farbstoff außerordentlich unecht. Der trockene Farbstoff ist gelbrot und zieht auf Baumwolle und Kunstseide mit gelber Farbe, die einen Stich ins Rote besitzt, auf. Die Ausfärbungen sind aber matt und werden schon durch Erhitzen mit Alkohol angegriffen.

Farbstoff aus 1-Amino-4-methylanthrachinon und Dichlormaleinsäuredichlorid

4 g Dichlormaleinsäuredichlorid wurden in 15 ccm Nitrobenzol gelöst und in einen Kolben gegeben, in dem sich eine Lösung von 5 g 1-Amino-4-methylanthrachinon in 85 ccm Nitrobenzol befand. Das Ganze wurde auf 160° erhitzt, bis keine Salzsäure mehr entstand. Nach dem Erkalten wurde mit Alkohol verdünnt, abgesaugt und längere Zeit mit heißem Alkohol gewaschen, bis der Alkohol farblos ablief. Der getrocknete Farbstoff sieht schwarzbraun aus. Ausbeute 2 g.

84,2 mg Subst.: 21,2 mg AgCl.

$C_{24}H_{19}O_6Cl_2$ Ber. Cl 11,9 Gef. Cl 15,84.

Die Ausfärbungen des Farbstoffes nach dem I. W.-Verfahren auf Baumwolle sind gelbbraun mit einem grünlichen Stich und in den Tönen matt. Mit diesem Farbstoff wurden keine weiteren Versuche ausgeführt.

Mitteilungen aus der Chem. Abt. des Deutschen Hygienischen Institutes,
Prag

Chinolinderivate, XIX

2-Phenyl-chinolin-4-carbonsäure- β -diäthylamino-äthylester und 2-Phenyl-6-methoxy-chinolin-4-carbonsäure- β -diäthylamino-äthylester

Von Hanns John

(Eingegangen am 10. April 1931)

Aus an anderer Stelle zu erörternden Gründen war die Darstellung der im Titel genannten Verbindungen erforderlich. — Ihre Gewinnung erfolgte durch Einwirkung von Diäthylamin auf die aus den Säure-chloriden und β -Chlor-äthylalkohol erhaltenen, auch für später zu veröffentlichte Versuche notwendigen β -Chlor-äthylester. — Die Ausbeuten betrugen im Mittel 98% der Theorie.

Beschreibung der Versuche

(Mitbearbeitet von Heinrich Lukas)

2-Phenyl-chinolin-4-carbonsäure- β -chlor-äthylester,
 $C_8H_7 \cdot C_6H_5N \cdot COO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Cl$

3 g nach W. Rosenmund¹⁾ bereitetes 2-Phenyl-chinolin-4-carbonsäure-chlorid vom Schmp. 81° und 3 g β -Chlor-äthylalkohol (Siedep. 132°) werden in einer starkwandigen Eprouvette im ps-Cumolbad 2 Stunden unter Rückflußkühlung erhitzt. Hierbei löst sich das Chlorid mit gelber Farbe unter Salzsäuregasentwicklung. Sobald diese beendet ist, wird erkalten gelassen und das sehr zähe Reaktionsprodukt in 50 ccm Eiswasser gegossen. Es scheidet sich ein gelbes Öl ab, das nach Zusatz von 10 ccm kalt gesättigter Sodalösung und einstündigem Stehen im Kühlenschrank zu einem hellgelben Krystallbrei erstarrt, der auf einem Filter gesammelt, halogenfrei und

¹⁾ Ber. 54, 2894 (1921).

Journal f. prakt. Chemie [2] Bd. 180.

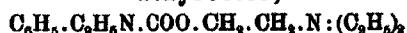
neutral gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet wird. Die Menge der bei 70° schmelzenden Substanz beträgt 3,1. — Neutralisation bzw. Ansäuern der auf dem Wasserbad eingeengten alkalischen Flüssigkeit, der das Waschwasser zugesetzt ist, mit Essigsäure ergibt keine Fällung. — Zwecks Reinigung wird das Produkt zunächst in 150 ccm Äther gelöst, die Lösung filtriert und $\frac{2}{3}$ des Äthers abdestilliert. Die so erhaltenen, bei 72° schmelzenden, fast farblosen prismatischen Krystalle — Menge: 3,0 g — werden aus 12 ccm absolutem Alkohol umkristallisiert. Die auf diese Weise gewonnene Substanz schmilzt bei 72°. Nachfolgende Umkristallisation aus 14 ccm Methylalkohol erhöht den Schmelzpunkt nicht.

0,2494 g Subst.: 10,3 ccm N (20°, 736 mm). — 0,4251 g Subst.:
0,1974 g AgCl.

$C_{18}H_{14}O_2NCl$	Ber. N 4,50	Cl 11,40
	Gef. „ 4,53	„ 11,51

Die Verbindung löst sich leicht in Methyl-, Äthyl- und n-Propylalkohol, Benzol, Toluol, Xylool, schwerer in Äther.

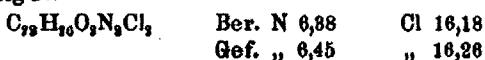
2 - Phenyl - chinolin - 4 - carbonsäure - β - diäthylamino - äthylester,



1 g 2 - Phenyl - chinolin - 4 - carbonsäure - β - chloräthylester (Schmp. 72°) und 0,4 g wasserfreies Diäthylamin werden in einem Einschlußrohr 20 Stunden im siedenden Wasserbade erhitzt. Dann wird der aus einer braunen, mit weißen Krystallen durchsetzten zähen Masse bestehende Inhalt der Bombe mit 50 ccm 2 n/1 - Sodalösung versetzt, das sich dadurch abscheidende Öl chlorfrei und neutral gewaschen und hierauf in etwa 10 ccm Benzol gelöst. Nach 24-stündigem Trocknen dieser Lösung mit Natriumsulfat wird das Benzol vom Wasserbade abdestilliert, der braune, dickflüssige Rückstand in 100 ccm trockenem, alkoholfreiem Äther aufgenommen und in die filtrierte, fast farblose Lösung trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Es fallen hellgelbe Krystalle aus, die mit Äther gewaschen werden. Das Gewicht des so erlangten Produktes beträgt nach Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure und festem Kali 1,8 g. Der Schmelzpunkt liegt bei

160°. Umkristallisation aus 25 ccm Alkohol liefert 1,8 g sehr kleiner, gelber Krystalle, die bei 160° schmelzen.

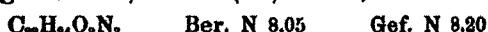
0,8881 g Subst.: 19,8 ccm N (18°, 747 mm). — 0,4216 g Subst.; 0,3409 g AgCl.



Das Dihydrochlorid löst sich in Methyl-, Äthyl- und n-Propylalkohol.

Beim Lösen des eben beschriebenen Salzes in Wasser scheidet sich ein farbloses Öl ab, welches die freie Base darstellt, die bisher nicht zum Erstarren gebracht werden konnte.

0,8802 g Subst.: 28,4 ccm N (20°, 786 mm).



Der Ester löst sich sehr leicht in Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, i-Propylalkohol, Äther, Benzol, Toluol und Xylool.

2-Phenyl-6-methoxy-chinolin-4-carbonsäure- β -chlor-äthylester,



3 g bei 237° schmelzendes 2-Phenyl-6-methoxy-chinolin-4-carbonsäure-chlorid — über dessen Gewinnung später berichtet werden wird — und 3 g β -Chlor-äthyl-alkohol werden, wie bereits angegeben, 2 Stunden im ps-Cumolbad erhitzt. Dann wird die zähe, gelbe Masse in 100 ccm Wasser gegossen, 10 ccm konz. Sodalösung hinzugefügt, nach 24-stündigem Stehen im Eisschrank der gelbe krystallinische Niederschlag chlorfrei und neutral gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Menge: 2,8 g. Schmp. 96—98°. — Ansäuern der eingeeigneten alkalischen Mutterlauge, der das Waschwasser zugefügt wird, mit Essigsäure ergibt 0,2 g 2-Phenyl-6-methoxy-chinolin-4-carbonsäure vom Schmp. 230°. — Umkristallisation des Reaktionsproduktes aus 200 ccm Äther liefert 2,6 g gelber, undeutlich ausgebildeter Krystalle, die bei 98° schmelzen. Durch nachfolgende Umkristallisation aus 50 ccm Methylalkohol werden starke, gelbe Prismen vom gleichen Schmelzpunkt erhalten. Umkristallisation dieser Sub-

stanz aus 12 ccm Benzol läßt keine Erhöhung des Schmelzpunktes beobachten.

0,8811 g Subst.: 12,1 ccm N (21°, 768 mm). — 0,8771 g Subst.: 0,1569 g AgCl.

$C_{19}H_{16}O_2NCl$	Ber. N 4,10	Cl 10,28
	Gef. „ 4,21	„ 10,81

Der Ester löst sich sehr leicht in Essigester, Chloroform, Benzol, Toluol und Xylol, schwerer in Methyl-, Äthyl-, n-Propyl- und i-Propylalkohol, schwer in Äther.

2 - Phenyl-6-methoxy-chinolin-4-carbonsäure- β -di-äthylamino-äthylester,



2 g β -Chlor-äthylester (Schmp. 98°) und 1 g wasserfreies Diäthylamin werden 20 Stunden, wie vorstehend beschrieben, erhitzt. Dann wird der Inhalt der Bombe mit 50 ccm 2 n/1-Sodalösung verrieben, das entstandene Produkt chlorfrei und neutral gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Menge: 2 g. Schmp. 72°. — Aus den alkalischen Flüssigkeiten wird keine Säure zurückgewonnen. — Umkristallisation der Substanz aus 200 ccm Petroläther liefert 1,7 g schwachgelber, feiner Nadeln, die bei 78° schmelzen. Nachfolgende Umkristallisation aus 200 ccm Äther erhöht nicht den Schmelzpunkt.

0,2333 g Subst.: 12,5 ccm N (21°, 768 mm).

$C_{22}H_{30}O_2N_2$	Ber. N 7,40	Gef. N 7,59
----------------------	-------------	-------------

Der Ester löst sich leicht in Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, i-Propylalkohol, Essigester, Chloroform, Benzol, Toluol und Xylol, schwerer in Äther und Petroläther.

Die Base löst sich bei Zimmertemperatur mit gelber Farbe leicht in 2 n/1-Salzsäure, 2 n/1-Schwefelsäure und 2 n/1-Salpetersäure, schwerer in 2 n/1-Weinsäure.

Das Pikrat kommt aus Alkohol in gelben, meist zu großen Büscheln vereinigten Nadeln:

Mitteilungen aus der Chem. Abt. des Deutschen Hygienischen Institutes,
Prag

Chinolinderivate, XX

Derivate der 2-Phenyl-chinolin-4-carbonsäure und 2-Phenyl-6-methoxy-chinolin-4-carbonsäure

Von Hanns John

(Eingegangen am 10. April 1931)

Kondensation von 1 Mol der Chloride der oben genannten Säuren mit 1 Mol Harnstoff ergab in fast quantitativer Ausbeute den 2-Phenyl-4-chinoyl-harnstoff und den 2-Phenyl-6-methoxy-chinoyl-harnstoff. Bei Anwendung von 2 Mol Säurechlorid und 1 Mol Carbamid entstanden der N,N'-Bis-(2-phenyl-4-chinoyl)-harnstoff und der N,N'-Bis-(2-phenyl-6-methoxy-4-chinoyl)-harnstoff.

Erhitzen der Chloride mit β -Amino-äthylalkohol lieferte die entsprechenden Chinoyl- β -amino-alkohole.

Bei Einwirkung von 1 Mol Äthylendiamin auf 1 Mol 2-Phenyl-chinolin-4-carbonsäure-chlorid wurde — trotz mehrfacher Variation der Bedingungen — vorläufig das N,N'-Bis-(2-phenyl-4-chinoyl)-äthylendiamin erhalten, welches aus 2 Mol Säurechlorid und 1 Mol des Diamins in einer Menge von 92% d. Th. erlangt wird. — Erwärmen des 2-Phenyl-6-methoxy-chinolin-4-carbonsäure-chlorides mit 1 Mol Äthylendiamin führte zum 2-Phenyl-6-methoxy-4-chinoyl-äthylendiamin. Durch 2 Mol Äthylendiamin wurde das N,N'-Bis-(2-phenyl-6-methoxy-4-chinoyl)-äthylendiamin gebildet.

Die Darstellung des (2-Phenyl-4-chinoyl)-(p)-phenetidins ist im Brit. Pat. 10443 beschrieben. — Kochen von 2-Phenyl-6-methoxy-chinolin-4-carbonsäure-chlorid mit in Benzol gelöstem p-Phenetidin bei Gegenwart von Diäthylanilin ließ 87% (2-Phenyl-6-methoxy-4-chinoyl)-(p)-phenetidin gewinnen. Auf die gleiche Weise — jedoch bei Abwesenheit eines säurebindenden Mittels — wurde das (2-Phenyl-6-methoxy-4-chinoyl)-4-amino-antipyrin bereitet.

Beschreibung der Versuche
 (Mitbearbeitet von Heinrich Lukas)

2-Phenyl-4-chinoyl-harnstoff,
 $C_6H_5 \cdot C_6H_5 \cdot N \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$

3 g nach W. Rosenmund¹⁾ bereitetes 2-Phenyl-chinolin-4-carbonsäure-chlorid (Schmp. 80°) und 0,7 g Harnstoff werden — gut verrieben — in einer starkwandigen Eprouvette 6 Stunden im Amylalkoholbad erhitzt. — Während der ersten halben Stunde sintert das gelbliche Gemenge, ohne die Farbe zu ändern. Nach etwa einer Stunde entwickelt sich Chlorwasserstoff und es entsteht eine schwach gelbe, poröse Masse. — Diese wird dann fein gepulvert, mit 100 ccm 2 n/1-Sodalösung versetzt, auf einem Filter gesammelt und chlorfrei und neutral gewaschen. Die Menge der so erlangten Substanz beträgt nach Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure und bei 100° 3,2 g. Der Schmelzpunkt liegt bei 225°. — Beim Ansäuern der etwas eingeengten alkalischen Flüssigkeit, der das Waschwasser zugefügt wird, mit Essigsäure bildet sich erst nach längerer Zeit eine schwache Trübung. — Umkrystallisation der 3,2 g Produkt aus 450 ccm Amylalkohol liefert weiße, spitze Nadeln, die nach Waschen mit Äther und Trocknen bei 100° 1,5 g wiegen und bei 232° schmelzen. Nachfolgende Umkrystallisation aus 8 ccm Nitrobenzol lässt keine Erhöhung des Schmelzpunktes beobachten. — Aus der amyalkoholischen Mutterlauge werden durch Abdestillieren von etwa 400 ccm Lösungsmittel 1,8 g bei 230° schmelzender Substanz gewonnen.

0,1780 g Subst.: 23,6 ccm N (20°, 708 mm).

$C_{17}H_{18}O_4N_2$ Ber. N 14,48 Gef. N 14,61

Der Harnstoff löst sich leicht in Nitrobenzol, schwer in Amylalkohol, fast nicht in Methyl-, Äthyl-, n-Propylalkohol, Benzol, Toluol, Xylool, nicht in Äther und Chlorbenzol.

Chlorhydrat und Sulfat bilden, meist zu Drusen vereinigte, starke, weiße, in der Hitze lösliche Prismen. Das Nitrat ist leicht löslich.

¹⁾ Ber. 54, 2894 (1921).

Quecksilberchlorid fällt aus der salzsäuren Lösung dieser Base weiße, haarförmige, oft in Büscheln angeordnete Krystalle, Kaliumchromat starke, gelbe Prismen, Kaliumferrocyanid blaue Flocken. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsäuren Lösung der in Frage stehenden Verbindung Abscheidung brauner Prismen.

2-Phenyl-6-methoxy-4-chinoyl-harnstoff,
 $(C_6H_5 \cdot (CH_3O) \cdot C_6H_4N \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH)_2$

3 g 2-Phenyl-6-methoxy-chinolin-4-carbonsäurechlorid — über dessen Darstellung später berichtet werden wird — und 0,6 g Harnstoff werden 6 Stunden, wie vorstehend angegeben, erhitzt und das Reaktionsprodukt in gleicher Weise aufgearbeitet. Ergebnis: 2,7 g Substanz vom Schmelzpunkt 230°. Lösen dieser Menge in 300 ccm heißem Amylalkohol, Filtration dieser Lösung nach Zusatz von ein wenig Tierkohle, Abdestillieren von etwa 250 ccm Amylalkohol und starkes Abkühlen des Kolbeninhaltes ergeben nach Waschen mit Äther und Trocknen bei 100° 1,8 g großer, weißer Krystalle, die bei 245° schmelzen. Nachfolgende Umkrystallisation aus 8 ccm Eisessig erhöht nicht den Schmelzpunkt.

0,1841 g Subst.: 28,6 ccm N (24°, 707 mm).

$C_{15}H_{14}O_6N_2$ Ber. N 18,08 Gef. N 18,81

Der Harnstoff löst sich in Eisessig und Nitrobenzol, schwerer in Amylalkohol, fast nicht in Methyl-, Äthyl-, n-Propanol, Äther und Chlorbenzol.

Dieses Chinolin-derivat löst sich in 1:1 verdünnter Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure.

Quecksilberchlorid und Kaliumchromat bewirken in der salzsäuren Lösung der Base keine Fällung, Kaliumferrocyanid erzeugt hellblaue, würffelförmige Krystalle. Jod-Jodkalium verursacht in der schwefelsäuren Lösung der Substanz Abscheidung starker, brauner Prismen.

2-Phenyl-4-chinoyl-β-amino-äthylalkohol,
 $C_6H_5 \cdot C_6H_4N \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$

5 g 2-Phenyl-chinolin-4-carbonsäure-chlorid und 5 g β-Amino-äthylalkohol (Sdp. 172°) werden in einem mit Steigrohr versehenen Kölbochen 2 Stunden im ps-Cumolbade erhitzt. Die entstandene, farblose, dünnflüssige Lösung wird

mit 50 ccm 2n/1-Sodalösung versetzt, die sich dadurch ausscheidenden farblosen Krystalle nach 24ständigem Stehen im Kühschrank chlorfrei und neutral gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Menge des so erlangten, bei 161° schmelzenden Produktes beträgt dann 5 g. — Ansäuern der eingeengten alkalischen Flüssigkeit, der das Waschwasser zugefügt ist, mit Essigsäure bewirkt nach längerem Stehen in der Kälte eine schwache Trübung. — Umkristallisation des Produktes aus 500 ccm Benzol liefert große, farblose Prismen, die nach Waschen mit Äther und Trocknen bei 100° 4,1 g wiegen und bei 165° schmelzen. Nachfolgende Umkristallisation aus 20 ccm Methylalkohol ergibt 3,7 g rein weißer, langer Prismen, deren Schmelzpunkt gleichfalls bei 165° liegt. — Durch Abdestillieren des Benzols werden 0,4 g Substanz vom Schmp. 140°, aus dem Methylalkohol durch die gleiche Operation 0,2 g bei 150—152° schmelzenden Produktes erhalten.

0,1726 g Subst.: 15,2 ccm N (21°, 719 mm).

$C_{16}H_{16}O_2N_2$ Ber. N 9,59 Gef. N 9,40

Die Verbindung löst sich leicht in Methyl-, Äthyl-, n-Propylalkohol und Essigester, schwerer in Chloroform und Xylool, schwer in Benzol und Toluol, fast nicht in Äther.

Das Chlorhydrat bildet sehr feine, farblose Nadeln. Sulfat und Nitrat sind leicht löslich.

Quecksilberchlorid fällt in der salzauren Lösung der Base sehr feine, farblose Nadeln, Kaliumchromat gelbe, plattenförmige, Kaliumferrocyanid blaue, würzelförmige Krystalle. Jod-Jodkalium erzeugt in der schwefelsauren Lösung der Verbindung Abscheidung gelbroter Nadeln.

Das in Alkohol leicht lösliche Pikrat stellt gelbe, sehr lange, prismatische Nadeln dar.

2-Phenyl-6-methoxy-4-chinoyl- β -amino-äthyl-alkohol,
 $(C_6H_5 \cdot (CH_3O) \cdot C_6H_4N \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2OH)$

2 g 2-Phenyl-6-methoxy-chinolin-4-carbonsäurechlorid (Schmp. 237°) und 2 g β -Amino-äthylalkohol werden in einem mit Steigrohr versehenen Kölben 6 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt und dann der Versuch, wie eben

erörtert, aufgearbeitet. Ergebnis: 1,8 g Substanz vom Schmelzpunkt 240°. Lösen dieses Produktes in 800 ccm heißem n-Propylalkohol, Filtration der Lösung nach Hinzufügen von ein wenig Tierkohle, Einengen des hellgelben, schwach violettfarben fluoreszierenden Filtrates durch Abdestillieren des Lösungsmittels auf die Hälfte und 48 stündiges Stehen der noch im Kolben vorhandenen Flüssigkeit im Eisschrank liefert — nach Trocknen bei 100° — 1,4 g weißer Krystalle, die bei 243° schmelzen. Nachfolgende Umkristallisation aus 150 ccm Xylool ergibt große, farblose, plattenförmige Krystalle vom gleichen Schmelzpunkt.

0,1216 g Subst.: 9,9 ccm N (23°, 742 mm).

$C_{19}H_{18}O_3N_2$ Ber. N 8,70 Gef. N 8,90

Die Substanz löst sich in Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, i-Propylalkohol und Xylool, schwer in Benzol und Toluol, fast nicht in Äther und Chlorbenzol.

Chlorhydrat und Sulfat und Nitrat sind leicht löslich.

Quecksilberchlorid und Kaliumchromat erzeugen in der salzauren Lösung dieser Base selbst nach längerem Stehen keinen Niederschlag. Kaliumferrocyanid fällt, auch in der Hitze unlösliche, feine, blaue Krystalle. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung der Verbindung Abscheidung rotbrauner Flocken.

Das Pikrat ist in Alkohol sehr leicht löslich.

2-Phenyl-6-methoxy-4-chinoyl-äthylendiamin,
 $(C_6H_5).(CH_3O).C_6H_4.N.CO.NH.CH_2.CH_2.NH_2$

2 g 2-Phenyl-6-methoxy-chinolin-4-carbonsäurechlorid, 0,4 g Äthylendiamin (Sdp. 116°) und 5 ccm trockenes Benzol werden 10 Stunden unter Rückflußkühlung auf dem Wasserbade erhitzt. Das Benzol wird abdestilliert, der weiße Rückstand im Kolben mit 50 ccm 2n/1-Sodalösung verrieben, chlorfrei und neutral gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Menge des bei 100° schmelzenden Produktes beträgt dann 1,9 g. — Durch Ansäuern der eingegangenen alkalischen Flüssigkeit, der das Waschwasser zugesetzt ist, werden 0,2 g Säure vom Schmelzpunkt 230° erhalten. — Umkristallisation der Substanz aus 20 ccm Methylalkohol unter Zuhilfenahme von ein wenig Tierkohle ergibt derbe, fast farblose, prismatische Krystalle, die

nach 24 stündigem Stehen im Kühlschrank abgesaugt werden. Sie wiegen nach Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure 1,4 g und schmelzen bei 105°. Nachfolgende Umkristallisation aus 20 ccm Alkohol erhöht nicht den Schmelzpunkt.

0,1607 g Subst.: 19,8 ccm N (28°, 742 mm).

$C_{19}H_{19}O_4N_3$ Ber. N 18,08 Gef. N 18,14

Die Base löst sich leicht in Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, i-Propylalkohol, Benzol, Toluol und Xylool, schwer in Äther.

Das Chlorhydrat bildet große, gelbe, beiderseits zugespitzte Nadeln, das Sulfat ist leicht löslich, das Nitrat kommt in Form ölicher Tropfen.

Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung dieser Base reich verzweigte, farblose Nadeln, Kaliumchromat gelbe, würfelförmige Krystalle, Kaliumferrocyanid blaue, spitze, meist zu Drusen vereinigte Nadeln. Jod-Jodkalium erzeugt in der schwefelsauren Lösung dieses Chinolinderivates Abscheidung brauner Flocken.

Das Pikrat bildet aus Alkohol gelbe, plattenförmige Krystalle.

N,N'-Bis-(2-phenyl-4-chinoyl)-harnstoff,

$(C_6H_5C_6H_5N.CO.NH)_2CO$

8 g 2-Phenyl-chinolin-4-carbonsäure-chlorid und 0,85 g Harnstoff werden verrieben und in einer starkwandigen Eprouvette 6 Stunden im Amylalkoholbad erhitzt. — In der ersten halben Stunde sintert das gelbliche Gemenge, später vergrößert sich dessen Volumen und Chlorwasserstoff entweicht. — Nach Aufhören der Salzsäuregasentwicklung wird das Reaktionsprodukt mit 50 ccm 2n/1-Sodalösung verröhrt, chlorfrei und neutral gewaschen und die so erlangte weiße Substanz im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Menge beträgt dann 2,7 g. Der Schmelzpunkt liegt bei 160 bis 180°. Zwecks Reinigung wird das Produkt zunächst mit 150 ccm Methylalkohol ausgekocht und das darin unlösliche, welches bei 230° schmilzt, abfiltriert. Dessen Gewicht ist nach Trocknen bei 100° 0,2 g. Eine Mischschmelzpunktsbestimmung mit dem vorstehend beschriebenen 2-Phenyl-4-chinoyl-harnstoff (Schmp. 232°) lässt keine Depression beobachten. Aus dem aloholischen Filtrat scheiden sich nach 12-stündigem Stehen im Kühlschrank feine, gelbe Krystalle aus, die bei 215° schmelzen und nach Trocknen bei 100° 1,3 g wiegen. Um-

krystallisation aus 150 ccm Alkohol erhöht nicht den Schmelzpunkt.

0,1478 g Subst.: 18,9 ccm N (20°, 736 mm).

$C_{22}H_{22}O_6N_4$ Ber. N 10,72 Gef. N 10,9

Der Harnstoff löst sich in Methyl-, Äthyl-, n-Propyl- und Amylalkohol, fast nicht in Äther, Benzol, Toluol und Xylool.

Die Substanz erscheint in Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure unlöslich.

Das Pikrat bildet kurze, feine, gelbe, meist zu Büscheln vereigte Nadeln.

N,N'-Bis-(2-phenyl-6-methoxy-4-chinoyl)-harnstoff,
 $[(C_6H_5).(CH_3O).C_9H_4N.CO.NH]_2CO$

3 g 2-Phenyl-6-methoxy-chinolin-4-carbonsäurechlorid und 0,8 g Harnstoff werden, wie eben angegeben, 10 Stunden auf 128° erhitzt, dann das Produkt mit 100 ccm 2n/1-Sodalösung verrieben, chlorfrei und neutral gewaschen und bei 100° getrocknet. Menge: 2,2 g. Schmp. 170—173°.— Durch Ansäuern des eingeengten alkalischen Filtrates, dem das Waschwasser zugefügt ist, werden 0,8 g 2-Phenyl-6-methoxy-chinolin-4-carbonsäure vom Schmp. 230° erhalten. — Zur Reinigung wird die Substanz mit 250 ccm absolutem Alkohol ausgekocht. Das darin unlösliche wiegt 0,4 g und schmilzt bei 245°. Eine Mischschmelzpunktsbestimmung mit dem vorstehend beschriebenen, bei 245° schmelzenden 2-Phenyl-6-methoxy-4-chinoyl-harnstoff ergibt 245°. Aus der gelben, violett fluoreszierenden alkoholischen Lösung scheiden sich bei starkem Abkühlen schwach gelbe, kurze Nadeln aus, deren Gewicht nach Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure und bei 100° 1,6 g beträgt. Schmp. 181°. Nachfolgende Umkrystallisation aus 300 ccm Methylalkohol erhöht nicht den Schmelzpunkt.

0,1725 g Subst.: 16,1 ccm N (24°, 718 mm).

$C_{22}H_{22}O_6N_4$ Ber. N 9,62 Gef. N 9,75

Die Verbindung löst sich in Methyl-, Äthyl-, n-Propyl- und i-Propylalkohol, fast nicht in Äther, Benzol, Toluol und Xylool.

Die Substanz erscheint unlöslich in Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure.

N,N'-Bis-(2-phenyl-4-chinoyl)-äthylendiamin,
 $(C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2)_2$

8g 2-Phenyl-chinolin-4-carbonsäure-chlorid, 0,89g Äthylendiamin und 10 ccm trockenes Benzol werden, wie bei der Darstellung des 2-Phenyl-8-methoxy-4-chinoyl-äthylen-diamins beschrieben, erhitzt und ebenso aufgearbeitet. Ergebnis: nach Trocknen bei 100° 3 g über 300° schmelzendes Produkt. Umkristallisation aus 450 ccm Tetralin liefert lange, weiße, haarförmige Krystalle, die nach Waschen mit je 100 ccm siedendem Toluol und Alkohol und Trocknen bei 100° 2,7 g wiegen. Schmelzpunkt über 300° .

0,0982 g Subst.: 12,7 ccm N (20° , 736 mm).

$C_{14}H_{16}O_2N_4$ Ber. N 10,72 Gef. N 10,50

Die Substanz löst sich schwer in Tetralin, fast nicht in den gebräuchlichen, aliphatischen Alkoholen, Eisessig, Chloroform, Benzol, Toluol, ps-Cumol, Chlorbenzol und Nitrobenzol.

Das Chlorhydrat bildet farblose, lange, spitze, das Sulfat kurze spitze, oft zu Drusen vereinigte Nadeln, das Nitrat undeutliche Krystalle.

Quecksilberchlorid fällt aus der salzauren Lösung dieser Base meist zu sternchenförmigen Drusen angeordnete, kurze spitze Nadeln, Kaliumchromat verzweigte, krumme, gelbe Nadeln, Kaliumferrocyanid hellblaue Flocken. Jod-Jodkali bewirkt in der schwefelsauren Lösung dieses Chinolinderivates einen braunen, aus kleinen Krystallen bestehenden Niederschlag.

