

***Journal für praktische
Chemie***

Tome 131/132

Volume 84

Berlin 1931-32

JOURNAL
FÜR
PRAKTISCHE
CHEMIE



GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

FORTGESETZT VON

HERMANN KOLBE UND E. VON MEYER

BAND 239



1 9 3 1

LEIPZIG / VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH

JOURNAL *CPm 127*
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 131



1 9 8 1

LEIPZIG / VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

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

Printed in Germany

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig



Inhalt

zu Band 131

(Neue Folge)

Erstes, zweites und drittes Heft

(Juli 1931)

	Seite
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn. W. Dilthey und Ferd. Quint: Beitrag zur Kenntnis der Oxydationsprodukte von Pyryleniumsalzen. (Über Pyryleniumverbindungen, XVIII).	1
Mitteilung aus dem Organisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Aachen. Maria Bredt-Savelsberg und Elisabeth Bund: Über Campherchinon-dithylacetal und seine Umwandlung in 2-Oxy-3-oxocamphan („2-Oxy-epicampher“, 2. Mitteilung über die Umwandlungen des Campherchinons. Mit 1 Figur	29
Mitteilung aus dem Organisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Aachen. J. Bredt: Über 3-Oxy-campher und 2-Oxy-epicampher sowie über die 3-Oxy-campher-(3-carbonsäure) und die 2-Oxy-(2-3-oxydo)-camphan-(3-carbonsäure). 4. Mitteilung über Oxy-campher. (Mitbearbeitet von M. Fischer)	49
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin. Ernst Bergmann: Zur Kenntnis der doppelten Bindung. (Bemerkungen zu der Notiz von P. Petrenko-Kritschenko).	68
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Deutschen Universität in Prag. Hans Waldmann: Über Benzanthrachinone	71
Mitteilung aus dem Laboratorium für angew. Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig. Gustav Heller: Umwandlung von Chinazolonen in Triazolinderivate, III. (Nach Versuchen von Rudolf Mecke)	82

	Seite
Mitteilungen aus der Chem. Abt. des Deutschen Hygienischen Institutes zu Prag.	
Hanns John und Emil Andraschko: Chinolinderivate, XXV. Synthese 2-phenylierter 2'-Methyl-4'-oxy-5'-i-propyl-4-chinoline	90

Viertes, fünftes und sechstes Heft

(Juli 1931)

Mitteilung aus dem Pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.	
K. Brand und Joseph Mahr: Beitrag zur Kenntnis der Reduktion aromatischer Mono- und Poly-Nitroverbindungen. (12. Mitteilung über die Reduktion von Nitro- und Poly-Nitroverbindungen	97
Mitteilungen aus dem Organischen Laboratorium der Technischen Hochschule Aachen.	
J. Bredt: Über rac.-Camphocarbonsäure, rac.-Borneol-carbonsäure, rac.-Bornylencarbonsäure und rac.-Epicampher sowie über rac.-Epicampher-mono- und -dibromid. (Mitbearbeitet von Elisabeth Drouven, Louis Schumann und Peter Scholl)	132
J. Bredt: Über die cis- und die cis-trans-Camphenhydrat-meso-carbonsäure und über rac. ortho- und para-Iso-borneol-carbonsäure	137
Mitteilung aus der Anorg. Abtlg. des Chem. Instituts der Universität Bonn.	
O. Schmitz-Dumont, B. Nicolajannis, E. Schnorrenberg und H. H. Saenger: Über die Polymerisation des Indols. II. Mitteilung. Die Einwirkung von wäßrigen Halogenwasserstoffen auf Indol. Mit 7 Figuren	146
Mitteilung aus dem Institut für angewandte Chemie der Universität Erlangen.	
M. Busch und Richard Schmidt: Über die Kupplungsreaktion zwischen Aldehydrazonen und Diazoverbindungen. Zur Kenntnis der Formazylobildung	182

Siebentes, achtes und neuntes Heft

(Juli 1931)

Mitteilung aus dem Chemisch-Technischen Laboratorium der Technischen Hochschule München.	
Hans Th. Bucherer und Egbert Möhlau: Über Antidiazotate und ihre Verwendung zur Darstellung von	

	Seite
Azofarbstoffen in Substanz und auf der Faser. Mit einer Figur im Text	198
Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.	
Burckhardt Helferich und Newell Meade Bigelow: Die Geschwindigkeit der Ätherbildung zwischen α -Methyl-d-glucosid und Triphenyl-methyl-chlorid in Pyridin. Mit einer Figur im Text	259
Mitteilung aus der Chem. Abtlg. des Deutschen Hygienischen Institutes zu Prag.	
Hanns John: Chinolinderivate, XXVI. Zur Kenntnis der 2-Phenyl-chinolin-3-carbonsäure und der 2-Phenyl-chinolin-4'-carbonsäure	266
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.	
R. Stollé: Über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf ω -Bromacetophenon. (Nach Versuchen von L. Frenkel, F. Hanusch und F. Pollecoff)	275
Mitteilung aus dem Laboratorium für Organische Chemie der Technischen Hochschule Delft (Holland).	
J. Böeseken und G. C. C. Schneider: Über den Verlauf der Oxydation der Doppelbindung mittels Peressigsäure und Perbenzoesäure	285

Zehntes Heft

(September 1981)

Mitteilung aus dem Organischen Institut der Deutschen Technischen Hochschule zu Prag (Prof. Dr. F. Wenzel).	
Ernst Eigenberger: Über ein isomeres Isoprenulfon (3. Mitteilung)	289
Mitteilung aus dem technologischen Institut der Universität Sofia.	
G. Rankoff: Die Umwandlung der Erucasäure in Brassidinsäure durch salpetrige Säure	293
Mitteilungen aus der Chem. Abtlg. des Deutschen Hygienischen Institutes zu Prag.	
Hanns John: Chinolinderivate, XXVII. Derivate der 2-Phenyl-3-methyl-chinolin-4-carbonsäure	301
Hanns John: Chinolinderivate, XXVIII. 2-Phenyl-3-methyl-4-amino-chinolin und 2-Phenyl-3-methyl-4-chlor-chinolin	309

	Seite
Hanns John: Chinolinderivate, XXIX. 2-(p)-Tolyl-4-amino-chinolin und 2-Phenyl-4-amino-chinolin-4'-carbonsäure	314
Hanns John: Chinolinderivate, XXX. Derivate der 2-Phenyl-chinolin-3-carbonsäure	328
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck.	
Josef Zehenter: Über eine Diphenylenoxydmonosulfosäure und das ihr entsprechende Sulfon	331

Elftes und zwölftes Heft

(September 1931)

Mitteilung 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. (II. Mitteilung.) Über den Mechanismus der Einwirkung von Brom auf diäthylphosphorigsaures Natrium	337
Mitteilung aus dem Institut für angewandte Chemie der Universität Erlangen.	
W. Renner: Über die Reaktion zwischen Halogenacetanilid und Phenylhydrazin	342
Mitteilungen aus der Chem. Abtlg. des Deutschen Hygienischen Institutes zu Prag.	
Hanns John: Chinolinderivate, XXXI. 2-Phenyl-3-amino-chinolin	346
Hanns John: Chinolinderivate, XXXII. 2-Phenyl-3-Halogen-chinoline	354
Mitteilung aus dem Laboratorium für organische Chemie am Chemischen A. M. Butlerow-Institut zu Kasan.	
B. A. Arbusow: Über die Oxydation organischer Verbindungen mit Peressigsäure und Perbenzoesäure	357
Mitteilung aus dem Organisch-Technischen Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich.	
H. E. Fierz-David: Die Anthrachinonsulfosäuren	373
K. Lauer: Die Anthrachinonsulfosäuren	375
Berichtigung zu der Arbeit von Ludmila Leder „Über Chloride und andere Derivate der Dichlormaleinsäure“	376
Berichtigung zu Bd. 130	376





Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Beitrag zur Kenntnis der Oxydationsprodukte von Pyryleniumsalzen

(Über Pyryleniumverbindungen, XVIII¹⁾)

Von W. Dilthey und Ferd. Quint

(Eingegangen am 8. April 1931)

Vor einigen Jahren machte P. Karrer²⁾ die interessante Beobachtung, daß Anthocyanfarbstoffe mit Wasserstoffsperoxyd in neutraler bzw. saurer Lösung sehr rasch der Oxydation anheimfallen, wobei farblose Körper zweifelhafter Konstitution entstehen.

Die Mitteilung dieser Reaktion traf zusammen mit analogen Beobachtungen, die im hiesigen Institut an auxochromfreien Benzopyryleniumsalzen gemacht worden waren. Wie schon kurz erwähnt³⁾, werden die Perchlorate vom 2-Oxy-1-naphthaldehyd sich ableitender Naphthopyryleniumsalze in Eisessiglösung durch Wasserstoffsperoxyd in der Kälte rasch oxydiert, wobei Farbe und eventuelle Fluoreszenz verschwinden und farblose Oxydationsprodukte erhalten werden. Diese Reaktion wurde nun auf eine Reihe von Benzopyryleniumsalzen und auch auf Salze des einfachen, arylierten Pyryleniums ausgedehnt, wobei sich zeigte, daß in allen Fällen sehr leicht Oxydation durch Wasserstoffsperoxyd eintritt, daß aber die Oxydationsprodukte aus schwer entwirrbaren Gemischen bestehen. In einigen Fällen jedoch

¹⁾ XVII. Mitteilung: Dies. Journ. [2] 114, 158 (1926).

²⁾ P. Karrer, Rose Widmer, A. Helfenstein, W. Hürliman, O. Nievergelt u. P. Monsarrat-Thoms, Helv. X, 729 (1927).

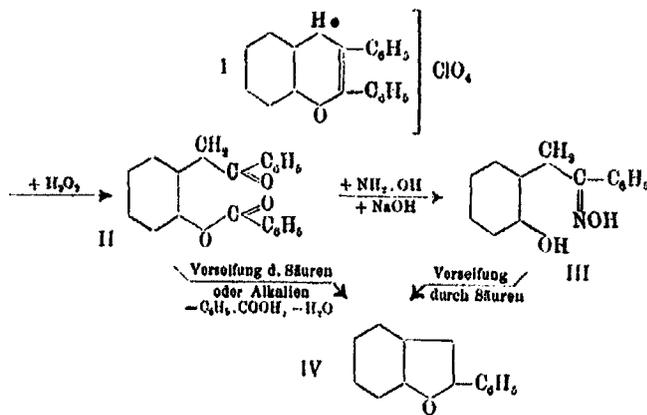
³⁾ W. Dilthey, C. Berres, E. Hölterhoff u. H. Wübken. dies. Journ. [2] 114, 179 (1926).

gelang es, aus den meist öligen Oxydationsprodukten krystallisierende Substanzen zu gewinnen und ihre Beziehungen zum Ausgangskörper zu ermitteln. Dabei erwies sich, daß der Verlauf der Oxydation bei verschiedenen Ausgangsmaterialien ganz verschieden sein kann, so daß es fast aussichtslos erschien, alle diese Produkte unter einheitlichem Gesichtspunkte zu ordnen. Schließlich gelang es aber doch zu zeigen, daß das erste faßbare Oxydationsprodukt bei allen untersuchten Pyryleniumsalzen analoger Art insofern ist, als es der Analyse nach stets ein Sauerstoffatom mehr hat als die dem Salz zugrunde liegende Pseudobase.

Karrer hat unter allem Vorbehalt angenommen, daß durch die Oxydation eine Ketogruppe in γ -Stellung des Pyryleniumringes entstehe. Unter unseren Oxydationsprodukten wären daher Derivate des Chromons oder seiner Aufspaltungsprodukte zu erwarten gewesen. Diese hätten durch Reduktion die Chromeniumsalze, aus denen sie entstanden waren, zurückliefern müssen, was jedoch nicht der Fall war. Da die Oxydation mit wäßrigen Lösungen von H_2O_2 (Perhydrol) vorgenommen wurde, wobei es auf die Konzentration wenig ankommt, dachte man anfangs daran, den Oxydationsprodukten die Formel der Pseudobase zu geben, in welche man ein Oxido-O-Atom einfügte, obwohl dies mit den Eigenschaften der Oxydationsprodukte schlecht harmonierte. Diese besitzen nämlich keine basischen Eigenschaften mehr, gestatten durch Reduktion keine Rückgewinnung der Salze und zeigen vor allen Dingen keine oxydierenden Eigenschaften, welche echten Oxidokörpern eigentümlich sind.

Die Oxydation mußte daher tiefer greifend gewirkt haben. Daß sie nicht den Weg über die aufgespaltene Pseudobase genommen hatte, ging daraus hervor, daß alle Oxydationsprodukte in kaltem, wäßrigem Alkali unlöslich waren. Erst beim Kochen wurde das phenolische Hydroxyl frei, denn jetzt trat Lösung ein. Als Spaltprodukt fand sich stets eine Säure vor, deren Natur mit dem Radikal der α -Stellung wechselte. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung ergab sich nun außer der Säure *o*-Oxy-desoxybenzoin bzw. dessen Derivate oder Homologe bzw. deren Umwandlungsprodukte.

Ausgehend vom 2,3-Diphenyl-benzopyryleniumperchlorat (I), erhält man folgende Produkte:

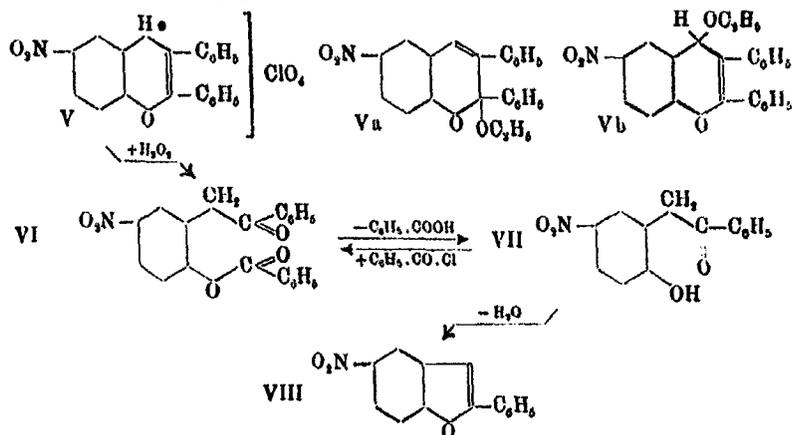


Die bei der Verseifung des Benzoylderivates (II) freiwerdende Benzoesäure wurde in Substanz gefaßt. Das von uns erhaltene 2-Phenyl-cumaron wurde durch Mischprobe mit einem nach Stoermer¹⁾ synthetisierten identifiziert. o-Oxy-desoxybenzoin erhielten wir vorläufig nicht, da es bei den angewandten Bedingungen spontan unter Wasserabspaltung in 2-Phenyl-cumaron übergeht. Es konnte jedoch in Form seines Oxims abgefangen werden, das sich durch saure Verseifung ebenfalls in 2-Phenyl-cumaron überführen ließ. Im Falle des 2,3-Diphenyl-6-nitrobenzopyryleniumperchlorats (V) gelang es jedoch auch, das freie 6-Oxy-3-nitro-desoxybenzoin (VII) zu erhalten, das infolge der Nitrogruppe ein auch in Lösung recht beständiges Alkalisalz liefert.