N,N'-Bis-(2-phenyl-6-methoxy-4-chinoyl)-
 äthylendiamin,
 $[(C_6H_5 \cdot (CH_3O) \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2)_2]$

2 g 2-Phenyl-6-methoxy-chinolin-4-carbonsäure-chlorid, 0,8 g Äthylendiamin und 5 ccm Benzol werden, wie bei der Bereitung des 2-Phenyl-8-methoxy-4-chinoyl-äthylen-diamins angegeben, erhitzt und ebenso aufgearbeitet. Ergebnis: 2 g Substanz vom Schmelzpunkt über 300° . Umkristallisation aus 150 ccm Chlorbenzol unter Zuhilfenahme von ein wenig Tierkohle ergibt nach Waschen mit Äther und Trocknen bei 100° 1,2 g feiner, weißer Nadeln. Schmelzpunkt über 300° . Nachfolgende Umkristallisation aus 15 ccm Nitrobenzol, Waschen

des so erhaltenen Produktes mit Alkohol und Äther liefert rein weiße, feine Nadeln, die über 300° schmelzen.

0,1985 g Subst.: 17,7 ccm N (24°, 713 mm).

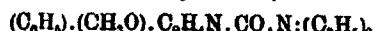
$C_{23}H_{30}O_4N_4$ Ber. N 9,62 Gef. N 9,84

Die Substanz löst sich leicht in Nitrobenzol und Tetralin, schwerer in Chlorbenzol, fast nicht in Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, Amylalkohol, Äther, Benzol, Toluol und Xylool.

Das Chlorhydrat ist leicht löslich, das Sulfat bildet gelbe Flocken, das Nitrat gelbe, meist zu Büscheln vereinigte, haarförmige Krystalle.

Quecksilberchlorid fällt aus der salzauren Lösung der Verbindung einen undeutlich ausgebildeten weißen Niederschlag, Kaliumchromat hellgelbe Flocken, Kaliumferrocyanid kleine, blaue Krystalle. — Jod-Jodkalium erzeugt in der schwefelsauren Lösung der Substanz eine rotbraune Fällung.

2-Phenyl-6-methoxy-chinolin-4-carbonsäure-diäthylamid,



5 g 2-Phenyl-6-methoxy-chinolin-4-carbonsäure-chlorid, 2,2 g wasserfreies Diäthylamin und 20 ccm trockenes Benzol werden unter Rückflußkühlung 4 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Dann wird das Benzol abdestilliert, der weiße Rückstand im Kolben mit 100 ccm 2n/1-Sodalösung verrieben, chlorfrei und neutral gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure und bei 100° getrocknet. Die Menge des so erlangten, bei 157° schmelzenden Produktes beträgt 4,9 g. — Aus der alkalischen Flüssigkeit und dem Waschwasser werden, wie bereits beschrieben, 0,6 g 2-Phenyl-6-methoxy-chinolin-4-carbonsäure vom Schmelzp. 235° erhalten. — Umkrystallisation aus 50 ccm Alkohol liefert weiße, prismatische Krystalle, die nach Waschen mit Äther und Trocknen 4,5 g wiegen und bei 163° schmelzen. Nachfolgende Umkrystallisation aus 60 ccm Methylalkohol erhöht nicht den Schmelzpunkt.

0,1547 g Subst.: 11,7 ccm N (21°, 763 mm).

$C_{21}H_{22}O_4N_2$ Ber. N 8,88 Gef. N 8,61

Das Amid löst sich leicht in Methyl-, Äthyl-, n-Propyl- und i-Propylalkohol, sehr schwer in Benzol, Toluol und Xylool, fast nicht in Äther.

Chlorhydrat und Sulfat sind in der Hitze leicht löslich und krystallisieren in großen, weißen Oktaedern, das gleichfalls leicht lösliche Nitrat in farblosen Platten.

Quecksilberchlorid fällt aus der salzauren Lösung dieser Base zu Drusen vereinigte, farblose, schräg abgestumpfte Prismen, Kaliumchromat schwach gelbe, würfelförmige Krystalle, Kaliumferrocyanid kleine bläuliche Prismen. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung dieses Chinolinderivates Abscheidung hellgelber, später braun werdender Flocken.

Das Pikrat kommt aus Alkohol in kurzen, gelben Prismen, die bei 141° schmelzen.

(2-Phenyl-6-methoxy-4-chinoyl)-(p)-phenetidin,
 $(C_6H_5) \cdot (CH_3O) \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OC_6H_5$

3 g 2-Phenyl-6-methoxy-chinolin-4-carbonsäurechlorid, 1,5 g p-Phenetidin, 2 g Diäthylanilin und 10 ccm trockenes Benzol werden unter Rückflußkühlung 20 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Das Benzol wird abdestilliert, der Kolben 30 Minuten mit der Wasserstrahlpumpe evakuiert, der weiße Rückstand mit 100 ccm 2n/1-Sodalösung verrieben und hierauf chlorfrei und neutral gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure und bei 100° beträgt die Menge des auf diese Weise erlangten Produktes 3,3 g. Der Schmelzpunkt liegt bei 230°. Umkrystallisation aus 180 ccm Toluol unter Zuhilfenahme von etwas Tierkohle ergibt 2,8 g bei 230° schmelzender, feiner, farbloser, meist zu Büscheln vereinigter Nadeln. Nachfolgende Umkrystallisation aus 250 ccm Methylalkohol läßt keine Erhöhung des Schmelzpunktes beobachten.

0,1891 g Subst.: 9,7 ccm N (19°, 689 mm).

$C_{21}H_{21}O_3N_2$ Ber. N 7,08 Gef. N 7,22

Die Substanz löst sich leicht in Äthyl-, n-Propyl-, i-Propylalkohol, Toluol und Xylool, etwas schwerer in Methylalkohol und Benzol, fast nicht in Äther.

Das Chlorhydrat bildet kurze, spitze, gelbe Nadeln, das Sulfat haarförmige, gelbe Krystalle, das Nitrat ist gelb und undeutlich krystallisiert.

Quecksilberchlorid fällt aus der salzauren Lösung der Base weiße, feine Nadeln, Kaliumchromat orangegelbe Flocken, Kaliumferrocyanid hellblaue, würfelförmige Krystalle. Jod-Jodkalium

erzeugt in der schwefelsauren Lösung der Substanz Abscheidung brauner Flocken.

Das in Alkohol schwer lösliche Pikrat bildet haarförmige, orangegelbe Krystalle.

(2-Phenyl-6-methoxy-4-chinoyl)-4-amino-antipyrin

0,5 g 2-Phenyl-6-methoxy-chinolin-4-carbonsäurechlorid, 0,34 g 4-Amino-antipyrin (Schmp. 109°) und 10 ccm Benzol werden 12 Stunden unter Rückflußkühlung auf dem Wasserbade erhitzt. Der nach Abdestillieren des Benzols verbleibende graue Rückstand wird mit 50 ccm n/1-Kalilauge versetzt, chlorfrei und neutral gewaschen und bei 100° getrocknet. Die auf diese Weise erhaltenen, kleinen weißen, rhombischen Krystalle wiegen dann 0,72 g und schmelzen unter Zersetzung bei 270°. Umkristallisation aus 50 ccm Chloroform ergibt 0,5 g feiner weißer Nadeln, deren Schmelzpunkt — unter Zersetzung — bei 280° liegt. Nachfolgende Umkristallisation aus 180 ccm n-Propylalkohol erhöht nicht den Schmelzpunkt.

0,1547 g Subst.: 18,2 ccm N (24°, 707 mm).

C₂₂H₂₄O₂N₄ Ber. N 12,07 Gef. N 12,19

Das Antipyrinderivat löst sich leicht in Chloroform und Chlorbenzol, schwerer in n-Propyl- und Amylalkohol, schwer in Methyl-, Äthyl- und i-Propylalkohol, fast nicht in Äther, Benzol, Toluol und Xylool.

Das Chlorhydrat bildet zu Drusen vereinigte, gelbe Nadeln, das Sulfat gelbe, an den Enden zugespitzte haarförmige Krystalle, das Nitrat undeutlich krystallisierte, gelbe Flocken.

Quecksilberchlorid fällt aus der salzauren Lösung dieses Chinolinderivates gelbe, haarförmige Krystalle, Kaliumchromat gelbe, undeutlich ausgebildete Krystalle, Kaliumferrocyanid farblose Nadeln. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung der Substanz Abscheidung stark verfilster brauner Nadeln.

Das Pikrat kommt aus Alkohol in gelben, meist fiederförmig angeordneten, langen, schmalen Platten, die bei 126° schmelzen.

Mitteilungen aus der Chem. Abt. des Deutschen Hygienischen Institutes,
Prag

Chinolinderivate, XXI

2-Phenyl-6-oxy-4-amino-chinolin

Von Hanns John

(Eingegangen am 10. April 1931)

Betreffs der für die in der Überschrift genannte Base erforderlichen 2-Phenyl-6-oxy-chinolin-4-carbonsäure sei bemerkt: O. Döbner und A. Fettback¹⁾ kondensierten p-Aminophenol mit Benzaldehyd und Brenztraubensäure und erhielten auf diese Weise ein Produkt, das sie als 2-Phenyl-6-oxy-chinolin-4-carbonsäure bezeichneten. Im gleichen Jahre benützten Ad. Claus und G. Brandt²⁾ dieses Verfahren und stellten fest, daß die in einer Ausbeute von 30% gewonnene Säure in wäßriger, alkalischer Lösung unbeständig sei. — Bei Wiederholung dieser Versuche wurde das Gleiche beobachtet und gefunden, daß durch Behandlung der nach diesen Vorschriften erlangten, eben erwähnten Substanz mit Calciumoxyd und Wasser — in einer Menge von etwa 5% der angewandten — eine Verbindung erhalten wird, die durch Alkalien nicht verharzt und mit der aus 2-Phenyl-6-methoxy-chinolin-4-carbonsäure dargestellten 2-Phenyl-6-oxy-chinolin-4-carbonsäure vollkommen identisch ist. — Durch Benützung der Methode von K. Garzarolli-Thurnlackh³⁾ konnte die ursprüngliche Ausbeute von 1,7% auf vorläufig 27,6% d. Th. erhöht werden, wobei es sich als vorteilhaft erwies, die Brenztraubensäure der heißen alkoholischen Lösung des Benzyliden-p-aminophenols zuzufügen.

Das 2-Phenyl-6-oxy-4-amino-chinolin wurde zunächst durch Abbau der erwähnten Säure nach Th. Curtius erhalten. — Über die Bereitung von Derivaten dieser Base wird später berichtet werden.

¹⁾ Ann. Chem. 281, 11 (1894). ²⁾ Ann. Chem. 282, 99 (1894).
³⁾ Ber. 32, 2276 (1899).

Beschreibung der Versuche
 (Mitbearbeitet von Heinrich Lukas)

2-Phenyl-6-oxy-chinolin-4-carbonsäure,
 $(C_6H_5)(OH) \cdot C_9H_4N \cdot COOH$

I. 179 g nach E. Haegeler¹⁾ gewonnenes, zweimal aus Alkohol umkristallisiertes Benzyliden-p-aminophenol (Schmp. 163°) werden in 300 ccm absolutem Alkohol gelöst und dieser unter Rückflußkühlung auf dem Wasserbade siedenden Lösung 82 g Brenztraubensäure innerhalb einer Stunde zugefügt. — Hierbei erfolgt unter Schäumen Abscheidung gelbbrauner Krystalle. — Nach weiterem 8 stündigem Erhitzen wird abgekühlt, das feste Produkt auf einer Nutsche gesammelt und mit etwa 200 ccm heißem Alkohol und 100 ccm Aceton bis zur Farblosigkeit des Filtrates gewaschen. Die Menge der auf diese Weise erlangten Substanz beträgt nach Trocknen bei 100° 46,4 g. Der Schmelzpunkt liegt über 300°. Dieses Produkt wird mit 10 g Calciumcarbonat verrieben, das Gemenge mit etwa 10 Liter siedendem Wasser extrahiert und das Filtrat in der Kälte mit Essigsäure angesäuert. Nach 24 stündigem Stehen im Kühlenschrank werden die ausgeschiedenen hellgelben, sehr kleinen Krystalle mit heißem Wasser calciumfrei und neutral gewaschen und bei 100° getrocknet. Sie wiegen dann 44 g und schmelzen über 300°.

0,2685 g Subst.: 12,8 ccm N (21°, 740 mm).

$C_{10}H_{11}O_3N$ Ber. N 5,28 Gef. N 5,41

0,6195 g Subst.: 24,8 ccm n/10-KOH. Ber. 24,2 ccm.

Die über diese Säure bisher gemachten Angaben²⁾ seien durch Nachfolgendes ergänzt:

Die Säure löst sich in Nitrobenzol und Tetralin, schwerer in Eisessig und Chlorbenzol, sehr schwer in den gebräuchlichen aliphatischen Alkoholen, fast nicht in Äther, Benzol, Toluol und Xylool.

In heißen 2n/1-Mineralsäuren löst sie sich mit gelber Farbe. Beim Erkalten scheiden sich aus der salzauren Lösung hellgelbe, haarförmige Krystalle, aus der schwefelsauren

¹⁾ Ber. 25, 2753 (1892).

²⁾ O. Döbner u. A. Fettback, Ad. Claus u. G. Brandt, a. a. O.

Lösung Drusen von kurzen, spitzen, fast farblosen Nadeln aus. In Salpetersäure ist die Substanz bei Zimmertemperatur löslich.

Lösungen dieser Chinolincarbonsäure in Soda, Natron-, Kalilauge und Ammoniak verändern sich nicht beim Erwärmen. Essigsäure fällt aus ihnen unveränderte Substanz.

Die wäßrige Lösung der Säure wird auf Zusatz von Eisenchlorid weinrot.

Das in heißem Wasser lösliche Li-Salz kommt beim Erkalten in kurzen, feinen gelblichen Nadeln, das Be-Salz bildet farblose, prismatische Krystalle. Das Mg-Salz ist bei Zimmertemperatur löslich, das Al-Salz stellt undeutlich ausgebildete, kleine gelbe Krystalle dar. Das in der Hitze lösliche Ca-Salz erscheint in Form, aus kleinen Krystallen bestehenden, gelben Flocken, das Vd-Salz in farblosen, rhombischen Platten, das Cr-Salz in braunen, unregelmäßigen Platten. Das Mn-Salz ist leicht löslich. Das Fe-Salz kommt in feinen, sehr kurzen Nadeln, das Co-Salz in kurzen, elliptischen Nadeln. Das Ni-Salz bildet Drusen kurzer, spitzer Nadeln, das Cu-Salz farblose Prismen, das Zn-Salz unregelmäßige, plattenförmige Krystalle. Das Rb- und das Sr-Salz sind bei Zimmertemperatur leicht löslich. Das Zr-Salz stellt einen gelben, amorphen Niederschlag dar, das Rh- und das Ru-Salz feine, farblose Nadeln. Das Ag-Salz erscheint in Form eines undeutlich krystallisierten braunen Niederschlags, das Cd-Salz in farblosen Prismen. Das braune Ba-Salz löst sich in der Hitze. Pt- und Au-Salz bilden feine gelbe Nadeln, das Hg-Salz farblose, zu Büscheln vereinigte, prismatische Krystalle. Das in der Hitze lösliche Pb-Salz stellt einen braunen, amorphen Niederschlag dar. Das schwer lösliche Bi-Salz kommt beim Erkalten in kurzen, feinen, farblosen Nadeln. Das Th-Salz in kleinen farblosen Krystallen. Das UO₂-Salz krystallisiert in sehr langen, farblosen, zu Büscheln vereinigten, prismatischen Krystallen.

II. 5 g 2-Phenyl-6-methoxy-chinolin-4-carbonsäure vom Schmp. 237° und 50 ccm Jodwasserstoffssäure D. 2,0) werden in einem mit eingeschliffenem Rückflußkühler versehenen Kolben 20 Stunden auf dem Drahtnetz erhitzt. Dann wird der Inhalt des Kolbens in 200 ccm 2 n/1-Sodalösung gelöst, die Lösung nach Zusatz von ein wenig Tierkohle filtriert, das Filtrat in der Kälte mit Essigsäure schwach angesäuert, der hellgelbe Niederschlag nach 24ständigem Stehen im Kühlschrank jodfrei und neutral gewaschen und bei 100° getrocknet. Menge: 4,5 g. Schmelzpunkt über 300°. — Eine Mischschmelzpunkts-Bestimmung mit der, wie vorstehend beschrieben, gewonnenen 2-Phenyl-6-oxy-chinolin-4-carbonsäure zeigt keine Depression.

0,2669 g Subst.: 10,8 ccm N (20°, 751 mm).

$C_{16}H_{11}O_5N$ Ber. N 5,88 Gef. N 5,84

0,4548 g Subst.: 17,6 ccm n/10-KOH. Ber. 17,8 ccm.

2-Phenyl-6-oxy-chinolin-4-carbonsäure-methylester,
 $(C_6H_5).(OH).C_6H_4N.COOC_2H_5$

5 g **2-Phenyl-6-oxy-chinolin-4-carbonsäure**, 9 ccm konz. Schwefelsäure (D. 1,84) und 50 ccm absoluter Methylalkohol werden unter Rückflußkühlung 6 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dieser Zeit werden 15 ccm Alkohol abdestilliert, die im Kolben vorhandene hellgelbe Lösung unter starker Kühlung in 500 ccm 2 n/1-Sodalösung gegossen, die sich ausscheidenden, hellgelben Flocken nach 24 stündigem Stehen im Eisschrank sulfatfrei und neutral gewaschen und erst im Vakuum über Schwefelsäure, später bei 100° getrocknet. Das Gewicht des bei 178° schmelzenden Produktes beträgt nun 5 g. Umkrystallisation aus 200 ccm Äther liefert 4,8 g langer, spitzer, gelber Nadeln vom Schmp. 180°. Umkrystallisation dieser Substanz aus 60 ccm Benzol ergibt lange, gelbe haarförmige Krystalle. Schmp. 183°. Nachfolgende Umkrystallisation aus 40 ccm Methylalkohol ändert diesen nicht.

0,2664 g Subst.: 12,0 ccm N (19°, 786 mm).

$C_{17}H_{15}O_5N$ Ber. N 4,98 Gef. N 5,00

Der Ester löst sich leicht in Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, i-Propylalkohol, Toluol und Xylol, schwerer in Äther und Benzol. — Diese Lösungen zeigen eine schwach violette Fluorescenz.

2-Phenyl-6-oxy-chinolin-4-carbonsäure-äthylester,
 $(C_6H_5).(OH).C_6H_4N.COOC_2H_5$

40 g **2-Phenyl-6-oxy-chinolin-4-carbonsäure**, 72 ccm konz. Schwefelsäure und 450 ccm absoluter Alkohol werden 6 Stunden, wie eben angegeben, erhitzt. Abdestillieren von 50 ccm Alkohol, Eingießen des gelben Kolbeninhaltes in 3000 ccm Eiswasser, schwaches Alkalisieren mit Soda, Waschen und Trocknen der Fällung ergibt 38,4 g bei 170° schmelzender Substanz. Umkrystallisation aus 400 ccm Benzol liefert 35 g hellgelber, haarförmiger Krystalle vom Schmp. 176°. Nach-

20*

folgende Umkristallisation aus 400 ccm 96 prozent. Alkohol erhöht nicht den Schmelzpunkt.

0,2642 g Subst.: 11,4 ccm N (21°, 740 mm).

$C_{10}H_{15}O_2N$ Ber. N 4,68 Gef. N 4,75

Der Äthylester löst sich in den gebräuchlichen aliphatischen Alkoholen, Benzol, Toluol und Xylol, schwerer in Äther. — Diese Lösungen zeigen eine schwach violette Fluorescenz.

2-Phenyl-6-oxy-chinolin-4-carbonsäure-hydrazid,
 $(C_6H_5)_2(OH) \cdot C_6H_4N \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$

30 g 2-Phenyl-6-oxy-chinolin-4-carbonsäure-Äthylester (Schmp. 176°) und 6,2 g 100prozent. Hydrazin-Hydrat werden unter Rückflußkühlung 20 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dieser Zeit wird der Kolben mit der Wasserstrahlpumpe bis zum Verschwinden des Geruches nach Hydrazin-Hydrat evakuiert, hierauf das Reaktionsprodukt — das einen hellgelben Krystallkuchen bildet — mit Wasser neutral gewaschen und in 600 ccm n/5-Salzsäure gelöst. Die filtrierte, gelbe Lösung wird mit 40 g Natriumacetat versetzt, der dadurch ausfallende, hellgelbe, feinkörnige Niederschlag nach 24 stündigem Stehen im Kühlschrank chlорfrei und neutral gewaschen und bei 100° getrocknet. Die auf diese Weise erhaltene Substanz wiegt dann 28,4 g und schmilzt bei 242°. Umkristallisation aus 600 ccm Amylalkohol liefert nach 24ständigem Stehen im Eis, Waschen des Produktes mit Alkohol bis zur Farblosigkeit des Filtrates und Trocknen bei 100° 17,2 g kleiner, gelber, elliptischer Nadeln vom Schmp. 242°. — Durch Einengen der Mutterlauge auf etwa ein Zehntel des ursprünglichen Volumens werden noch 6 g Substanz vom gleichen Schmelzpunkt gewonnen.

0,1268 g Subst.: 17,9 ccm N (21°, 740 mm).

$C_{10}H_{15}O_2N_2$ Ber. N 15,10 Gef. N 15,19

Das Hydrazid löst sich in Nitrobenzol, schwerer in Amylalkohol, fast nicht in Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, i-Propylalkohol, Chloroform, Benzol, Toluol, Xylol und Chlorbenzol.

Das Chlorhydrat kommt in zu Büscheln vereinigten gelben, haarförmigen Krystallen, das Sulfat in gelben, un-

regelmäßig ausgebildeten, plattenförmigen Krystallen, das Nitrat in orangegelben, prismatischen Platten.

Quecksilberchlorid fällt aus der salzauren Lösung dieser Base einen amorph erscheinenden Niederschlag, Kaliumchromat braune, würfelförmige Krystalle, Kaliumferrocyanid blaue, würfelförmige Krystalle. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung dieses Chinolinderivates Abscheidung von, meist zu Büscheln vereinigten, gelben, verzweigten Nadeln.

Das Pikrat kommt aus Alkohol in großen, gelben Platten.

Iso-propyliden-(2-phenyl-6-oxy-chinolin-4-carbonsäure)-hydrazid,
 $(C_6H_5 \cdot OH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot N:C:(OH_2)_2)$

1 g 2-Phenyl-6-oxy-chinolin-4-carbonsäure-hydrazid (Schmp. 242°) und 50 ccm trockenes Aceton werden 40 Stunden unter Rückflußkühlung auf dem Wasserbade erhitzt. — Nach 4-stündigem Erwärmen lösen sich die gelben, elliptischen Krystalle des Hydrazides und es beginnt die Abscheidung von gelben, starken Prismen. Nach der oben angegebenen Zeit wird 24 Stunden im Kühlschrank stehen gelassen, der Niederschlag abgesaugt und bei 100° getrocknet. Er wiegt dann 1,1 g und schmilzt bei 214—218°. Zur Reinigung wird das Produkt mit 100 ccm Alkohol ausgekocht, wodurch der Schmelzpunkt auf 218° steigt. Nachfolgende Extraktion der so erlangten 1 g mit je 100 ccm Toluol und Äther erhöht nicht den Schmelzpunkt.

0,1816 g Subst.: 22,4 ccm N (19°, 712 mm).

$C_{19}H_{17}O_2N_3$ Ber. N 18,15 Gef. N 18,20

Die Substanz löst sich fast nicht in Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, i-Propylalkohol, Chloroform, Benzol, Toluol, Xylool und Chlorbenzol.

Benzyliden-(2-phenyl-6-oxy-chinolin-4-carbonsäure)-hydrazid,

$(C_6H_5 \cdot OH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_5)$

1 g 2-Phenyl-6-oxy-chinolin-4-carbonsäure-hydrazid, 0,4 g Benzaldehyd und 50 ccm absoluter Alkohol werden unter Rückflußkühlung 36 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. — Hierbei verwandeln sich die gelben elliptischen

Nadeln des Hydrazides, ohne in Lösung zu gehen, in große, gelbe, plattenförmige Krystalle. — Nach der angegebenen Zeit wird 24 Stunden im Kühleschrank stehen gelassen und der Niederschlag auf einem Filter gesammelt. Die Menge der so erlangten bei 287° schmelzenden Substanz beträgt nach Trocknen bei 100° 1,1 g. Zur Reinigung wird das Produkt mit 100 ccm absolutem Alkohol ausgekocht. Das darin unlösliche wiegt 0,9 g. Schmp. 287°. Nachfolgende Extraktion mit 100 ccm Benzol und Waschen mit Äther ändert nicht den Schmelzpunkt.

0,1868 g Subst.: 19,8 ccm N (19°, 788 mm).

$C_{10}H_{11}O_2N_3$ Ber. N 11,51 Gef. N 11,65

Das Benzyliden-hydrazid löst sich fast nicht in den gebräuchlichen aliphatischen Alkoholen, Äther, Chloroform, Benzol, Toluol, Xylool und Chlorbenzol.

2-Phenyl-6-oxy-chinolin-4-carbonsäure-azid,



20 g 2-Phenyl-6-oxy-chinolin-4-carbonsäure-hydrazid (Schmp. 242°) werden in 400 ccm n/5-Salzsäure gelöst, die filtrierte gelbe Lösung in einer Kältemischung auf -8° abgekühlt und unter lebhaftem Rühren innerhalb einer Stunde tropfenweise eine eiskalte Lösung von 5,7 g Natriumnitrit in 80 ccm Wasser hinzugefügt, wobei darauf geachtet wird, daß die Temperatur nicht über -6° steigt. 30 Minuten später wird der entstandene rotgelbe, feinkörnige Niederschlag mit 2000 ccm Eiswasser gewaschen, scharf abgepreßt und auf Ton im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Diese Substanz zersetzt sich bei 100°.

2-Phenyl-6-oxy-4-chinolyl-urethan,



10 g 2-Phenyl-6-oxy-chinolin-4-carbonsäure-azid und 80 ccm absoluter Alkohol werden bis zur vollständigen Lösung des Azides auf dem Wasserbad unter Rückflußkühlung erwärmt, dann der gelben Lösung etwas Tierkohle zugefügt, filtriert, 40 ccm Alkohol abdestilliert und 24 Stunden im Kühleschrank stehen gelassen. Hierbei verwandelt sich das ausgeschiedene braune Öl in einen gelben Krustallbrei, der auf

einer Nutsche gesammelt und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet wird. Das Gewicht des auf diese Weise gewonnenen, bei 164° schmelzenden Produktes beträgt 6 g. — Einengen der alkoholischen Mutterlauge lässt 3 g Substanz von gleichem Schmelzpunkt erlangen. — Umkristallisation der 9 g aus 200 ccm Benzol unter Zuhilfenahme von ein wenig Tierkohle liefert kurze, feine, fast farblose Nadeln, die nach Trocknen bei 100° 7,1 g wiegen. Schmp. 208°. Nachfolgende Umkristallisation aus 500 ccm trockenem Äther erhöht nicht den Schmelzpunkt.

0,1801 g Subst.: 12,1 ccm N (19°, 731 mm).

$C_{15}H_{16}O_3N_2$ Ber. N 9,15 Gef. N 9,80

Das Urethan löst sich in Methyl-, Äthyl-, n-Propyl- und i-Propylalkohol, schwerer in Äther, Benzol, Toluol und Xylol.

Chlorhydrat, Sulfat und Nitrat sind leicht löslich.

Quecksilberchlorid erzeugt in der salzauren Lösung der Base einen weißen, amorph erscheinenden Niederschlag, Kaliumchromat gelbe, feine, meist zu Büscheln vereinigte Nadeln, Kaliumferrocyanid blaue, krumme Nadeln. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung dieses Chinolinderivates eine braune, undeutlich kristallisierte Fällung.

N,N'-Bis-(2-phenyl-6-oxy-4-chinolyl)-harnstoff,
 $[(C_6H_5).(OH).C_6H_4N.NH)_2CO$

5 g 2-Phenyl-6-oxy-chinolin-4-carbonsäure-azid und 1000 ccm n/1-Salzsäure werden 10 Stunden unter Rückflußkühlung auf dem Drahtnetz erhitzt. — Hierbei löst sich das Azid und die Flüssigkeit wird gelbrot. — Dann wird auf dem Wasserbad zur Trockne gebracht, der braune, undeutlich kristallisierte Rückstand mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht, mit wenig Eiswasser gewaschen, erst im Vakuum über Schwefelsäure, später bei 100° getrocknet. Das Gewicht des bei 165° unter Bräunung schmelzenden Produktes beträgt dann 3,4 g. Umkristallisation aus 40 ccm Methylalkohol liefert lange, gelbe, zu großen Drusen vereinigte Nadeln, die 3,0 g wiegen. Schmp. 166°. Nachfolgende Umkristallisation aus 600 ccm Wasser ändert nicht den Schmelzpunkt.

0,1794 g Subst.: 18,6 ccm N (19°, 731 mm).

$C_{21}H_{22}O_3N_4$ Ber. N 11,25 Gef. N 11,87

Der Harnstoff löst sich in Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, i-Propylalkohol und Chloroform, schwerer in Wasser, fast nicht in Äther, Benzol, Toluol und Xylo.

Das Chlorhydrat bildet farblose Nadeln, die meist zu Rosetten vereinigt sind, das Sulfat einen undeutlich kristallisierten Niederschlag, das Nitrat sehr kleine, rote Kristalle. — Die Substanz löst sich leicht in n/2-Natron- und n/2-Kalilauge.

Quecksilberchlorid fällt aus der salzauren Lösung dieser Base lange, farblose, haarförmige, oft zu Drusen vereinigte Krystalle, Kaliumchromat gelbe Nadeln, Kaliumferrocyanid spitz, fast farblose, zu kugeligen Aggregaten angeordnete Nadeln. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung dieser Verbindung Abscheidung von spitzen, braunen Nadeln.

Das Pikrat kommt aus Alkohol in Büscheln plattenförmiger Krystalle.

Die Lösung des N,N-Bis-(2-phenyl-6-oxy-4-chinolyl)-harnstoffes in kalter konz. Schwefelsäure ist schwach gelb gefärbt und zeigt nach mehrstündigem Stehen eine hellblaue Fluorescenz. Auf Zusatz von verd. Salpetersäure wird die Lösung orange, nach Hinzufügen von Natriumnitrit purpurrot.

2-Phenyl-6-oxy-4-amino-chinolin,
(C₆H₅)(OH).C₆H₄N.NH₂

2 g 2-Phenyl-6-oxy-4-chinolyl-urethan (Schmp. 208°) werden mit 300 ccm konz. Salzsäure (D. 1,19) 10 Stunden unter Rückflußkühlung auf dem Drahtnetz erhitzt. Dann wird auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht und der gelbe Rückstand noch weitere 5 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, in 400 ccm Wasser gelöst, ein wenig Tierkohle zugefügt, die Lösung filtriert und auf ein Volumen von etwa 40 ccm eingeeengt. Es scheiden sich fast farblose, lange, haarförmige Krystalle aus, die bei 100° getrocknet werden. Die Menge beträgt nun 1,7 g. Umkrystallisation aus 60 ccm Methylalkohol liefert 1,5 g kurzer, starker Nadeln, die bei 215° schmelzen.

0,2809 g Subst.: 24,0 ccm N (19°, 751 mm). — 0,2048 g Subst.: 0,8688 g AgCl.

C ₁₆ H ₁₂ ON ₂ Cl	Ber. N 10,88	Cl 8,00
	Gef. „ 10,40	„ 8,10

Das einfach-salzaure Salz löst sich in der Hitze in den gebräuchlichen aliphatischen Alkoholen und Wasser.

Dieses Produkt wird mit 100 ccm Wasser verrieben und diese Suspension durch Ammoniak schwach alkalisch gemacht. Nach 24 stündigem Stehen wird die weiße Substanz chlorfrei und neutral gewaschen und erst im Vakuum über Schwefelsäure, später bei 100° getrocknet. Die Menge der bei 140—145° schmelzenden Krystalle beträgt dann 1,8 g. Umkristallisation aus 200 ccm Äther ergibt weiße, plattenförmige Krystalle vom Schmp. 153°. Nachfolgende Umkristallisation aus 30 ccm Benzol ändert nicht den Schmelzpunkt.

0,1892 g Subst.: 21,4 ccm N (19°, 731 mm).

$C_{16}H_{13}ON_2$ Ber. N 11,97 Gef. N 12,09

Die Base löst sich in Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, i-Propylalkohol, Äther, Benzol, Toluol, Xylool und Chlorbenzol, fast nicht in Wasser.

Das Chlorhydrat bildet lange, farblose, meist zu Büscheln vereinigte, haarförmige Krystalle, das Sulfat kurze, oft in kugeligen Aggregaten angeordnete Nadeln, das Nitrat rotgelbe, undeutliche Krystalle.— Das Amin löst sich leicht in 2n/1-Natron- und 2n/1-Kalilauge.

Quecksilberchlorid fällt aus der salzauren Lösung der Base kurze, spitze, zu Büscheln vereinigte, farblose Nadeln, Kaliumchromat rotgelbe Krystalle, Kaliumferrocyanid hellgrüne, meist zu kugeligen Aggregaten vereinigte Nadeln. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung dieses Chinolinderivates einen dunkelgefärbten, kristallinen Niederschlag.

Das Pikrat kommt aus Alkohol in starken, gelben, oft in Büscheln angeordneten Prismen.

Die Lösung des 2-Phenyl-6-oxy-4-amino-chinolins in kalter konz. Schwefelsäure ist farblos und zeigt eine hellblaue Fluorescenz. Zusatz von verdünnter Salpetersäure bewirkt eine intensive Rottfärbung. Zugabe von Natriumnitrit färbt die Lösung schwach rosa.

Zusatz eines Tropfens Eisenchloridlösung zur Lösung des in Frage stehenden Amins in Wasser verursacht eine hellrote Färbung der Flüssigkeit.

Mitteilungen aus der Chem. Abt. des Deutschen Hygienischen Institutes,
Prag

Chinolinderivate, XXII

Abbau der 2-Phenyl-6-methoxy-chinolin-4-carbonsäure

• Von Hanns John

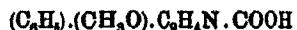
(Eingegangen am 10. April 1931)

Im Hinblick auf die früher beschriebene Darstellung des 6-Methoxy-4-amino-chinolins¹) erschien die Gewinnung des 2-Phenyl-6-methoxy-4-amino-chinolins erstrebenswert. — Die hierfür notwendige Säure haben 1887 O. Döbner und M. Gieseke²) in einer Ausbeute von etwa 16% erlangt. Bei den eigenen Versuchen wurde unter Anwendung der Methode von K. Garzarolli-Thurnlackh³) bisher 54% eines bereits sehr reinen Produktes erhalten. — Derivate des 2-Phenyl-6-methoxy-4-amino-chinolins sind in Arbeit.

Beschreibung der Versuche

(Mitbearbeitet von Heinrich Lukas)

2-Phenyl-6-methoxy-chinolin-4-carbonsäure,



450 g nach C. Philipp⁴) gewonnenes, aus Alkohol und Äther umkrystallisiertes Benzyliden-p-anisidin vom Schmelzpunkt 62° werden in 600 ccm absolutem Alkohol gelöst und zu der auf dem Wasserbade unter Rückflußkühlung siedenden Lösung 188 g Brenztraubensäure innerhalb einer Stunde zufüßen gelassen. — Hierbei erfolgt unter Schäumen der Flüssigkeit Abscheidung hellgelber, nadelförmiger Krystalle. Nach weiterem 5 stündigem Erhitzen wird stark abgekühlt, 24 Stunden im Eisschrank aufbewahrt, der Niederschlag auf

¹) H. John, dies. Journ. [2] 128, 180 (1930).

²) Ann. Chem. 242, 291 (1887).

³) Ber. 32, 2274 (1899).

⁴) Ber. 25, 8248 (1892).

einer Nutsche gesammelt, mit 100 ccm kaltem Alkohol gewaschen und bei 100° getrocknet. Er wiegt dann 312 g. Schmp. 220°.

Das Filtrat hinterläßt beim Abdestillieren des Alkohols vom Wasserbade ein braunes Harz, aus dem durch portionsweise Extraktion mit etwa 3000 ccm 2 n / 1 - Sodalösung und Ansäuern der gelben, violett-fluoreszierenden Filtrate mit Essigäure 25,4 g bei 220° schmelzende Substanz gewonnen werden.

Diese 337,4 g werden aus 5500 ccm Alkohol unter Zuhilfenahme von ein wenig Tierkohle umkristallisiert, das hellgelbe, aus kurzen spitzen Nadeln bestehende Produkt nach 24 stündigem Stehen in Eis abfiltriert und mit Äther gewaschen. Die Menge desselben beträgt nach Trocknen bei 100° 322 g. Der Schmelzpunkt liegt bei 237°. Nachfolgende Umkristallisation aus der gleichen Menge Alkohol erhöht nicht den Schmelzpunkt.¹⁾

0,4450 g Subst.: 19,8 ccm N (19° 761 mm).

$C_{17}H_{18}O_8N$ Ber. N 5,02 Gef. N 5,01

0,6134 g Subst.: 22,14 ccm n/10-KOH. Ber. 21,98 ccm.

Die über diese Säure bisher gemachten Angaben²⁾ seien nachfolgend ergänzt:

Die Säure löst sich in Methyl-, Äthyl-, n-Propylalkohol, Chlorbenzol und Tetralin, schwerer in Chloroform, Toluol und Xylo, sehr schwer in Benzol, nicht in Äther. — Die Lösungen zeigen eine blau-violette Fluorescenz. — Die Substanz ist in heißen 2n/1-Mineralsäuren löslich. Beim Erkalten scheiden sich aus der salzauren Lösung gelbe feine Nadeln aus. Die schwefelsaure Lösung bleibt klar, aus der salpetersauren Lösung krystallisieren gelbe, spitze Nadeln, die oft zu Drusen vereinigt sind.

Das in heißem Wasser leicht lösliche Li-Salz kommt in Form langer, feiner, farbloser, das Be-Salz in fiederförmig angeordneten Nadeln. Das in der Hitze lösliche Mg-Salz bildet feine, oft in kugeligen Aggregaten angeordnete Nadeln, das Al-Salz stark glänzende, farblose Nadeln. Das in der Hitze schwer lösliche Ca-Salz erscheint zunächst als eine amorphe Masse, die nach einiger Zeit in lange, büschelförmig angeordnete

¹⁾ O. Döbner u. M. Gieseke, a. a. O.

²⁾ O. Döbner u. M. Gieseke, a. a. O.

Nadeln übergeht. Vd- und Cr-Salz zeigen keine ausgeprägte Krystallform. Das Mn-Salz stellt lange, haarförmige, rosarote Krystalle dar. Fe-, Co-, Ni-, Cu- und Zn-Salz sind undeutlich krystallisierte Niederschläge. Das Rb-Salz ist bei Zimmertemperatur leicht löslich. Die langen, farblosen, haarförmigen Krystalle des Sr-Salzes lösen sich bei gelindem Erwärmen. Das Zr-Salz besteht aus gelben, fiederförmig verzweigten Nadeln, das Rh- und Ru-Salz bilden farblose, meist büschelförmig angeordnete Nadeln, das Ag- und das Cd-Salz undeutlich ausgebildete, farblose Krystalle. Das in der Hitze leicht lösliche Ba-Salz scheidet sich beim Erkalten in langen, feinen oft zu kugeligen Aggregaten vereinigten Nadeln aus. Das Ce-Salz stellt einen voluminösen Niederschlag dar, das Pt-Salz farblose, büschelförmig angeordnete Nadeln. Au-Salz und das Hg-Salz krystallisieren in gelben, zu kugeligen Aggregaten vereinigten Nadeln, Pb-, Th- und UO₂-Salz bilden unregelmäßige Platten, das Bi-Salz Nadeln.

2-Phenyl-6-methoxy-chinolin-4-carbonsäure-chlorid,
 $(C_8H_7 \cdot (CH_3O) \cdot C_9H_4N \cdot CO \cdot Cl)$

10 g bei 110° getrocknete 2-Phenyl-6-methoxy-chinolin-4-carbonsäure (Schmp. 237°) und 50 ccm Thionylchlorid werden 4 Stunden unter Rückflußkühlung auf dem Wasserbade erhitzt. Dann wird die Flüssigkeit abdestilliert und der Kolben mit der Wasserstrahlpumpe so lange evakuiert, bis der Geruch des Thionylchlorides fast verschwunden ist; der Inhalt des Kolbens wird gepulvert, in trockenem, alkoholfreiem Äther aufgeschlämmt, durch Dekantation mit etwa 400 ccm dieses Äthers gewaschen und das orangegelbe, undeutlich krystallisierte Produkt im Vakuum über festem Kali getrocknet. Es wiegt dann 9,5 g und schmilzt bei 237°.

0,3963 g Subst.: 22,2 ccm N (18°, 698 mm).
 $C_{11}H_{12}O_2NCl$ Ber. N 4,71 Gef. N 4,87

0,4255 g Subst.: 0,2052 g AgCl.
 Ber. Cl 11,78 Gef. Cl 11,91

Das Säurechlorid löst sich sehr schwer in Benzol, Toluol, Xylool, ps-Cumol, fast nicht in Äther.

2-Phenyl-6-methoxy-chinolin-4-carbonsäure-amid,
 $(C_8H_7 \cdot (CH_3O) \cdot C_9H_4N \cdot CO \cdot NH_2)$

3 g 2-Phenyl-6-methoxy-chinolin-4-carbonsäure-chlorid werden portionsweise mit 50 ccm konz. eisgekühltem

Ammoniak verrieben, kurze Zeit im Kühlschrank stehen gelassen und das entstandene graue Produkt chlorfrei und neutral gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure und bei 100° wiegt die Substanz 2,7 g und schmilzt bei 190°. Umkristallisation aus einem Gemisch von 40 ccm Benzol und 4 ccm Methylalkohol liefert 2,5 g kurzer, feiner, beiderseits zugespitzter, farbloser Nadeln, die bei 246° schmelzen. Nachfolgende Umkristallisation aus 50 ccm 50 prozent. Alkohol erhöht nicht den Schmelzpunkt.

0,2280 g Subst.: 22,2 ccm N (10°, 698 mm).

$C_{11}H_{14}O_3N_2$ Ber. N 10,07 Gef. N 10,18

Das Säureamid löst sich sehr leicht in Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, i-Propylalkohol, fast nicht in Äther, Benzol, Toluol und Xylool.

Das Chlorhydrat bildet lange, spitze, zu Büscheln vereinigte, farblose Nadeln. Sulfat und Nitrat sind leicht löslich.

Quecksilberchlorid fällt aus der salzauren Lösung der Verbindung farblose, große Nadeln, Kaliumchromat rötliche, krumme Nadeln, Kaliumferrocyanid hellblaue Flocken. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung der Substanz Abscheidung violetter Krystalle.

Das Pikrat kommt aus Alkohol in gelben, meist fiederförmig angeordneten Nadeln.

2-Phenyl-6-methoxy-chinolin-4-carbonsäure-äthylester,



I. 274 g 2-Phenyl-6-methoxy-chinolin-4-carbonsäure (Schmp. 237°) werden in 1000 ccm 7,5 prozent. Kalilauge gelöst, diese Lösung nach Zusatz von ein wenig Tierkohle filtriert, dem hellbraunen, violett fluoreszierenden Filtrat unter Kühlung portionsweise 370 g festes Kali zugefügt und die nach 24 stündigem Stehen im Eisschrank ausgeschiedenen rötlich gefärbten, großen, plattenförmigen Krystalle auf einem Leinwandfilter gesammelt, scharf abgepreßt, bei Zimmertemperatur getrocknet und mit 1500 ccm Äther und 100 ccm Benzol gewaschen. Das nunmehr weiße Produkt wiegt nach 48 stündigem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure 350 g.

Diese Substanz wird mit 1500 ccm absoluten Alkohol ausgekocht und die zurückbleibenden 40 g Kaliumcarbonat mit absolutem Alkohol gewaschen. Das kalte Filtrat, dem der Waschalkohol zugefügt ist, wird mit 215 g Jodäthyl 40 Stunden unter Rückflußkühlung auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dieser Zeit wird die gesamte Flüssigkeit vom Wasserbade abdestilliert, der Rückstand in 500 ccm Eiswasser gegossen, das dadurch ausfallende, braune Krystallpulver nach 24 stündigem Stehen in Eis mit 200 ccm 2n/1-Sodalösung verrieben, halogenfrei und neutral gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Menge, des auf diese Weise erhaltenen, bei 102° schmelzenden Produktes beträgt 270 g. — Durch Ansäuern der eingeengten Filtrate mit Essigsäure werden 15 g Säure vom Schmp. 235° zurückgewonnen. — Zur Reinigung werden die 270 g in 2000 ccm heißem Alkohol gelöst und die Lösung nach Zusatz von ein wenig Tierkohle filtriert. Aus dem fast farblosen, hellblau-dunkelblau fluoreszierenden Filtrat scheiden sich nach 24ständigem Stehen im Eisschrank feine, kurze gelbe Nadeln ab, die nach Trocknen im Vakuum 215 g wiegen und bei 106° schmelzen. Nochmalige Umkrystallisation aus 1700 ccm Alkohol erhöht nicht den Schmelzpunkt.

0,474 g Subst.: 18,4 ccm N (21°, 771 mm).
 $C_{10}H_{17}O_3N$ Ber. N 4,56 Gef. N 4,57

Der Äthylester löst sich in Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, i-Propylalkohol, Benzol und Toluol, schwerer in Äther.

II. 10 g 2-Phenyl-6-methoxy-chinolin-4-carbonsäure, 18 ccm konz. Schwefelsäure (D. 1,84) und 100 ccm absoluter Alkohol werden unter Rückflußkühlung 20 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Dann werden $\frac{2}{3}$ des Alkohols abdestilliert, der Inhalt des Kolbens in 200 ccm Eiswasser gegossen und 250 ccm 10prozent. Soda-Lösung unter Kühlung zugefügt. Nach 24ständigem Stehen im Eisschrank werden die gelben Krystalle sulfatfrei und neutral gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Menge: 8,8 g. Schmelzpunkt 98°. — Durch Ansäuern der eingeengten, alkalischen Lösung und des Waschwassers mit Essigsäure werden 1,3 g Säure vom Schmp. 237° erhalten. — Umkrystallisation der

8,8 g aus 250 ccm Äther erhöht den Schmelzpunkt auf 100°. Nachfolgende Umkristallisation aus 80 ccm Alkohol ergibt 8,1 g bei 106° schmelzender, gelber Nadeln. Eine Mischschmelzpunkts-Bestimmung mit dem durch Einwirkung von Jodäthyl auf das Kaliumsalz erhaltenen Ester läßt keine Depression beobachten.

III. 10 g 2-Phenyl-6-methoxy-chinolin-4-carbonsäure-chlorid werden mit 50 ccm absolutem Alkohol 2 Stunden unter Rückflußkühlung auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dieser Zeit wird die Hauptmenge des Alkohols abdestilliert, der Rückstand mit 200 ccm 2n/1-Sodalösung verrieben, chlorfrei und neutral gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Menge: 10 g. Schmp. 105—106°. — Durch Ansäuern der eingeengten alkalischen Flüssigkeit und des Waschwassers entsteht erst nach längerem Stehen eine schwache Trübung. — Umkristallisation aus 85 ccm Alkohol liefert 9,2 g scharf bei 106° schmelzender Krystalle. Nochmalige Umkristallisation aus 80 ccm Alkohol ändert nicht den Schmelzpunkt. Mischschmelzpunkts-Bestimmungen mit — wie unter I und II angegeben — dargestelltem Ester zeigen keine Depression.

2-Phenyl-6-methoxy-chinolin-4-carbonsäure-n-propylester,



3 g 2-Phenyl-6-methoxy-chinolin-4-carbonsäure-chlorid und 30 ccm absoluter n-Propylalkohol werden unter Rückflußkühlung 3 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Dann wird die gelbe, hellblau-dunkelblau fluoreszierende Lösung in 100 ccm Eiswasser gegossen, 50 ccm 10 prozent. Soda-Lösung hinzugefügt, 24 Stunden im Kühlenschrank stehen gelassen, die ausgefallenen, farblosen, würfelförmigen Krystalle chlorfrei und neutral gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die so erlangte Substanz wiegt 2,7 g und schmilzt bei 50—55°. Umkristallisation aus 40 ccm Äther erhöht den Schmelzpunkt auf 85°. Nachfolgende Umkristallisationen aus 5 ccm n-Propylalkohol und 12 ccm Methylalkohol ändern nicht den Schmelzpunkt.

0,8508 g Subst.: 14,2 ccm N (20°, 748 mm).
 $C_{20}H_{19}O_3N$ Ber. N 4,36 Gef. N 4,51

Der n-Propylester löst sich leicht in Methyl-, Athyl- und n-Propylalkohol, etwas schwerer in i-Propylalkohol, Äther, Benzol und Toluol.

2-Phenyl-6-methoxy-chinolin-4-carbonsäure-i-propylester,
 $(C_6H_5).(CH_3O).C_6H_4N.COOC_2H_5$

3 g 2-Phenyl-6-methoxy-chinolin-4-carbonsäurechlorid werden mit 30 ccm absolutem i-Propylalkohol 10 Stunden, wie vorstehend beschrieben, erhitzt und der Versuch in gleicher Weise aufgearbeitet. Ergebnis: 2,5 g Substanz vom Schmp. 40°. — Aus der alkalischen Flüssigkeit und dem Waschwasser werden 0,5 g Säure vom Schmp. 237° zurückgewonnen. — Umkristallisation aus 100 ccm Äther liefert 2,2 g bei 75° schmelzendes Produkt. Nachfolgende Umkristallisation aus 10 ccm i-Propylalkohol ergibt farblose, kleine, prismatische Krystalle. Schmp. 80°. Nochmalige Umkristallisation aus 15 ccm Methylalkohol ändert nicht den Schmelzpunkt.

0,1751 g Subst.: 7,1 ccm N (20°, 748 mm).
 $C_{20}H_{19}O_3N$ Ber. N 4,36 Gef. N 4,41

Der i-Propylester löst sich leicht in Methyl-, Äthyl-, n-Propyl- und i-Propylalkohol, etwas schwerer in Äther und Benzol.

2-Phenyl-6-methoxy-chinolin-4-carbonsäure-hydrazid,
 $(C_6H_5).(CH_3O).C_6H_4N.CO.NHNH_2$

164 g 2-Phenyl-6-methoxy-chinolin-4-carbonsäure-äthylester vom Schmp. 108° und 41 g 100 prozent. Hydrazinhydrat werden in einem mit eingeschliffenem Rückflußkühler versehenen Kolben 40 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. — Hierbei verwandelt sich der gelbliche, feinkörnige Ester in eine weiße krystallinische Masse. — Nach der oben angegebenen Zeit wird der Kolben mit der Wasserstrahlpumpe bis zum Verschwinden des Geruches nach Hydrazinhydrat

evakuiert. Hierzu sind etwa 2 Stunden erforderlich. Hierauf wird das Reaktionsprodukt gepulvert, mit 500 ccm 2n/1-Soda-lösung verrieben, neutral gewaschen, zunächst im Vakuum über Schwefelsäure und später bei 100° getrocknet. Die Menge beträgt dann 186 g. Der Schmelzpunkt liegt bei 200°. Diese Substanz wird mit je 800 ccm Toluol und Äther gewaschen. — Durch Ansäuern des eingegangten, alkalischen Filtrates, dem das Waschwasser zugefügt ist, mit Essigsäure werden 15,4 g bei 237° schmelzender 2-Phenyl-6-methoxy-chinolin-4-carbonsäure erhalten. — Umkristallisation von 5 g des bei 200° schmelzenden Produktes aus 500 ccm Alkohol liefert 4,4 g langer, feiner, weißer Nadeln vom Schmp. 200°. Nachfolgende Umkristallisation dieser Menge aus 400 ccm Xylool erhöht nicht den Schmelzpunkt.

0,9250 g Subst.: 42,8 ccm N (22°, 719 mm).

$C_{17}H_{15}O_2N_2$ Ber. N 14,88 Gef. N 14,41

Das Hydrazid löst sich schwer in Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, i-Propyl- und Amylalkohol, Chloroform, Xylool und Chlorbenzol, noch schwerer in Toluol und ps-Cumol, fast nicht in Äther.

Das Chlorhydrat bildet breite gelbe, das Sulfat sehr lange, feine, gelbe Nadeln, das Nitrat gelbe, haarförmige Krystalle.

Quecksilberchlorid fällt aus der salzauren Lösung dieser Base weiße, spitze Nadeln, Kaliumchromat rotgelbe, würfelförmige Krystalle, Kaliumferrocyanid einen blauen, krystallinischen Niederschlag, Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung der Substanz Abscheidung von grau-grünen, meist zu kugeligen Aggregaten vereinigten Nadeln.

Das Pikrat bildet lanzenförmige, gelbe, oft in großen Drusen angeordnete Krystalle.

Benzyliden-(2-phenyl-6-methoxy-chinolin-4-carbonsäure)-hydrazid,



2 g des Hydrazids (Schmp. 200°), 1 g Benzaldehyd und 100 ccm absoluter Alkohol werden unter Rückflußkühlung 6 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dieser Zeit werden etwa 60 ccm Alkohol abdestilliert, der Rest im Kolben

stark abgekühlt, die dadurch sich ausscheidenden, feinen haarförmigen Krystalle mit Äther gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure und bei 100° getrocknet. Menge: 2,5 g. Schmelzpunkt 228°. Zweimalige Umkrystallisation erst aus 400 ccm und hierauf aus 350 ccm Alkohol ändert nicht den Schmelzpunkt.

0,1862 g Subst.: 19,7 ccm N (22°, 715 mm).

$C_{10}H_{19}O_2N_2$ Ber. N 11,02 Gef. N 11,24

Das Benzylidenhydrazid löst sich leicht in Benzol, Toluol und Xylool, schwerer in Methyl-, Äthyl-, n-Propylalkohol und Chloroform, fast nicht in Äther.

Methyl-benzyliden-(2-phenyl-6-methoxy-chinolin-4-carbonsäure)-hydrazid,

$(C_6H_5)(CH_3O)C_6H_4N.CO.NH.N:C.CH_3.C_6H_5$

8 g Hydrazid, 1,8 g Acetophenon und 100 ccm absoluter Alkohol werden, wie vorstehend beschrieben, erhitzt und der Versuch in gleicher Weise aufgearbeitet. Ergebnis: 8,1 g bei 210° schmelzender weißer Nadeln. Umkrystallisation aus 400 ccm Alkohol erhöht den Schmelzpunkt auf 218°. Nochmalige Umkrystallisation aus der gleichen Menge Alkohol ändert nicht den Schmelzpunkt.

0,2815 g Subst.: 24,1 ccm N (20°, 700 mm).

$C_{16}H_{21}O_2N_2$ Ber. N 10,62 Gef. N 10,90

Die Substanz löst sich leicht in Chloroform, Toluol und Xylool, schwerer in Methyl-, Äthyl-, n-Propyl- und i-Propylalkohol, fast nicht in Äther.

2-Phenyl-6-methoxy-chinolin-4-carbonsäure-azid,

$(C_6H_5)(CH_3O)C_6H_4N.CO.N_2$

68 g Hydrazid (Schmp. 200°) werden in 3800 ccm n/5-Salzsäure gelöst und diese Flüssigkeit auf -12° abgekühlt. Dann wird unter lebhaftem Rühren eine eiskalte Lösung von 52 g Natriumnitrit in 400 ccm Wasser tropfenweise innerhalb von 2 Stunden hinzugefügt, wobei darauf geachtet wird, daß die Temperatur -10° nicht übersteigt. 2 Stunden im Kältegemisch stehen gelassen, der orangegelbe Niederschlag

mit Eiswasser gewaschen, stark abgepreßt und auf Ton im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Menge der auf diese Weise erhaltenen Substanz beträgt 78 g.

2-Phenyl-6-methoxy-4-chinolyl-urethan,
 $(C_6H_5 \cdot (CH_3O) \cdot C_6H_4N \cdot NH \cdot COO \cdot C_6H_5)$

120 g trockenes Azid werden mit 600 ccm absolutem Alkohol 6 Stunden unter Rückflußkühlung auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dieser Zeit wird ein wenig Tierkohle zugesetzt und die gelbe Lösung heiß filtriert. Aus dem fast farblosen Filtrat scheiden sich feine, haarförmige Krystalle aus, die nach 24 stündigem Stehen im Kühlschrank abgesaugt, im Vakuum über Schwefelsäure und bei 100° getrocknet werden. Das Gewicht beträgt dann 93,8 g. Der Schmelzpunkt liegt bei 162°. Umkrystallisation aus 900 ccm Toluol liefert farblose Nadeln, die nach Trocknen bei 100° 76 g wiegen und bei 164° schmelzen. Nachfolgende Umkrystallisation aus 800 ccm Methylalkohol erhöht nicht den Schmelzpunkt.

0,1726 g Subst.: 14,7 ccm N (20°, 700 mm).

$C_{19}H_{19}O_3N_2$ Ber. N 8,75 Gef. N 8,91

Das Urethan löst sich in Methyl-, Äthyl-, n-Propylalkohol, Benzol, Toluol und Xylol, etwas schwerer in Äther.

Das Chlorhydrat bildet weiße, haarförmige, verfilzte Krystalle, Sulfat und Nitrat lange, feine farblose Nadeln.

Quecksilberchlorid fällt aus der salzauren Lösung der Verbindung einen weißen, gelatinösen Niederschlag. Kaliumchromat orangegelbe, würfelförmige Krystalle, Kaliumferrocyanid kurze Nadeln. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung dieses Chinolinderivates Abscheidung starker, brauner Nadeln.

Das Pikrat bildet gelbe, in Alkohol leicht lösliche Platten.

N,N'-Bis-(2-phenyl-6-methoxy-4-chinolyl)-harnstoff,
 $[(C_6H_5 \cdot (CH_3O) \cdot C_6H_4N \cdot NH)_2CO]$

5 g Azid (s. oben) und 1000 ccm n/1-Salzsäure werden bis zur Lösung des Azides, das sind etwa 40 Minuten, auf dem Wasserbade erhitzt. Hierauf wird der hellgelben Lösung ein wenig Tierkohle zugesetzt, heiß filtriert, unter starker Kühlung mit konz. Ammoniak alkalisch gemacht, 24 Stunden im Eis-

schrank stehen gelassen, die ausgeschiedenen langen, weißen Nadeln abfiltriert, mit Eiswasser gewaschen und zunächst im Vakuum über Schwefelsäure, später bei 100° getrocknet. Menge: 4,8 g. Der Schmelzpunkt liegt — unter Zersetzung — bei 252°. Umkrystallisation aus 200 ccm n-Propylalkohol ergibt 4,2 g farbloser, prismatischer Krystalle, die mit Äther gewaschen werden. Sie schmelzen unter bei 250° beginnender Bräunung bei 273°. Nachfolgende zweimalige Umkrystallisation aus 450 ccm und 400 ccm Wasser liefert sehr lange, weiße Krystalle, die unter Zersetzung bei 273° schmelzen.

0,1908 g Subst.: 18,5 ccm N (21°, 714 mm).

$C_{19}H_{30}O_3N_4$ Ber. N 10,93 Gef. N 11,07

Der Harnstoff löst sich in Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, i-Propylalkohol, Benzol, Toluol, Xylool, fast nicht in Äther und Chloroform.

Das Chlorhydrat bildet farblose, rhombische Platten, das Sulfat prismatische Nadeln, das Nitrat lange, feine, meist zu Büscheln vereinigte Nadeln.

Quecksilberchlorid fällt aus der salzauren Lösung der Base einen weißen, flockigen Niederschlag, Kaliumchromat schräg abgestumpfte, oft in Drusen angeordnete, gelbe Prismen, Kaliumferrocyanid hellblaue würfelförmige Krystalle, Platinchlorid farblose, haarförmige Krystalle. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung dieses Chinolinderivates Abscheidung von gut ausgebildeten, braunen, verzweigten Prismen.