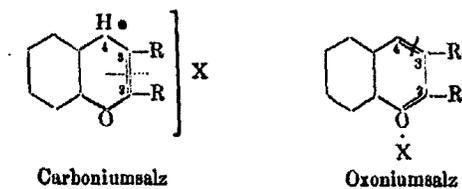
Hier gelingt es auch einwandfrei zu zeigen, daß die bei der Verseifung abgespaltene Benzoesäure als Benzoyl an der Hydroxylgruppe sitzt, da die Benzoylierung von (VII) in wäßrig alkalischer Lösung zum primären Oxydationsprodukt (VI) zurückführte. An dem Beispiel dieser Nitrokörper läßt sich auch gut zeigen, daß die Oxydation das Salz und nicht seine Pseudobase betrifft, deren Entstehung durch das im Perhydrol vorhandene Wasser ohne weiteres plausibel wäre. Behandelt man nämlich den unschwer aus (V) erhältlichen Äthyläther (Va) oder (Vb) mit H_2O_2 , so reagiert derselbe in

¹⁾ R. Stoermer, Ber. 36, 3979 (1903).

kaltem Alkohol überhaupt nicht; in kaltem Eisessig dauert es 24 Stunden bis 0,1 g oxydiert sind, wohingegen das Perchlorat(V) momentan angegriffen wird.



Damit ist nun festgestellt, daß die Oxydation mit Wasserstoffsperoxyd eine Aufspaltung des Pyryliumringes, dessen Vorhandensein durch die Natur der Spaltprodukte bewiesen wird, an einer 2,3-Stelle herbeiführt, die man nach der vielfach noch üblichen Formulierung eines Oxoniumsalzes mit 4-wertigem Sauerstoff gegenüber der 3,4-Bindung als die stabilere hat ansehen müssen. Wenn durch oxydativen Abbau die Lage einer Doppelbindung festgelegt werden darf, so müßte dieselbe hier zwischen den 2- und 3-C-Atomen liegen, was aber nur möglich ist, wenn man die Salze als Carboniumsalze mit heteropolarem 4-C-Atom auffaßt.¹⁾

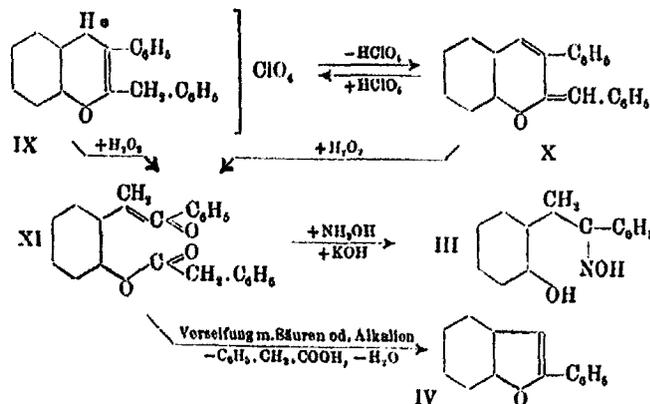


Die orthochinoide Oxoniumformel würde zwar auch eine

¹⁾ Neuerdings wurde es wahrscheinlich, daß die Oxydation an dem heteropolaren C-Atom (in diesem Falle α -C-Atom) einsetzt. Anm. b. d. Korr.

2,3-Lückenbindung haben, aus ihr würde aber *o*-Oxy-desoxybenzoin kaum entstehen können.

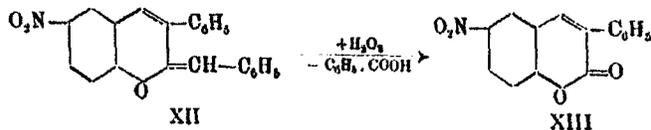
Daß die Oxydation auch dann an dieser Stelle (zwischen 2,3-C-Atom) einsetzt, wenn ein andersartiger Verlauf durchaus möglich ist, lehrt die Oxydation des aus Salicylaldehyd und Dibenzylketon erhältlichen 2-Benzyl-3-phenyl-benzopyrylenium-perchlorats (IX), welches durch Säureabspaltung leicht in die gelbe Anhydrobase (X) übergehen kann.



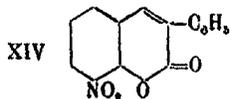
Wird die gelbe Anhydrobase (X) in Eisessig mit Wasserstoffsperoxyd oxydiert — es ist hierbei für das Endresultat ohne wesentliche Bedeutung, ob man bei der Oxydation Überchlorsäure zusetzt oder nicht, da die Säure nur reaktionsbeschleunigend wirkt —, so erhält man in der Kälte oder in mäßiger Wärme als Hauptprodukt den bei 103—104° schmelzenden Phenyllessigsäureester des *o*-Oxy-desoxybenzoin (XI), denn bei der Verseifung mit Säuren oder Alkalien erhält man einerseits Phenyllessigsäure, andererseits direkt 2-Phenyl-cumaron, während *o*-Oxy-desoxybenzoin auch hier nur in Form seines Oxime gefunden wurde. Die beiden letztgenannten Körper (III) und (IV) sind mit den beiden Abbauprodukten von (I) identisch.

Daß beide Körper (IX) und (X) bei der Oxydation mit H₂O₂ dieselben Produkte liefern und bei beiden Phenyllessigsäure als Spaltprodukt erscheint, ist bei dem Salz (IX) ohne weiteres verständlich. Daß es aber auch der Fall ist bei seiner Anhydrobase ist schon auffällig, obgleich bei der Oxy-

dation in Eisessig das Acetat oxydiert werden könnte. Die Oxydation geht aber auch in relativ guter Ausbeute in Methyl- oder Äthylalkohol ohne besonderen Säurezusatz, wobei das zu erwartende 8-Phenyl-cumarin nicht aufgefunden wurde. Hier müßte daher schon die Annahme gemacht werden, daß geringe Mengen Säure zur Salzbildung und damit zur Einleitung der Reaktion, die selbst säurebildend ist, genügen. Denn daß die wahre Anhydrobase entsprechend der Formel (X) an der α -ständigen Äthylenlücke angegriffen und zu einem Cumarinderivat oxydiert wird, lehrt ein Versuch, 2-Benzal-3-phenyl-6-nitrobenzopyran (XII) mit Wasserstoffsperoxyd + Überchlorsäure in Eisessig zu oxydieren.



Hier entstand unter Abspaltung von Benzoesäure, die nachgewiesen wurde, ziemlich glatt das noch unbekannte 8-Phenyl-6-nitro-cumarin (XIII), dessen Identität mit einem aus 5-Nitrosalicylaldehyd und Phenylessigsäure nach der Methode von W. Borsche¹⁾ synthetisierten Produkt die Mischschmelzpunktsprobe ergab. Ein analoges Resultat, also die Bildung von 8-Phenyl-6-nitro-cumarin (XIV), lieferte die Oxydation der Anhydrobase aus 3-Nitrosalicylaldehyd und Dibenzylketon.

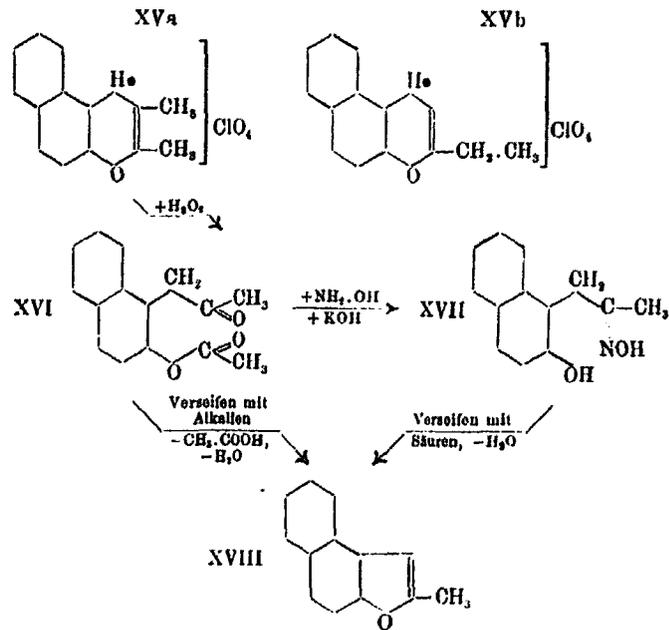


Eine Ursache für das verschiedene Verhalten von nitriertem und nichtnitriertem Ausgangsmaterial dürfte in der bedeutend geringeren Salzbeständigkeit der Nitropyryleniumsalze zu suchen sein, die auch als Perchlorate und bei Gegenwart überschüssiger Perchlorsäure die Säure leicht abspalten, so daß sie sich dem angreifenden Sauerstoff gegenüber in der Äthylenform befinden. In der Tat läßt sich von den beiden erwähnten nitrierten Äthylenkörpern nur (XII) in ein sehr unbeständiges, schon mit Äther zerfallendes Perchlorat über-

¹⁾ W. Borsche, Ber. 42, 3598 (1909).

führen, während die isomere Nitroverbindung bisher überhaupt nicht in ein festes Salz verwandelbar war.

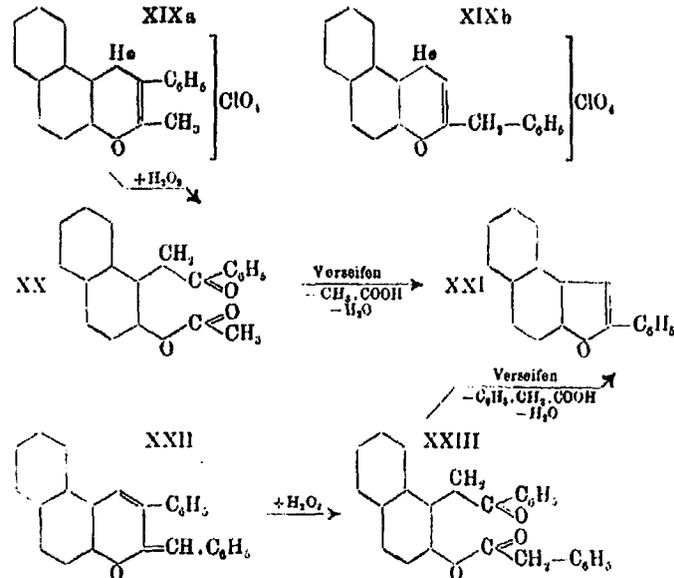
Die weniger salzbeständigen Nitroderivate liefern daher Cumarine; die beständigen nitrofreien Körper (IX) und (X) werden zu o-Oxy-desoxybenzoin-derivaten aufgespalten, enthalten also die Lücke zwischen 2- und 3-C-Atom. Letzteres ist aber nur möglich, wenn nicht der Äthylenkörper (X), sondern sein Salz es ist, das der Oxydation anheimfällt. Hierfür sprechen folgende Gründe: 1. Das Auftreten von Phenyl-essigsäure als Oxydationsprodukt und 2. die Tatsache, daß die Geschwindigkeit der Oxydation des Äthylenkörpers (X) bedeutend hinter derjenigen des Salzes (IX) zurücksteht. Das Salz (IX) oxydiert sich innerhalb weniger Minuten, während (X) in alkoholischer Lösung ohne besonderen Säurezusatz stundenlang gekocht werden muß und auch mit Eisessig allein bei Zimmertemperatur erst nach tagelangem Stehen aufoxydiert wird. Hieraus geht klar hervor, daß es die Salzform ist, die der Oxydation unterliegt.



Die Übertragung der Reaktion auf Naphthopyryleniumsalze zeigt einen ganz analogen Verlauf. So wird z. B. das aus 2-Oxy-1-naphthaldehyd und Methyläthylketon entstehende 2,3-Dimethyl-naphthopyryleniumperchlorat (XV a) zum Acetat des 2-Oxy-1-naphthyl-acetons (XVI) abgebaut, wobei 2-Methylnaphthocumaron (XVIII) und Essigsäure entsteht.

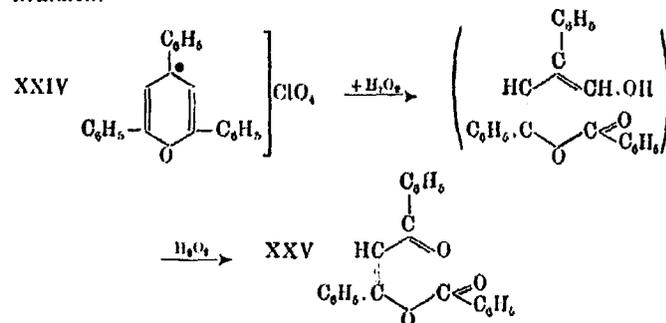
Dieser Abbau hat insofern strukturelle Bedeutung, als er Formel (XV a) für das Salz beweist und XV b ausschließt, denn dann wären Naphthocumaron und Propionsäure zu erwarten gewesen.

In derselben Weise läßt sich entscheiden, daß das Kondensationsprodukt von 2-Oxy-1-naphthaldehyd mit Phenylacetone der Formel (XIX a) und nicht (XIX b) entspricht, denn es liefert ebenso wie die Anhydrobase (XXII) des 2-Benzyl-3-phenylnaphthopyryleniumsalzes das 2-Phenyl-naphthocumaron (XXI); hier unter Abspaltung von Phenylessigsäure, dort von Essigsäure.



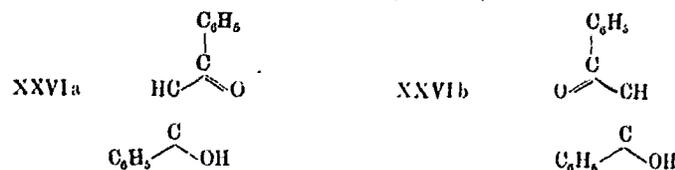
Auch die Salze des einfachen, aromatischen Pyryleniums sind der Oxydation mit Wasserstoffsperoxyd zugänglich. Eine Eisessigsuspension von 2,4,6-Triphenylpyryleniumperchlorat

(XXIV) verliert z. B. nach Zugabe von Wasserstoffsperoxyd in der Kälte nach einigen Tagen jede Fluorescenz, wobei fast totale Lösung eintritt. Es gelang, aus dem Reaktionsgemisch einen bei 108—109° schmelzenden Körper zu isolieren, der aber nicht mehr das augenscheinlich unbeständige primäre Oxydationsprodukt vorstellt, sondern sich als das bereits von L. Claisen¹⁾ beschriebene O-Benzolat des Dibenzoylmethans entpuppte. Die Oxydation hat demnach folgenden Verlauf genommen:



Bei dieser Oxydation verschwindet über ein nichtgefaßtes Zwischenprodukt das 3-C-Atom vollständig, so daß hier ein Schluß auf die Formulierung des Salzes nicht zulässig ist, da die Oxydation auch zwischen den 3- und 4-C-Atomen stattgefunden haben kann.

Andererseits läßt sich aus diesem Ergebnis eine Folgerung ziehen für die Konfiguration der 1,3-Diketone bzw. deren Enolformen. Da bei der Aufspaltung von Ringen, falls keine Umlagerung erfolgt, die Bildung von Cis-Formen zu erwarten ist, darf man schließen, daß in der Enolform des Dibenzoylmethans beide O-Atome einander zugeneigt sind und demgemäß Formel (XXVIa) und nicht (XXVIb) haben.



¹⁾ L. Claisen u. E. Haase, Ber. 36, 3679 (1903).

Da dieses Ergebnis mit der Fähigkeit dieser Diketone, Eisen- und Kupferkomplexe sowie zahlreiche Komplexe mit Metalloiden (Siliconiumsalze usw.) zu bilden, bei denen ebenfalls Cis-Stellung der O-Atome angenommen wird, übereinstimmt, wird man Umlagerungen als nicht wahrscheinlich zu betrachten haben und das Ergebnis als eine willkommene Bestätigung für Notwendigkeit der Cis-Stellung bei derartiger Komplexbildung betrachten dürfen.

Auch Tetraphenyl-pyryleniumperchlorat liefert Oxydationsprodukte mit Wasserstoffsuperoxyd. Da es unsymmetrisch gebaut ist, kann die Oxydation in verschiedener Richtung einsetzen, deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist.

Mit größter Leichtigkeit lassen sich auch mit H_2O_2 in 4-Stellung phenylierte Flavenium- und sogar Xantheniumsalze oxydieren. Die hierbei entstehenden Produkte sind ebenfalls noch Gegenstand der Untersuchung. Es ist auch beabsichtigt, die Reaktion auf einige Anthocyanidine und verwandte Körper zu übertragen.

Zusammenfassung

Es wird gezeigt, daß Benzo- und Naphtho-pyryleniumsalze sowie die Salze des einfachen Pyryleniums mit größter Leichtigkeit durch Wasserstoffsuperoxyd oxydiert werden, wobei eine Aufspaltung des Pyryleniumringes zwischen den C-Atomen in 2- und 3-Stellung erfolgt. Die Natur der Spaltprodukte beweist das Vorhandensein eines ringschließenden Sauerstoffatoms in den Salzen. Die leichte Oxydierbarkeit der Salze und die Spaltstelle sprechen gegen die Formulierung als Oxoniumsalze mit 4-wertigem Sauerstoff. Die Annahme eines Ringes mit drei konjugierten Lückenbindungen von benzolartiger Beständigkeit in den Salzen wird unhaltbar.

Experimenteller Teil

2-Benzal-3-phenyl-benzopyran¹⁾ (X)

Kondensiert man nach der Vorschrift von Leonie Neuhäus, indem man 2 g Dibenzylketon, 1,16 g Salicylaldehyd und 1 g Piperidin einen Tag stehen läßt, so verfestigt sich

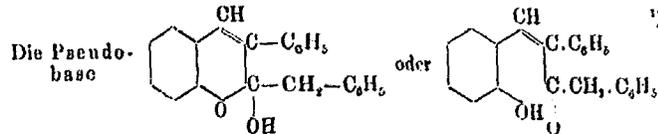
¹⁾ Leonie Neuhäus, Diss. Bonn 1929.

die Masse zu einem zähen Öl, aus dem sich durch Lösen in warmem Eisessig ein Krystallniederschlag gewinnen läßt, der aus einem Gemenge von farbloser Pseudobase und gelber Anhydrobase besteht. Um nur die letztere zu erhalten, kocht man das Öl mit 10 ccm Eisessig 4 Stunden am Rückfluß, fügt noch 20 ccm Eisessig hinzu und bringt nach dem Erkalten durch Kratzen mit einem Glasstab zur Krystallisation. Aus Alkohol erhält man zitronengelbe Nadeln vom Schmp. 112°, die sich in konz. Schwefelsäure orange lösen.

0,1467 g Subst.: 0,4794 g CO₂, 0,0746 g H₂O.

C ₂₂ H ₁₆ O	Ber. C 89,15	H 5,44
	Gef. „ 89,13	„ 5,69

Bei der Auflösung der Anhydrobase in Eisessig-Überchlorsäure beobachtet man auch eine braunrote Färbung. Das bei 182° schmelzende Perchlorat (vgl. unten) ist aber nur hellgelb.



Man trennt das oben beschriebene Gemisch durch kurzes Aufkochen in 0,5 n-Natronlauge, wobei die Pseudobase in Lösung geht. Beim Ansäuern scheidet sich ein flockiger Niederschlag aus, der am besten aus Benzol-Petroläther (1:1) umkrystallisiert wird. Schmp. 166—167°.

0,1030 g Subst.: 0,3175 g CO₂, 0,0533 g H₂O.

C ₂₁ H ₁₆ O ₂	Ber. C 84,04	H 5,77
	Gef. „ 84,01	„ 5,79

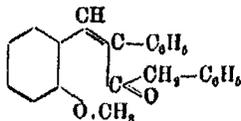
Behandelt man das Rohprodukt mit doppelt normaler Natronlauge und läßt nach dem Filtrieren abkühlen, so scheidet sich das Natriumsalz des o-Oxybenzylidenkörpers in feinen, orangeroten Nadelchen aus, die beim Trocknen über Phosphorpentoxyd rot werden.

0,0930 g Subst. gaben bei wiederholtem vorsichtigem Abrauchen mit konz. Schwefelsäure 0,0190 g Na₂SO₄.

C ₂₂ H ₁₇ O ₂ Na	Ber. Na 6,84	Gef. Na 6,61
---------------------------------------------------	--------------	--------------

¹⁾ Leonie Neuhaus, Diss. Bonn 1929.

Kondensation von Dibenzylketon und Salicylaldehyd-
methyläther mit Piperidin¹⁾



2 g Dibenzylketon und 1,3 g Salicylaldehydmethyläther werden in 10 ccm Alkohol und 1 g Piperidin gelöst. Beim Stehen über Nacht scheiden sich schöne weiße Blättchen ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 140–142° schmelzen. Sie stellen ein den früher beschriebenen analoges Piperidinaddukt vor.

0,1022 g Subst.: 0,3049 g CO₂, 0,0696 g H₂O.

C ₂₃ H ₂₀ O ₂ + C ₈ H ₁₁ N	Ber. C 81,3	H 7,5
	Gef. „ 81,2	„ 7,6

Abspaltung des Piperidins

Die Substanz wird unter Erwärmen in Eisessig gelöst. Nach dem Erkalten krystallisiert ein fast farbloses Pulver aus, vom Schmp. 138–139°, dessen Lösung in konz. Schwefelsäure orangefarbig ist.

0,1482 g Subst.: 0,4568 g CO₂, 0,0828 g H₂O.

C ₁₇ H ₈ O ₂	Ber. C 84,12	H 6,14
	Gef. „ 84,07	„ 6,25

Entmethylierung

3,7 g Kondensationsprodukt (Schmp. 138–139°) und 6,5 g Aluminiumbromid werden 4–5 Stunden in Benzol rückfließend gekocht. Unter Bromwasserstoffentwicklung scheidet sich ein dunkles Öl ab, das nach Verdunsten des Benzols mit Wasser aufgenommen und mit Äther ausgeschüttelt wird. Beim Ansäuern färbt sich der Äther gelb; nach Verdunsten des Äthers bleiben gelbe Krystalle vom Schmp. 112° zurück, die sich durch Mischschmelzpunkt identisch erwiesen mit dem voranstehend beschriebenen 2-Benzal-3-phenyl-benzopyran.

¹⁾ Leonie Neuhaus, Diss. Bonn 1929.

Oxydation des 2-Benzal-3-phenyl-benzopyrans

Zu einer Aufschlämmung von 5 g des gelben Anhydrokörpers Schmp. 112° in 50 ccm Eisessig gibt man 10 ccm Perhydrol. Nach einigen Tagen ist das gelbe Produkt ganz in Lösung gegangen; ein weißes, krystallines Pulver hat sich abgeschieden. Dieses wird durch Umlösen aus heißem Alkohol in feinen, verfilzten Nadelchen erhalten, die bei 195—196° schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure mit tiefroter Farbe lösen. Sie sind unlöslich in Natronlauge. Beim Einleiten von trockenem Jodwasserstoff in eine ätherische Lösung der Substanz wird Jod in Freiheit gesetzt. Ein Oxim konnte bisher nicht erhalten werden. Ausbeute 0,2 g. Der Körper wurde ebenfalls von L. Neuhaus¹⁾ erhalten durch Oxydation des 2-Benzal-3-phenyl-benzopyrans mit Kaliumpermanganat in Aceton.

5,082 mg Subst.: 16,180 mg CO₂, 2,29 mg H₂O. — 0,2197 g Subst.: in 10,82 g Benzol, 0,263° Depression. — 0,1504 g Subst.: in 10,82 g Benzol, 0,176° Depression. — 0,2924 g Subst.: in 19,18 g Nitrobenzol, 0,26° Depression.

Gef. C 86,56 H 5,04 M = 396, 405, 410

Die Formulierung dieses Oxydationsproduktes steht noch aus.

Phenylacessigsäureester des o-Oxy-desoxybenzoin (XI)

Die vom Körper Schmp. 196° befreite Essigsäurelösung wird in einen Überschuß von Wasser gegossen. Nach einiger Zeit hat sich ein zum Teil krystallinisch erstarrtes Öl abgeschieden, das durch Digerieren mit kaltem Alkohol ein fast farbloses Krystallpulver zurückläßt. Aus Alkohol fallen farblose, glänzende Rhomben vom Schmp. 103—104°. Sie sind unlöslich in Natronlauge und geben mit konz. Schwefelsäure eine gelbe Halochromie. Ausbeute 0,8 g.

0,2578 g Subst.: 0,7536 g CO₂, 0,1838 g H₂O. — 0,1800 g Subst.: in 11,70 g Benzol, 0,242° Depression. — 0,5818 g Subst.: in 11,70 g Benzol, 0,763° Depression.

C₂₂H₁₈O₃ Ber. C 80,00 H 5,46 M = 330
Gef. „ 79,83 „ 5,82 „ 326, 334

Man kommt zu demselben Körper, wenn man 2 g der Anhydrobase (Schmp. 112°) mit 30 ccm Methyl- oder Äthyl-

¹⁾ Leonie Neuhaus, Diss. Bonn 1929.

alkohol und 5 ccm Perhydrol 5—6 Stunden erhitzt, bis alles in Lösung gegangen ist. Die farblose Lösung, die nach Phenyl-essigsäureester riecht, reagiert gegen Lakmus sauer. Sie scheidet beim Verdünnen mit Wasser Krystalle ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol mit den oben beschriebenen identisch sind. Ihre Menge beträgt 1,015 g. Aus der Mutterlauge erhält man beim Einengen noch das durch Abspaltung von Phenyl-essigsäure aus dem primären Oxydationsprodukt gleichzeitig entstandene 2-Phenyl-cumaron (vgl. weiter unten), welches man allein zu fassen bekommt, wenn man die Oxydation des 2-Benzal-3-Phenyl-benzopyrans bei Gegenwart von Eisessig in der Hitze vornimmt.

Verseifung des Phenyl-essigsäureesters des o-Oxydesoxybenzoin mit methylalkoholischer Kalilauge unter gleichzeitigem Ringschluß zum 2-Phenyl-cumaron (IV)

0,1 g des Esters (Schmp. 103—104°) werden in 5 ccm Methylalkohol gelöst und mit 1 g KOH versetzt, wobei sofort Gelbfärbung auftritt. Man erhitzt 5 Minuten rückfließend, säuert mit konz. Salzsäure an und verdünnt mit Wasser, worauf das 2-Phenylcumaron krystallin ausfällt. Es wird mit Natronlauge und Wasser gewaschen. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol resultieren fettige, silberglänzende Blättchen vom Schmp. 121°, die alle Eigenschaften des in der Literatur beschriebenen 2-Phenyl-cumarons zeigen und mit einem nach Stoermer¹⁾ synthetisierten Produkt keine Depression geben. Ausbeute 0,045 g.

0,0988 g Subst.: 0,3133 g CO₂, 0,0471 g H₂O.

C ₁₄ H ₁₆ O	Ber. C 86,60	H 5,15
	Gef. „ 86,48	„ 5,33

Die Verseifung gelingt ebenfalls leicht mit Mineralsäuren.

Nachweis der Phenyl-essigsäure

Die stark nach Phenyl-essigsäure riechende saure Mutterlauge des Phenylcumarons (kocht man bei der Verseifung $\frac{1}{2}$ Stunde, so tritt Phenyl-essigsäuremethylestergeruch auf) wird

¹⁾ R. Stoermer, Ber. 36, 3979 (1903).

mit Äther ausgeschüttelt, der nach dem Abdampfen reine Phenyllessigsäure, die durch Mischschmelzpunkt identifiziert wurde, hinterläßt.

Oxim des o-Oxy-desoxybenzoin (III)

1 g Phenyllessigsäureester des o-Oxy-desoxybenzoin wird in 20 ccm Alkohol mit 1 g salzsaurem Hydroxylamin in 2 ccm Wasser und 2 ccm 50prozent. Kalilauge¹⁾ etwa 1 Stunde rückfließend gekocht. Es tritt intensiver Geruch nach Phenyllessigsäureäthylester auf. Beim Verdünnen mit viel Wasser entsteht eine milchige Trübung, aus der feine glänzende Nadelchen fallen.