Das Pikrat bildet gelbe, haarförmige Krystalle.

Der Harnstoff löst sich in kalter konz. Schwefelsäure mit zitronengelber Farbe, auf Zusatz von verdünnter Salpetersäure wird die Lösung dunkel rotbraun, durch Hinzufügen von Natriumnitrit hell karminrot.

2-Phenyl-6-methoxy-4-chinolyl-i-cyansäure-ester,
 $(C_6H_5).(CH_3O).C_6H_4N.N:CO$

2 g im Vakuum über Schwefelsäure getrocknetes Azid (s. oben) und 20 ccm trockenes Benzol werden 2 Stunden unter Rückflußkühlung auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wird das Benzol abdestilliert, der Rückstand mit Äther gewaschen und bei 100° getrocknet. Menge: 1,8 g. Schmp. 218°. Umkrystallisation aus 50 ccm Benzol erhöht den Schmelzpunkt auf 221°. Nochmalige Umkrystallisation aus Benzol ändert nicht den Schmelzpunkt.

0,2468 g Subst.: 24,0 ccm N (20°, 700 mm).

C₁₇H₁₂O₂N₂ Ber. N 10,14 Gef. N 10,22

Der i-Cyansäure-ester löst sich in Amylalkohol und Chlorbenzol, schwerer in n-Propyl-, i-Propylalkohol, Benzol, Toluol, Xylool, fast nicht in Methyl-, Äthylalkohol und Äther.

**Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf den
2-Phenyl-6-methoxy-4-chinolyl-i-cyansäure-ester.**

0,6 g des eben beschriebenen i-Cyansäure-esters (Schmp. 221°) werden mit 40 ccm 30 prozent. alkoholischer Kalilauge 10 Stunden unter Rückflußkühlung auf dem Wasserbade erhitzt. Dann wird auf dem Wasserbad zur Trockne gebracht, der schwach braun gefärbte Rückstand neutral gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Menge der so erlangten, bei 136° schmelzenden, weißen Substanz beträgt 0,52 g. Umkrystallisation aus 20 ccm Essigester unter Zuhilfenahme von ein wenig Tierkohle liefert 0,5 g langer, feiner, farbloser, oft zu Büscheln vereinigter Nadeln, die bei 143° schmelzen. Eine Mischschmelzpunkts-Bestimmung mit dem nachstehend beschriebenen, bei 143° schmelzenden 2-Phenyl-6-methoxy-4-amino-chinolin läßt keine Depression beobachten.

0,2386 g Subst.: 25,8 ccm N (20°, 700 mm).

C₁₆H₁₄ON₂ Ber. N 11,20 Gef. N 11,28

**2-Phenyl-6-methoxy-4-amino-chinolin,
(C₆H₅).(CH₂O).C₆H₄N.NH₂**

50 g 2-Phenyl-6-methoxy-4-chinolyl-urethan (Schmp. 164°) werden mit 500 ccm konz. Salzsäure (D. 1,19) in einem mit eingeschliffenem Rückflußkühler versehenen Kolben 10 Stunden auf dem Drahtnetz gekocht. Nach dieser Zeit wird auf dem Wasserbad zur Trockne gebracht, der gelbe, krystallinische Rückstand in 500 ccm Wasser gelöst und diese Lösung nach Zusatz von ein wenig Tierkohle heiß filtriert. Beim Erkalten fallen lange, gelbe Nadeln aus, die nach 24stündigem Stehen im Eisschrank auf einer Nutsche gesammelt, im Vakuum über Schwefelsäure, hierauf bei 100° getrocknet werden. Die Menge beträgt dann 45,4 g. Der Schmelzpunkt liegt

bei 255°. Umkristallisation aus 400 ccm Alkohol erhöht den Schmelzpunkt auf 258°.

0,1889 g Subst.: 12,8 ccm N (19°, 740 mm). — 0,4410 g Subst.: 0,2217 g Ag Cl.

$C_{18}H_{15}ON_2Cl$	Ber. N 9,80	Cl 12,89	II
	Gef. „ 10,01	„ 12,44	

Das Monochlorhydrat löst sich in Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, i-Propylalkohol und Essigester, schwerer in Wasser.

Dieses Produkt wird in 400 ccm n/1-Salzsäure gelöst, die Lösung unter starker Kühlung mit konz. Ammoniak alkalisch gemacht, 24 Stunden im Eisschrank stehen gelassen, der entstandene weiße Niederschlag chlorfrei und neutral gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure und bei 100° getrocknet. Er wiegt nun 27,9 g. Schmp. 149°. Umkristallisation aus 750 ccm Essigester ergibt farblose, lange, feine, meist zu Büscheln vereinigte Nadeln, die bei 143° schmelzen. Nochmalige Umkristallisation aus der gleichen Menge Essigester ändert nicht den Schmelzpunkt.

0,1193 g Subst.: 12,9 ccm N (21°, 714 mm).

$C_{18}H_{14}ON_2$	Ber. N 11,20	Gef. N 11,33
--------------------	--------------	--------------

Das 2-Phenyl-6-methoxy-4-amino-chinolin löst sich in Essigester und Chlorbenzol, schwerer in n-Propyl-, i-Propyl- und Amylalkohol, schwer in Methyl-, Äthylalkohol, Äther und Wasser.

Das Chlorhydrat bildet lange, fast farblose Nadeln, das Sulfat große, farblose Platten, das Nitrat meist fiederförmig angeordnete Nadeln.

Quecksilberchlorid fällt aus der salzauren Lösung dieser Verbindung krumme, farblose Nadeln, Kaliumchromat gelbe Platten, Kaliumferrocyanid einen blauen, flockigen Niederschlag, Platinchlorid kurze, farblose, oft zu Büscheln vereinigte Nadeln. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung dieses Chinolinderivates eine Fällung brauner, plattenförmiger Krystalle. Das Pikrat ist in Alkohol leicht löslich.

Die Lösung des 2-Phenyl-6-methoxy-4-amino-chinolins in kalter konz. Schwefelsäure ist sehr schwach gelb gefärbt und zeigt eine grün-hellblaue Fluoreszenz. Auf Zusatz von verdünnter Salpetersäure wird die Lösung weinrot, durch Natriumnitrit dunkel-karminrot.

2-Phenyl-6-methoxy-4-diacetylamino-chinolin,
(C₁₀H₁₂).(CH₃O).C₆H₄N.N:(COCH₃)₂

2 g des Aminochinolins (Schmp. 148°) werden mit 20 ccm Essigsäureanhydrid 6 Stunden unter Rückflußkühlung auf dem Drahtnetz erhitzt. Der farblose Inhalt des Kolbens wird dann auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht und der Rückstand nach 12stündigem Stehen im Vakuum über Schwefelsäure in 12 ccm heißem absoluten Methylalkohol gelöst, die Lösung filtriert und das Filtrat 24 Stunden im Eisschrank aufbewahrt. Die Menge der auf einem Filter gesammelten, weißen, plattenförmigen, bei 100° schmelzenden Krystalle beträgt nach Waschen mit Äther und Trocknen im Vakuum 1,7 g. Nachfolgende Umkrystallisation aus 8 ccm Toluol erhöht nicht den Schmelzpunkt und ergibt 1,5 g rein weißer, prismatischer Krystalle.

0,1804 g Subst.: 10,6 ccm N (19°, 688 mm).

C₁₀H₁₂O₂N₂ Ber. N 8,89 Gef. N 8,49

Die Verbindung löst sich leicht in Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, i-Propylalkohol, Benzol, fast nicht in Äther und Wasser.

Mitteilungen aus der Chem. Abt. des Deutschen Hygienischen Institutes
Prag

Chinolinderivate, XXIII

2-Phenyl-6-methoxy-4-Halogen-chinoline

Von Hanns John

(Eingegangen am 10. April 1931)

Die Gewinnung von 6-Methoxy-4-Halogen-chinolinen wurde von H. John¹⁾ mitgeteilt. — In gleicher Weise wurden das 2-Phenyl-6-methoxy-4-chlor-chinolin, das 2-Phenyl-6-methoxy-4-brom-chinolin und das 2-Phenyl-6-methoxy-4-jod-chinolin dargestellt, welche Verbindungen für eine Untersuchung, über deren Ergebnisse später berichtet werden wird, erforderlich waren.

Beschreibung der Versuche

(Mitbearbeitet von Heinrich Lukas)

2-Phenyl-6-methoxy-4-chlor-chinolin,

$(C_6H_5 \cdot (CH_3O) \cdot C_6H_4N \cdot Cl)$

3 g nach H. John²⁾ bereitetes 2-Phenyl-6-methoxy-4-amino-chinolin-Chlorhydrat (Schmp. 258°) werden in 100 ccm konz. Salzsäure (D. 1,19) gelöst, die Lösung auf -15° abgekühlt und zu dieser gelben, mit Krystallen durchsetzten, violett fluoreszierenden Flüssigkeit unter starkem Röhren tropfenweise eine eiskalte Lösung von 1,5 g 90-prozent. Kaliumnitrit in 20 ccm Wasser innerhalb von 2 Stunden zugesetzt, wobei darauf geachtet wird, daß die Temperatur nicht über -14° steigt. — Nach Zugabe von etwa dem vierten Teil des Nitrits verschwinden die ausgeschiedenen Krystalle und es entsteht eine klare Lösung. — Dann wird 20 Minuten weitergeführt, 1 Stunde in der Kältemischung stehengelassen, auf dem Wasserbade auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens

¹⁾ Dies. Journ. (2) 128, 211 (1930).

²⁾ Dies. Journ. (2) 130, 325 (1931).

eingeengt, heiß filtriert und das farblose Filtrat unter starker Kühlung mit konz. Ammoniak alkalisch gemacht. Nach 24 stündigem Stehen im Kühlschrank wird der weiße, kristallinische Niederschlag abgesaugt, chlorfrei und neutral gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Er wiegt nun 2,1 g und schmilzt bei 105°. Zwecks Reinigung wird die Substanz zunächst in 400 ccm Äther gelöst, die Lösung nach Zusatz von ein wenig Tierkohle filtriert und die Hauptmenge des Äthers abdestilliert. Der Schmelzpunkt der so erhaltenen großen, weißen Prismen liegt bei 107—109°. Die Menge beträgt nach Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure 2 g. Umkrystallisation aus 40 ccm Essigester liefert farblose, meist zu Büscheln vereinigte Nadeln vom Schmp. 109°. Nachfolgende Umkrystallisation aus 20 ccm Chloroform ändert nicht den Schmelzpunkt.

0,1875 g Subst.: 9,7 ccm N (19°, 688 mm). — 0,4132 g Subst.:
0,2216 g AgCl.

$C_{16}H_{13}ONCl$	Ber. N 5,21	Cl 18,18
Gef. „ 5,40	„ 18,26	

Die Base löst sich leicht in Methyl-, Äthyl, n-Propyl-, i-Propylalkohol, Chloroform, Benzol und Toluol, schwerer in Äther und Essigester.

Das Chlorhydrat bildet sehr lange, farblose Nadeln, das Sulfat meist zu Büscheln vereinigte, farblose Nadeln, das Nitrat sehr feine, dicht verfilzte, haarförmige Krystalle.

Quecksilberchlorid fällt aus der salzauren Lösung der Verbindung farblose, würfelförmige Krystalle, Kaliumchromat kleine, gelbe Krystalle, Kaliumferrocyanid einen hellblauen Niederschlag, Platinchlorid kurze, farblose Nadeln. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung der Substanz Abscheidung rotbrauner Dendriten.

Das Pikrat kommt aus Alkohol in langen, gelben, prismatischen Krystallen.

**2-Phenyl-6-methoxy-4-brom-chinolin,
 $(C_6H_5 \cdot (CH_3O) \cdot C_6H_4N \cdot Br)$**

5 g 2-Phenyl-6-methoxy-4-amino-chinolin vom Schmp. 143° werden in 75 ccm 2:1 verdünnter Schwefelsäure bei Zimmertemperatur gelöst und diese fast farblose — in dünner Schicht hellblau-grün fluoreszierende — Lösung auf —15° abgekühlt. Dann wird unter lebhaftem Rühren eine

eiskalte Lösung von 1,5 g 90-prozent. Kaliumnitrit in 10 ccm Wasser innerhalb einer Stunde tropfenweise zugesetzt und hierbei die Temperatur unter -12° gehalten. — Hierbei färbt sich die Flüssigkeit dunkelrot. — Nach 2 stündigem Stehen bei -12° wird abwechselnd tropfenweise eine Lösung von 4,5 g Kaliumbromid in 20 ccm Wasser und in kleinen Portionen 1,5 g feinste Kupferbronze bei der gleichen Temperatur unter ununterbrochenem Rühren zugefügt. Nach 1 stündigem Stehen in der Kältemischung wird auf Zimmertemperatur ansteigen gelassen, 200 ccm 10-prozent. Schwefelsäure zugegossen, 1 Stunde auf dem Wasserbade erhitzt und heiß filtriert. Der Rückstand wird mit heißer 10-prozent. Schwefelsäure gewaschen und die vereinigten Filtrate unter Kühlung mit konz. Ammoniak alkalisch gemacht. Nach 24 stündigem Verweilen im Eisschrank wird der rötliche, undeutlich krystallisierte Niederschlag kupferfrei und neutral gewaschen, in 300 ccm 2n/1-Salzsäure gelöst, die Lösung filtriert und in der Kälte mit Kalilauge alkalisiert. Das dadurch ausfallende, weiße Produkt wird chlorfrei und neutral gewaschen und erst im Vakuum, später bei 100° getrocknet. Menge: 3,7 g. Schmp. 145° . Umkrystallisation aus 500 ccm Äther unter Zuhilfenahme von ein wenig Tierkohle erhöht den Schmelzpunkt auf 157° . Nachfolgende Umkrystallisation aus 35 ccm Benzol liefert große, farblose, prismatische Krystalle, die bei 157° schmelzen.

0,2812 g Subst.: 12,4 ccm N (19° , 683 mm). — 0,3975 g Subst.:
0,2844 g AgBr.

$C_{18}H_{11}ONBr$	Ber. N 4,46	Br 25,45
	Gef. „ 4,61	„ 25,88

Die Base löst sich leicht in Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, i-Propylalkohol, Essigester, Chloroform, Benzol, Toluol, Xylol und Chlorbenzol, schwerer in Äther.

Chlorhydrat und Sulfat bilden starke, farblose Prismen, das Nitrat lange farblose, haarförmige Krystalle.

Quecksilberchlorid fällt aus der salzauren Lösung der Base meist zu Büscheln vereinigte, weiße Nadeln, Kaliumchromat hellgelbe, würfelförmige Krystalle, Kaliumferrocyanid undeutlich ausgebildete, blaue Krystalle. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung dieses Chinolinderivates einen braunen, voluminösen Niederschlag.

Das Pikrat kommt aus Alkohol in kurzen, gelben Nadeln.

2-Phenyl-6-methoxy-4-jodchinolin,
 (C₁₀H₉.(CH₃O).C₆H₄N.J)

5 g 2-Phenyl-6-methoxy-4-amino-chinolin werden in 75 ccm 2:1 verdünnter Schwefelsäure gelöst, die Lösung auf -15° abgekühlt und in der vorstehend angegebenen Weise innerhalb einer Stunde bei mindestens -12° 1,5 g 90-prozent. Kaliumnitrit in 10 ccm Wasser zugefügt. Nach 2 stündigem Stehen bei -12° werden 8 g feinste Kupferbronze eingerührt und hierauf unter fortgesetztem Rühren abwechselnd 6 g Kaliumjodid in 50 ccm Wasser zugetropft und portionsweise weitere 8 g Kupferbronze eingetragen, eine Stunde in der Kältemischung stehen, dann auf Zimmertemperatur ansteigen gelassen, mit 500 ccm Wasser verdünnt, eine Stunde auf dem Wasserbad erhitzt, heiß filtriert und der Rückstand mit heißer 10-prozent. Schwefelsäure gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden unter Kühlung ammoniakalisch gemacht, der weiße Niederschlag nach 24 stündigem Stehen in Eis kupferfrei und neutral gewaschen und bei 100° getrocknet. Die Menge beträgt 1,2 g. Schmp. 172°. Umkristallisation aus 300 ccm Äther unter Zuhilfenahme von ein wenig Tierkohle erhöht den Schmelzpunkt auf 178°. Nachfolgende Umkristallisation aus 25 ccm Methylalkohol liefert starke, farblose, prismatische Krystalle, die bei 178° schmelzen. Umkristallisation dieses Produktes aus 20 ccm Benzol ändert nicht den Schmelzpunkt.

0,2251 g Subst.: 8,5 ccm N (20°, 703 mm). — 0,3210 g Subst.:
 0,1828 g AgJ.

C ₁₀ H ₉ ONJ	Ber. N 8,88	J 80,76
	Gef. „ 8,97	„ 80,71

Die Base löst sich in den gebräuchlichen aliphatischen Alkoholen, Chloroform, Benzol, Toluol, Xylol und Chlorbenzol, schwerer in Äther.

Chlorhydrat und Sulfat bilden farblose, haarförmige Krystalle, das Nitrat unregelmäßige, plattenförmige Krystalle.

Quecksilberchlorid fällt aus der salzauren Lösung der Base derbe, farblose Nadeln Kaliumchromat orangegelebe Prismen, Kalium-ferrocyanid hellblaue, würfelförmige Krystalle. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung der Substanz einen aus braunen Nadeln bestehenden Niederschlag.

Das Pikrat kommt aus Alkohol in gelben, plattenförmigen Krystallen, die meist zu großen Drusen vereinigt sind.

Mitteilungen aus der Chem. Abt. des Deutschen Hygienischen Institutes
Prag

Chinolinderivate, XXIV

2-Phenyl-6-äthoxy-chinolin-4-carbonsäure und 2-Phenyl- 6-äthoxy-4-amino-chinolin

Von Hanns John

(Eingegangen am 10. April 1931)

Die noch nicht beschriebene 2-Phenyl-6-äthoxy-chinolin-4-carbonsäure wurde analog der 2-Phenyl-6-methoxy-chinolin-4-carbonsäure¹⁾ in einer Ausbeute von vorläufig 52% an bereits einmal aus Alkohol umkristallisierter Substanz erhalten und aus dieser Säure das 2-Phenyl-6-äthoxy-4-amino-chinolin zunächst nach Th. Curtius dargestellt.

Beschreibung der Versuche

(Mitbearbeitet von Heinrich Lukas)

2-Phenyl-6-äthoxy-chinolin-4-carbonsäure, $(C_6H_5)(C_2H_5O)_2C_6H_4N.COOH$

150 g nach C. Philipp²⁾ gewonnenes, aus Äther und Methylalkohol umkristallisiertes Benzyliden-p-phenetidin vom Schmp. 76° werden in 400 ccm absolutem Alkohol gelöst, der auf dem Wasserbad unter Rückflußkühlung siedenden Lösung 64 g Brenztraubensäure zugesetzt und hierauf die Flüssigkeit 10 Stunden erhitzt. Dann wird 24 Stunden im Eisschrank stehen gelassen, die ausgefallenen hellgelben, nadelförmigen Krystalle auf einer Nutsche gesammelt und bei 100° getrocknet. Die Menge der so erlangten Substanz beträgt 109 g. Der Schmelzpunkt liegt bei 201°. — Aus der Mutterlauge scheidet sich nach Abdestillieren des Alkohols ein braunes Harz ab, aus welchem durch portionsweises Auskochen mit etwa 1200 ccm n/1-Sodalösung und Ansäuern des etwas eingeengten Filtrates unter Kühlung mit Essigsäure 15 g bei 195° schmelzen-

¹⁾ H. John, dies. Journ. (2) 180, 314 (1931).

²⁾ Ber. 25, 3249 (1892).

den Produktes gewonnen werden. — Umkristallisation der 124 g aus 500 ccm Alkohol liefert hellgelbe, haarförmige Krystalle, die nach Waschen mit Äther und Trocknen bei 100° 114 g wiegen. Schmp. 208°. Nachfolgende Umkristallisation von 5 g dieser Substanz aus 380 ccm Benzol lässt keine Erhöhung des Schmelzpunktes beobachten.

0,2889 g Subst.: 12,4 ccm N (20°, 751 mm).

$C_{15}H_{15}O_4N$ Ber. N 4,77 Gef. N 4,88

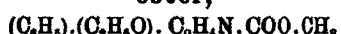
0,6425 g Subst.: 22,1 ccm n/10-KOH. Ber. 21,9 ccm.

Die Säure löst sich leicht in Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, i-Propylalkohol, Eisessig, Chlorbenzol und Nitrobenzol, schwerer in Benzol, Toluol und Xylool, fast nicht in Äther.

Diese Chinolin-carbonsäure löst sich in heißer verdünnter Salzsäure. Beim Erkalten kommen lange, fast farblose, meist zu Büscheln vereinigte Nadeln, aus der Lösung in verdünnter Schwefelsäure und verdünnter Salpetersäure erfolgt keine Krystallabscheidung.

Das in heißem Wasser leicht lösliche Li-Salz krystallisiert in feinen, spitzen, gelben Nadeln, das Be-Salz in starken, gelben, verzweigten Nadeln. Das in der Hitze lösliche Mg-Salz in langen, haarförmigen Krystallen, das Al-Salz in fiederförmig angeordneten, gelben, starken Nadeln. Das Ca-Salz stellt braune, undeutlich ausgebildete Krystalle dar, das Vd-, Cr- und Mn-Salz verzweigte Nadeln. Das Fe- und das Co-Salz bilden starke, zu Büscheln vereinigte Nadeln, das Ni-Salz einen amorph erscheinenden, braunen Niederschlag. Das Cu- und das Zn-Salz kommen in gelben, zu sehr großen Drusen vereinigten Krystallen, das Rb-Salz ist bei Zimmertemperatur löslich. Das Sr-Salz erscheint in Form gelber, haarförmiger Krystalle, das in der Hitze lösliche Zr-Salz als gelber, voluminöser Niederschlag. Rh- und Ru-Salz bilden orangegelbe, fiederförmig angeordnete Nadeln, das Ag-Salz einen braunen, amorphen Niederschlag, das Cd-Salz feine, verzweigte Nadeln. Das in der Hitze lösliche Ba-Salz kommt beim Erkalten in gelben, zu großen Drusen vereinigten, spitzen Nadeln, das Pt- und das Au-Salz als braune Niederschläge, das Hg-Salz in kugeligen Aggregaten, das in der Hitze lösliche Pb-Salz als eine braune Fällung, das in der Hitze lösliche Bi-Salz in langen, feinen gelben Nadeln. Das Th- und das UO₂-Salz sind braune, amorph erscheinende Niederschläge.

2-Phenyl-6-äthoxy-chinolin-4-carbonsäure-methyl-ester,



5 g der Äthoxysäure (Schmp. 208°), 9 ccm konz. Schwefelsäure (D. 1,84) und 50 ccm absoluter Methylalkohol werden

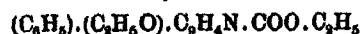
4 Stunden unter Rückflußkühlung auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dieser Zeit wird der Inhalt des Kolbens in 500 ccm Eiswasser gegossen, mit konz. Sodalösung schwach alkalisch gemacht, nach 24 stündigem Stehen im Kühlenschrank der aus fast farblosen Krystallen bestehende Niederschlag sulfatfrei und neutral gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Substanz wiegt dann 5 g und schmilzt bei 112°. Umkrystallisation aus 300 ccm Äther erhöht den Schmelzpunkt auf 116°. Nachfolgende Umkrystallisation aus 40 ccm Toluol liefert farblose, kurze, feine Nadeln. Schmp. 118°. Nochmalige Umkrystallisation aus 70 ccm Alkohol ändert diesen nicht.

0,2482 g Subst.: 10,2 ccm N (20°, 751 mm).

$C_{19}H_{17}O_3N$ Ber. N 4,56 Gef. N 4,72

Der Methylester löst sich leicht in Toluol und Xylo, schwerer in den gebräuchlichen aliphatischen Alkoholen und Benzol, schwer in Äther. — Diese Lösungen zeigen eine intensiv violette Fluorescenz.

2-Phenyl-6-äthoxy-chinolin-4-carbonsäure-
äthylester,



90 g Säure, 162 ccm konz. Schwefelsäure und 900 ccm absoluter Alkohol werden unter Rückflußkühlung 4 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dieser Zeit wird die gelbe Lösung in 5000 ccm Eiswasser gegossen und der Versuch, wie vorstehend angegeben, aufgearbeitet. Ergebnis: 90 g im Vakuum über Schwefelsäure getrocknete, hellgelbe Substanz vom Schmp. 110°. Umkrystallisation aus 400 ccm Toluol unter Zuhilfenahme von etwas Tierkohle liefert 78 g fast farblose Nadeln, die bei 114° schmelzen. Nachfolgende Umkrystallisation aus 1200 ccm Alkohol erhöht nicht den Schmelzpunkt.

0,4667 g Subst.: 18,4 ccm N (20°, 751 mm).

$C_{20}H_{19}O_3N$ Ber. N 4,38 Gef. N 4,41

Der Äthylester löst sich leicht in Toluol und Xylo, schwerer in Methyl-, Äthyl-, n-Propyl und i-Propylalkohol, schwer in Äther und Benzol. — Diese Lösungen fluoreszieren intensiv violett.

2-Phenyl-6-äthoxy-chinolin-4-carbonsäure-hydrazid,
 $(C_6H_5) \cdot (C_2H_5O) \cdot C_6H_4N \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$

72 g Äthylester (Schmp. 114°) und 16 g 100-prozent. Hydrazin-Hydrat werden unter Rückflußkühlung 40 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dieser Zeit wird der Kolben bis zur vollständigen Entfernung des Alkohols und Verschwinden des Geruchs nach Hydrazin-Hydrat mit der Wasserstrahlpumpe evakuiert, wozu etwa 4 Stunden erforderlich sind. Dann wird das weiße Reaktionsprodukt mit 200 ccm 2n/1-Sodalösung verrieben, neutral gewaschen und bei 100° getrocknet. Menge: 72 g. Schmp. 195°. — Durch Ansäuern des eingeengten, alkalischen Filtrates, dem das Waschwasser zugefügt ist, mit Essigsäure werden 1,2 g 2-Phenyl-6-äthoxy-chinolin-4-carbonsäure vom Schmp. 203° erhalten. — Umkrystallisation aus 560 ccm Chlorbenzol liefert 65 g bei 195° schmelzender feiner, farbloser Nadeln, die mit Toluol gewaschen werden. Nachfolgende Umkrystallisation von 5 g dieser Substanz aus 250 ccm Alkohol läßt keine Erhöhung des Schmelzpunktes beobachten.

0,1611 g Subst.: 19 ccm N (21°, 714 mm).

$C_{18}H_{17}O_3N_3$ Ber. N 13,68 Gef. N 13,72

Das Hydrazid löst sich in Chlorbenzol, schwerer in Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, i-Propylalkohol und Chloroform, fast nicht in Äther, Benzol, Toluol und Xylol.

Das Chlorhydrat bildet lange, gelbe, oft zu Drusen vereigte Nadeln, das Sulfat ist leicht löslich, das Nitrat kommt in farblosen, haarförmigen Krystallen.

Quecksilberchlorid fällt aus der salzauren Lösung dieser Base Büschel langer, verzweigter Krystalle, Kaliumchromat undeutlich ausgebildete, plattenförmige Krystalle, Kaliumferrocyanid blaue Krystalle. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung dieses Chinolinderivates Abscheidung starker, schwarz erscheinender Nadeln.

Das Pikrat krystallisiert aus Alkohol in Form starker gelber Prismen.

Iso-propyliden-(2-phenyl-6-äthoxy-chinolin-4-carbonsäure)-hydrazid,

$(C_6H_5) \cdot (C_2H_5O) \cdot C_6H_4N \cdot CO \cdot NH \cdot N:C:(CH_3)_2$

1 g 2-Phenyl-6-äthoxy-chinolin-4-carbonsäure-hydrazid (Schmp. 195°) und 50 ccm trockenes Aceton werden 10 Stunden unter Rückflußkühlung auf dem Wasserbad erwärmt.

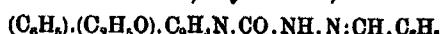
Dann wird der Lösung etwas Tierkohle zugesetzt und heiß filtriert. Beim Erkalten scheiden sich weiße, undeutlich ausgebildete Krystalle aus, die nach Trocknen bei 100° 1 g wiegen und bei 182° schmelzen. Umkrystallisation aus 40 ccm Alkohol ergibt haarförmige Krystalle, die mit Äther gewaschen werden. Die Menge beträgt 0,7 g. Schmp. 188°.

0,1878 g Subst.: 21,5 ccm N (21°, 714 mm).

$C_{21}H_{21}O_2N_2$ Ber. N 12,10 Gef. N 12,20

Die Substanz löst sich in Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, i-Propylalkohol, Aceton, Chloroform, Benzol, Toluol und Xylool.

Benzyliden-(2-phenyl-6-äthoxy-chinolin-4-carbonsäure)-hydrazid,



1 g 2-Phenyl-6-äthoxy-chinolin-4-carbonsäure-hydrazid, 0,4 g Benzaldehyd und 50 ccm absoluter Alkohol werden, wie vorstehend, erhitzt und der Versuch in gleicher Weise aufgearbeitet. Ergebnis: 1,2 g Substanz vom Schmelzpunkt 218°. Umkrystallisation aus 50 ccm Chloroform liefert 0,8 g feiner, weißer Krystalle, die bei 218° schmelzen.

0,2106 g Subst.: 21,2 ccm N (21°, 714 mm).

$C_{26}H_{21}O_2N_2$ Ber. N 10,80 Gef. N 10,71

Das Benzylidenhydrazid löst sich in den gebräuchlichen aliphatischen Alkoholen, Essigester, Benzol und Toluol.