Nach Umlösen aus verdünntem Alkohol schmelzen sie bei 138—139°.

5,0099 mg Subst.: 0,3048 ccm N (21°, 751 mm).²⁾

$C_{11}H_{13}O_4N$ Ber. N 6,16 Gef. N 6,23

Verseifung des o-Oxy-desoxybenzoinoxims unter gleichzeitigem Ringschluß zum 2-Phenyl-cumaron (IV)

Eine geringe Menge des Oxims wird in wenig Alkohol gelöst und mit einigen Tropfen 60—70prozent. Schwefelsäure 2—3 Minuten gekocht. Beim Verdünnen mit Wasser erhält man glänzende Blättchen, die bei 121° schmelzen. Ihre Identität mit 2-Phenyl-cumaron ergab die Mischprobe.

2-Benzyl-3-phenyl-benzopyryleniumperchlorat (IX)

Eine absolute ätherische Lösung von 2-Benzal-3-phenyl-benzopyran (X) läßt auf Zusatz von 70prozent. Perchlorsäure das Salz als hellgelbe, verfilzte Nadelchen fallen, die bei 182° unter Verpuffen schmelzen. Sie lassen sich aus heißem Eisessig, dem man einen Tropfen Perchlorsäure zusetzt, umkrystallisieren. Ihre Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb.

¹⁾ Ein Versuch mit Natriumacetat an Stelle von Kalilauge führte zum selben Ergebnis.

²⁾ Die Mikro-N-Bestimmungen in dieser Arbeit verdanken wir Herrn Dr. A. Hansen, Bonn. Die Mikro-C-II-Bestimmungen sind von Dr. A. Schoeller, Berlin.

0,1837 g Subst.: 0,0668 g AgCl.

$C_{22}H_{11}O_4Cl$ Ber. Cl 8,94 Gef. Cl 8,99

Beim Kochen mit verdünnten Alkalien oder Ammoniak geben sie 2-Benzal-3-phenyl-benzopyran zurück.

Oxydation des 2-Benzyl-3-phenyl-benzopyryleniumperchlorats

Phenyllessigsäureester des o-Oxy-desoxybenzoin (XI)

Versetzt man eine Aufschlammung von 0,5 g obigen Perchlorats in 5 ccm Eisessig mit 0,25 ccm Perhydrol, so tritt augenblicklich Lösung und Entfärbung ein (vergleiche die Oxydation der dem Salz zugrunde liegenden Anhydrobase (X), die Tage in Anspruch nimmt). Nach 5 Minuten wird die Oxydationslösung mit Wasser gefällt und das bis zum nächsten Tage abgeschiedene Öl mit Alkohol angerieben. Ein farbloses Krystallpulver vom Schmp. 103—104° scheidet sich ab. Ausbeute 0,12 g.

Ein Gemisch mit dem Oxydationsprodukt des 2-Benzal-3-phenyl-benzopyrans schmolz bei 103—104°.

2-Benzal-3-phenyl-6-nitro-benzopyran¹⁾ (XII)

Nach Birgit Stallmann¹⁾ resultieren bei der Kondensation von Dibenzylketon und 5-Nitro-salicylaldehyd mit Piperidin verschiedene Produkte, je nach den angewandten Versuchsbedingungen. Es zeigte sich, daß Dibenzylketon sowohl mit einem, als auch mit 2 Mol. Nitrosalicylaldehyd kondensiert werden konnte. In der Regel wurden beide Produkte nebeneinander gebildet. Um in guter Ausbeute nur das 2-Benzal-3-phenyl-6-nitro-benzopyran zu erhalten wurde folgende Methode ausgearbeitet: 1,5 g p-Nitrosalicylaldehyd²⁾ und 2 g Dibenzylketon werden in 15 ccm Alkohol aufgeschlammmt und trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Die Lösung erwärmt sich stark (kühlen) und färbt sich intensiv rot. Beginnt ein orangefarbener Niederschlag oder ein rotes Öl, welches alsbald erhärtet, auszufallen, so wird das Einleiten unterbrochen. Die nach einigen Stunden ausgeschiedene breiige Masse wird mit Alkohol gewaschen und aus Eisessig umkrystallisiert. Man erhält orange-

¹⁾ Birgit Stallmann, Diss. Bonn 1929.

²⁾ W. v. Miller, Ber. 20, 1927 (1887).

gelbe, verfilzte Nadelchen, die bei 195—196° zu orangerotem Öl schmelzen. Ausbeute 2—3 g.

Der Körper existiert in einer gelben und in einer — bei Gegenwart von Lösungsmitteln — instabilen orangeroten Form, die sich weder im Schmelzpunkt noch in den Analysendaten unterscheiden. Die stabile gelbe Form wird am besten durch langsames Auskrystallisieren aus Aceton, Alkohol oder Tetrachlorkohlenstoff + Petroläther erhalten, während die orangerote aus einer gesättigten heißen Benzol- oder Chloroformlösung mit Petroläther fällt. Beim Stehen in der Benzol-Petrolätherlösung verwandeln sich die orangeroten Krystalle innerhalb weniger Stunden in die gelben, wobei ein Einfluß des Lichtes nicht festgestellt werden konnte. Dasselbe ist der Fall beim Erhitzen. Bei 165—170° geht die orange Form in die gelbe über. Der umgekehrte Vorgang wurde selbst bei intensiver Bestrahlung der gelben Krystalle mit ultraviolettem Licht niemals beobachtet. Hierzu bedarf es anscheinend immer wieder der Umfällung. Ohne Lösungsmittel hält sich auch die orangerote Form monatelang unverändert.

Analyse der gelben Form¹⁾:

0,1323 g Subst.: 0,3760 g CO₂, 0,0532 g H₂O. — 0,1404 g Subst.: 5,0 ccm N (80°, 767 mm).

C ₂₂ H ₁₆ O ₃ N	Ber. C 77,42	H 4,48	N 4,10
	Gef. „ 77,51	„ 4,5	„ 4,05

Analyse der orangeroten Form:

0,1570 g Subst.: 0,4460 g CO₂, 0,0634 g H₂O.

C ₂₂ H ₁₆ O ₃ N	Ber. C 77,42	H 4,48
	Gef. „ 77,48	„ 4,52

Das 2-Benzyl-3-phenyl-6-nitro-benzopyryleniumperchlorat, welches sich nach mehrstündigem Stehen einer benzolischen Lösung obiger Anhydrobase mit überschüssiger 70proz. Perchlorsäure in blaßgelben Blättchen gebildet hatte, erwies sich als so unbeständig, daß es schon beim Waschen mit absolutem Äther sofort die Anhydrobase zurückgab.

¹⁾ Die Analyse wurde der Dissertation von Birgit Stallmann, Bonn 1929, entnommen.

3-Phenyl-6-nitro-cumarin (XIII)

In Vorversuchen wurde festgestellt, daß die Oxydation des 2-Benzal-3-phenyl-6-nitro-benzopyrans stets zum entsprechenden Cumarin führt, gleichgültig, ob man den Versuch in der Hitze oder in der Kälte, mit oder ohne Perchlorsäure vornimmt. Am besten arbeitet man wie folgt: 2 g des gelben Kondensationsproduktes Schmp. 196° werden mit 20 ccm Eisessig und 5 ccm Perhydrol 20—30 Minuten am Rückfluß erhitzt, bis alles in Lösung gegangen und die Flüssigkeit stark verblaßt ist. Hierbei beginnt das Oxydationsprodukt schon auszufallen. Aus Eisessig umkrystallisiert, erhält man farblose Nadelchen oder Blättchen, die bei 252—253° schmelzen. Ausbente 1,1 g. In konz. Schwefelsäure lösen sie sich mit blaß grünlichgelber Farbe.

0,2119 g Subst.: 0,5219 g CO₂, 0,0721 g H₂O. — 0,1910 g Subst.: 8,45 ccm N (17°, 756 mm).

C ₁₆ H ₉ O ₄ N	Ber. C 67,42	H 3,37	N 5,24
	Gef. „ 67,17	„ 3,8	„ 5,18

Die Mutterlauge wurde ausgeäthert und die nach dem Verdunsten des Äthers abgeschiedenen Krystalle durch Mischschmelzpunkt als Benzoesäure identifiziert.

Synthese des 3-Phenyl-6-nitro-cumarins¹⁾

3 g p-Nitrosalicylaldehyd werden mit 2,7 g Phenyleisigsäure und 25 Tropfen Piperidin auf dem Wasserbad kurze Zeit erwärmt und dann in ein auf 150° vorgewärmtes Ölbad eingebracht. Nachdem die Temperatur 1—1½ Stunden auf 170 bis 180° gehalten wurde, erstarrt die Masse beim Erkalten zu einem festen braunschwarzen Krystallkuchen. Mit warmem Eisessig digeriert, erhält man hieraus kleine Nadelchen, die nach Umlösen aus Eisessig den Schmelzp. 252—253° zeigen. Ein Gemisch mit dem Oxydationsprodukt des 2-Benzal-3-phenyl-6-nitro-benzopyrans zeigt keine Schmelzpunkterniedrigung.

0,1556 g Subst.: 7 ccm N (16°, 756 mm).

C ₁₆ H ₉ O ₄ N	Ber. N 5,24	Gef. N 5,25
-------------------------------------------------	-------------	-------------

¹⁾ Vgl. W. Borsche, Ber. 42, 3598 (1909).

2-Benzal-3-phenyl-8-nitro-benzopyran

Arbeitet man unter gleichen Bedingungen wie bei der Kondensation von p-Nitrosalicylaldehyd mit Dibenzylketon, so erhält man bei Verwendung des o-Nitrosalicylaldehyds prächtig kirschrote Nadeln vom Schmp. 145,5°. Konz. Schwefelsäure nimmt sie mit gelber Farbe auf.

0,1757 g Subst.: 0,4987 g CO₂, 0,0662 g H₂O. — 6,170 mg Subst.: 0,229 ccm N (19°, 753 mm).

C ₂₁ H ₁₆ O ₃ N	Ber. C 77,42	H 4,43	N 4,10
	Gef. „ 77,10	„ 4,22	„ 4,30

Die Bildung eines Perchlorats aus der Anhydrobase konnte bisher nicht beobachtet werden.

3-Phenyl-8-nitro-cumarin (XIV)

Man oxydiert unter denselben Bedingungen, wie bei der Oxydation des 2-Benzal-3-phenyl-6-nitro-benzopyrans angegeben, und erhält farblose Nadelchen, die bei 238,5—240° schmelzen. Ihre Lösung in konz. Schwefelsäure ist grünlichgelb.

0,1768 g Subst.: 0,4849 g CO₂, 0,0591 g H₂O. — 3,6165 mg Subst.: 0,1715 ccm N (20°, 759 mm).

C ₁₆ H ₈ O ₄ N	Ber. C 67,42	H 3,37	N 5,24
	Gef. „ 67,28	„ 3,75	„ 5,51

2,3-Diphenyl-benzopyryleniumperchlorat¹⁾ (I)

5 g Desoxybenzoin und 3,1 g Salicylaldehyd werden in 25 ccm Alkohol gelöst und mit trockenem HCl-Gas gesättigt (kühlen). Die rote Lösung läßt auf Zusatz von 70 prozent. Überchlorsäure sofort das Salz als gelbes, krystallines Pulver fallen. Es ist analysenrein und schmilzt unter Zersetzung bei 245°, wenn man die Temperatur auf diesem Punkt hält; erhitzt man weiter, so kann der Zersetzungspunkt bis zu 10° höher gefunden werden. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist gelb mit grüner Fluorescenz. Ausbeute 7—8 g.

0,1185 g Subst.: 0,2862 g CO₂, 0,0426 g H₂O. — 0,1893 g Subst.: 0,0520 g AgCl.

C ₂₁ H ₁₆ O ₆ Cl	Ber. C 65,80	H 3,92	Cl 9,27
	Gef. „ 65,89	„ 4,02	„ 9,23

¹⁾ Abgeänderte Vorschrift von H. Decker und Th. Fellenberg, A. 364, 34 (1908).

Benzoessäureester des o-Oxy-desoxybenzoins (II)

6 g feingepulvertes 2,3-Diphenyl-benzopyryleniumperchlorat werden in 40 ccm Eisessig aufgeschlämmt und mit 2 ccm Perhydrol versetzt. Bei einer Temperatur von 30—40° tritt nach einiger Zeit Lösung und Entfärbung ein und fast farblose Krystalle beginnen auszufallen. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol (Tierkohle) ist der Schmelzpunkt konstant 106—107°. Farblose, lange, glänzende Nadeln, deren Menge 1,6 g beträgt. Aus der Oxydationslösung fällt mit Wasser ein Öl, welches in warmem Alkohol aufgenommen wird und nach einigem Stehen noch Krystalle ausscheidet, so daß die Gesamtausbeute auf 2 g steigt. Konz. Schwefelsäure löst die gepulverten Nadelchen mit gelber Farbe ohne Fluorescenz. Ein Tropfen NaOH ruft in einer kalten, alkoholischen Lösung sofort intensive orangegelbe Färbung hervor. Unlöslich in kalter, wäßriger Natronlauge.

3,094 mg Subst.: 9,011 mg CO₂, 1,421 mg H₂O. — 0,1297 g Subst.: 0,3777 g CO₂, 0,0802 g H₂O.

0,1920 g Subst.: in 12,88 g Benzol 0,250° Depression.

0,1572 g " : " 12,88 g " 0,195° " "

0,2570 g " : " 21,28 g Nitrobenzol 0,28° Depression.

0,3950 g " : " 21,28 g " 0,40° " "

C ₁₁ H ₁₀ O ₂	Ber. C	79,72	H	5,10	M	316
	Gef. "	79,43	"	5,14	"	306, 302
	"	79,42	"	5,19	"	321, 325

Kocht man eine alkoholische Lösung des Esters mit salzsaurem Hydroxylamin und 50 Prozent Kalilauge, so erhält man unter Abspaltung von Benzoessäure ein Oxim (III), welches identisch ist mit dem aus (XI) gewonnenen (Mischprobe).

Verseifung des Benzoessäureesters des o-Oxy-desoxybenzoins (Schmp. 106—107°) mit methylalkoholischer Kalilauge unter gleichzeitigem Ringschluß zum 2-Phenyl-cumaron (IV).

1 g des Oxydationsproduktes vom Schmp. 107° wird mit 20 ccm methylalkoholischer Kalilauge (1:4) etwa eine Stunde rückfließend erhitzt. Man säuert die orangegelbe Lösung mit konz. Salzsäure an und verdünnt mit Wasser. Das 2-Phenyl-cumaron wird sofort krystallin erhalten und zeigt nach einmaligem Umlösen aus verdünntem Alkohol den Schmp. 121°.

Ausbeute 0,55 g. Im Gemisch mit dem synthetischen Produkt trat keine Schmelzpunkterniedrigung auf.

2, 3-Diphenyl-6-nitro-benzopyryleniumperchlorat (V)

5 g Desoxybenzoin und 3,8 g p-Nitrosalicylaldehyd werden in 50 ccm warmem Alkohol gelöst; dann wird bis zur Sättigung trockner Chlorwasserstoff eingeleitet, wobei sich die Lösung stark erwärmt und allmählich dunkelrot färbt. Auf Zusatz von 70 prozent. Perchlorsäure fällt beim Reiben mit einem Glasstab das Salz fast rein als gelbes, krystallines Pulver. Es wird auf einer großen Nutsche scharf abgesaugt und ungewaschen an der Luft getrocknet. Aus Eisessig, dem man einen Tropfen Perchlorsäure zugesetzt hat, krystallisiert es in gelben, glänzenden Blättchen, die bei 245° unter Verpuffen schmelzen. Zur weiteren Verarbeitung ist das Umkrystallisieren unnötig. Ausbeute 8 g. Konz. Schwefelsäure nimmt die Substanz gelb auf; selbst nach Wochen zeigt sich keine Fluorescenz.

0,1229 g Subst.: 0,2658 g CO₂, 0,0874 g H₂O. — 0,1172 g Subst.: 0,0890 g AgCl.

C ₂₁ H ₁₄ O ₄ NCl	Ber. C 58,95	H 3,28	Cl 6,29
	Gef. „ 58,98	„ 3,41	„ 8,28

2, 3-Diphenyl-6-nitro-benzopyranol

(Entsprechend Formel Va oder Vb: C₂H₅ = H)

Das vorher beschriebene Perchlorat ist ziemlich empfindlich gegen Hydrolyse; versetzt man eine Aufschlämmung in Eisessig mit einigen Tropfen Wasser, so geht es sofort in Lösung, und man erhält nach 2—3 Minuten einen gelblichen Niederschlag, der chlorfrei ist. Es liegt hier die Pseudobase des Benzopyryleniumsalzes vor. Um sie sofort rein und krystallin zu erhalten, verfährt man am besten wie folgt: Ganz reines Perchlorat wird mit wenig Eisessig zum Sieden erhitzt und tropfenweise Wasser zugesetzt. Wenn alles Salz hydrolysiert und in Lösung gegangen ist, fügt man noch bis zur Trübung Wasser hinzu und läßt erkalten. Die Pseudobase fällt rein aus in hellgelben Kryställchen vom Schmp. 162°. Ihre warme Eisessiglösung gibt mit Perchlorsäure sofort das Salz vom Schmp. 245° zurück. Sie lösen sich leicht in verdünntem Ammoniak, Natriumcarbonat und Natronlauge. Aus letzterer erhält man in feinen, orangeroten Nadelchen ein Natriumsalz.

Löst man dieses in Eisessig und verdünnt mit Wasser, so resultiert wieder die Pseudobase vom Schmp. 162°.

0,0940 g Subst.: 0,2605 g CO₂, 0,0368 g H₂O. — 3,212 mg Subst.:
0,1285 ccm N (19°, 749 mm).

C ₁₁ H ₁₀ O ₄ N	Ber. C 73,04	H 4,85	N 4,06
	Gef. „ 72,88	„ 4,02	„ 4,39

Die Pseudobase löst sich in wasserfreiem Aceton fast farblos; auf Zusatz eines Tropfens Wasser tritt Gelbfärbung auf.

Äthyläther des 2,3-Diphenyl-6-nitro-benzopyranols (Formel Va oder Vb)

Man löst 2,3-Diphenyl-6-nitro-benzopyryleniumperchlorat in heißem Äthylalkohol. Aus der blaßgelben Lösung fallen fast farblose, flache Prismen vom Schmp. 126,5—127,5°. Sie besitzen kein Chlor mehr und lösen sich mit der Farbe der Pseudobase in konz. Schwefelsäure.

0,0851 g Subst.: 0,2317 g CO₂, 0,0411 g H₂O.

C ₂₁ H ₁₉ O ₄ N	Ber. C 74,00	H 5,09
	Gef. „ 74,26	„ 5,40

In derselben Weise erhält man durch Umlösen des Perchlorats aus Methylalkohol den Methyläther als Prismen vom Schmp. 136—137°. Aus einer Eisessiglösung fällt mit Perchlorsäure sofort das Salz vom Schmp. 245°. Auf eine nähere Untersuchung dieser Äther sowie der Pseudobase wurde verzichtet.

Oxydation der Äther

Überläßt man bei Zimmertemperatur eine Aufschlämmung von 0,1 g dieser Äther in Alkohol oder Eisessig nach Zusatz von Perhydrol sich selbst, so tritt bei Verwendung von Eisessig im Laufe von 24 Stunden Oxydation zu (VI) ein, während bei Verwendung von Alkohol selbst nach 48 Stunden das Ausgangsprodukt vollkommen unverändert zurückgewonnen wird.

Benzoessäureester des 6-Oxy-3-nitro-desoxybenzoins (VI)

5 g staubfein zerkleines 2,3-Diphenyl-6-nitro-benzopyrylenium-perchlorat (Schmp. 245°) werden in 30 ccm Eisessig aufgeschlämmt. Nach Hinzufügen von 1,5 ccm Perhydrol tritt sofort Lösung ein, und nach 2—3 Minuten fällt das Oxy-

dationsprodukt in fast farblosen Krystallen aus. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man farblose, perlmutterglänzende Blättchen, die bei 111—112° schmelzen. Ihre Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist gelb. Ausbeute 1,7 g.

4,500 mg Subst.: 11,485 mg CO₂, 1,760 mg H₂O. — 3,922 mg Subst.: 0,145 ccm N (20°, 754 mm).

C ₁₁ H ₁₀ O ₆ N	Ber. C 69,80	H 4,16	N 3,88
	Gef. „ 69,61	„ 4,38	„ 4,27

6-Oxy-3-nitro-desoxybenzoin (VII)

1 g Ester vom Schmp. 111—112° wird mit 100 ccm verdünnter Natronlauge (spez. Gew. 1,04) ungefähr 5 Minuten gekocht. Beim Ansäuern der heißen, dunkelbraunen Lösung mit konz. Salzsäure scheidet sich das Spaltprodukt in farblosen, verfilzten Nadelchen aus, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert bei 182—183° schmelzen. Sie lösen sich spielend mit orangeroter Farbe in verdünntem Ammoniak, Natronlauge und Natriumcarbonat, woraus sie mit Säuren unverändert wieder abgeschieden werden können.

5,070 mg Subst.: 12,235 mg CO₂, 1,97 mg H₂O. — 4,734 mg Subst.: 0,2298 ccm N (20°, 763 mm).

C ₁₁ H ₁₁ O ₆ N	Ber. C 65,37	H 4,28	N 5,45
	Gef. „ 65,82	„ 4,35	„ 5,67

Das Filtrat wird mehrmals mit Äther ausgezogen, der beim Verdunsten lange Nadeln vom Schmp. 119—120° hinterläßt. Ihr Mischschmelzpunkt mit Benzoesäure zeigt keine Depression.

Wasserabspaltung aus 6-Oxy-3-nitro-desoxybenzoin Ringschluß zum 2-Phenyl-5-nitro-cumaron (VIII)

0,5 g des 6-Oxy-3-nitro-desoxybenzoin wird in 50 ccm über Natriumdraht getrocknetem Benzol am Rückfluß mit aufgesetztem P₂O₅-Rohr und eingeschliffenem Kolben gelöst. Unter Umschütteln versetzt man mit 5 Spachtelspitzen P₂O₅ und erhitzt 10 Minuten auf dem Wasserbad. Dann fügt man nochmals etwas P₂O₅ hinzu, kocht und wiederholt diese Operation noch zweimal. Nach insgesamt einstündigem Kochen gießt man den gutgekühlten Kolbeninhalt auf Eis und überschichtet mit 300 ccm Äther. Ist das Eis geschmolzen, so macht man schwach

alkalisch und trennt die wäßrige Schicht von der Äther-Benzol-lösung. Diese wird mit Wasser durchgeschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet und nach dem Abdampfen des Äthers in offener Schale zum Verdunsten gebracht. Es hinterbleibt ein zum Teil öligler Rückstand, der nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Essigsäureanhydrid in Form von blaßgelben Blättchen erhalten wird, die bei 159—160° schmelzen. Sie lösen sich nicht mehr in Natronlauge. In heiße konz. Schwefelsäure gehen sie mit schwach grünlichgelber Farbe und fallen beim Erkalten unverändert wieder aus. Die Lösungen des 6-Oxy-3-nitro-desoxybenzoin sowie seines Benzoessäureesters in konz. Schwefelsäure scheiden nach längerem Stehen ebenfalls Krystalle des 2-Phenyl-5-nitro-cumarons aus.

4,981 mg Subst.: 12,840 mg CO₂, 1,69 mg H₂O. --- 3,825 mg Subst.: 0,1704 ccm N (21°, 768 mm).

C ₁₄ H ₉ O ₃ N	Ber. C 70,30	H 3,77	N 5,86
	Gef. „ 70,30	„ 3,80	„ 5,89

Die Wasserentziehung gelingt ebenfalls leicht durch Erwärmen mit Eisessig und wenig konz. Schwefelsäure.

Benzoylierung des 6-Oxy-3-nitro-desoxybenzoin (VI)

Eine Lösung von 0,2 g 6-Oxy-3-nitro-desoxybenzoin in 3 ccm 10 Prozent wäßriger Natronlauge wird mit 0,3 ccm Benzoylchlorid geschüttelt, worauf sie sich sofort entfärbt. Nachdem man 10 ccm Wasser zugesetzt hat, verfestigt sich das Reaktionsprodukt. Beim Verreiben der Masse mit Äther scheidet sich ein farbloses Pulver ab, das nach Umlösen aus Alkohol in glänzenden Blättchen vom Schmp. 111—112° erhalten wird.

Ihre Identität mit dem Oxydationsprodukt des 2,3-Diphenyl-6-nitro-benzopyryleniumperchlorats ergab sich durch die Mischprobe.

Arbeitet man in Pyridin, so erhält man ein Dibenzoylderivat des 6-Oxy-3-nitro-desoxybenzoin vom Schmp. 157—158°, welches durch kurzes Kochen in Eisessig mit einigen Tropfen konz. Schwefelsäure ebenfalls leicht in das 2-Phenyl-5-nitro-cumaron überführbar ist.

3,680 mg Subst.: 9,680 mg CO₂, 1,39 mg H₂O.

C ₂₂ H ₁₇ O ₃ N	Ber. C 72,24	H 4,12
	Gef. „ 72,35	„ 4,28

Essigsäureester des 2-Oxy-1-naphthyl-acetons (XVI)

Die Analyse und Molekulargewichtsbestimmung¹⁾ des bereits mitgeteilten²⁾ Oxydationsproduktes (Schmp. 114°) von 2,8-Dimethyl-naphthopyryleniumperchlorat ergab folgende Werte:

0,2026 g Subst.: 0,5524 g CO₂, 0,1058 g H₂O. — 0,02628 g Subst.:
0,2665 g Campher, 16° Depression.

C ₁₈ H ₁₄ O ₂	Ber. C 74,35	H 5,83	M 242,1
	Gef. „ 74,36	„ 5,84	„ 244,2

Die Farberscheinungen in konz. Schwefelsäure entsprechen denjenigen des 2-Methyl-naphthocumarons.

2-Methyl-naphthocumaron (XVIII)

Man kocht den voranstehend beschriebenen Ester mit 10 Prozent Natronlauge etwa 5 Minuten, worauf er unter Rotfärbung in Lösung geht. Beim Ansäuern mit konz. Salzsäure fällt ein rotbraunes Öl, das beim Abkühlen sofort erstarrt. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhält man farblose Blättchen vom Schmp. 57—58°, die sich nicht mehr in Natronlauge lösen. Konz. Schwefelsäure nimmt sie gelb mit grüner Fluorescenz auf, die nach einigen Tagen verschwindet und einer blauen Farbe Platz macht.

4,891 mg Subst.: 15,860 mg CO₂, 2,43 mg H₂O.

C ₁₈ H ₁₆ O	Ber. C 85,71	H 5,50
	Gef. „ 85,65	„ 5,56

Oxim des 2-Oxy-1-naphthyl-acetons³⁾ (XVII)

Zur Lösung von 1 g des Esters (Schmp. 114°) in 8 ccm Alkohol gibt man erkaltete Lösungen von 0,5 g Hydroxylaminchlorhydrat in 1,5 ccm Wasser und 1 g Kali in 1 ccm Wasser. Das Reaktionsgemisch wird 10 Minuten unter Rückfluß auf dem Wasserbade erhitzt und nach starker Verdünnung mit

¹⁾ Beide wurden von C. Berres ausgeführt.

²⁾ W. Dilthey, C. Berres, E. Hölterhoff und H. Wübken, dies. Journ. 114, 192 (1926).

³⁾ Nach Versuchen von C. Berres.

Wasser vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Das Oxim fällt in kleinen Nadeln aus, die nach Umlösen aus Ligroin bei 186° schmelzen. In alkalischer Lösung zeigt das Produkt blaue Fluorescenz. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit der Farbe des 2-Methyl-naphthocumarons.

3,919 mg Subst.: 0,2195 ccm N (20°, 754 mm).

$C_{13}H_{13}O_2N$ Ber. N 6,17 Gef. N 6,47.

Auch dieses Oxim konnte mit 70prozent. Schwefelsäure zum 2-Methyl-naphthocumaron vom Schmp. 58° unter Ring-schluß verseift werden, womit seine Konstitution sichergestellt ist (XVIII).

Essigester des 2-Oxy-1-naphthyl- ω -acetophenons (XX)

Analyse des bereits erwähnten¹⁾ Oxydationsproduktes vom Schmp. 142,5° (in der ersten Mitteilung¹⁾ mit 144° angegeben) von 2-Methyl-3-phenyl-naphthopyryleniumperchlorat:

5,00 mg Subst.: 14,47 mg CO₂, 2,42 mg H₂O.