2-Phenyl-6-äthoxy-chinolin-4-carbonsäure-azid,



60 g 2-Phenyl-6-äthoxy-chinolin-4-carbonsäure-hydrazid (Schmp. 195°) werden in 1200 ccm n/5-Salzsäure gelöst, die hellgelbe Lösung filtriert, auf -8° abgekühlt und unter lebhaftem Röhren tropfenweise eine eiskalte Lösung von 17 g Natriumnitrit in 240 ccm Wasser innerhalb einer Stunde bei mindestens -6° zugefügt. Nach halbstündigem Stehen bzw. Röhren im Kältegemisch wird der hellgelbe, feinkörnige Niederschlag abgesaugt und rasch mit 2000 ccm Eiswasser gewaschen. Die Menge dieser sich bei 108° zersetzen Substanz beträgt nach Trocknen auf Ton im Vakuum über Schwefelsäure 58 g.

2-Phenyl-6-äthoxy-4-chinolyl-urethan,
 $(C_6H_5 \cdot (C_2H_5O) \cdot C_6H_4N \cdot NH \cdot COO \cdot C_6H_5)$

20 g trockenes 2-Phenyl-6-äthoxy-chinolin-4-carbonsäure-azid werden mit 100 ccm absolutem Alkohol bis zur völligen Lösung des Azides — etwa 60 Minuten — unter Rückflußkühlung auf dem Wasserbade erwärmt, ein wenig Tierkohle zugefügt und die Flüssigkeit heiß filtriert. Beim Erkalten fallen weiße, sehr kleine Krystalle aus, die nach 24 stündigem Stehen im Kühlschränke abgesaugt und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet werden. Sie wiegen dann 12 g und schmelzen bei 183°. Umkrystallisation aus 40 ccm Benzol ergibt starke, prismatische Nadeln vom Schmp. 185°. Nachfolgende Umkrystallisation aus 500 ccm trockenem, alkoholfreiem Äther erhöht nicht den Schmelzpunkt.

0,2389 g Subst.: 18,2 ccm N (21°, 714 mm).

$C_{16}H_{14}O_2N_2$ Ber. N 8,19 Gef. N 8,27

Das Urethan löst sich leicht in Methyl-, Äthyl-, n-Propyl- und i-Propylalkohol, Benzol, Toluol und Chlorbenzol, schwerer in Äther.

Das Chlorhydrat bildet lange, spitze, farblose Nadeln, das Sulfat fiederförmig angeordnete Nadeln, das Nitrat haarförmige, farblose Krystalle.

Quecksilberchlorid fällt aus der salzauren Lösung dieser Base zu Büscheln vereinigte, kurze Nadeln, Kaliumchromat kurze, gelbe Nadeln, Kaliumferrocyanid kurze, blaue Nadeln. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung der Substanz Abscheidung langer, brauner Nadeln.

Das Pikrat kommt aus Alkohol in langen, gelben Nadeln.

2-Phenyl-6-äthoxy-4-chinolyl-i-cyansäureester,
 $(C_6H_5 \cdot (C_2H_5O) \cdot C_6H_4N \cdot N \cdot CO)$

5 g trockenes 2-Phenyl-6-äthoxy-chinolin-4-carbonsäure-azid und 50 ccm trockenes Benzol werden 4 Stunden auf dem Wasserbade unter Rückflußkühlung erhitzt. Dann wird das Benzol abdestilliert, der Rückstand fein gepulvert und bei 100° getrocknet. Sein Gewicht beträgt 4,5 g. Schmp. 218°. Umkrystallisation aus 400 ccm Alkohol unter Zuhilfenahme von etwas Tierkohle liefert gelbe, unregelmäßig ausgebildete,

plattenförmige Krystalle, die nach Waschen mit Äther bei 218° schmelzen.

0,1200 g Subst.: 11,2 ccm N (19°, 688 mm).

$C_{16}H_{14}O_3N_2$ Ber. N 9,59 Gef. N 9,75

Der i-Cyansäure-ester löst sich in den gebräuchlichen aliphatischen Alkoholen und Chlorbenzol, schwer in Toluol und Xylol, fast nicht in Äther und Benzol.

**Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf den
i-Cyansäure-ester**

0,3 g Ester und 20 ccm 30-prozent. alkoholische Kalilauge werden 10 Stunden auf dem Wasserbade unter Rückflußkühlung erhitzt. Nach dieser Zeit wird der Inhalt des Kolbens zur Trockne gebracht, der gelbe Rückstand neutral gewaschen und bei 100° getrocknet. Umkrystallisation der so erhaltenen 0,25 g bei 166° schmelzender Substanz aus 14 ccm Benzol ergibt schwach gelbe, plattenförmige Krystalle vom Schmp. 187°. Eine Mischschmelzpunkts-Bestimmung mit dem nachstehend beschriebenen 2-Phenyl-6-äthoxy-4-amino-chinolin lässt keine Depression beobachten. Die Löslichkeit des Produktes und die Krystallform der Salze desselben stimmen mit der des eben erwähnten Amines überein.

0,2547 g Subst.: 25,6 ccm N (20°, 704 mm).

$C_{11}H_{10}ON_2$ Ber. N 10,89 Gef. N 10,74

**N,N'-Bis-(2-phenyl-6-äthoxy-4-chinolyl)-harnstoff,
 $[(C_6H_5)_2(C_6H_4O)_2C_6H_4N.NH]_2CO$**

5 g 2-Phenyl-6-äthoxy-chinolin-4-carbonsäureazid werden mit 1000 ccm n/1-Salzsäure 10 Stunden unter Rückflußkühlung auf dem Drahtnetz erhitzt, nach dieser Zeit 10 ccm konz. Salzsäure zugefügt und weitere 15 Stunden gekocht. Hierauf wird auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, der Rückstand mit wenig Ammoniak verrieben, das aus gelben, schön ausgebildeten, rhombischen Platten bestehende Produkt mit Eiswasser gewaschen und bei 100° getrocknet. Die Menge beträgt dann 4 g. Der Schmelzpunkt liegt bei 275°. Umkrystallisation aus 150 ccm Eisessig liefert starke, gelbe, prismatische Krystalle, die bei 275° unter Bräunung schmelzen. Nach-

folgende Umkristallisation aus 400 ccm Wasser erhöht nicht den Schmelzpunkt.

0,2001 g Subst.: 19,0 ccm N (21°, 714 mm).

$C_{15}H_{30}O_3N_4$ Ber. N 10,10 Gef. N 10,00

Der Harnstoff löst sich in heißem Eisessig, schwerer in Wasser, Methyl-, Äthyl-, n-Propyl- und i-Propylalkohol, fast nicht in Äther, Chloroform, Benzol, Toluol, Xylool und Chlorbenzol.

Das Chlorhydrat ist schwer löslich. Das Sulfat bildet zu Büscheln vereinigte, kurze, spitze Nadeln, das Nitrat aus langen, farblosen Krystallen bestehende Drusen.

Quecksilberchlorid erzeugt in der salzauren Lösung dieser Base einen undeutlich krystallisierten Niederschlag, Kaliumchromat keine Fällung, Kaliumferrocyanid bläuliche, kurze Prismen. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung der Substanz Abscheidung dunkelgefärbter, zu Büscheln vereinigter Nadeln.

Das Pikrat kommt aus Alkohol in kurzen, spitzen, zu kugeligen Aggregaten vereinigten Nadeln.

Die Lösung des N,N'-Bis-(2-phenyl-6-äthoxy-4-chinolyl)-harnstoffes in kalter konz. Schwefelsäure ist schwach gelb gefärbt und zeigt eine blaugrüne Fluorescenz. Auf Zusatz von verdünnter Salpetersäure wird die Lösung dunkelbraun, auf Zugabe von Natriumnitrit tief violett und zeigt dann eine blaue Fluorescenz.

2-Phenyl-6-äthoxy-4-amino-chinolin,
 $(C_6H_5)(C_6H_5O)C_6H_4N.NH_2$

10 g des Urethans vom Schmp. 135° werden mit 1800 ccm konz. Salzsäure (D. 1,19) in einem mit eingeschliffenem Rückflußkübler versehenen Kolben 30 Stunden auf dem Drahtnetz erhitzt. Daun wird die entstandene farblose Lösung zur Trockne gebracht, der weiße Rückstand 2 Stunden bei 100° getrocknet und aus 1500 ccm Wasser unter Zuhilfenahme von ein wenig Tierkohle umkristallisiert. Die Menge der nach 24 stündigem Stehen im Eisschrank abgesaugten und zuerst im Vakuum über Schwefelsäure, später bei 100° getrockneten Substanz beträgt 7,5 g. Der Schmelzpunkt liegt bei 292°. — Versetzen des Filtrates mit Ammoniak verursacht nach längerer Zeit eine schwache Trübung der Flüssigkeit. — Nachfolgende Umkristallisation aus 300 ccm Alkohol ergibt 6 g langer, starker Prismen, die bei 292° schmelzen.

0,2455 g Subst.: 14,7 ccm N (22°, 707 mm). — 0,8064 g Subst.:
0,1449 g AgCl.

C ₁₇ H ₁₆ ON, Cl	Ber. N 9,88	Cl 11,87
	Gef. „ 9,88	„ 11,71

Das einfach-salzaure Salz der Base löst sich in Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, i-Propylalkohol und Wasser.

Diese Substanz wird in 100 ccm Wasser suspendiert, dieses mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht, 24 Stunden im Kühlschrank aufbewahrt, dann die freie Base abgesaugt, chlorfrei und neutral gewaschen und zunächst im Vakuum über Schwefelsäure, hierauf bei 100° getrocknet. Menge: 4,7 g. Schmp. 185°. Zwecks Reinigung wird das Produkt in 300 ccm heißem Benzol gelöst, die Lösung filtriert und etwa 150 ccm Benzol abdestilliert. Nach 24ständigem Stehen werden die ausgeschiedenen, schwach gelben, plattenförmigen Krystalle abgesaugt und bei 100° getrocknet. Das Gewicht beträgt 3 g. Der Schmelzpunkt liegt bei 187°. Nachfolgende Umkrystallisation aus 300 ccm Äther ändert nicht den Schmelzpunkt.

0,1698 g Subst.: 17,1 ccm N (19°, 707 mm).

C ₁₇ H ₁₆ ON,	Ber. N 10,69	Gef. N 10,73
-------------------------------------	--------------	--------------

Das 2-Phenyl-6-äthoxy-4-amino-chinolin löst sich leicht in Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, i-Propylalkohol, Toluol, Xylool und Clorbenzol, schwerer in Äther, Chloroform und Benzol, fast nicht in Wasser.

Das Chlorhydrat bildet farblose Platten, das Sulfat farblose, spitze Nadeln, das Nitrat lange, haarförmige, meist zu Büscheln vereinigte Krystalle.

Quecksilberchlorid erzeugt in der salzauren Lösung dieser Base einen undeutlich krystallisierten Niederschlag, Kaliumchromat fällt gelbe, unregelmäßige Platten, Kaliumferrocyanid lange, bläuliche Prismen. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung der Verbindung eine braune, krystallinische Fällung.

Das Pikrat kommt aus Alkohol in langen, gelben Prismen.

Die Lösung des 2-Phenyl-6-äthoxy-4-amino-chinolins in kalter konz. Schwefelsäure ist farblos und zeigt eine hellblaue Fluorescenz. Auf Zusatz von verdünnter Salpetersäure wird die Lösung weingelb, auf Zugabe von Natriumnitrit rotviolett.

**2-Phenyl-6-äthoxy-4-diacetylamino-chinolin,
(C₁₀H₁₂).(C₄H₆O).C₆H₅N.N:(COCH₃)₂**

1 g 2-Phenyl-6-äthoxy-4-amino-chinolin (Schmelzpunkt 187°) werden mit 10 ccm Essigsäure-anhydrid 10 Stunden unter Rückflußkühlung auf dem Drahtnetz erhitzt. Dann wird die klare Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, der Rückstand gepulvert und 24 Stunden im Vakuum über festem Kali aufbewahrt. Die Menge beträgt 0,8 g. Schmelzpunkt 104°. Umkristallisation aus 3 ccm absolutem Alkohol liefert fast farblose Krystalle, die bei 108° schmelzen. Nachfolgende Umkristallisation aus 3 ccm Methylalkohol erhöht nicht den Schmelzpunkt.

0,1574 g Subst.: 12,4 ccm N (19°, 707 mm).

C₂₁H₂₀O₂N₂ Ber. N 8,09 Gef. N 8,10

Das Diacetylprodukt löst sich leicht in Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, i-Propylalkohol, schwerer in Benzol, Toluol und Xylol, fast nicht in Äther und Wasser.

Weitere Derivate sind in Arbeit.

Mitteilung aus dem Institut für angewandte Chemie der Universität
Erlangen

Über die Anlagerung von Phenylsenföl an Alphylhydrazine

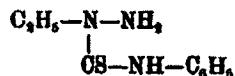
Von M. Busch und Richard Schmidt

(Eingegangen am 9. Mai 1931)

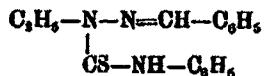
Emil Fischer hat in seiner bekannten Abhandlung „Über die Hydrazinverbindungen“¹⁾ dem aus Äthylhydrazin und Phenylsenföl erhaltenen Harnstoff die Formel eines 1-Äthyl-4-phenyl-thiosemicarbazids



erteilt. Auf eine Anfrage der Beilstein-Redaktion hat der eine von uns bereits erwiesen, daß ein Irrtum vorliege und nur die 2,4-Verbindung



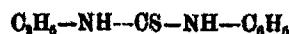
in Frage komme, da Alphylhydrazine Senföl wie Cyanat stets am α-Stickstoff aufnehmen²⁾, das heißt 2,4-Dialkylsemicarbazide entstehen, die sich im Gegensatz zu den Semicarbaziden aus Arylhydrazinen nicht in die 1,4-Verbindungen umlagern. Da seinerzeit das nicht ganz leicht zugängliche Äthylhydrazin nicht geprüft worden war, haben wir die Anfrage der Beilstein-Redaktion zum Anlaß genommen, diese Lücke auszufüllen und dabei unsere Voraussage als richtig bestätigen können: Das Fischersche Thiosemicarbazid geht mit Benzaldehyd leicht und glatt die Kondensation zum Thiosemicarbazon



¹⁾ Ann. Chem. 199, 296 (1877).

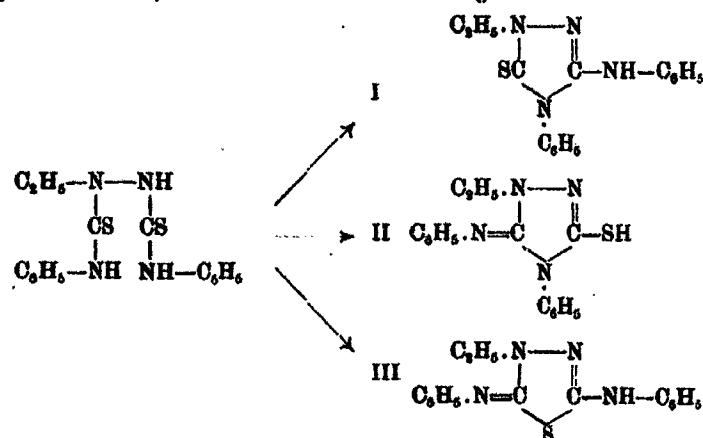
²⁾ Vgl. Ber. 37, 2818 (1904).

ein, es enthält also eine primäre Aminogruppe, und aus dem gleichen Grunde wird es durch salpetrige Säure unter Eliminierung der genannten Aminogruppe in Äthyl-phenyl-Thio-barnstoff



übergeführt.

Einen ganz anderen Verlauf nimmt aber die Reaktion, wenn man Äthylhydrazin als Hydrochlorid mit Senföl zusammenbringt. Das Reaktionsprodukt entpuppte sich als salzaures Salz einer Base, die ihrem ganzen Verhalten nach ein Thiosemicarbazid nicht sein konnte. Den Daten der Analyse war vielmehr zu entnehmen, daß die neue Verbindung durch Anlagerung von 2 Mol. Senföl an das Hydrazin unter Austritt der Elemente des Schwefelwasserstoffes entstanden. Dieser Prozeß, der sich in Alkohol ohne Wärmezufuhr leicht und glatt vollzieht, konnte nach drei Richtungen hin verlaufen:

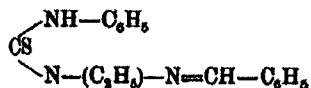


(Bei dieser Formulierung sind die möglichen desmotropen Formen außer acht gelassen.) Da ein Mercaptanderivat (II) nicht vorlag und die Entschwefelungsversuche ein negatives Resultat ergaben, der Schwefel also im Ring gebunden sein muß, so ließ sich die Entscheidung mit Sicherheit zugunsten der Formel III treffen. Die neue Base ist demnach als 1-Äthyl-3-anilino-thiobiazolon-5-anil zu bezeichnen. Da auch Benzylhydrazin in Gegenwart von Salzsäure mit Phenylsenföl das analoge Thiobiazolderivat liefert, so dürfte in

mineralsaurem Medium die fragliche Reaktion allgemein für Alphylhydrazine gelten. Phenylhydrazin vermag unter den genannten Bedingungen ein zweites Molekül Senföl nicht aufzunehmen, es resultiert ausschließlich das 1,4-Diphenylthiosemicarbazid; jedoch haben Busch und Limpach¹⁾ vor längerer Zeit schon festgestellt, daß beim Zusammenschmelzen sowohl von 2,4- als auch von 1,4-Diphenylthiosemicarbazid mit Phenylsenföl bei höherer Temperatur (140°) Schwefelwasserstoff entweicht und der Prozeß den gleichen Verlauf nimmt, wie bei den Alphylhydrazinen, d. h. es entsteht das Phenyl-anilido-thiobiazolon-anil.

Beschreibung der Versuche

Benzal-2-äthyl-4-phenyl-thiosemicarbazone



Das E. Fischersche Äthyl-phenylthiosemicarbazid wird mit Benzaldehyd in geringem Überschuß zusammengebracht, die Kondensation setzt alsbald ein und wird durch kurzes Erwärmen im siedenden Wasserbad beendet. Durch Umkristallisieren des ölichen Reaktionsproduktes aus Alkohol gewinnt man farblose Nadeln, die in reinem Zustand bei 104° schmelzen. Leicht löslich in Benzol, Äther und Chloroform, auch leicht in siedendem Alkohol, kaum löslich in Petroläther. Bei geringem Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure tritt bald der Geruch nach Benzaldehyd auf, es erfolgt also in normaler Weise die hydrolytische Spaltung des Semicarbazons.

3,626 mg Subst.: 0,478 ccm N (18°, 741 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{S}$ Ber. N 14,84 Gef. N 14,92

Einwirkung von salpetriger Säure auf das Thiosemicarbazid

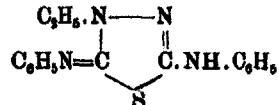
0,5 g Semicarbazid wurden in Alkohol nach dem Ansäuern mit Salzsäure tropfenweise mit der wäßrigen Lösung von 0,25 g Natriumnitrit versetzt. Nachdem die Gasentwicklung beendet,

¹⁾ Ber. 44, 1579 (1911).

wurde Wasser bis zur Trübung hinzugefügt und dann etwas Äther bis zur Klärung. Beim Verdunsten des Äthers kamen farblose, glänzende Tafeln zur Abscheidung, die bei 100° schmolzen und sich identisch erwiesen mit Äthyl-phenyl-thioharnstoff



Äthyl-anilido-thiobiazolon-anil,



Versetzt man die alkoholische Lösung von salzaurem Äthylhydrazin mit Phenylsenföl im Überschuß, so scheiden sich nach längerem Stehen aus der Flüssigkeit farblose, glänzende Blättchen ab, die sich als das Hydrochlorid des Thiobiazolons erwiesen. Das Salz zersetzt sich bei 291° unter Gelbfärbung und Gasentwicklung; es läßt sich aus Alkohol, in dem es in der Kälte schwer löslich, gut umkristallisieren.

3,56 mg Subst.: 0,589 ccm N (19,5°, 735 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{S.HCl}$ Ber. N 18,84 Gef. N 17,06

Fügt man zur alkoholischen Lösung des Hydrochlorids überschüssiges Ammoniak und verdünnt die Flüssigkeit mit Wasser, so schießt die Base in farblosen Nadeln an; sie schmilzt in reinem Zustand bei 147° und ist in den gebräuchlichen Solventien mit Ausnahme von Petroläther leicht löslich. Saure Eigenschaften sind nicht vorhanden; beim Kochen der Lösungen in Alkohol oder Benzol mit Quecksilberoxyd tritt eine Schwärzung des Oxyds nicht ein.

3,885 mg Subst.: 0,662 ccm N (20°, 726 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{S}$ Ber. N 18,91 Gef. N 19,21

Molekulargewichtsbestimmung nach Rast:

6 mg Subst. in 98,6 mg Campher gaben eine Depression von 8,5°.

Ber. Mol.-Gew. 296 Gef. Mol.-Gew. 302.

Salzaures Benzylhydrazin und Phenylsenföl

Da die Komponenten bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam miteinander reagieren, wurde ihre alkoholische

Lösung kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Erkalten der Flüssigkeit fällt das Hydrochlorid des Benzyl-anilido-thiobiazolon-anils in farblosen, feinen Nadeln aus, die bei 295° unter Zersetzung schmelzen.

4,282 mg Subst.: 0,551 ccm N (20°, 741 mm).

C₂₁H₁₉N₄S.HCl Ber. N 14,28 Gef. N 14,62.

Die aus dem Salz mittels Ammoniak in Freiheit gesetzte Base des Thiobiazolons krystallisiert aus Alkohol in farblosen Tafeln vom Schmp. 128° und zeigt ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie das Äthylderivat.

Internationaler Wettbewerb zum Nachweis von Yperit (Gelbkreuzstoff)

(Eingegangen am 28. Mai 1931)

Infolge des Rundschreibens des Intern. Komitees vom Roten Kreuz, das wir in diesem Journal [2] 122, S. 350 (1929) veröffentlicht haben, sind bei dem Komitee in Genf, Promenade du Pin 1, 17 Bewerbungen eingegangen, über die das Preisgericht, bestehend aus den Herren Professoren Urbain, Haber, Swarts, Pope, Zangger und Demolis (als Schriftführer) am 3. April 1931 im Chem. Univ.-Institut zu Paris beraten hat.

Der Bericht des Preisrichterkollegiums lautet folgendermaßen:

„Wettbewerb für den Nachweis von Yperit“

„Dem Preisgericht haben die eingereichten Bewerbungen vorgelegen, ohne daß es die Verfasser gekannt hätte; jede Bewerbungsschrift war nur mit einer Ordnungsnummer versehen.

„Alle Bewerbungsschriften sind eingehend geprüft worden; bei jeder von ihnen hat das Preisgericht die von dem Verfasser mitgeteilte Reaktion und die Bedingungen, unter denen sie bewirkt werden soll, festgestellt.

„Vorerst mußten neun Preisschriften ausgeschieden werden, die den ausgeschriebenen Bedingungen nicht entsprachen. Vier weitere Preisschriften wurden ausgesondert, weil die darin verwertete Reaktion nicht den unentbehrlichen spezifischen Charakter besaß.

„Die vier übrigbleibenden Preisschriften wurden experimentell durchgeprüft.

„Die Versuchsanordnung, die hierzu benutzt wurde, war von den Mitgliedern des Ausschusses einhellig gebilligt worden; sie gestattet ein Luftgemisch herzustellen, das 0,07 mg Yperit im Liter enthält; das ist der in den Bedingungen des Wettbewerbs festgelegte Gehalt.

„Dieser Gehalt wurde im voraus durch genaue quantitative Versuche bestimmt.

„Keine der vier Preisschriften, deren Verfahren experimentell nachgeprüft wurden, gab hinreichend sichere Ergebnisse.“

„Infolgedessen hat das Preisgericht entschieden, daß der von dem Intern. Komitee des Roten Kreuzes ausgesetzte Preis nicht verteilt werden könnte.“

Paris, den 4. IV. 1931

gez.: Urbain, Pope, Swarts, Haber, Zanger.

Das Preisgericht hat außerdem drei Entschließungen gefaßt, von denen die erste und dritte mehr formeller Natur sind. Die zweite lautet:

„Das Preisgericht ist der Ansicht, daß das Intern. Komitee vom Roten Kreuz versuchen sollte, von den Regierungen Mitteilungen über alle Dokumente zu bekommen, die sie bisher sammeln konnten oder in Zukunft noch sammeln werden über den Nachweis von Kampfgasen und den Schutz gegen solche Gase; es ist bereit, hierbei hilfreich mitzuwirken.“

„Was den Wettbewerb wegen des Nachweises von Yperit angeht, so hat dieser gezeigt, daß der Nachweis kleiner Spuren von Yperit in der Luft durch Verfahrensarten, die außerhalb eines chemischen Laboratoriums und durch nicht vorgebildete Personen ausgeführt werden können, ein äußerst schwieriges Problem ist, dessen Lösung noch in weiter Ferne zu liegen scheint.“

„Das Preisgericht ist der Ansicht, daß diese Aufgabe hervorragenden Chemikern zur Bearbeitung unterbreitet werden sollte.“

„Das Preisgericht gibt die Hoffnung nicht auf, daß ein praktisches Mittel zur Entdeckung von Yperit aufgefunden werden wird.“

„Es stellt jedoch fest, daß die Reinigung von yperithaltiger Luft ein gelöstes Problem ist. Alle Länder verfügen heute über Filtermassen, die Yperit und gleichzeitig alle anderen Kampfgase zurückzuhalten gestatten.“

„Das Preisgericht bittet das Intern. Komitee, auf die Bedeutsamkeit von speziellen und allgemeinen Gasenschutzmitteln und das große Interesse der Verbesserung dieser Mittel sein Augenmerk zu richten.“





Register

für Journal für praktische Chemie. Neue Folge

Band 129 und 130

Autorenregister

- A**dickes, F., W. Brunnert u. O. Lücker, Herstellung einiger Säureester 130, 163.
Arbusow, A. E. u. B. A. Arbusow, Ester d. pyrophosphorigen, d. Unterphosphor- u. d. Pyrophosphorsäure. I. Mitt. Äthylester, ihre Darst. u. Eigenschaften 130, 109.
Arbusow, B. A. s. A. E. Arbusow u. —
Badstübner, W. s. R. Stollé u. —
Baschenowa-Koslowskaja, L. s. W. Krestinski u. —
Bauer, K. H. u. J. Stockhausen, Einw. von Chloraulfonsäure auf Undesylensäure. Zur Kenntnis d. Sulfosäuren hochmolekularer Fettsäuren 130, 35.
Bauer, O. s. P. Pfeiffer, E. Buchholz u. —
Blankenburg, C. s. W. Dilthey, —, W. Brandt, W. Braun, R. Dinklage, W. Huthwelker u. W. Schommer.
Bodendorf, K., Umsetzung aliphatischer Aldehyde nach Friedel-Crafts 129, 337; Darst. von hochwirksamen Aluminium-chlorid. 340.
Boy, R. s. H. Rheinboldt u. —
Brandt, W. s. R. Stollé u. —
Brandt, W. s. W. Dilthey, C. Blankenburg, —, W. Braun, —, W. Schommer.
- R. Dinklage, W. Huthwelker u. W. Schommer.
Braun, W. s. W. Dilthey, C. Blankenburg, W. Brandt, —, R. Dinklage, W. Huthwelker u. W. Schommer.
Breith, E. s. P. Pfeiffer, — u. H. Hoyer.
Brüchner, R. s. A. Heidusckka u. —
Brunnert, W. s. F. Adickes, — u. O. Lücker.
Buchholz, E. s. P. Pfeiffer, — u. O. Bauer.
Busch, M. u. Konrad Schmidt, Verh. von Ketonhydrazonen geg. Diazoniumsalze 129, 151.
Busch, M. u. Richard Schmidt, Anlagerung von Phenylsenföl an Alphylhydrazine 130, 342.
Dewald, Martin, s. H. Rheinboldt, — u. O. Diepenbrück.
Districh, Werner s. G. Heller, 129, 224, 227.
Diepenbrück, Otto, s. H. Rheinboldt, M. Dewald u. —
Dilthey, W., C. Blankenburg, W. Brandt, W. Braun, R. Dinklage, W. Huthwelker u. W. Schommer, Wirkung der Nitrogruppe auf d. Salzfarbe positiv. Ionen(Heteropolare Kohlenstoffverb., XIII.) 129, 189.