$C_{16}H_{16}O_2$ Ber. C 78,91 H 5,3
Gef. „ 78,98 „ 5,42

2-Phenyl-naphthocumaron (XXI)

Man führt die Verseifung des Esters (Schmp. 142,5°) mit methylalkoholischem Kali (1 : 4) durch. 2-Phenyl-naphthocumaron, welches am besten aus Methylalkohol umkrystallisiert wird, schmilzt bei 143—144°. Es löst sich in konz. Schwefelsäure orangegelb mit grünblauer Fluorescenz, die beim Stehen unter Verschwinden der Fluorescenz in blau übergeht. In Natronlauge ist es unlöslich.

3,77 mg Subst.: 12,225 mg CO₂, 1,67 mg H₂O.

$C_{18}H_{18}O$ Ber. C 88,49 H 4,84
Gef. „ 88,44 „ 4,96

Die abgespaltene Essigsäure konnte in der bis zur Trockne eingedampften alkalischen Mutterlauge durch die Kakodylreaktion nachgewiesen werden.

¹⁾ W. Dilthey, C. Berres, E. Hölterhoff u. H. Wübken, dies. Journ. [2] 114, 196 (1926).

Phenylessigester des 2-Oxy-1-naphthyl-*o*-aceto-phenons (XXIII)

Die Oxydation des 2-Benzal-3-phenyl-naphthopyrans¹⁾, welche analog den vorher beschriebenen verläuft, führt zu einem mikrokristallinen, farblosen, seidenglänzenden Niederschlag, welcher bei 126—127° schmilzt. Seine Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangefarben mit grünblauer Fluorescenz, die im Laufe eines Tages verschwindet und in eine tiefblaue Farbe übergeht.

4,998 mg Subst.: 15,020 mg CO₂, 2,36 mg H₂O.

C ₁₆ H ₁₀ O ₂	Ber. C 82,07	H 5,18
	Gef. „ 82,05	„ 5,29

Aus voranstehendem Ester wurde durch Verseifung mit methylalkoholischer Kalilauge (1:4) unter Abspaltung von Phenylessigsäuremethylester (Geruch) und gleichzeitiger Ringschließung 2-Phenyl-naphthocumaron vom Schmp. 143—144° gebildet. Im Gemisch mit dem durch Verseifung von (XX) erhaltenen Produkt trat keine Depression auf.

Oxydation des 2,4,6-Triphenylpyrylenium-perchlorats (XXIV),

O-Benzooat des Dibenzoylmethans (XXV)

Eine Suspension von 5 g Triphenylpyryleniumperchlorat²⁾ in 80 ccm Eisessig wird nach Hinzufügen von 10 ccm Perhydrol bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Nach 5—6 Tagen ist das Salz ganz in Lösung gegangen und die blaugrüne Fluorescenz verschwunden. Eine geringe Menge eines schmutzigweißen Pulvers hat sich abgeschieden, welches aus Nitrobenzol in kleinen Nadeln fällt, deren Menge jedoch nicht zu einem Schmelzpunkt ausreichte. Mit konz. Schwefelsäure geben sie eine kirschrote Halochromie.

¹⁾ W. Dilthey u. H. Wübken, Ber. 61, 963 (1928). Nach Untersuchungen von L. Neubaus, a. a. O., erhält man denselben Körper, wenn man 2 g Dibenzylketon und 1,64 g Oxynaphthaldehyd mit 1 g Piperidin kondensiert. Es entsteht ein sehr dunkles Produkt, das beim Erwärmen mit Eisessig und Abkühlen gleich einen Krystallniederschlag des oben beschriebenen Körpers gibt.

²⁾ W. Dilthey, dies. Journ. 94, 53 (1916).

Aus der Essigsäurelösung scheiden sich auf Zusatz von Wasser Krystalle ab, die stark mit Öl verunreinigt sind. Letzteres kann mit kaltem Alkohol entfernt werden. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man schwefelgelbe Blättchen vom Schmp. 108—109°. Sie sind unlöslich in Natronlauge. Konz. Schwefelsäure nimmt sie mit strohgelber Farbe auf.

4,420 mg Subst.: 18,000 mg CO₂, 1,95 mg H₂O.

C ₁₁ H ₁₀ O ₂	Ber. C 80,45	H 4,92
	Gef. „ 80,21	„ 4,94

Nach Kochen mit Eisessig-Schwefelsäure trat mit Eisenchlorid violette Enolreaktion auf.

Eine Mischung des Abbauproduktes mit einem nach Claisen¹⁾ synthetisierten O-Benzolat des Dibenzoylmethans schmolz bei 108—109°.

¹⁾ L. Claisen u. E. Haase, Ber. 36, 8679 (1908).

Mitteilung aus dem organisch-chemischen Laboratorium der Technischen
Hochschule Aachen

**Über Campherchinon-diäthylacetal und seine
Umwandlung in 2-Oxy-3-oxocamphan
(„2-Oxy-epicampher“)¹⁾**

2. Mitteilung
über die Umwandlungen des Campherchinons²⁾

Von Maria Bredt-Savelsberg und Elisabeth Bund

Mit einer Figur

(Eingegangen am 11. Mai 1931)

Vor einigen Jahren ist von Maria Bredt-Savelsberg und Karl Rumscheidt³⁾ im Anschluß an die nähere Untersuchung des Campher-diäthylacetals auch die Acetalisierung des Campherchinons (I) versucht worden, und zwar mit dem Erfolg, daß eine der beiden Carbonylgruppen in die Diäthoxygruppe verwandelt, also ein Mono-acetal gebildet worden ist. Wir haben die Konstitutionsaufklärung dieses Campherchinon-diäthylacetals zunächst deshalb unternommen, um die Kenntnisse über die Umwandlungen des Campherchinons zu erweitern, dann aber auch in der Absicht, den damals noch fehlenden Oxy-epicampher, das 2-Oxy-3-oxocamphan, zu gewinnen.

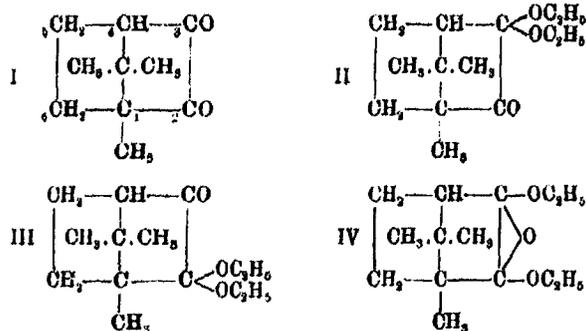
Ein Monoacetal aus Campherchinon kann nämlich ein Derivat des gewöhnlichen Camphers, des 2-Oxocamphans (IX), oder des Epicamphers, des 3-Oxocamphans (X), sein, je nachdem ob die Carbonylgruppe in 3- oder in 2-Stellung sich in

¹⁾ Die Arbeit ist ausgeführt worden mit Mitteln, welche die Gesellschaft der Freunde der Techn. Hochschule Aachen in großzügiger Weise zur Verfügung gestellt hat. Für dieses Entgegenkommen sei ihr auch an dieser Stelle herzlich gedankt.

²⁾ 1. Mitteilung M. Bredt-Savelsberg und Luise Knieke, Ber. 60, 1801 (1927).

³⁾ Dies. Journ. 115, 235 (1927).

die Diäthoxygruppe verwandelt (II und III). Außerdem ist noch eine symmetrische Form IV denkbar, die ein Di-halbacetal darstellt:



Diese Form IV scheidet nach der Molekularrefraktion und den übrigen Eigenschaften des Campherchinon-diäthylacetals aus. Von den Formeln II und III hat zunächst II die größere Wahrscheinlichkeit für sich. Überblickt man nämlich die verschiedenen Reaktionen der Carbonylgruppen des Campherchinons, so zeigt sich, daß die CO-Gruppe in 3-Stellung die reaktionsfähigere ist: Hydroxylamin, Hydrazin, Semicarbazid, Phenylhydrazin greifen das Molekül zunächst in Stellung 3 an. Weitere Einwirkung der Reagenzien unter schärferen Bedingungen führt nur im Falle des Hydroxylamins zur Bildung von Dioximen.¹⁾ Bei der Umsetzung mit Magnesiumjodmethyl reagieren sofort beide Carbonylgruppen²⁾; ein Mono-additionsprodukt ist in zahlreichen Versuchen nicht gefaßt worden. Aber schon beim Magnesiumjodäthyl³⁾ erhält man je nach der Arbeitsweise verschiedene Gemische von Mono- und Diäthyl-derivat, und mit Magnesiumbrombenzol gelingt es, nur eine Carbonylgruppe (wahrscheinlich in 3-Stellung) umzuwandeln.⁴⁾ Mit Blausäure erhält man ausschließlich das Nitril der 3-Oxy-

¹⁾ Forster, Soc. 85, 903 (1904); Chem. Zentralbl. 1904, II, 596.

²⁾ Forster, Chem. Zentralbl. 1905, I, 255, 1828; Diss. Peter Schmitz, Aachen 1925.

³⁾ Diss. Peter Schmitz, Aachen 1925; Palmén, Komppa-Festschrift, Helsinki 1927; Chem. Zentralbl. 1929, I, 1446.

⁴⁾ Schwan, Diss. Aachen 1926; Rupe, Verhandl. d. Naturf. Ges. in Basel 38, 164 (1927).

camphocarbonsäure-3; also erfolgt die Anlagerung in der 3-Stellung.¹⁾ Wenn auch aus diesen Umsetzungsregelmäßigkeiten des Campherchinons auf sein Verhalten bei der Acetalisierung kein bindender Schluß gezogen werden kann, so wird doch durch sie der Angriff des Acetalisierungsreagenses in 3-Stellung sehr wahrscheinlich gemacht.

Was die Bildung und die Eigenschaften des Campherchinon-diäthylacetals angeht, so ist hervorzuheben, daß es nur bei peinlichem Wasserausschluß gelingt, mit Hilfe von ortho-Ameisensäure-äthylester und etwas Schwefelsäure als Katalysator²⁾ nach mehrwöchigem Stehen im Tageslicht das Acetal in guter Ausbeute zu erhalten. Variationen der Darstellungsbedingungen in verschiedener Richtung³⁾ haben keine Verbesserung der Ausbeute bewirkt.

Campherchinon-diäthylacetal ist weit beständiger als das schon durch Wasser zerlegbare Campheracetal. Man kann es z. B. mit Wasserdämpfen unzersetzt übertreiben und muß es mit Säuren behandeln, um Campherchinon aus ihm zurückzugewinnen.

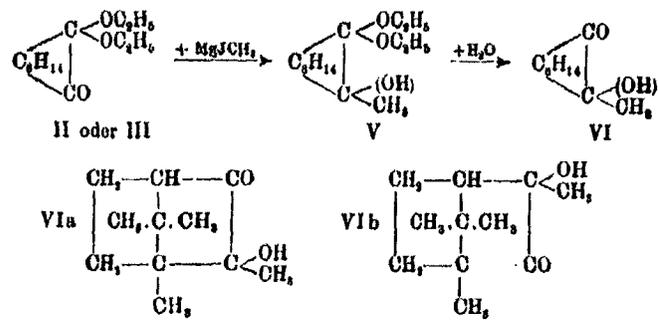
Die im Campherchinon-diäthylacetal noch vorhandene freie Ketongruppe ist sehr reaktionsträge. Sie setzt sich mit den üblichen Ketonreagenzien, Hydroxylamin und Semicarbazid, nicht um; ein Umstand, der die Reinigung des Acetals vom nichtumgesetzten Campherchinon erleichtert. Den Nachweis der Carbonylgruppe haben wir durch die Umsetzung mit Grignardreagens und durch die Reduktion zum sekundären Alkohol geführt.

Die Reaktion des Campherchinon-diäthylacetals mit Magnesiumjodmethyl führt zunächst zu dem Acetal eines Ketoalkohols mit tertiärer Hydroxylgruppe, zu einem Homo-oxy-campher-diäthylacetal (V), das sich mit der Zeit freiwillig zersetzt und in einen Homo-oxycampher (VI) umgewandelt wird, der je nachdem, ob Campherchinon-diäthylacetal Formel III oder Formel III besitzt, Homo-oxy-epicampher (VIa) oder Homo-oxycampher (VIb) darstellt.

¹⁾ Vgl. die gleichzeitig erscheinende Arbeit von Julius Bredt und Max Fischer.

²⁾ Claisen, Ber. 40, 3908 (1907).

³⁾ Vgl. Versuchsteil.



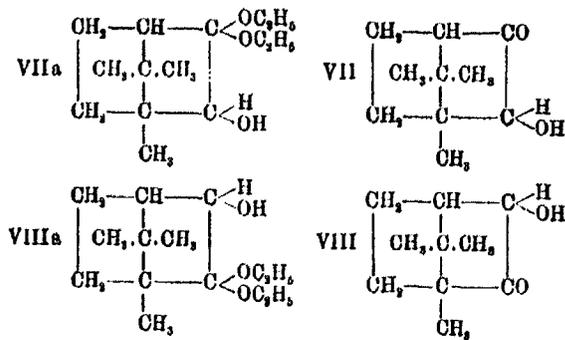
Zwischen den beiden Formeln VIa und VIb für den erhaltenen Homo-oxycampher kann natürlich erst entschieden werden, wenn die Konstitution des Ausgangsmaterials, des Campherchinon-diäthylacetals, als II oder III klargestellt ist.

Um den Aufbau des Campherchinon-diäthylacetals im Sinne der Formeln II oder III aufzuklären, haben wir zunächst versucht, das Acetal vorsichtig abzuoxydieren, um aus dem vielleicht faßbaren sauren Ester der Camphersäure Rückschlüsse auf die Stellung der Acetalgruppe ziehen zu können. Es müßte ja aus einem Acetal der Formel II *sek.-tert.* Campheräthylestersäure¹⁾, aus einem Acetal der Formel III *tert.-sek.* Campheräthylestersäure entstehen. Die große Beständigkeit des Campherchinondiäthylacetals gegen Kaliumpermanganat hat aber diesen Versuch zu seiner Konstitutionsbestimmung vereitelt.

Schließlich hat uns aber die zunächst zum Nachweis der Carbonylgruppe ausgeführte Reduktion des Campherchinon-diäthylacetals seine Konstitutionsaufklärung ermöglicht.

Der bei der Reduktion entstehende sekundäre Alkohol stellt nämlich das Acetal eines Oxycamphers dar (VIIa oder VIIIa). Entfernt man aus dem Reduktionsprodukt die Acetalgruppe, so erhält man aus einem Campherchinon-diäthylacetal der Formel II den Oxycampher VII, das 2-Oxy-3-oxocamphan, aus einem Acetal der Formel III den Oxycampher VIII, das 3-Oxy-2-oxocamphan:

¹⁾ Über diese Bezeichnung vgl. Bredt, dies. Journ. [2] 84, 788 (1911); Ber. 45, 1420 (1912).

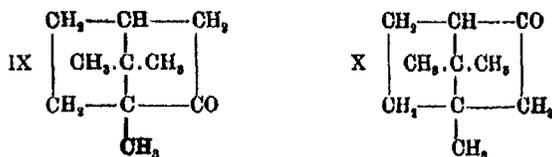


Zu Beginn unserer Versuche ist 2-Oxy-3-oxocamphan (VII) unbekannt gewesen; die Formel des 3-Oxy-2-oxocamphans (VIII) hat man damals dem zuerst von Manasse durch Reduktion von Campherchinon erhaltenen Produkt zuerteilt, das von Bredt und seinen Mitarbeitern als ein Gemisch zweier Ketoalkohole erkannt und daher als α - und β -Oxycampher bezeichnet worden ist.¹⁾ Da die Trennung des Gemisches in die beiden Komponenten α -Oxycampher und β -Oxycampher gelungen ist und diese beiden Verbindungen als isomere 3-Oxy-2-oxocamphane VIII²⁾ (isomer im Sinne von Borneol und Isoborneol) aufgefaßt worden sind, hätte ihre Entstehung bei der Spaltung des reduzierten Campherchinon-diäthylacetals zugunsten von Formel III für das Acetal entschieden, während das Auftreten eines neuen Oxycamphers VII für das Vorliegen einer Verbindung II sprechen sollte. Die Darstellung eines Oxycamphers der Formel VII, eventuell auch in Borneol und Isoborneolform, ist ein von uns schon länger verfolgtes Ziel, da wir aus dem Vergleich der Oxycampher VII und VIII in ihren chemischen und physiologischen Eigenschaften interessante Einblicke in die Zusammenhänge zwischen Struktur und Eigenschaften beim Camphersystem erwarteten. Die Zersetzung des Reduktionsproduktes aus Campherchinon-diäthylacetal hat uns nun in vorzüglicher Ausbeute β -Oxycampher, und zwar vollständig frei von α -Oxycampher ergeben. Diesen Befund kann man nur so deuten, daß entweder das Campherchinon-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 112, 273 (1926).

²⁾ Dies. Journ. [2] 121, 153 (1929).

diäthylacetal Formel III besitzt und β -Oxycampher wirklich die eine Form des 8-Oxy-2-oxocamphans (VIII) darstellt, oder aber, daß dem Campherchinon-diäthylacetal Formel II und mithin dem β -Oxycampher gar nicht Formel VIII, sondern Formel VII zukommt. Diese Überlegung hat uns dazu geführt, einen schon von Manasse angestellten Versuch zu wiederholen, nämlich durch Natriumamalgam die Hydroxylgruppe aus dem β -Oxycampher zu entfernen, um zu dem zugrunde liegenden Keton zu kommen. Von dem Oxycampher VIII aus gelangt man so zu Japancampher IX, von dem Oxycampher VII aus zu Epicampher X.



Manasse hat das Keton aus β -Oxycampher als teilweise racemisierten Japancampher aufgefaßt. Wie wir aber haben zeigen können¹⁾, erhält man aus β -Oxycampher den Epicampher X, während reiner α -Oxycampher zu Japancampher IX führt, wie Asahina und Ishidate festgestellt haben.²⁾

Hieraus folgt, daß dem α -Oxycampher Formel VIII und dem β -Oxycampher Formel VII zukommt. Der von uns gesuchte Oxypicampher VII ist also längst bekannt gewesen; es ist der β -Oxycampher, der bei der Reduktion des Campherchinons³⁾ entsteht und durch seinen charakteristischen bimolekularen Methyläther leicht identifiziert werden kann.⁴⁾

Da wir also, wie oben erwähnt, aus dem Reduktionsprodukt des Campherchinon-diäthylacetals in der Hauptsache

¹⁾ Ber. 62, 2214 (1929).

²⁾ Ber. 61, 593 (1928).

³⁾ Über die Deutung des Reaktionsmechanismus dieser Reduktion vgl. Ber. 62, 2214 (1929).

⁴⁾ Nachdem der β -Oxycampher als 2-Oxy-3-oxocamphan erkannt worden ist, hat Herr Dr. Reinartz im Aachener Laboratorium es unternommen, die physiologische Wirkung der reinen Substanzen: α -Oxycampher und β -Oxycampher eingehend zu prüfen. Über die Versuche soll bald an anderer Stelle berichtet werden.

β -Oxycampher erhalten haben, ist damit die Konstitution des Campherchinonacetals im Sinne von Formel II festgelegt. Weiterhin ergibt sich für das Grignardprodukt als Formel: 2-Oxy-2-methyl-8,8-diäthoxycamphan, und für das Spaltungsprodukt dieses Acetals die Formel VIa eines Homo- β -oxycamphers oder 2-Oxy-2-methyl-3-oxocamphans.

Zu einem sehr kleinen Teil wird nun bei dieser Reduktion des Campherchinon-diäthylacetals zu β -Oxycampher-diäthylacetal noch ein zweiter Körper gebildet, der erst beim Aufarbeiten der Acetalspaltprodukte in Erscheinung tritt. Diese Spaltung des Acetals geht mit verdünnter Mineralsäure langsam vor sich: mit Schwefelsäure (1:1) ist sie in wenigen Minuten beendet und liefert eine weiße Krystallmasse. Aus ihr kann man den reinen β -Oxycampher mit methylalkoholischer Salzsäure als schwerlöslichen dimolekularen Methyläther oder mit Semicarbazid als Semicarbazon abscheiden. Nach Entfernung allen β -Oxycamphers bleibt dann eine geringe Menge Substanz, die sich mit Dinitrobenzoylchlorid umsetzt, also alkoholische Funktion besitzt. Durch fraktioniertes Umkrystallisieren aus Pentan und Ligroin haben wir zwei Dinitrobenzoate vom Schmp. 103° und vom Schmp. 152° erhalten.

Da der Schmelzpunkt von β -Oxycampher-dinitrobenzoat bei 151–152° liegt, da ferner sowohl β -Oxycampher-dinitrobenzoat als auch das eine „Nebenprodukt-dinitrobenzoat“ Naphthylamin-Additionsverbindungen¹⁾ vom Schmp. 154 bis 154,5° geben, haben wir zuerst vermutet, daß beide identisch seien und noch nicht aller β -Oxycampher aus dem „Nebenprodukt“ entfernt worden sei. Die Analyse der beiden „Nebenprodukt-dinitrobenzoate“ vom Schmp. 103° sowie vom Schmp. 153° hat auf die Formel $C_{17}H_{20}O_6N_2$ stimmende Zahlen ergeben, während β -Oxycampher-dinitrobenzoat die Formel $C_{17}H_{18}O_6N_2$ besitzt. Es kann sich demnach bei den beiden „Nebenprodukt-dinitrobenzoaten“ nur um Oxocamphan-derivate handeln. Wahrscheinlich liegen Epiborneoldinitrobenzoate vor. Die Einzelheiten der Untersuchung gehen aus der Beschreibung der Versuche hervor.

¹⁾ Chem. Zentralbl. 1926, II, 2988.

Zusammenfassung

Das nach der Claisenschen Methode aus Campherchinon gebildete Mono-Acetal ist 2-Oxo-3,3-diäthoxycamphan und kann durch Reduktion und nachfolgende Spaltung mit Mineralsäuren in den Manasseschen β -Oxycampher übergeführt werden, dem nicht die Konstitution eines 2-Oxo-3-oxycamphans, sondern die eines 3-Oxo-2-oxycamphans zukommt.

Beschreibung der Versuche

Campherchinon-diäthylacetal (II)

Das als Ausgangsmaterial benötigte Campherchinon (I) wird nach Bredt und Mitarbeitern¹⁾ aus Japancampher über Isonitrosocampher gewonnen. Das sorgfältig gereinigte Campherchinon wird von den letzten Spuren Wasser befreit, indem man es in ätherischer Lösung über Natriumsulfat stehen läßt, vom Sulfat abfiltriert und den Äther abdampft. 30 g Campherchinon werden in 100 ccm absolutem Äthylalkohol gelöst, mit 35 g frisch destilliertem ortho-Ameisensäure-äthylester versetzt und vier Tropfen reine konz. Schwefelsäure zugegeben. Das Gemisch wird durch ein Chlorcalciumrohr vor Feuchtigkeit geschützt 2 Monate im Tageslicht stehen gelassen. Nach dieser Zeit ist die Lösung fast farblos geworden. Sie wird mit Natriumalkoholat alkalisch gemacht, und der Alkohol sowie der gebildete Ameisensäure-äthylester werden abdestilliert. Den Rückstand nimmt man in Äther auf, wäscht die ätherische Lösung mit Natriumcarbonatlösung, trocknet sie über Natriumsulfat und verdampft den Äther. Die Vakuumdestillation des Verdampfungsrückstandes ergibt etwa 25 g eines schwach gelb gefärbten Produktes vom Sdp._{11,6} 122—126°. Aus der alkalischen wäßrigen Lösung kann nach dem Ansäuern Campherensäure gewonnen werden, Schmp. 185°.

Die Reinigung dieses noch etwas Campherchinon enthaltenden Campherchinon-diäthylacetals nimmt man am besten mit Hydroxylamin vor; z. B. in folgender Weise:

15 g Campherchinon-diäthylacetal werden mit einer alkoholischen Lösung von Hydroxylamin (hergestellt aus 6,5 g

¹⁾ Dies. Journ. 95, 65 (1917); 121, 162 (1929).

Hydroxylaminchlorhydrat, einem Überschuß an Alkalicarbonat, wenig Wasser und viel Äthanol und vom Kochsalz abfiltriert) versetzt und 2 Stunden unter Rückfluß auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten wird die alkalische Lösung ausgeäthert. Der Ätherrückstand ist reines Campherchinon-diäthylacetal Sdp.₁₂ 126—128°.

Aus der wäßrigen Lösung läßt sich nach Ansäuern ein Gemisch von Campherchinon-monoxim und -dioxim gewinnen, aus dem mit Formaldehyd-Salzsäure in der üblichen Weise Campherchinon wiedergewonnen werden kann.¹⁾

Campherchinon-diäthylacetal hat die Zusammensetzung C₁₄H₂₂O₅.

0,8439, 0,8828 g Subst.: 0,8815, 0,8562 g CO₂, 0,3059, 0,2925 g H₂O.

C ₁₄ H ₂₂ O ₅ (240,19)	Ber. C 69,95	H 10,07
	Gef. „ 69,91, 70,17	„ 9,95, 9,84

$d_4^{10,8} = 1,0095$; $n_D^{12,25} = 1,46498$; MR_D gef. 65,76

$d_4^{16,1} = 1,0063$; $n_D^{16,1} = 1,46872$; MR_D „ 65,88

MR_D ber. C₁₄H₂₂O₅ 65,75

C₁₄H₂₂O₅ 65,18

Formel IV scheidet demnach aus.

$\alpha_D^{20} = +2,93^\circ$ im 1 cm-Rohr bei $c = 4,8$ in absolutem Äthanol; daraus $[\alpha]_D^{20} = +61,04^\circ$. α_D^{20} der unverdünnten Substanz = $+65,67^\circ$ im 1 cm-Rohr.

Die gegebene Vorschrift zur Darstellung des Campherchinon-diäthylacetals ist das Ergebnis zahlreicher Einzelversuche. In einem solchen Versuche ist an Hand der optischen Drehung der Reaktionsverlauf verfolgt worden; da nämlich Campherchinon aus Japancampher links dreht: $[\alpha]_D = -50,8^\circ$ (0,9498 g in 15 cm Methanol)²⁾, das Diäthylacetal des Campherchinons dagegen rechts dreht, muß sich das Fortschreiten der Acetalisierung an der Drehung der Reaktionslösung zeigen. Bei Verwendung von 8,3 g ($\frac{1}{30}$ Mol.) Campherchinon, 7,4 g ($\frac{1}{30}$ Mol.) ortho-Ameisensäureester, die mit absolutem Äthanol auf 250 cm aufgefüllt und mit zwei Tropfen konz. Schwefelsäure als Katalysator versetzt worden sind, hat sich aus den

¹⁾ Vgl. z. B. Chem. Zentralbl. 1920, III, 480.

²⁾ Armstrong u. Robertson, Soc. 87, 1294 (1905).

täglichen Ablesungen (Fig. 1) ergeben, aus der zu entnehmen ist, daß die Reaktion bei den angewandten Bedingungen am 48. Tag die beste Ausbeute an Acetal gibt, während bei längerem Stehen die Drehwerte wieder zurückgehen, wahrscheinlich infolge weiterer Veränderung des Acetals.

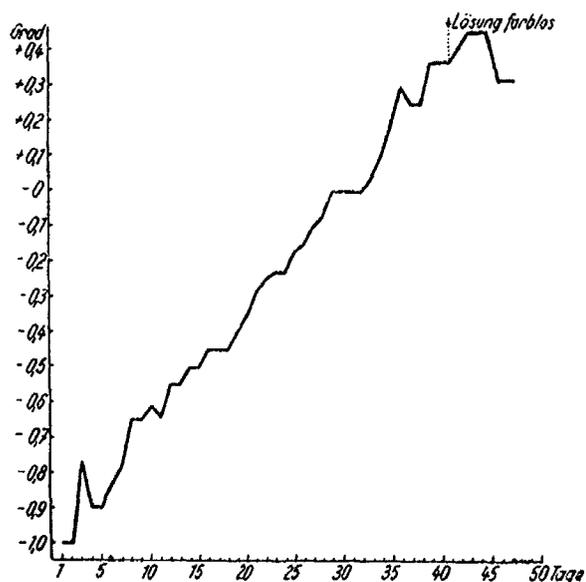


Fig. 1

Weitere Versuche haben darauf hingeeilt, die Dauer der Reaktion abzukürzen; statt Zimmertemperatur ist erhöhte Temperatur, statt Tageslicht Quarzlampeulicht verwendet worden. ortho-Ameisensäure-äthylester ist durch Ortho-Kiesel-säureester¹⁾, konz. Schwefelsäure durch p-Toluolsulfosäure²⁾ ersetzt worden; aber alle diese Abänderungen des Darstellungs-verfahrens haben nicht zu besseren Ausbeuten geführt als die oben angegebene Arbeitsweise.