- Dilthey, W. u. R. Dinklage: Neue Farbstoffe d. Anilinblaureihe, sowie Perchlorate einiger wichtiger Triphenylmethanfarbstoffe. (Heteropolare Kohlenstoffverb.). XII.) 129, 24.
- Dilthey, W. u. W. Nagel, Kieseläuren, II. 129, 178; Kondensationreaktionen aktiver Methylenkörper mit aromatischen Aldehyden. (Reaktionsfähigkeit positivierter H-Atome) 130, 147.
- Dinklage, R. s. W. Dilthey u. —
- Dinklage, R. s. W. Dilthey, C. Blankenburg, W. Brandt, W. Braun, —, W. Huthweber u. W. Schommer.
- Düker, Marg. a. K. Stephan u. —
- Eigenberger, Ernst, Isomeres Isoprensulfon (2. Mitt.) 129, 812; Auftreten von Peroxyd in Rohdioxan 130, 75.
- Englund, Bertil, Reaktion zwischen mehrwertigen Alkoholen oder Phenolen u. Arsenverbb., speziell Arsonessigsäure, III. 129, 1.
- Erp, H. van, Halogenierte Nitrophenole. II. Darst. von 2-Chlor-3-nitro-phenol aus Phenacetin 129, 327.
- Fredga, Arne, Spaltung d. trans-Tetrahydroselenophen- α , α' -dicarbonsäure in d. optisch aktiven Komponenten 130, 180.
- Gendre, Jean Louis, Bedeutung d. Wasserentziehungsmittel bei dem azeotropischen Verfahren d. Alkoholentwässerung 130, 28.
- Gheorghiu, O. V., Einwirkung d. Senföle auf Oxime. 2. Mitt. 130, 49.
- Gheorghiu, C. V. a. An. Obregia u. —
- Hammerich, Th. s. K. Stephan u. —
- Hansen, R. s. P. Pfeiffer u. —
- Hartisch, Herbert s. H. Waldmann 130, 95.
- Heiduschka, A. u. R. Brächner, Trigonellin im Guatemala-Kaffee 130, 11.
- Heller, Gustav, Einw. v. Brom auf Phenole 129, 211; Einw. von Brom auf Acetaminoxybenzoesäuren u. Acetaminophenole (m. Fritz Soldner) 257.
- Heller, Gustav u. Theodor Hemmer, Chinonbildung aus Nitroacetaminohydrochinon 129, 207.
- Hemmer, Theodor s. G. Heller 129, 224, 230, 240, 245, 247.
- Hemmer, Th. s. G. Heller u. —
- Hoyer, H. a. P. Pfeiffer, E. Breith u. —
- Huthweber, W. s. W. Dilthey, C. Blankenburg, W. Brandt, W. Braun, R. Dinklage, — u. W. Schommer.
- Jacobi, Vincent, Reaktionsfähigkeit d. Substituenten am C₆-Kern 129, 55.
- John, Hans u. Heinrich Lukas, Chinolinderivate; XIX. 2-Phenyl-chinolin-4-carbonsäure- β -diäthylaminoäthylester u. 2-Phenyl-6-methoxychinolin-4-carbonsäure- β -diäthylamino-äthylester 130, 209; XX. Derivate d. 2-Phenyl-chinolin-4-carbonsäure u. 2-Phenyl-6-methoxy-chinolin-4-carbonsäure 298; XXI. 2-Phenyl-6-Oxy-4-amino-chinolin 304; XXII. Abbau d. 2-Phenyl-6-methoxy-chinolin-4-carbonsäure 314; XXIII. 2-Phenyl-6-methoxy-4-Halogen-chinoline 328; XXIV. 2-Phenyl-(6-äthoxy-chinolin-4-carbonsäure u. 2-Phenyl-6-äthoxy-4-amino-chinolin 332.
- Kätsel, Horst, s. G. Heller 129, 222, 226, 231, 238, 240, 243.
- Krestinski, W. u. L. Baschenowa-Koslowskaja, Terpentin u. Holsterpentinöle. Linksdrehendes Terpentinöl aus pinus sylvestris 129, 104.
- Krestinski, W., A. Liwerowski u. W. Malmberg, Terpentin- u. Holsterpentinöle. Zur Frage über d. Zusammensetzung der Holsterpentinöle aus pinus sylvestris 129, 97.

- Krestinski, W., F. Ssolodki u. G. Tolski,** Terpentin- u. Holzterpentinöle. Zusammensetzung d. Alkoholfraktion d. Holzterpen-tinöle 129, 115.
- Lauer, K.,** Anthrachinonsulfosäuren, I. Trennung, Identifizierung u. quantitative Bestimmung 180, 185; II. Abspaltung d. Sulfogruppen in α -Anthrachinonsulfosäuren 194; III. β -Anthrachinonsulfosäuren 198; IV. α -Anthrachinonsulfosäuren 214; V. Quecksilber bei d. Anthrachinonsulfierung 226; VI. Einfluß von Verunreinigungen des Anthrachinons bei d. Sulfierung 239; VII. Einfluß anorganischer Salze bei d. Anthrachinonsulfierung 248.
- Leder, Ludmila,** Über Chloride u. andere Derivate d. Dichlor-maleinsäure. „Kaudersche Tetra-chloride“ 130, 255.
- Liwerowski, A. s. W. Krestinski, — u. W. Malmberg.** Lübbe, Ernst s. H. Rheinboldt, M. Dewald u. O. Diepenbrück 130, 141.
- Lücker, O. s. F. Adickes, W. Brunnert u. —**
- Lukas, Heinrich s. Hauns John u. —** 130, 289, 294, 305, 314, 328, 332.
- Malmberg, W. s. W. Krestinski, A. Liwerowski u. —**
- Mauthner, F.,** Synthese d. Glucometaoxybenzaldehydes 129, 278; Synthese d. Äthylpyrogallois 281.
- Nagel, W. s. W. Dilthey u. —**
- Obregia, An. u. C. V. Gheorghiu,** Ketoxime u. ihre Carb-anilidoderivate 130, 71.
- Ott, Erwin, Rudolf Schröter u. Kurt Packendorff,** Präparative Darstellung d. einfachen Ketens 130, 177.
- Packendorff, K. s. E. Ott, R. Schröter u. —**
- Petrenko - Kritschenko, P.,** Thieles Theorie d. Partialvalenzen, VI. Gesetz d. Periodizität (zu Arbeit: E. Bergmann u. A. Frhr. v. Christiani: Beiträge zur Kenntnis d. doppelten Bindung 130, 45.)
- Pfeiffer, Paul, Erwin Breith u. Hans Hoyer,** Oxy-benzyl-chromanone. 11. Mitt. Zur Brasilin- u. Hämatorylinfrage 129, 81.
- Pfeiffer, Paul, E. Buchholz u. O. Bauer,** Innere Komplexsalze von Oxyaldiminen u. Oxyketiminen 129, 168.
- Pfeiffer, Paul u. Paul Schneider,** Theorie d. Halogensubstitution, II. 129, 129.
- Pfeiffer, P. u. R. Hansen,** Best. d. Äquivalentgewichte organ. Säuren in kristallisiertem Zu-stand 130, 1.
- Reuterskiöld, J. A.,** Propylen-bis-thioglykolsäure u. Propylen-bis-sulfonessigäure 129, 121.
- Rheinboldt, Heinrich u. Richard Boy,** Zinn(4)halide u. Dioxan, 129, 268; Dioxan u. Halogene 129, 273.
- Rheinboldt, Heinrich, Martin Dewald u. Otto Diepenbrück,** Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Mercaptane u. Mercaptide. Thionitrite. (V. Mitt. über Reak-tionsweisen d. Nitrosylchlorids) 130, 188.
- Rottschahl, Erhard s. G. Heller 129, 281, 248.**
- Schmidt, Konrad s. M. Busch u. —**
- Schmidt, R. s. M. Busch u. —**
- Schneider, Paul s. P. Pfeiffer u. —**
- Schommer, W. s. W. Dilthey, C. Blankenburg, W. Brandt, W. Braun, R. Dinklage, W. Huthwelker u. —**
- Schröter, R. s. E. Ott, — u. K. Packendorff.**
- Schulze, W. s. G. Wittig u. —**
- Schwenk, Ew. u. Hans Wald-mann,** Zur Kenntnis d. Flavan-threne 130, 79.
- Soldner, Fritz s. G. Heller 129, 257.**

- Ssolodki, F. s. W. Krestinski,
— u. G. Tolski. *ethylamino - N' - phenylharnstoff*
129, 206.
- Stephan, K. u. Th. Hammerich,
Einw. von Ferrocyanwasserstoff-
säure auf bicyclische Terpene:
Partialsynthese von Terpenbasen
u. -alkoholen 129, 286.
- Stephan, K. u. Marg. Düker,
Öl von Eucalyptus dives. 129,
145.
- Stockhausen, J. s. K. H. Bauer
u. —
- Stollé, R. u. W. Badstübner,
Einw. von Wasserstoffsuperoxyd
auf Benzo-6,7-dioxo-2,3-dihydro-
2,8-thionaphthen in natronalka-
lischer Lösung 129, 309.
- Stollé, R. u. W. Brandt, N-Di-
- Tolski, G. s. W. Krestinski,
F. Ssolodki u. —
- Urbain, Pope, Swarts, Haber,
Zangger, Internationaler Wett-
bewerb zum Nachweis von Yperit
130, 847.
- Waldmann, Hans, Derivate d.
Chinizarins 130, 92.
- Waldmann, H. s. E. Schwenk
u. —
- Wittig, G. u. W. Schulze,
Chinotrole 130, 81.
- Zambalos, P. G. s. G. Heller
129, 282, 243, 245, 246, 247.





Sachregister

- 2-Aacetamino-6-bromchinon (G. Heller) 129, 232.
 4-Aacetamino-5,6-dibrom-2,1-äthenylaminophenol (G. Heller) 129, 235.
 2-Aacetamino-5,6-dibromchinon (G. Heller) 129, 238, 247.
 5-Aacetamino-2,4-dioxybenzoësäure (G. Heller) 129, 268.
 2-Aacetamino-4-nitro-6-bromphenol (G. Heller) 129, 248.
 2-Aacetamino-5-nitrophenol (G. Heller) 129, 248.
 3-Aacetamino-2-oxybenzoësäure (G. Heller) 129, 262.
 3(4)-Acetamino-4(8)-oxybenzoësäure (G. Heller) 129, 259, 261.
 2-Aacetamino-8,5,6-tribromchinon (G. Heller) 129, 234, 247.
 Acetophenon, Benzolazo-benzyl-phenylhydrazon (M. Busch u. K. Schmidt) 129, 158.
 Acetophenon, Benzol-azo-phenylhydrazon (M. Busch u. K. Schmidt) 129, 155, 157.
 Acetophenon, 1-Benzolazo-4-brom-phenylhydrazon (M. Busch u. K. Schmidt) 129, 157.
 Acetophenon-benzyl-phenylhydrazon (M. Busch u. K. Schmidt) 129, 158.
 Acetophenon-bensylphenylhydrazon, p-Nitrophenylazoverb. (M. Busch u. K. Schmidt) 129, 160.
 Acetophenon-dinitrophenylhydrazon (M. Busch u. K. Schmidt) 129, 161.
 Acetophenon, p-Nitrophenylhydrazon (M. Busch u. K. Schmidt) 129, 168.
 6-Acetyl-amino-8,4,5-tribrom-2,1-äthenylaminophenol (G. Heller) 129, 237.
 Acetyl-methyl-bromphenol (G. Wittig u. W. Schulze) 130, 86.
 Acetyl-methyl-nitro-chinitrol (G. Wittig u. W. Schulze) 130, 89, 90.
 Äquivalentgewichte organ. Säuren in krystallisiertem Zustand (P. Pfeiffer u. R. Hansen) 130, 1.
 Äthan-hexacarbonaturo-hexadithylester (F. Adickes, W. Brunner u. O. Lücker) 130, 166.
 2-Äthoxybromhydrinden (V. Jacob) 129, 81.
 8(7)-Äthoxy-5,6-dinitro-1,2-chinon-äzid (G. Heller) 129, 248.
 Äthyl-anilido-thiobiazolon-anil (M. Busch u. R. Schmidt) 130, 345.
 Äthyl-[2-chlor-3-nitro-4-acetyl-amino-phenyl]-äther (H. van Erp) 129, 388.
 Äthyl-[2-chlor-3-nitro-4-amino-phenyl]-äther (H. van Erp) 129, 384.
 Äthyl-[2-(5)-chlor-3-nitro-phenyl-äther] (H. van Erp) 129, 385.
 Äthylpyrogallol (F. Mauthner) 129, 282.
 p-Aldehydo-benzal-indandion (V. Jacob) 129, 71.
 Alkohole, mehrwert. u. As-Verbb. (B. Englund) 129, 1.
 Aluminiumchlorid (K. Bodendorf) 129, 340.
 Ameisensäure-phenylester ([F. Adickes, W. Brunner u. O. Lücker]) 130, 174.
 m-Aminoanisaldoxim (C. V. Georghiu) 130, 62.
 4-(8-Aminobenzoyl)diphenyläther (W. Dilthey u. Mitarb.) 129, 201.
 Amino-chinizarin (H. Waldmann) 130, 101.
 2-Amino-3-nitro-6-bromphenol (G. Heller) 129, 254.
 2-Amino-3-nitro-4,6-dibromphenol (G. Heller) 129, 254.

- tert. Amylthionitrit (H. Rheinboldt, M. Dewald u. O. Diepenbrück) 130, 138.
- Anilinblaureihe, neue Farbstoffe (W. Dilthey u. R. Dinklage) 129, 24.
- Anilino-chinizarin (H. Waldmann) 130, 101.
- Anthrachinonsulfosäuren I—VII (K. Lauer) 130, 185 ff.
- Azeotropisches Verfahren d. Alkoholentwässerung (J. L. Gendre) 130, 28.
- Azodiphenylsulfid (W. Dilthey u. Mitarb.) 129, 200.
- Benzalacetophenon, Anilinaddukt (W. Dilthey u. W. Nagel) 130, 161.
- Benzal-2-äthyl-4-phenyl-thiosemicarbazone (M. Busch u. R. Schmidt) 130, 344.
- Benzoyl-methyl-acetyl-phenol (G. Wittig u. W. Schulze) 130, 87.
- Benzoyl-methyl-brom-chinitol (G. Wittig u. W. Schulze) 130, 91.
- Benzoyl-methyl-brom-chirol (G. Wittig u. W. Schulze) 130, 91.
- Benzoyl-methyl-brom-phenol (G. Wittig u. W. Schulze) 130, 87.
- Benzoyl-methyl-nitro-chinitol (G. Wittig u. W. Schulze) 130, 90.
- Benzoyl-methyl-phenolacetat (G. Wittig u. W. Schulze) 130, 87.
- Benzoyl-methyl-brom-phenol (G. Wittig u. W. Schulze) 130, 87.
- Benzoyl-4'-nitrodiphenylsulfid (W. Dilthey u. Mitarb.) 129, 205.
- Benzylanilido-thiobiazolon anil (M. Busch u. R. Schmidt) 130, 346.
- Benzyliden-(2-phenyl-6-äthoxy-chinolin-4-carbonsäure)-hydrazid (H. John) 130, 886.
- Benzyliden-(2-phenyl-6-methoxy-chinolin-4-carbonsäure)-hydrazid H. John) 130, 821.
- Benzyliden-(2-phenyl-6-oxy-chinolin-4-carbonsäure)-hydrazid (H. John) 130, 809.
- Bernsteinsäureanhydrid (L. Leder) 130, 268.
- as. Biphenyl-phenyläthylen (P. Pfeiffer u. P. Schneider) 129, 139.
- Biphenyl-phenyl-dibromäthylen (P. Pfeiffer u. P. Schneider) 129, 140.
- Bis(carboxy-2-naphthyl-1)-disulfid (R. Stolle u. W. Badstücker) 129, 809.
- N,N'-Bis-(2-phenyl-6-äthoxy-4-chinolyl)-harnstoff (H. John) 130, 888.
- N,N'-Bis-(2-phenyl-4-chinoyl)-äthylendiamin (H. John) 130, 300.
- N,N'-Bis-(2-phenyl-4-chinoyl)-harnstoff (H. John) 130, 298.
- N,N'-Bis-(2-phenyl-6-methoxy-4-chinoyl)-äthylendiamin (H. John) 130, 300.
- N,N'-Bis-(2-phenyl-6-methoxy-4-chinoyl)-harnstoff (H. John) 130, 299, 323.
- N,N'-Bis-(2-phenyl-6-oxy-4-chinolyl)-harnstoff (H. John) 130, 811.
- Brom, Einw. auf Acetaminoxybenzoësäuren u. Acetaminophenoë (F. Heller) 129, 257.
- Brom, Einw. auf Phenole (G. Heller) 129, 211.
- Brom-5-Acetamino-2,4-Dioxybenzoësäure (G. Heller) 129, 264.
- Brom-5-(3)(4)-acetamino-2(4)(8)-oxybenzoësäure (G. Heller) 129, 258, 259, 261.
- Brom-6-acetamino-8-oxybenzoësäure (G. Heller) 129, 268.
- 4-(N-Bromacetamino)-5,6-tetrabrom-2,1-äthenyl-aminophenol (G. Heller) 129, 284.
- Brom-chinizarin (H. Waldmann) 130, 102.
- 3-Brom-2,6-diacetaminochinon (G. Heller) 129, 250.
- 5-Bromindendibromid (V. Jacobi) 129, 80.
- 6-Brom-4-nitro-8-acetaminophenol (G. Heller) 129, 227.
- 6(2)-Brom-4(6)-nitro-2(4)-acetamino-1,3-resorcin (G. Heller) 129, 224.
- 2(6)-Brom-8(4)-nitro-3-aminophenol (G. Heller) 129, 225, 227.
- 5-Brom-2-nitro-1,4-chinonasid (G. Heller) 129, 241.
- 6-Brom-4-nitrophenol (G. Heller) 129, 228.
- tert. Butyl-thionitrit (H. Rheinboldt, M. Dewald u. O. Diepenbrück) 130, 187.

- Chinizarinderivate (Hans Waldmann) 180, 92.
 Chinizarin-mono-methyläther (H. Waldmann) 180, 98.
 Chinolinderivate XIX. (H. John) 180, 289, XX. 299, XXI. 304, XXII. 314, XXIII. 328, XXIV. 332.
 Chinonbildung aus Hydrochinon-derivaten (G. Heller u. Th. Hemmer) 129, 207.
 Chlor-chinizarin (H. Waldmann) 180, 100.
 Chlor-methan-tricarbonsäure-triäthylester ([F. Adickes, W. Brunnert u.] O. Lücker) 180, 166.
 2-Chlor-3-nitro-4-aminophenol (H. van Erp) 129, 386.
 2-Chlor-3-nitro-phenol (H. van Erp) 129, 327, 385.
 Chinitrol (G. Wittig u. W. Schulze) 180, 81.
 Chloroxyundekansäure (K. H. Bauer u. J. Stockhausen) 180, 48.
 Cyclopropan-1,1-dicarbonsäurediäthylester ([F. Adickes, W. Brunnert u.] O. Lücker) 180, 170.
 2,4(3,4)-Diacetamino-6-bromphenol (G. Heller) 129, 282, 249.
 2,6-Diacetaminochinon (G. Heller) 129, 287.
 Diacetamino-dibromphenol (G. Heller) 129, 288, 249.
 2,5-Diacetaminodioxychinon (G. Heller) 129, 248.
 2,4-Diacetamino-6-nitrophenol (G. Heller) 129, 288.
 2,6-Diacetylamino-(3,5?) - dibromphenol (G. Heller) 129, 286.
 2,6-Diacetylamino-phenol (G. Heller) 129, 286.
 Diacetylnitroaminophentetrol (G. Heller) 129, 253.
 Diacetyl-phenol (G. Wittig u. W. Schulze) 180, 85; Nitrierung 87.
 Diäthoxy-malonsäure-diäthylester ([F. Adickes,] W. Brunnert [u. O. Lücker]) 180, 171.
 Diäthoxy-malonsäure-diäthylester ([F. Adickes,] W. Brunnert [u. O. Lücker]) 180, 171.
- N-Diäthylamino-N'-pheuylharnstoff (R. Stollé u. W. Brandt) 129, 206.
 4,4'-Di-(4(8)-aminobenzoyl)-diphenyläther (W. Dilthey u. Mitarb.) 129, 202, 208.
 Diamino-chinizarin (H. Waldmann) 180, 96.
 8,6-Dianilino-2-acetamino-5-nitrochinon (G. Heller u. Th. Hemmer) 129, 210.
 Dianisalacetone, Anilinaddukt (W. Dilthey u. W. Nagel) 180, 162.
 Dibenzoyl-diamino-chinizarin (H. Waldmann) 180, 97.
 as. Di-biphenyläthylen (P. Pfeiffer u. P. Schneider) 129, 140.
 as. Di-biphenyl-bromäthylen (P. Pfeiffer u. P. Schneider) 129, 144.
 Di-biphenyl-dibromäthylen (P. Pfeiffer u. P. Schneider) 129, 141.
 as. Di-biphenyl-methyläthylen (P. Pfeiffer u. P. Schneider) 129, 142.
 as. Di-biphenyl-methyl-bromäthylen (P. Pfeiffer u. P. Schneider) 129, 143.
 Di-biphenyl-monobromäthylen (P. Pfeiffer u. P. Schneider) 129, 141.
 as. Di-biphenyl-phenyläthylen (P. Pfeiffer u. P. Schneider) 129, 148.
 Dibrom-8-acetamino-4-oxybenzoesäure (G. Heller) 129, 269.
 2,6-Dibrom-4-acetaminophenol (G. Heller) 129, 265.
 3,5-Dibrom-2,6-diacetaminochinon (G. Heller) 129, 251.
 4,5-Dibrom-2-dianilino-8-anil-1-ketopentamethylen (G. Heller) 129, 266.
 2,2-Dibrom-1,1'-dianthrachinolyl (E. Schwenk u. H. Waldmann) 129, 80.
 Dibromhydrinden, Darst. (V. Jacob) 129, 67.
 2-Dibrommethyl-4-nitro-5,6,7-tribrombenzoxazol (G. Heller) 129, 255.

- 2,6-Dibrom-4-nitro-acetaminophenol (G. Heller) 129, 228.
- 2,4(2,6)-Dibrom-6(4)-nitro-8-amino-phenol (G. Heller) 129, 224, 228.
- 2,4-Dibrom-8-nitrophenol (G. Heller) 129, 225.
- Dibromphthaläsure (V. Jacob) 129, 96.
- Dichlor-chinizarin (H. Waldmann) 120, 99.
- Dichlormaleinsäureanhydrid (L. Leder) 120, 269.
- Dichlormaleinsäureanil (L. Leder) 120, 277.
- Dichlormaleinsäuredianilid (L. Leder) 120, 274.
- Dichlormaleinsäuredichlorid (L. Leder) 120, 268, 269.
- Di-indyl-keton (V. Jacob) 129, 91.
- Diketohydrinden, Darst. (V. Jacob) 129, 70, 75.
- Dimethoxy-amino-anthrachinon (H. Waldmann) 120, 101.
- 3',4'-Dimethoxy-benzalchromanon (P. Pfeiffer, E. Breith u. H. Hoyer) 129, 86.
- Dimethoxy-chlor-anthrachinon (H. Waldmann) 120, 100.
- Dimethoxy-disacetyl-diamino-anthrachinon (H. Waldmann) 120, 97.
- Dimethoxy-diamino-anthrachinon (H. Waldmann) 120, 98.
- Dimethoxy-dibenzoyl-diamino-anthrachinon (H. Waldmann) 120, 97.
- 3',4'-Dimethoxy-7,8-dioxybenzalchromanon (P. Pfeiffer, E. Breith u. H. Hoyer) 129, 50.
- 3',4'-Dimethoxy-7,8-dioxybenzylchromanon (P. Pfeiffer, E. Breith u. H. Hoyer) 129, 51.
- Dimethoxy-di-p-toluoisulfamido-anthrachinon (H. Waldmann) 120, 95.
- Dimethoxy-oxybenzalchromanon (P. Pfeiffer, E. Breith u. H. Hoyer) 129, 89, 48.
- Dimethoxy-oxy-benzylchromanon (P. Pfeiffer, E. Breith u. H. Hoyer) 129, 40.
- Dimethoxy-p-toluoisulfamido-anthrachinon (H. Waldmann) 120, 100.
- Dimethyldisoprendisulfon (E. Eigenberger) 129, 822.
- as. Dimethyl-diphenyl-äthan (K. Bodendorf) 129, 829.
- 3,6-Dimethyloctadien-2,6-disulfinsäure-1,8 (E. Eigenberger) 129, 820.
- as. (a,a)-Dinaphthyläthylen (P. Pfeiffer u. P. Schneider) 129, 186.
- a,a-Dinaphthyl-methyl-carbinol (P. Pfeiffer u. P. Schneider) 129, 186.
- as. (a,a)-Dinaphthyl-monobrom-äthylen (P. Pfeiffer u. P. Schneider) 129, 187.
- 3,5-Dinitro-4-acetamino-2,6-dibrom-phenol (G. Heller) 129, 226.
- 4,4'-Di-(4-nitrobenzoyl)-diphenyl-äther (W. Dilthey u. Mitarb.) 129, 201.
- 4,6(2,4)-Dinitro-8-amino-2(6)-brom-phenol (G. Heller) 129, 223, 228.
- 3,5-Dinitro-4-amino-2,6-dibrom-phenol (G. Heller) 129, 226.
- 4,6-Dinitro-2-brom-1,3-dioxybenzol (G. Heller) 129, 223.
- 2,4-Dinitro-6-brom-1,3-resorcin (G. Heller) 129, 220, 229.
- Dioxan und Halogene (H. Rheinboldt u. R. Boy) 129, 268.
- 3',4'-Dioxy-benzalchromanon (P. Pfeiffer, E. Breith u. H. Hoyer) 129, 88.
- Desoxybenzoin + Phenyl diazonium-chlorid? $C_{28}H_{24}N_4$?
- 7,8-Dioxychromanon (P. Pfeiffer, E. Breith u. H. Hoyer) 129, 48.
- 1,3-Dioxy-1-methylinden (V. Jacob) 129, 76.
- Diphenylacetessigester (P. Pfeiffer und P. Schneider) 129, 183.
- 1,1-Diphenyl-äthan (K. Bodendorf) 129, 828.
- 1,1-Diphenyl-butan (K. Bodendorf) 129, 829.

- Diphenylen-p,p'-dithionitrit (H. Rheinboldt, M. Dewald u. O. Diepenbrück) 130, 145.
- 1,1-Diphenyl-propan (K. Bodendorf) 129, 389.
- α,α' -Ditolyleben-p,p'-dithionitrit (H. Rheinboldt, M. Dewald u. O. Diepenbrück) 130, 146.
- Essigäure-Phenylester (F. Adickes, W. Brunnert u. O. Lücker) 130, 172.
- Ferrocyanwasserstoffäsäre, Einw. auf bicyclische Terpene (K. Stephan u. Th. Hammerich) 129, 285.
- Flavanthren (E. Schwenk u. H. Waldmann) 130, 80.
- Gelbkreuzstoff s. Yperit.
- Glucometoxybenzaldehyd (F. Mauthner) 129, 280.
- Hexabrom-dimethylsulfon (J. A. Reuterskiöld) 129, 127.
- Hexacetyl-2,5-diaminophentetrol (G. Heller) 129, 248.
- Hexachloräthan (L. Leder) 130, 279.
- Holzterpentinöle: Zusammensetzung d. Holzterpentinöle aus *pinus sylvestris* (W. Krestinski, A. Liwerowski u. W. Malmberg) 129, 97; Linksdrehendes Terpenitinöl aus *pinus sylvestris* (W. Krestinski u. L. Baschenowawa-Koslowskaja) 129, 104; Alkoholfaktion d. Holzterpentinöle (W. Krestinski, F. Ssolodki u. G. Tolski) 129, 115.
- Hydrinden, Darst. (V. Jacobi) 129, 68.
- Inden (V. Jacobi) 129, 79, 92.
- Inden-1(3)-carbonsäure (V. Jacobi) 129, 84, 90.
- Indendibromid, Darst. (V. Jacobi) 129, 70, 81.
- 3-Indenophenon (V. Jacobi) 129, 91.
- Indylmagnesiumbromid (V. Jacobi) 129, 79, 89.
- Isofenchylamin (K. Stephan u. Th. Hammerich) 129, 808.
- Isoprenulfon (E. Eigenberger) 129, 812.
- Isoprenulfon B. (E. Eigenberger) 129, 818.
- Iso-propyliden-(2-phenyl-6-thoxy-chinolin-4-carbonsäure)-hydrazid (H. John) 130, 385.
- Isopropyliden-(2-phenyl-6-oxy-chinolin-4-carbonsäure)-hydrazid (H. John) 130, 309.
- Keten, Darst. (E. Ott, R. Schröter u. K. Packendorff) 130, 177.
- Ketonhydrazone, Verh. geg. Diazoiumsalze (M. Busch u. K. Schmidt) 129, 151.
- Ketoxime u. Carbanilidoderivate (An. Obregia u. C. V. Gheorghiu).
- Kieselküren (W. Dilthey u. W. Nagel) 129, 178.
- Komplexsalze von Oxyaldimin en u. Oxyketimin (P. Pfeiffer, E. Buchholz u. O. Bauer) 129, 169.
- Methantricarbonsäure-triäthylester (F. Adickes, W. Brunnert u. O. Lücker) 130, 168.
- 4'-Methoxy-benzalchromanon (P. Pfeiffer, E. Breith u. H. Hoyer) 129, 86.
- Methoxy-chlor-anthrachinon (H. Waldmann) 130, 99.
- Methoxy-dioxy-benzalchromanon (P. Pfeiffer, E. Breith u. H. Hoyer) 129, 44, 49.
- Methoxy-oxy-benzalchromanon (P. Pfeiffer, E. Breith u. H. Hoyer) 129, 87, 41.
- 3'-Methoxy-4',7,8-trioxy-benzalchromanon (P. Pfeiffer, E. Breith u. H. Hoyer) 129, 52.
- 2-Methoxy-1-bromhydrinden (V. Jacobi) 129, 82.
- 4-Methoxy-4'-(*p*-Nitrophenthio)-chalkon (W. Dilthey u. Mitarb.) 129, 199.

- Methoxyphenyl - diäthylamino - diphenyl-oxo-butan (W. Dilthey u. W. Nagel) 130, 160.
- Methoxyphenyl-phenylamino-diphenyl-oxo-butan (W. Dilthey u. W. Nagel) 130, 159.
- Methyl-acetyl-phenol, Nitrierung (G. Wittig u. W. Schulze) 130, 88.
- Methyl-benzoyl-phenol (G. Wittig u. W. Schulze) 130, 86; Nitrierung 88.
- Methyl-benzyliden-(2-phenyl-6-methoxy-chinolin-4-carbonsäurehydrazid (H. John) 130, 822.
- 2-Methyl-5,7-dibrom-6-oxybenzimidazol (G. Heller) 129, 249.
- 3',4'-Methylenedioxy-benzalchromanon (P. Pfeiffer, E. Breith u. H. Hoyer) 129, 87.
- 3,4-Methylenedioxy-4'-(p-nitrophenothiol - chalkon (W. Dilthey u. Mitarb.) 129, 199.
- 3',4'-Methylenedioxy-7-oxy-benzalchromanon (P. Pfeiffer, E. Breith u. H. Hoyer) 129, 48.
- Methylenedioxy-phenyl-diäthylamino-diphenyl-oxo-butan (W. Dilthey u. W. Nagel) 130, 160.
- Methylenedioxyphenyl - phenylamino-diphenyl-oxo-butan (W. Dilthey u. W. Nagel) 130, 159.
- α -Methylindon (V. Jacobi) 129, 78.
- 5-(8)Monobrominden, Darst. (V. Jacobi) 129, 67, 88, 87.
- 3-Monobromindendibromid (V. Jacobi) 129, 98.
- 5-(8)Monobromindenoxybromid (V. Jacobi) 129, 80, 98.
- Monooxynitroacetaminochinon (G. Heller u. Th. Hemmer) 129, 210.
- Monothiopyrophosphorsäure-Tetraäthylester (A. E. Arbusow u. B. A. Arbusow) 130, 128.
- 2-Nitro-5-acetamino-8,6-dioxochinon (G. Heller u. Th. Hemmer) 129, 209.
- 2,5-Nitroacetaminohydrochinon (G. Heller u. Th. Hemmer) 129, 208.
- Nitro-5-acetamino-2-oxybenzösäure (G. Heller) 129, 259.
- 2,5-Nitroaminohydrochinon (G. Heller u. Th. Hemmer) 129, 209.
- Nitrobenzolsazohydrazon (M. Busch u. K. Schmidt) 129, 181.
- Nitrobenzol-azo-nitrophenylhydrazon (M. Busch u. K. Schmidt) 129, 180.
- 4,4'-(8-Nitrobenzoyl)-diphenyläther (W. Dilthey u. Mitarb.) 129, 203.
- 4-(4(8)-Nitrobenzoyl)-diphenyläther (W. Dilthey u. Mitarb.) 129, 200, 201.
- Dl-4,4'-(8(4)-Nitrobenzoyl)-diphenylselenid (W. Dilthey u. Mitarb.) 129, 204, 205.
- 4,4'-(8(4)-Nitrobenzoyl)-diphenylsulfid (W. Dilthey u. Mitarb.) 129, 204.
- 3-(8-Nitrobenzoyl)-diphenylsulfid (W. Dilthey u. Mitarb.) 129, 208.
- Nitrogruppe, Wirkung auf Salzfarbe posit. Ionen (W. Dilthey u. Mitarb.) 129, 189.
- Nitro-methyl-brom-phenol (G. Wittig u. W. Schulze) 130, 91.
- 2-Nitro-phenacetin (H. van Erp) 129, 880.
- 4-(4-Nitrophenthol)-acetophenon (W. Dilthey u. Mitarb.) 129, 198.
- 4-(4-Nitrophenthol)-chalkon (W. Dilthey u. Mitarb.) 129, 199.
- 4-Nitrophenyl-4-biphenylketon (W. Dilthey u. Mitarb.) 129, 198.
- Nitrosylchlorid, Einw. auf Mercaptane u. Mercaptide (H. Rheinboldt, M. Dewald u. Otto Diepenbrück) 130, 183.
- Oxalsäure-diphenylester ([F. Adickes, W. Brunnert [u. O. Lücker] 130, 178.
- Oxalsäure-monoäthylester-chlorid (F. Adickes, W. Brunnert u. O. Lücker) 130, 168.
- Oxy-benzylchromanone (P. Pfeiffer, E. Breith u. H. Hoyer) 129, 81.
- Oxydibromhydrinden (V. Jacobi) 129, 98.

- Oxysulfoundekansäure(K. H. Bauer u. J. Stockhausen) 180, 43; Acetyl derivat 43.
- Partialvalenzen, Thieles Theorie (P. Petrenko - Kritschenko) 180, 45.
- Pentasacetyl nitroaminophentetrol(G. Heller) 129, 252.
- Pentabromacetanilid (G. Heller) 129, 261.
- Pentabromacetbromaminobenzol(G. Heller) 129, 267.
- Pentabromphenol (G. Heller) 129, 281.
- Perbromaceton(G. Heller) 129, 251.
- Peroxyd in Rohdioxan (E. Eigenberger) 180, 76.
- Phenole, mehrwert. u. As. Verb. (B. Englund) 129, 1.
- 2-Phenyl-6-äthoxy-4-amino-chinolin (H. John) 180, 838, 839.
- 2-Phenyl-6-äthoxy-chinolin-4-carbonsäure (H. John) 180, 832.
- 2-Phenyl-6-äthoxy-4-chinolyl-i-cyansäureester(H. John) 180, 837.
- 2-Phenyl-6-äthoxy-4-chinolyl-urethan (H. John) 180, 837.
- 2-Phenyl-6-äthoxy-4-diacetylamino-chinolin (H. John) 180, 841.
- Phenyl-benzyl-glyoxal, Dioxim (P. Pfeiffer u. P. Schneider) 129, 188.
- 2-Phenyl-chinolin-4-carbonsäure- β -chloräthylester (H. John) 180, 289.
- 2-Phenyl-4-chinoyl- β -amino-äthyl-alkohol (H. John) 180, 295.
- 2-Phenyl-4-chinoyl-barnstoff (H. John) 180, 294.
- 2-Phenyl-6-methoxy-4 amino-chinolin (H. John) 180, 825.
- 2-Phenyl-6-methoxy-4 brom-chinolin (H. John) 180, 829.
- 2-Phenyl-6-methoxy-chinolin-4-carbonsäure und Derivate (H. John) 180, 814.
- 2-Phenyl-6-methoxy-4-chinoyl-äthylen-diamin (H. John) 180, 297.
- 2-Phenyl-6-methoxy-4-chinoyl- β -amino-äthylalkohol (H. John) 180, 296.
- (2-Phenyl-6-methoxy-4-chinoyl)-4-amino-antipyrin (H. John) 180, 303.
- 2-Phenyl-6-methoxy-4-chinolyl-1-cyansäureester (H. John) 180, 824.
- 2-Phenyl-6-methoxy-4-chinoyl-barnstoff (H. John) 180, 295.
- (2-Phenyl-6-methoxy-4-chinoyl)-(p)-phenetidin (H. John) 180, 302.
- 2-Phenyl-6-methoxy-4-chinolyl-urethan (H. John) 180, 828.
- 2-Phenyl-6-methoxy-4-chlor-chinolin (H. John) 180, 828.
- 2-Phenyl-6-methoxy-4-diacetyl-amino-chinolin (H. John) 180, 827.
- 2-Phenyl-6-methoxy-4-jodechinolin (H. John) 180, 831.
- 2-Phenyl-6-oxy-4-amino-chinolin (H. John) 180, 812.
- 2-Phenyl-6-oxy-chinolin-4-carbonsäure und Derivate (H. John) 180, 805.
- 2-Phenyl-6-oxy-4-chinolyl-urethan (H. John) 180, 810.
- Phenylsenföl, Anlagerung zu Aliphathydrazine (M. Busch u. R. Schmidt) 180, 842.
- Phosphorsäure-triphenylester (F. Adickes, W. Brunnert u. O. Lücker) 180, 171.
- Propen-2-sulfonessigsäure-8 (J. A. Reuterskiöld) 129, 127.
- Propylen - bis - sulfonessigsäure (J. A. Reuterskiöld) 129, 124.
- Propylen-bis-thioglykolsäure (J. A. Reuterskiöld) 129, 122.
- Pyrophosphorige Säure, Ester (A. E. Arbusow u. B. A. Arbusow) 180, 103.
- Pyrophosphoresureester (A. E. Arbusow u. B. A. Arbusow) 180, 103.
- Säureester, Herst. (F. Adickes, W. Brunnert u. O. Lücker) 180, 163.
- Senföle, Einw. auf Oxime (C. V. Gheorghiu) 180, 49.

- Styphninsäure (G. Heller) 129, 240.
 Substituenten am C₆-Kern (V. Jacob) 129, 55.
 11-Sulfhydrylundekansäure (K. H. Bauer u. J. Stockhausen) 130, 41, Disulfid 41.
- Tere-phthaliden-bis-diketohydrinden (V. Jacob) 129, 72.
 Tetraacetylglucometaoxybenzaldehyd (F. Mauthner) 129, 279.
 Tetraethylpyrophosphat (A. E. Arbusow u. B. A. Arbusow) 130, 123.
 Tetraethylpyrophosphit (A. E. Arbusow u. B. A. Arbusow) 130, 122.
 Teträthylunterphosphat (A. E. Arbusow u. B. A. Arbusow) 130, 122.
 Tetrabrombrenzcatechin (G. Heller) 129, 281.
 Tetrabromdiketo-R-penten (G. Heller) 129, 283, 245.
 Tetrabrom-4-acetaminophenol (G. Heller) 129, 265.
 Tetrabromacetanthranilsäure (G. Heller) 129, 264.
 Tetrabrom-acetbromaminobenzol (G. Heller) 129, 267.
 Tetrabrom-4-aminophenol (G. Heller) 129, 268.
 2,3,4,6-Tetrabromphenol (G. Heller) 129, 229.
 (-) (+)-Tetrahydroselenophen - α , α' -dicarbonsäure (A. Fredga) 130, 181, 188.
 3',4',7,8-Tetraoxy-benzalchromanon (P. Pfeiffer, E. Breith u. H. Hoyer) 129, 52.
 3',4',7,8-Tetraoxy-benzylchromanon (P. Pfeiffer, E. Breith u. H. Hoyer) 129, 58.
 Thiocarbanilido-p-aminoacetophenon (O. V. Gheorghiu) 130, 62.
 Thiocarbanilido-p-aminoacetophenonoxim (G. V. Gheorghiu) 130, 61.
 Thiocarbanilido-m-aminoanisaldoxim (C. V. Gheorghiu) 130, 63.
 Thiocarbanilido-p-aminobenzaldoxim (G. V. Gheorghiu) 130, 60.
 p-Thiocarbotoluido-p-Aminobenzaldoxim (O. V. Gheorghiu) 130, 60.
 Thionitrite (H. Rheinboldt, M. Dewald und Otto Diepenbrück) 130, 188.
 2-Thio-8-phenyl-4-ethoxy-tetrahydro-1,2,3,4-chinazolin (C. V. Gheorghiu) 130, 64, 66.
 2-Thio-8-phenyl-4-oxy-tetrahydro-1,2,3,4-chinazolin (C. V. Gheorghiu) 130, 64.
 2-Thio-8-o(p)-tolyl-4-ethoxy-tetrahydro-1,2,3,4-chinazolin (C. V. Gheorghiu) 130, 67, 69.
 2-Thio-8-o(p)-tolyl-4-oxy-tetrahydro-1,2,3,4-chinazolin-carbonsäure (C. V. Gheorghiu) 130, 68, 70.
 Trinitroacetylaminophenol (G. Heller) 129, 241.
 2,4,6-Triacetylaminophenol (G. Heller) 129, 237.
 Tribrom-8-acetamino-4-oxybenzoësäure (G. Heller) 129, 260.
 Tribrom-2-acetaminophenol (G. Heller) 129, 266.
 3,5,6-Tribrom-2-amino-1-chinon-4-dibromid (?) (G. Heller) 129, 244.
 Tribrom-2-bromaminophenol (?) (G. Heller) 129, 260, 263.
 1,2,5(8)-Tribromhydrinden (V. Jacob) 129, 80, 98.
 Tribrominden (V. Jacob) 129, 94.
 2-Tribrommethyl-4-nitro-5,6,7-tribrombenzoxazol (G. Heller) 129, 255.
 Trigonellin im Guatemala-Kaffee (A. Heiduschka u. R. Brüchner) 130, 11.
 Trimethyläthylpyrogallol (F. Mauthner) 129, 282.
 Trimethylgallusaldehyd (F. Mauthner) 129, 283.
 2,5,6-Trinitro-8-acetamino-4-oxybenzoësäure (G. Heller) 129, 260.
 3,5,6-Trinitro-1,2-chinonazid (G. Heller) 129, 246.
 Trinitroresorcin (G. Heller) 129, 240.
 3',4',7-Trioxy-benzalchromanon (P. Pfeiffer, E. Breith und H. Hoyer) 129, 45.
 3',4',7-Trioxy-benzylchromanon (P. Pfeiffer, E. Breith und H. Hoyer) 129, 46.
 Tri-(4-phenoxy)-anilinblau (W. Dilthey u. R. Dinklage) 129, 29.
 Tri-(4-phenthiol)-anilinblau (W. Dilthey u. R. Dinklage) 129, 29.

- Tri-(4-phenyl)-anilinblau (W. Dilthey u. R. Dinklage) 129, 28.
 Triphenyl-diäthylamino-oxo-butan (W. Dilthey u. W. Nagel) 130, 159.
 Triphenylmethanfarbstoffe, Perchlorate (W. Dilthey u. R. Dinklage) 129, 24.
 Triphenylmethyl-thionitrit (H. Rheinboldt, M. Dewald und O. Diepenbrück) 130, 140.
 Triphenylmethylphosphinsäure (A. E. Arbusow u. B. A. Arbusow) 130, 126.
 Triphenyl-phenylamino-oxobutan (W. Dilthey u. W. Nagel) 130, 158.
Unterphosphorsäure, Ester (A. E. Arbusow u. B. A. Arbusow) 130, 108.
Wasserstoffsuperoxyd, Einw. auf Benzo-6,7-dioxo-2,3-dihydro-2,3-thionsaphthen in natronalkalischer Lösung (R. Stollé u. W. Badstüber) 129, 309.
 Wettbewerb, internationaler zum Nachweis von Yperit (Gelbkreuzstoff) (Preisgericht: Urbain, Haber, Swarts, Pope, Zangger u. Demolis) 130, 347.
 11. **Xanthogenatundekansäure** (K. H. Bauer u. J. Stockhausen) 130, 40.
Yperit, Nachweis von (Preisgericht: Urbain, Haber, Swarts, Pope, Zangger u. Demolis) 130, 347.
 Zinn(4)bromid und Dioxyan (H. Rheinboldt u. R. Boy) 129, 270.
 Zinn(4)chlorid u. Dioxyan (H. Rheinboldt u. R. Boy) 129, 269.
 Zinn(4)halide (H. Rheinboldt und R. Boy) 129, 268.
 Zinn(4)jodid u. Dioxyan (H. Rheinboldt u. R. Boy) 129, 271.





Formelregister

C_2 -Gruppe

C_2Cl_6 Hexachloräthan (L. Leder) 130, 279.

— 2 III —

$C_2O_2SBr_6$ Hexabromdimethylsulfon (J. A. Reuterskiöld) 129, 127.

C_3 -Gruppe

C_3OBr_6 Perbromaceton (G. Heller) 129, 252.

C_4 -Gruppe

C_4OCl_6 „Kaudersche Tetrachloride“ (L. Leder) 130, 281.

$C_4O_2Cl_4$ Dichlormaleinsäuredichlorid (L. Leder) 130, 269, 270, 279, 281.

$C_4O_2Cl_2$ Dichlormaleinsäureanhydrid (L. Leder) 130, 269, 270, 271.

— 4 III —

$C_4H_8O_2Br_2$ Verb. aus Dioxan und Brom (H. Rheinboldt u. R. Boy) 129, 275.

$C_4H_8O_2J_2$ Verb. aus Dioxan und Jod (H. Rheinboldt u. R. Boy) 129, 276.

C_4H_8ONS tert. Butyl-thionitrit (H. Rheinboldt, M. Dewald u. O. Diepenbrück) 130, 137, 138.

— 4 IV —

$C_4H_8O_2ClJ$ Verb. aus Dioxan und Jodmonochlorid (H. Rheinboldt u. R. Boy) 129, 277.

$C_4H_8O_2BrJ$ Verb. aus Dioxan und Jodmonobromid (H. Rheinboldt u. R. Boy) 129, 277.

C_5 -Gruppe

$C_5O_2Br_4$ Tetrabromdiketo-R-penten (G. Heller) 129, 245.

— 5 III —

$C_5H_8O_2S$ Isoprensulfon B. (E. Eigenberger) 129, 318.

$C_5H_{11}ONS$ tert. Amylthionitrit (H. Rheinboldt, M. Dewald u. O. Diepenbrück) 130, 139, 140, 141.

C₆-Gruppe

C₆H₅OBr₅	Pentabromphenol (G. Heller) 129, 281.
C₆H₅O₂N₂	8,5,6-Trinitro-1,2-chinonazid (G. Heller) 129, 246.
C₆H₅OBr₄	2,3,4,6-Tetrabromphenol (G. Heller) 129, 229.
C₆H₅O₂Br₂	Tetrabrombrenzatechin (G. Heller) 129, 281.
C₆H₅O₄N₂	2,5-Nitroaminohydrochinon (G. Heller u. Th. Hemmer) 129, 209, 210.

— 6 IV —

C₆H₅ONBr₅	8,5,6-Tribrom-2-amino-1-chinon-4-dibromid (?) (G. Heller) 129, 244.
C₆H₅O₂N₂Br	5-Brom-2-nitro-1,4-chinonazid (H. Heller) 129, 241.
C₆H₅ONBr₄	Tribrom-2-bromaminophenol (?) (G. Heller) 129, 260, 268.
	Tetrabrom-4-aminophenol (G. Heller) 129, 266.
C₆H₅ONBr₃	Pentabromacetbrom-aminobenzol (G. Heller) 129, 267.
C₆H₅O₂N₂Br₂	8,5-Dinitro-4-amino-2,6-dibromphenol (G. Heller) 129, 226.
C₆H₅O₂N₂Br₃	4,6-Dinitro-2-brom-1,3-dioxybenzol (G. Heller) 129, 228.
C₆H₅ONBr₂	Pentabromacetanilid (G. Heller) 129, 261.
	Tetrabrom-acetbromaminobenzol (G. Heller) 129, 267.
C₆H₅O₂NCl	2-Chlor-8-nitro-phenol (H. van Erp) 129, 885.
C₆H₅O₂NBr	6-Brom-4-nitrophenol (G. Heller) 129, 228.
C₆H₅O₂N₂Br₄	2,4(2,6)-Dibrom-8(4)-nitro-8-aminophenol (G. Heller) 129, 224.
	2-Amino-8-nitro-4,8-dibromphenol (G. Heller) 129, 254.
C₆H₅O₂N₂Br₅	4,6(2,4)-Dinitro-8-amino-2(6)-bromphenol (G. Heller) 129, 228.
C₆H₅O₂N₂Cl	2-Chlor-8-nitro-4-amino-phenol (H. van Erp) 129, 886.
C₆H₅O₂N₂Br₆	2(6)-Brom-6(4)-nitro-8-aminophenol (G. Heller) 129, 225, 227.
	2-Amino-8-nitro-8-bromphenol (G. Heller) 129, 254.
C₆H₅O₂N₂Br₇	2,4-Dinitro-8 brom-1,3-resorcin (G. Heller) 129, 280, 289.

C₇-Gruppe

C₇H₁₂O₄S₂	Propylen-bis-thioglykolsäure (J. A. Reuterskiöld) 129, 122.
C₇H₁₂O₆S₂	Propylen-bis-sulfonessigäsäure (J. A. Reuterskiöld) 129, 125.

C₈-Gruppe

C₈H₁₆O₄	Äthylpyrogallol (F. Mauthner) 129, 288.
---	---

— 8 III —

C₈H₁₄O₄Br₂	Dibromphthalsäure (V. Jacobi) 129, 96.
C₈H₁₄O₂N₂	Monooxynitroacetaminochinon (G. Heller u. Th. Hemmer) 129, 210.
C₈H₁₄O₆N₄	8(?)-Äthoxy-5,6-dinitro-1,2-chinonazid (G. Heller) 129, 247.
C₈H₁₄O₇N₂	2-Nitro-5-acetamino-3,6-dioxychinon (G. Heller u. Th. Hemmer) 129, 209.
C₈H₁₄O₆N₆	Trinitroacetylaminophenol (G. Heller) 129, 241.

$C_8H_5O_5N_2$	2,5-Nitroacetaminohydrochinon (H. Heller u. Th. Hember) 129, 208.
$C_8H_{10}O_5N_2$	m-Aminoanisaldoxim (G. v. Gheorghiu) 130, 62.
$C_8H_{10}O_5P_2$	Tetraethylpyrophosphit (A. E. Arbusow u. B. A. Arbusow) 130, 122.
$C_8H_{10}O_5P_2$	Tetraethylunterphosphat (A. E. Arbusow u. B. A. Arbusow) 130, 128.
$C_8H_{10}O_5P_2$	Tetraethylpyrophosphat (A. E. Arbusow u. B. A. Arbusow) 130, 128.
$C_8O_5N_2Br_6$	2-Tribrommethyl-4-nitro-5,6,7-tribrombenzoxazol (G. Heller) 129, 255.

— 8 IV —

$C_8HO_5N_2Br_5$	2-Dibrommethyl-4-nitro-5,6,7-tribrombenzoxazol (G. Heller) 129, 255.
$C_8H_4O_5NBr_5$	8,5,6-Tribrom-2-amino-1-chinon-4-dibromid, Acetyl derivat (G. Heller) 129, 245.
$C_8H_4O_5NBr_5$	2-Acetamino-8,5,6-tribromchinon (G. Heller) 129, 234, 248.
$C_8H_5O_5NBr_4$	Tetrabrom-4-acetaminophenol (G. Heller) 129, 266.
$C_8H_5O_5NBr_4$	2-Acetamino-5,6-dibromchinon (G. Heller) 129, 234, 247.
$C_8H_6O_5N_2Br_3$	8,5-Dinitro-4-acetamino-2,6-dibromphenol (G. Heller) 129, 226.
$C_8H_6O_5NBr_3$	Tribrom-2-acetaminophenol (G. Heller) 129, 266.
$C_8H_6O_5NB$	2-Acetamino-6-Bromchinon (G. Heller) 129, 238.
$C_8H_6O_4N_2Br_3$	2,6-Dibrom-4-nitro-8-aminophenol (G. Heller) 129, 228.
$C_8H_7ON_2Br_3$	2-Methyl-5,7-dibrom-6-oxybenzimidazol (G. Heller) 129, 250.
$C_8H_7O_5NBr_3$	2,6-Dibrom-4-acetaminophenol (G. Heller) 129, 265.
$C_8H_7O_5N_2Br$	6-Brom-4-nitro-8-acetaminophenol (G. Heller) 129, 237.
$C_8H_7O_5N_2Br$	2-Acetamino-4-nitro-6-bromphenol (G. Heller) 129, 244.
$C_8H_7O_5N_2Br$	6(2)-Brom-4(6)-nitro-2(4)-acetamino-1,8-resorcin (G. Heller) 129, 224.
$C_8H_7O_5NCl$	Aethyl-[2(6)-chlor-8-nitrophenyl]äther (H. van Erp) 129, 885.
$C_8H_7O_5N_2Cl$	Aethyl-[2-chlor-8-nitro-4-aminophenyl]-äther (H. van Erp) 129, 884.
$C_8H_7O_5SP_2$	Monothiopyrophosphorsäure-Tetraäthylester (A. E. Arbusow u. B. A. Arbusow) 130, 128.

 C_9 -Gruppe

$C_9H_5Br_3$	Tribrominden (V. Jacobi) 129, 95.
C_9H_7Br	5-Monobrominden (V. Jacobi) 129, 68, 84, 88.
$C_9H_7Br_3$	5-(3-Mono)Bromindendibromid(1,2,5(3)-Tribromhydrinden) (V. Jacobi) 129, 80.
$C_9H_9O_4$	7,8-Dioxychromanon (P. Pfeiffer, E. Breith u. H. Hoyer) 129, 49.
$C_{10}H_{10}O_3$	Diacetyl-phenol (G. Wittig u. W. Schulze) 130, 85.

— 9 III —

$C_9H_6O_{10}N_4$	2,5,6-Trinitro-8-acetamino-4-oxybenzoësäure (G. Heller) 129, 261.
-------------------	---

- C₆H₅OBr₂** Monobromindenoxylbromid (Oxydibromhydrinden) (V. Jacob) 129, 80, 98.
C₆H₅O₂N₂ Nitro-5-acetamino-2-oxybenzoësäure (G. Heller) 129, 259.
C₆H₅O₂Br Acetyl-methyl-brom-phenol (G. Wittig u. W. Schulze) 130, 86.
C₆H₅O₄N 9(4)-Acetamino-4(8)-oxybenzoësäure (G. Heller) 129, 259, 261.

— 9 IV —

- C₆H₅O₅NBr₄** Tetrabromacetantranilinsäure (G. Heller) 129, 265.
C₆H₅O₄NBr₃ Tribrom-3-acetamino-4-oxybenzoësäure (G. Heller) 129, 260.
C₆H₅O₄NBr₂ Dibrom-3-acetamino-4-oxybenzoësäure (G. Heller) 129, 260.
C₆H₅O₄NBr Brom-acetamino-oxybenzoësäure (G. Heller) 129, 258, 259, 262.
 Acetyl-methyl-brom-chinitrol (G. Wittig u. W. Schulze) 130, 91
C₆H₅O₆NBr Brom-5-Acetamino-2,4-Dioxybenzoësäure (G. Heller) 129, 264.

C₁₀-Gruppe

- C₁₀H₉O** α -Methylinden (V. Jacob) 129, 78.
C₁₀H₉O₂ Inden-1(3)-carbonsäure (V. Jacob) 129, 85, 91.
C₁₀H₁₀O₂ 1,8-Dioxy-4-methylinden (V. Jacob) 129, 77.
C₁₀H₁₀N Isofenchylamin (K. Stephan u. Th. Hammerich) 129, 306.

— 10 III —

- C₁₀H₁₀O₄N₂** 2,6-Diacetaminochinon (G. Heller) 129, 287.
C₁₀H₁₀O₅N₂ 2,5-Diacetaminoiodoxychinon (G. Heller) 129, 248.
C₁₀H₁₀O₅N₂ Diacetylnitroaminophentetrol (G. Heller) 129, 253.
C₁₀H₁₁OBr 2-Methoxy-1-bromhydrinden (V. Jacob) 129, 82.
C₁₀H₁₁O₄N₃ 7,8-Dioxychromanon, Semicarbazone (P. Pfeiffer, E. Breith u. H. Hoyer) 129, 49.
C₁₀H₁₁O₄N₂ 2-Nitrophenacetin (H. van Erp) 129, 331.
C₁₀H₁₀O₄S₂ 3,6-Dimethyloctadien-2,6-disulfinsäure-1,8 (E. Eigenberger) 129, 320, 21, 22.

— 10 IV —

- C₁₀H₉O₂NCl₂** Dichlormaleinsäureanil (L. Leder) 130, 278.
C₁₀H₉O₂N₂Br₅ 6-Acetylmino-3,4,5-tribrom-2,1-äthenyl-aminophenol (G. Heller) 129, 287.
C₁₀H₉O₂N₂Br₅ 4-(N-Brom-acetamino) 5,6-Tetrabrom-2,1-äthenyl-amino-phenol (G. Heller) 129, 285.
C₁₀H₉O₂N₂Br₅ 4-Acetamino-5,6-dibrom-2,1-äthenylaminophenol (G. Heller) 129, 285.
C₁₀H₉O₄N₂Br₅ 3,5-Dibrom-2,6-diacetaminochinon (G. Heller) 129, 257.
C₁₀H₉O₄N₂Br₅ 3-Brom-2,6-diacetaminochinon (G. Heller) 129, 250.
C₁₀H₉O₄N₂Br₅ 2,4-Diacetamino-5,6-dibromphenol (G. Heller) 129, 233.
 2,6-(3,4)-Diacetylmino-(3,5?)-(2,6)-dibromphenol (G. Heller) 129, 236, 249.

- $C_{10}H_{11}O_2N_2Br$ 8,4-Diacetamino-6-bromphenol (G. Heller) 129, 249.
 $C_{10}H_{11}O_2N_2Cl$ Äthyl-[2-chlor-3-nitro-4-acetylamino-phenyl]-äther (H. van Erp) 129, 888.
 $C_{10}H_{11}O_4N_2Br$ 8-Brom-2,6-diacetaminohydrochinon (G. Heller) 129, 251.

 C_{11} -Gruppe

- $C_{11}H_{16}O_3$ Trimethyläthylpyrogallol (F. Mauthner) 129, 282.

— 11 III —

- $C_{11}H_{15}OBr$ 2-Äthoxybromhydrinden (V. Jacobi) 129, 82.
 $C_{11}H_{17}ON_2$ N-Diäthylamino-N'-phenylbarnstoff (R. Stollé u. W. Brandt) 129, 206.
 $C_{11}H_{15}O_2Cl$ Chloroxyundekansäure (K. H. Bauer u. J. Stockhausen) 130, 44.
 $C_{11}H_{17}O_2S$ 11-Sulphydrylundekansäure (K. H. Bauer u. J. Stockhausen) 130, 41.
 $C_{11}H_{17}O_2S$ Oxsulfoundekansäure (K. H. Bauer u. J. Stockhausen) 130, 48.

 C_{12} -Gruppe

- $C_{12}H_{22}O_4S_2$ Dimethyldisoprendisulfon (E. Eigenberger) 129, 828.

— 12 IV —

- $C_{12}H_8O_2N_2S_2$ Diphenylen-p,p'-dithionitrit (H. Rheinboldt, M. Dewald u. O. Diepenbrück) 130, 145.

 C_{13} -Gruppe

- $C_{13}H_{16}O_2$ Glucometaoxybenzaldehyd (F. Mauthner) 129, 280.
 $C_{13}H_{15}O_2$ 7,8-Dioxychromanon, Acetylderivat (P. Pfeiffer, E. Breith u. H. Hoyer) 129, 49.

— 13 III —

- $C_{13}H_{17}O_2S$ Oxsulfoundekansäure, Acetylderivat (K. H. Bauer u. J. Stockhausen) 130, 49.

 C_{-14} -Gruppe

- $C_{14}H_8O_4Cl_2$ Dichlor-chinizarin (H. Waldmann) 130, 99, 100.
 $C_{14}H_8O_4Cl$ Chlor-chinizarin (H. Waldmann) 130, 100.
 $C_{14}H_8O_4Br$ Brom-chinizarin (H. Waldmann) 130, 102.
 $C_{14}H_8O_4N$ Amino-chinizarin (H. Waldmann) 130, 101.
 $C_{14}H_{10}O_4N_2$ Diamino-chinizarin (H. Waldmann) 130, 97.
 $C_{14}H_{10}O_4N_2$ Benzoyl-methyl-nitro-chinitrol (G. Wittig u. W. Schulze) 130, 90.
 $C_{14}H_{11}O_2Br$ Benzoyl-methyl-brom-phenol (G. Wittig u. W. Schulze) 130, 87.
 $C_{14}H_{11}O_2Br$ Benzoyl-methyl-bromchinol (G. Wittig u. W. Schulze) 130, 91.

- $C_{14}H_{12}O_4N_4$ Acetophenon - dinitrophenylhydrazone (M. Busch u. K. Schmidt) 129, 161.
 $C_{14}H_{15}O_4N_2$ Acetophenon, p-Nitrophenylhydrazone (M. Busch u. K. Schmidt) 129, 159.
 $C_{14}H_{16}O_3S_2$ Xanthogenatundekansäure (K.H. Bauern J. Stockhausen) 180, 41.

— 14 IV —

- $C_{14}H_{10}O_4NBr$ Benzoyl-methyl-brom-chinitrol (G. Wittig u. W. Schulze) 180, 91.
 $C_{14}H_{11}O_5NS$ 4-(4-Nitrophentiol)-acetophenon (W. Dilthey u. Mitarb.) 129, 199.
 $C_{14}H_{11}ON_2S$ 2-Thio-3-phenyl-4-oxytetrahydro-1,2,3,4-chinazolin (C. V. Gheorghiu) 180, 65.
 $C_{14}H_{11}O_5S_2$ o,o'-Ditolylen-p,p'-dithionitrit (H. Rheinboldt, M. Dewald u. O. Diepenbrück) 180, 146.
 $C_{14}H_{16}ON_2S$ Thiocarbanilido-p-Aminobenzaldoxim (C. V. Gheorghiu) 180, 60.

 C_{15} -Gruppe

- $C_{15}H_{10}O_4$ Chinizarin-mono-methyläther (H. Waldmann) 180, 98.

— 15 III —

- $C_{15}H_9O_2Cl$ Methoxy-chloranthrachinon (H. Waldmann) 180, 99.
 $C_{15}H_{12}ON_2$ 2-Phenyl-6-oxy-4-aminochinolin (H. John) 180, 818.
 $C_{15}H_{14}O_2N_2$ Phenyl-benzyl-glyoxal, Dioxim (P. Pfeiffer u. P. Schneider) 129, 189.

— 15 IV —

- $C_{15}H_{14}ON_2S$ Thiocarbanilido-p-aminoacetophenon (C. V. Gheorghiu) 180, 62.
 $C_{15}H_{15}ON_2S$ p-Thiocarbotoluido-p-Aminobenzaldoxim (C. V. Gheorghiu) 180, 61.
 Thiocarbanilido-p-Aminoacetophenonoxim (C. V. Gheorghiu) 180, 61.
 $C_{15}H_{15}O_2N_2S$ Thiocarbanilido-m-aminoanisaldoxim (C. V. Gheorghiu) 180, 63.

 C_{16} -Gruppe

- $C_{16}H_{12}O_4$ 3',4'-Dioxybenzalchromanon (P. Pfeiffer, E. Breith u. H. Hoyer) 129, 89.
 $C_{16}H_{12}O_5$ 3',4',7-Trioxo-benzalchromanon (P. Pfeiffer, E. Breith u. H. Hoyer) 129, 46.
 $C_{16}H_{12}O_6$ 3',4',7,8-Tetraoxy-benzalchromanon (P. Pfeiffer, E. Breith u. H. Hoyer) 129, 52.
 $C_{16}H_{14}O_8$ Benzoyl-methyl-phenol-acetat (G. Wittig u. W. Schulze) 180, 87.
 Benzoyl-methyl-acetyl-phenol (G. Wittig u. W. Schulze) 180, 87.
 $C_{16}H_{14}O_5$ 3',4',7-Trioxo-benzylchromanon (P. Pfeiffer, E. Breith u. H. Hoyer) 129, 47.

$C_{16}H_{14}O_6$ 3',4',7,8-Tetraoxybenzyl-chromanon (P. Pfeiffer, E. Breith u. H. Hoyer) 129, 54.

— 16 III —

$C_{16}H_{11}O_4N$	2-Phenyl-6-oxy-chinolin-4-carbonsäure (H. John) 130, 805. 307.
$C_{16}H_{11}O_4Cl$	Dimethoxy-chloranthrachinon (H. Waldmann) 130, 100.
$C_{16}H_{12}O_4N_2$	2-Phenyl-6-oxy-chinolin-4-carbonsäure-hydrazid (H. John) 130, 808.
$C_{16}H_{12}O_4N$	Dimethoxy-amino-anthrachinon (H. Waldmann) 130, 101.
$C_{16}H_{14}ON_2$	2-Phenyl-6-methoxy-aminochinolin (H. John) 130, 826.
$C_{16}H_{14}ON_2$	Dimethoxy-diamino-anthrachinon (H. Waldmann) 130, 98.
$C_{16}H_{16}O_4N_2$	Pentaacetyl-nitroaminophentetrol (G. Heller) 129, 252.
$C_{16}H_{16}N_4S$	Äthyl-anilido-thiobiasolonauil (M. Busch u. R. Schmidt) 130, 845.
$C_{16}H_{17}N_5S$	Benzal-2-äthyl-4-phenyl-thiosemicarbazon (M. Busch u. R. Schmidt) 130, 844.

— 16 IV —

$C_{16}H_{11}ONCl$	2-Phenyl-6-methoxy-4-chlor-chinolin (H. John) 130, 829.
$C_{16}H_{11}ONBr$	2-Phenyl-6-methoxy-4-brom-chinolin (H. John) 130, 830.
$C_{16}H_{11}ONJ$	2-Phenyl-6-methoxy-4-jod-chinolin (H. John) 130, 831.
$C_{16}H_{11}O_2N_2Cl_2$	Dichlormaleinsäuredianilid (L. Leder) 130, 276, 277.
$C_{16}H_{14}O_4N_2S$	2-Thio-8-o(p-tolyl-4-oxy-tetrahydro-1,2,3,4-chinazolin-carbonsäure (C. V. Gheorghiu) 130, 69, 70.
$C_{16}H_{16}ON_2S$	2-Thio-phenyl-4-äthoxy-tetrahydro-1,2,3,4-chinazolin (C. V. Gheorghiu) 130, 65, 66.

 C_{17} -Gruppe

$C_{17}H_{10}O_3$	p-Aldehydo-benzal-indandion (V. Jacobi) 129, 71.
$C_{17}H_{11}O_4$	3',4'-Methylenedioxy-benzal-chromanon (P. Pfeiffer, E. Breith u. H. Hoyer) 129, 37.
$C_{17}H_{12}O_6$	3',4'-Methylenedioxy-7-oxy-benzalchromanone (P. Pfeiffer, E. Breith u. H. Hoyer) 129, 44.
$C_{17}H_{14}O_3$	4'-Methoxy-benzalchromanone (P. Pfeiffer, E. Breith, H. Hoyer) 129, 38.
$C_{17}H_{14}O_4$	3'-Methoxy-4'-oxy-benzalchromanone (P. Pfeiffer, E. Breith u. H. Hoyer) 129, 88.
$C_{17}H_{14}O_6$	3'(4')-Methoxy-4',7(7,8)-dioxy-benzalchromanone (P. Pfeiffer, E. Breith u. H. Hoyer) 129, 45, 50.
$C_{17}H_{14}O_6$	3'-Methoxy-4',7,8-trioxy-benzalchromanone (P. Pfeiffer, E. Breith u. H. Hoyer) 129, 52.

— 17 III —

$C_{17}H_{11}O_2N_2$	2-Phenyl-6-methoxy-4-chinolyl-i-cyansäureester (H. John) 130, 825.
$C_{17}H_{16}O_2N_2$	2-Phenyl-4-chinoyl-harnstoff (H. John) 130, 294.

$C_{17}H_{13}O_3N$	2-Phenyl-6-oxy-chinolin-4-carbonsäure-methylester (H. John) 180, 807.
	2-Phenyl-6-methoxy-chinolin-4-carbonsäure (H. John) 180, 814.
$C_{17}H_{14}O_3N_2$	2-Phenyl-6-methoxy-chinolin-4-carbonsäure-amid (H. John) 180, 817.
$C_{17}H_{15}O_3N_2$	2-Phenyl-6-methoxy-chinolin-4-carbonsäure-hydrazid (H. John) 180, 821.
$C_{17}H_{15}ON_2$	2-Phenyl-6-äthoxy-aminochinolin (H. John) 180, 840.
$C_{17}H_{24}N_2O$	Isofenethylamin, Phenylbarnstoff (K. Stephan u. Th. Hammerich) 129, 806.
$C_{17}H_{24}N_2S$	Isofenethylamin, Phenylthiobarnstoff (K. Stephan u. Th. Hammerich) 129, 806.

— 17 IV —

$C_{17}H_{12}O_3NCl$	2-Phenyl-6-methoxy-chinolin-4-carbonsäure-chlorid (H. John) 180, 816.
$C_{17}H_{15}ON_2S$	2-Thio-8-o(p-tolyl-4-äthoxy-tetrahydro-1,2,8,4-chinasolin (C. V. Georgiu) 180, 68, 69.

 C_{18} -Gruppe

$C_{18}H_{16}O_4$	3',4'-Dimethoxy-benzalchromanon (P. Pfeiffer, E. Breith u. H. Hoyer) 129, 37.
$C_{18}H_{16}O_6$	4',7-8',4'-Dimethoxy-3'-(7)-oxy-benzalchromanon (P. Pfeiffer, E. Breith u. H. Hoyer) 129, 39, 48.
$C_{18}H_{16}O_6$	3',4'-Dimethoxy-7,8-dioxybenzalchromanon (P. Pfeiffer, E. Breith u. H. Hoyer) 129, 50.
$C_{18}H_{16}O_5$	Diphenylacetester (P. Pfeiffer u. P. Schneider) 129, 188.
$C_{18}H_{16}O_5$	Dimethoxy-oxy-benzylchromanon (P. Pfeiffer, E. Breith u. H. Hoyer) 129, 41.
$C_{18}H_{16}O_6$	3',4'-Dimethoxy-7,8-dioxybenzylchromanon (P. Pfeiffer, E. Breith u. H. Hoyer) 129, 51.

— 18 III —

$C_{18}H_{14}O_3N_3$	2-Phenyl-6-äthoxy-4-chinolyl-i-cyansäureester (H. John) 180, 838.
$C_{18}H_{15}O_3N$	2-Phenyl-6-oxy-chinolin-4-carbonsäure-äthylester (H. John) 180, 808.
	2-Phenyl-äthoxy-chinolin-4-carbonsäure (H. John) 180, 833.
$C_{18}H_{16}O_3N_2$	2-Phenyl-6-methoxy-4-chinoyl-harnstoff (H. John) 180, 295.
$C_{18}H_{16}O_4N_2$	2-Phenyl-4-chinoyl- β -amino-äthylalkol (H. John) 180, 296.
$C_{18}H_{16}O_5N_2$	2-Phenyl-6-oxy-4-chinolylurethan (H. John) 180, 811.
$C_{18}H_{17}O_5N_2$	2-Phenyl-6-äthoxy-chinolin-4-carbonsäure-hydrazid (H. John) 180, 886.
$C_{18}H_{20}O_5N_2$	Hexaacetyl-2,5-diaminophentetrol (G. Heller) 129, 248.

— 18 IV —

C₁₈H₁₄O₃NCl 2-Phenyl-chinolin-4-carbonsäure- β -chloräthylester (H. John)
180, 289.

C₁₉-Gruppe

- C₁₉H₁₄O** Di-indyl-keton (8-Indenophenon) (V. Jacobi) 129, 92.
C₁₉H₁₄O₆ 8',4'-Methylenedioxy-7-oxybenzalchromanon, Acetyl derivat
(P. Pfeiffer, E. Breith u. H. Hoyer) 129, 44.
C₁₉H₁₆O₅ 3'-Methoxy-4'-oxy-benzalchromanon, Acetyl derivat (P. Pfeif-
fer, E. Breith u. H. Hoyer) 129, 88.

— 19 III —

- C₁₉H₁₆O₅N** 4'-Nitrophenyl-4-biphenylketon (W. Dilthey u. Mitarb.)
129, 198.
C₁₉H₁₃O₄N 4-(4(8)-Nitrobenzoyl)-diphenyläther (W. Dilthey u. Mitarb.)
129, 200, 201.
C₁₉H₁₇O₃N₂ Iso-propyliden-(2-phenyl-6-oxy-chinolin-4-carbonsäure)-hydr-
azid (H. John) 180, 809.
C₁₉H₁₇O₃N 2-Phenyl-6-methoxy-chinolin-4-carbonsäure-äthylester (H.
John) 180, 818.
C₁₉H₁₇O₃N 2-Phenyl-8-hydroxy-chinolin-4-carbonsäure-methylester (H.
John) 180, 834.
C₁₉H₁₇O₃P (Alk.) Triphenylmethylphosphinsäure (A. E. Arbusow u.
B. A. Arbusow) 180, 126.
C₁₉H₁₆O₄N₂ 2-Phenyl-6-methoxy-4-chinoyl- β -amino-äthylalkohol (H.
John) 180, 297.
C₁₉H₁₆O₄N₃ 2-Phenyl-6-methoxy-4-chinoyl-urethan (H. John) 180, 828.
C₁₉H₁₆O₄N₃ 2-Phenyl-6-methoxy-4-chinoyl-äthylendiamin (H. John) 180,
298.

— 19 IV —

- C₁₉H₁₈O₅NS** 8-(8-Nitrobenzoyl)-diphenylsulfid (W. Dilthey u. Mitarb.)
129, 204.
C₁₉H₁₇O₅NS 4-Benzoyl-4'-nitrodiphenylsulfid (W. Dilthey u. Mitarb.)
129, 205.
C₁₉H₁₆ONS Triphenylmethyl-thionitrit (H. Rheinboldt, M. Dewald
u. O. Diepenbrück) 180, 140.
C₁₉H₁₆O₃NCl 2-Phenyl-6-methoxy-chinolin-4-carbonsäure- β -chloräthylester
(H. John) 180, 292.
C₁₉H₂₂O₃S₂N₂ Propylen-bis-thioglykolsäure-Dianilid (J. A. Reuterskiöld)
129, 123.

C₂₀-Gruppe

- C₂₀H₁₆** as. Biphenyl-phenyläthylen (P. Pfeiffer u. P. Schneider)
129, 139.
C₂₀H₁₄Br₂ Biphenyl-phenyl-dibromäthylen (P. Pfeiffer u. P. Schnei-
der) 129, 140.
C₂₀H₁₅Br Biphenyl-phenyl-bromäthylen (P. Pfeiffer u. P. Schnei-
der) 129, 140.

C₂₀H₁₆O₆	8',4'-Dioxybenzalchromanon, Acetyl derivat (P. Pfeiffer, E. Breith u. H. Hoyer) 129, 89.
C₂₀H₁₆O₆	4',7(8',4')-Dimethoxy-8'(7)-oxy-benzalchromanon, Acetyl derivat (P. Pfeiffer, E. Breith u. H. Hoyer) 129, 40, 48.
C₂₀H₁₆N₄	Acetophenon, Benzolazophenylhydrazone (M. Busch u. K. Schmidt) 129, 155.
C₂₀H₁₆O₆	Dimethoxy-oxy-benzylchromanon, Acetyl derivat (P. Pfeiffer, E. Breith u. H. Hoyer) 129, 41.

- 20 III -

C₂₀H₁₅O₄N	Anilino-chinizarin (H. Waldmann) 130, 101.
C₂₀H₁₅O₄N₆	Nitrobenzolazo-nitrophenylhydrazone (M. Busch u. K. Schmidt) 129, 160.
C₂₀H₁₅O₅N₄	8,6-Diauillino-2-acetamino-5-nitrochinon (G. Heller u. Th. Hemmer) 129, 210.
C₂₀H₁₅O₅N₅	Desoxybenzoïn-nitrophenylhydrazone (M. Busch u. K. Schmidt) 129, 162.
C₂₀H₁₅N₄Br	Acetophenon, 1-Benzol-azo-4-bromphenyl-hydrazone (M. Busch u. K. Schmidt) 129, 157.
C₂₀H₁₅O₅N₉	2-Phenyl-6-methoxy-4-diacetylamino-chinolin (H. John) 130, 827.
C₂₀H₁₅O₅N	2-Phenyl-6-methoxy-chinolin-4-carbonsäure-n-propylester (H. John) 130, 820.
	2-Phenyl-6-methoxy-chinolin-4-carbonsäure-i-propylester (H. John) 130, 820.
	2-Phenyl-6-Ethoxy-chinolin-4-carbonsäure-Äthylester (H. John) 130, 834.
C₂₀H₁₅O₅N₂	2-Phenyl-6-Ethoxy-4-chinolyl-urethan (H. John) 130, 837.
C₂₀H₁₅O₆N	4',7-Dimethoxy-8'-oxy-benzylchromanon, Oxim (P. Pfeiffer, E. Breith u. H. Hoyer) 129, 41.

C₂₁-Gruppe

C₂₁H₁₆O₇	8'(4')-Methoxy-4',7(7,8)-dioxy-benzalchromanon, Äthylderivat (P. Pfeiffer, E. Breith u. H. Hoyer) 129, 45.
C₂₁H₁₆N₂	Acetophenon-benzyl-phenylhydrazone (M. Busch u. K. Schmidt) 129, 158.
C₂₁H₂₄O₁₁	Tetraacetylglucometaoxybenzaldehyd (F. Mauthner) 129, 279.

- 21 III -

C₂₁H₁₅N₄S	Benzylanilido-thiobiazolonanil (M. Busch u. R. Schmidt) 130, 346.
C₂₁H₁₆ON	Benzalacetophenon, Anilinaddukt (W. Dilthey u. W. Nagel) 130, 161.
C₂₁H₁₆O₅N₂	2-Phenyl-6-Ethoxy-4-diacetylamino-chinolin (H. John) 130, 841.
C₂₁H₁₅O₅N₃	Isopropyliden-(2-phenyl-6-Ethoxy-chinolin-4-carbonsäure)-hydrazid (H. John) 130, 836.

C₂₁H₂₂O₂N₂. 2-Phenyl-6-methoxy-chinolin-4-carbonsäure-diäthylamid (H. John) 130, 801.

— 21 IV —

C₂₁H₁₆O₄NS 4'-(4-Nitrophenthio)-chalkon (W. Dilthey u. Mitarb.) 129, 199.

C₂₃-Gruppe

- | | |
|---|--|
| C₂₃H₁₆ | as. (<i>a,a</i>)-Dinaphthyläthylen (P. Pfeiffer u. P. Schneider) 129, 187. |
| C₂₃H₁₆Br₄ | as. (<i>a,a</i>)-Dinaphthyl-tetrabromäthylen (P. Pfeiffer u. P. Schneider) 129, 187. |
| C₂₃H₁₆Br | as. (<i>a,a</i>)-Dinaphthyl-monobromäthylen (P. Pfeiffer u. P. Schneider) 129, 187. |
| C₂₃H₁₆O | <i>a,a</i> -Dinaphthyl-methyl-carbinol (P. Pfeiffer u. P. Schneider) 129, 186. |
| C₂₃H₁₆O₂ | 8',4',7-Trioxo-benzalchromanon, Acetyl derivat (P. Pfeiffer, E. Breith u. H. Hoyer) 129, 46. |
| C₂₃H₁₆O₄ | 8',4',7-Trioxo-benzylchromanon, Acetyl derivat (P. Pfeiffer, E. Breith u. H. Hoyer) 129, 47. |
| | 8',4'-Dimethoxy-7,8-dioxybenzalchromanon, Acetyl derivat (P. Pfeiffer, E. Breith u. H. Hoyer) 129, 51. |

— 22 III —

- | | |
|---|---|
| C₂₃H₁₆O₄S₂ | Bis(carboxy-2-naphthyl-1)-disulfid (R. Stollé u. W. Badstüber) 129, 809. |
| C₂₃H₁₆O₄N₂ | 2-Phenyl-chinolin-4-carbonsäure- β -diäthylamino-äthylester (H. John) 130, 291. |
| C₂₃H₁₆O₄S₂ | Disulfid d. 11. Sulfhydrylundekansäure (K. H. Bauer u. J. Stockhausen) 130, 42. |

— 22 IV —

- | | |
|--|--|
| C₂₃H₁₆O₄NS | 4-Methoxy-4'-(p-Nitrophenthio)-chalkon (W. Dilthey u. Mitarb.) 129, 199. |
|--|--|

C₂₃-Gruppe

- | | |
|--|--|
| C₂₃H₁₆O₂ | 3'-Methoxy-4',7,8-trioxy-benzalchromanon, Acetyl derivat (P. Pfeiffer, E. Breith u. H. Hoyer) 129, 52. |
|--|--|

— 23 III —

- | | |
|---|--|
| C₂₃H₁₇O₄N₂ | Benzyliden-(2-phenyl-6-oxy-chinolin-4-carbonsäure)-hydrazid (H. John) 130, 310. |
| C₂₃H₁₇O₄N₂ | 2-Phenyl-6-methoxy-chinolin-4-carbonsäure- β -diäthyl-amino-äthylester (H. John) 130, 292. |

— 23 IV —

- | | |
|---|---|
| C₂₃H₁₇ON₂Br₂ | 4,5-Dibrom-2-dianilino-8-anil-1-ketopentamethylen (G. Heller) 129, 256. |
|---|---|

- C₂₂H₁₇O₄NS** 8,4-Methylendioxy-4'-(p-nitrophenthio)-chalkon (W. Dilthey u. Mitarb.) 129, 199.
- C₂₃H₁₉O₆NS** Dimethoxy-p-toluol-sulfamido-anthrachinon (H. Waldmann) 180, 101.

C₂₄-Gruppe

- C₂₄H₂₀O₁₀** 8',4',7,8-Tetraoxy-benzalchromanon, Acetyl derivat (P. Pfeiffer, E. Breith u. H. Hoyer) 129, 58.
- C₂₄H₂₂O₁₀** 8',4',7,8-Tetraoxy-benzyl-chromanon, Acetyl derivat (P. Pfeiffer, E. Breith u. H. Hoyer) 129, 58.

— 24 III —

- C₂₄H₁₈N₂S₂** Azodiphenylsulfid (W. Dilthey u. Mitarb.) 129, 200.
- C₂₄H₁₉O₂N₃** Benzyliden-(2-phenyl-6-methoxychinolin-4-carbonsäure)-hydrat (H. John) 180, 822.

C₂₅-Gruppe

- C₂₅H₁₉O₂N₅** Nitrobenzolazhydrazon des Benzophenons (M. Busch u. K. Schmidt) 129, 161.
- C₂₅H₂₁O₄N₅** Methyl-benzyliden-(2-phenyl-6-methoxy-chinolin-4-carbonsäure)-hydrat (H. John) 180, 822.
- Benzyliden-(2-phenyl-6-8-hydroxy-chinolin-4-carbonsäure)-hydrat (H. John) 180, 836.
- C₂₅H₂₂O₄N₅** (2-Phenyl-6-methoxy-4-chinoyl-(p)-phenetidin (H. John) 180, 802.
- C₂₅H₂₅O₆N** Dianisalaceton, Anilinaddukt (W. Dilthey u. W. Nagel) 180, 162.

C₂₆-Gruppe

- C₂₆H₁₄O₄** Tere-phthaliden-bis-diketohydrinden (V. Jacobi) 129, 72.
- C₂₆H₁₆Br₄** Di-biphenyl-dibromäthylen (P. Pfeiffer u. P. Schneider) 129, 142.
- C₂₆H₁₉Br** Di-biphenyl-monobromäthylen (P. Pfeiffer u. P. Schneider) 129, 141.
- C₂₆H₂₂N₄** Phenylasophenylhydrazon des Desoxybenzoins (M. Busch u. K. Schmidt) 129, 162.

— 26 III —

- C₂₆H₁₆O₂N₄** 4,4'-Di-(4-nitrobenzoyl)diphenyläther (W. Dilthey u. Mitarbeiter) 129, 202.
- 4,4'--(8-Nitrobenzoyl)diphenyläther (W. Dilthey u. Mitarbeiter) 129, 203.
- C₂₆H₁₉O₃N** 4-(8-Nitrobenzoyl)diphenyläther, Benzylderivate (W. Dilthey u. Mitarbeiter) 129, 201.

$C_{29}H_{20}O_2N_2$ 4,4'-Di-(4(8)-aminobenzoyl)-diphenyläther (W. Dilthey u. Mitarbeiter) 129, 202, 203.

$C_{29}H_{20}ON$ Triphenyl-diäthylamino-oxo-butan (W. Dilthey u. W. Nagel) 130, 180.

— 26 IV —

$C_{29}H_{18}O_2N_2S$ Di-4,4'-(8(4)-Nitrobenzoyl)diphenylsulfid (W. Dilthey u. Mitarbeiter) 129, 204.

$C_{29}H_{18}O_2N_2Se$ Di-4,4'-(8(4)-Nitrobenzoyl)diphenylselenid (W. Dilthey u. Mitarbeiter) 129, 205.

$C_{29}H_{21}O_2N_2Cl_2$ 4,4'-Di-(4-aminobenzyl)-diphenyläther, sazsaur. Salz (W. Dilthey u. Mitarbeiter) 129, 202.

 C_{27} -Gruppe

$C_{27}H_{22}$ as. Di-biphenyl-methyläthylen (P. Pfeiffer u. P. Schneider) 129, 148.

$C_{27}H_{21}Br$ as. Di-biphenyl-methyl-bromäthylen (P. Pfeiffer u. P. Schneider) 129, 148.

$C_{27}H_{21}N_4$ Acetophenon, Benzol-azobenzyl-phenylhydrazon (M. Busch u. K. Schmidt) 129, 158.

— 27 III —

$C_{27}H_{22}O_2N_2$ Acetophenon-benzyl-phenylhydrazon, p-Nitrophenylazoverb. (M. Busch u. K. Schmidt) 129, 160.

$C_{27}H_{22}O_2N$ Methylendioxy-phenyl-diäthylamino-diphenyl-oxo-butan (W. Dilthey u. W. Nagel) 130, 160.

$C_{27}H_{21}O_2N$ Methoxyphenyl-diäthylamino-diphenyl-oxo-butan (W. Dilthey u. W. Nagel) 130, 160.

 C_{28} -Gruppe

$C_{28}H_{12}O_4Br_2$ 2,2-Dibrom-1,1'-dianthrachinolyl (E. Schwenk u. H. Waldmann) 130, 80.

$C_{28}H_{12}O_6N_2$ Dibenzoyle-diamino-obinizarin (H. Waldmann) 130, 98.

$C_{28}H_{21}O_2N_4$ (2-Phenyl-6-methoxy-4-chinoyl)-4-amino-antipyrin (H. John) 130, 803.

 C_{29} -Gruppe

$C_{29}H_{19}O_2N_2$ Azofarbstoff aus diaziertem 4-(8-Aminobenzoyl)-diphenyläther und β -Naphthol (W. Dilthey u. Mitarbeiter) 129, 201.

$C_{29}H_{18}O_2N$ Methylendioxyphenyl-phenylamino-diphenyl-oxo-butan (W. Dilthey u. W. Nagel) 130, 159.

$C_{29}H_{21}O_2N$ Methoxyphenyl-phenylamino-diphenyl-oxo-butan (W. Dilthey u. W. Nagel) 130, 159.

C₃₀-Gruppe

C₃₀H₂₈O₆N₂ Dimethoxy-dibenzoyldiamino-anthrachinon (H. Waldmann) 180, 97.

— 80 IV —

C₃₀H₂₈O₆N₂S Dimethoxy-di-p-toluolsulfamidoanthrachinon (H. Waldmann) 180, 96.

C₃₁-Gruppe

C₃₁H₂₉O₆N₄ N,N'-Bis-(2-phenyl-6-oxy-4-chinolyl)-harnstoff (H. John) 180, 311.

C₃₂-Gruppe

C₃₂H₂₄ as. Di-biphenyl-phenyläthylen (P. Pfeiffer u. P. Schneider) 129, 144.

C₃₂H₂₆O₆ 8',4'-Dimethoxy-7,8-dioxybenzylchromanon, Benzoyleverb. (P. Pfeiffer, C. Breith u. H. Hoyer) 129, 52.

— 82 IV —

C₃₂H₁₆O₆N₂Cl₂ Farbstoff aus Dichlormaleinsäuredichlorid u. 1-Aminoanthrachinon L. Leder) 180, 287.

C₃₃-Gruppe

C₃₃H₂₉O₆N₄ N,N'-Bis-(2-phenyl-4-chinoyl)-harnstoff (H. John) 180, 299.

C₃₃H₂₉O₆N₄ N,N'-Bis-(2-phenyl-6-methoxy-4-chinolyl)-harnstoff (H. John) 180, 324.

C₃₄-Gruppe

C₃₄H₂₀O₆Cl₂ Farbstoff aus Dichlormaleinsäuredichlorid und 1-Amino-4-methylanthrachinon (L. Leder) 180, 288.

C₃₄H₂₆O₆N₄ N,N'-Bis-(2-phenyl-4-chinoyl)-äthylendiamin (H. John) 180,

300.

C₃₅-Gruppe

C₃₅H₂₆O₆N₄ N,N'-Bis-(2-phenyl-6-methoxy-4-chinoyl)-harnstoff (H. John) 180, 299.

C₃₅H₂₆O₆N₄ N,N'-Bis-(2-phenyl-6-äthoxy-4-chinolyl)-harnstoff (H. John) 180, 339.

C₃₆-Gruppe

C₃₆H₂₆O₆N₄ N,N'-Bis-(2-phenyl-6-methoxy-4-chinoyl)-äthylendiamin (H. John) 180, 301.

C₄₆-Gruppe

C₄₆H₃₀O₆N₄ 4,4'-Di-(4(8)-aminobenzoyl)-diphenyläther, Azofarbst. mit β -Naphthol (W. Dilthey u. Mitarb.) 129, 202, 203.

C₆₆-Gruppe

C₆₆H₄₄N₆Cl Tri-(4-phenyl)-anilinblau (W. Dilthey u. R. Dinklage) 129, 29.

— 55 IV —

C₆₆H₄₄N₆O₆Cl Tri-(4-phenoxy)-anilinblau (W. Dilthey u. R. Dinklage) 129, 29.

C₆₆H₄₄N₆S₂Cl Tri-(4-phenthio)-anilinblau (W. Dilthey u. R. Dinklage) 129, 30.