Campherchinon-diäthylacetal ist ein farbloses Öl von sehr schwachem angenehmen Geruch; es läßt sich unzersetzt mit

¹⁾ Helferich u. Hausen, Ber. 57, 705 (1924).

²⁾ Chem. Zentralbl. 1930, II, 552.

Wasserdämpfen destillieren und wird von verdünntem Kaliumpermanganat auch in der Wärme nur wenig angegriffen. Das Oxydationsprodukt ist cis-Camphersäure Schmp. 185°, die beim Behandeln mit Acetylchlorid das charakteristische Anhydrid vom Schmp. 221—222° gibt.

Mit verdünnten Säuren gibt Campherchinon-diäthylacetal langsam das Campherchinon zurück. Verwendet man Schwefelsäure höherer Konzentration (z. B. ein Teil konz. Säure + ein Teil Wasser), so scheidet sich das Campherchinon sofort in gelben Krystallen ab.

Gegen Hydroxylamin und Semicarbazid verhält sich Campherchinon-diäthylacetal unter den gewöhnlichen Bedingungen indifferent. Es kann jedoch mit Magnesiumjodmethyl umgesetzt werden zu

Homö- β -oxycampher-diäthylacetal (V)

10 g reines Campherchinon-diäthylacetal werden in ätherischer Lösung tropfenweise zu Magnesiumjodmethyl gegeben, zu dessen Bereitung 26 g CH_3J in absolutem Äther mit 4 g Magnesiumspänen verwendet worden sind. In der Kälte zeigt das Gemisch keine Veränderung; eine langsame Reaktion tritt erst beim Erwärmen im Wasserbad ein. Man kocht 4 Stunden unter Rückfluß im Wasserbad, läßt über Nacht stehen und bewirkt die Zersetzung der Grignardlösung mit Eisstückchen und Chlorammoniumlösung. Man trennt die ätherische Schicht ab und wäscht sie, da sie meist von Jod etwas gelblich gefärbt ist, mit Thiosulfat, trocknet mit Magnesiumsulfat und verdampft den Äther. Zweimalige Vakuumdestillation ergibt drei Fraktionen:

Sdp.₁₁ 122—127° enthält noch etwas unangegriffenes Acetal,
127—130°,
130—135° Hauptmenge.

Die Analyse der Hauptfraktion 130—135° hat ergeben:

0,1808, 0,1448 g Subst.: 0,4637, 0,3715 g CO_2 ; 0,1762, 0,1418 g H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{O}_8$ (256,22)	Ber. C 70,25	H 11,01
	Gef. „ 69,95, 69,97	„ 10,91, 10,92

In den Kohlenstoffwerten bestehen zwischen der Verbindung $\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{O}_8$ und dem Ausgangsmaterial $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_8$ Unter-

schiede, die innerhalb der Fehlergrenzen liegen. Der Wasserstoffwert hingegen zeigt, daß es sich tatsächlich um den tertiären Alkohol V handelt. Auch zeigt sich die Anwesenheit der Hydroxylgruppe beim Verhalten gegen Grignardreagens. Die quantitative Prüfung auf Methanentwicklung ist nach Zerewitinoff-Flaschenträger¹⁾ vorgenommen worden:

0,01236 g Subst.: 1,19 ccm CH₄ (26°, 754 mm), Lösungsmittel: Auyli-äther.

C₁₀H₁₈O₂ (266,22) Ber. OH 6,64 Gef. OH 6,33

Homo- β -oxycampher (VIa)

Im Verlaufe einiger Monate sind zuerst die Hauptfraktion, dann auch die beiden andern Fraktionen unter Bildung langer weißer Nadeln erstarrt. Aus Pentan umkrystallisiert zeigen sie Schmp. 199°.

4,515, 4,849 mg Subst.: 12,020, 12,870 mg CO₂, 4,00, 4,26 mg H₂O.

C₁₁H₁₈O₂ (182,14) Ber. C 72,57 H 9,96
Gef. „ 72,66, 72,47 „ 9,92, 9,84

Mol.-Gew.-Bestimmung in Acetonlösung mit Hilfe des Siedepunktsapparates von Sucharda-Bobransky²⁾

16,676 mg gaben $\Delta_1 = 0,045^\circ$ in 3,977 g Aceton.

26,719 „ „ $\Delta_2 = 0,070^\circ$ „ 3,977 „ „

Mol.Gew. Ber. 182,14 Gef. 160, 165

Die Substanz ist also in Aceton monomolekular gelöst.

Reduktion des Campherchinon-diäthylacetals (II) zu β -Oxy-campher-diäthylacetal (VIIa)

20 g reines Campherchinon-diäthylacetal werden in etwa 60 ccm absolutem Äthylalkohol gelöst und unter schwachem Sieden auf dem Wasserbad mit 11,8 g Natrium versetzt. Das lebhaft reagierende Gemisch färbt sich zuerst blutrot, dann braunrot; zuletzt hellt sich die Farbe auf. Man gibt dann

¹⁾ Zs. f. physiol. Chem. 146, 219 (1925), Berechnung nach der Formel 0,0764 V/S in H. Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen, II. Aufl., S. 550.

²⁾ Sucharda-Bobransky, Halbmikromethoden, Samml. Vieweg, Heft 94 (1929).

weitere 4,7 g Natrium und nochmals 60 cem Äthylalkohol zu. Nach Beendigung der Reaktion wird das schwach gelbe Gemisch, das in der Kälte zu einem Brei erstarrt, mit Eiswasser versetzt und mit Wasserdämpfen behandelt. Es geht ein farbloses Öl über, das dem Destillat nach Sättigen mit Chlorammonium mit Äther entzogen wird. Die ätherische Lösung wird mit Pottasche getrocknet, der Äther verdampft und der Rückstand einer Vakuumdestillation unterworfen. Nach einem kleinen Vorlauf erhält man 17,5 g vom Sdp.₁₂ 126—130°.

Da der Rückstand der Wasserdampfdestillation beim Ansäuern keine Camphersäure bzw. Campher-äthylestersäure liefert, ist das Brückenringssystem gegen diese Behandlung mit Alkali vollkommen beständig. Unter milderer Bedingungen läßt sich die Reduktion des Campherchinon-diäthylacetals nicht durchführen: Aluminiumgriß bleibt ohne Einwirkung, und Natriumamalgam führt zu einem uneinheitlichen Produkt.

Für die Analyse und die Bestimmung der Konstanten des Oxycampher-diäthylacetals ist ein durch mehrmalige Destillation sorgfältig gereinigtes Produkt verwendet worden.

0,2945, 0,2246, 0,2223 g Subst.: 0,7485, 0,5698, 0,5637 g CO₂, 0,2821, 0,3115, 0,2110 g H₂O.

C ₁₄ H ₂₀ O ₅ (242,21)	Ber. C 69,36	H 10,82
	Gef. „ 69,32, 69,19, 69,16	„ 10,72, 10,54, 10,62

$d_4^{14,1} = 1,0093$; $[\alpha]_D^{14,1} = +20,57^\circ$; $[\alpha]_D^{14,1} = +16,05^\circ$ (3,8636prozent. Lösung in Äthanol)

$n_D^{14,1} = 1,47477$; MR_D gef. 67,54

MR_D ber. C₁₄H₂₀O₅: 67,26

Die Permanganatoxydation des β -Oxycampher-diäthylacetals führt zu Camphersäure. 2 g β -Oxycampher-diäthylacetal vom Sdp.₁₄ 130—133° sind mit 2 g KMnO₄ (theoretisch 1,76 g) in 2prozent. wäßriger Lösung 2 Stunden lang auf der Schüttelmaschine geschüttelt worden. Beim Stehenlassen über Nacht verändert sich das Gemisch sehr wenig; daher wird es im Wasserbad am Rückflußkühler erwärmt. Nach 2 Stunden ist die Farbe des Permanganates verschwunden. Nach einer Wasserdampfdestillation des Reaktionsgemisches filtriert man vom Braunstein ab und dampft die Lösung auf dem Wasserbad auf ein kleines Volumen ein. Beim darauffolgenden An-

säuern mit verdünnter Schwefelsäure fallen weiße Krystalle aus, die in Äther aufgenommen werden. Nach Trocknen und Verdunsten des Äthers bleibt Camphersäure zurück, die nach dem Umkrystallisieren aus Wasser Schmp. 185° zeigt. Erhalten 1,4 g Camphersäure (theoretisch 1,65 g). Außerdem entsteht Essigsäure aus den Äthoxylresten. Aus dem Wasserdampfdestillat sind wenige Tropfen eines farblosen Öles herausgearbeitet worden, die wahrscheinlich unverändertes Ausgangsmaterial darstellen. Ein Semicarbazon, das den Schluß auf ein Oxydationsprodukt von Ketoncharakter zulassen würde, ist nicht aus ihm erhalten worden. Die Camphersäure ist zu ihrer genauen Charakterisierung mit Acetylchlorid in das Anhydrid vom Schmp. 222° übergeführt worden.

Versuche, durch Darstellung eines Phenylurethans oder eines Dinitrobenzoates die Hydroxylgruppe im Reduktionsprodukt nachzuweisen, führten nicht zum Ziel.

Aufspaltung des β -Oxycampher-diäthylacetals zu β -Oxycampher (VII)

Bewirkt man die Spaltung des β -Oxycampher-diäthylacetals mit verdünnter Schwefelsäure in der Kälte, so führt erst tagelanges Schütteln zum Ziel. Sehr schnell kann man dagegen das β -Oxycampher-diäthylacetal mit mäßig konz. Schwefelsäure spalten, also in β -Oxycampher verwandeln; z. B. in folgender Weise:

2 g des Acetals werden mit einer Mischung von 5 ccm Schwefelsäure und 5 ccm Wasser bei gewöhnlicher Temperatur 10 Minuten digeriert. Es scheidet sich sofort ein weißes krystallines Produkt ab, das nach dem Verdünnen mit Wasser ausgeäthert wird und nach dem Trocknen und Verdunsten des Äthers als teigige Masse zurückbleibt. Übergießt man diese mit 10prozent. methylalkoholischer Salzsäure, so erhält man schon nach 24 Stunden reichliche Krystallabscheidung vom dimolekularen Äther des β -Oxycamphers. Nach achttägigem Stehen filtriert man ab, krystallisiert um und erhält über 1 g β -Oxycampher-methyläther (theoretisch 1,5 g) vom Schmelzpunkt $149-150^{\circ}$. Mischschmelzpunkt mit einem direkt aus β -Oxycampher hergestellten Präparat $149-150^{\circ}$. $[\alpha]_D^{25} = 178,34$ bei $c = 1,682$ in absolutem Äthanol.

Wenn es nur auf die Gewinnung von β -Oxycampher-methyläther ankommt, kann man auch so verfahren, daß man die Spaltung des Diäthylacetals und die Verwandlung in den dimolekularen Äther in einer Operation mit methylalkoholischer Salzsäure vornimmt. So sind aus 11 g β -Oxycampher-diäthylacetal nach 10 Tagen 8 g dimolekularen Äthers und beim Einengen der Lösung noch etwa 0,1 g zu gewinnen (theoretisch 8,8 g).

Bei zahlreichen Spaltungsversuchen mit nicht so sorgfältig gereinigtem Acetal hat sich gezeigt, daß in geringer Menge noch ein anderes Produkt gebildet wird, das keinen dimolekularen Methyläther und auch kein Semicarbazon gibt, also weder β - noch α -Oxycampher sein kann. α -Oxycampher ist, so sorgfältig auf ihn gefahndet worden ist, nie aus dem Acetal erhalten worden. Dieses in geringer Menge aus der vom dimolekularen Äther abfiltrierten methylalkoholischen Mutterlauge zu gewinnende Produkt ist stets halogenhaltig. Mehr als für eine Schmelzpunktsbestimmung und die nachstehenden Analysen ist nicht erhalten worden. Schmp. 255—257°.

3,528, 8,585 mg Subst.: 7,85, 8,00 mg CO₂, 3,20, 3,26 mg H₂O. —
2,486, 8,219 mg Subst.: 1,60, 2,04 mg AgCl.

C ₂₂ H ₃₄ O ₄ Cl ₂	Ber. C 60,49	H 9,94	Cl 15,54
	Gef. „ 60,86, 60,68	„ 10,15, 10,17	„ 15,92, 15,68

Da sich aus diesen Zahlen keine einfachen Beziehungen zum β -Oxycampher-diäthylacetal bzw. zum Campherchinon-diäthylacetal erkennen lassen, ist die Behandlung mit methylalkoholischer Salzsäure ausgeschaltet worden, um ein halogenfreies Nebenprodukt zu erhalten. Spaltet man z. B. 9 g β -Oxycampher-diäthylacetal mit 50 ccm Schwefelsäure (1 : 1), so gelingt es, aus der halbfesten Masse einen Teil der Krystalle abzutrennen und aus Pentan umzukristallisieren; erhalten 1 g β -Oxycampher Schmp. 210—211°. Das noch verbleibende halbfeste Gemisch wird mit Semicarbazidchlorhydrat und Kaliumacetat behandelt: 2 Tage in der Kälte stehen lassen und 1 Stunde unter Rückfluß auf dem Wasserbade erhitzt. Nach Abstumpfen der Essigsäure mit Natrium-bicarbonat werden die nicht umgesetzten Anteile mit Wasserdampf abgeblasen, während β -Oxycampher-semicarbazon im Destillierkolben zurückbleibt. Aus Methanol

umkrystallisiert zeigt es Schmp. 215°. Erhalten 5 g Semi-carbazon = 8,78 g Oxycampher. Gesamtausbeute an β -Oxycampher 4,73 g gegenüber 6,3 theoretisch. Zieht man die beim Umkrystallisieren und den anderen Operationen unvermeidlichen Verluste in Betracht, so erkennt man, daß der Gehalt des β -Oxycampher-acetals an „Nebenprodukt“ gering ist. Es hat daher der Aufarbeitung einer größeren Menge rohen β -Oxycampher-acetals bedurft, um so viel „Nebenprodukt“ zu erhalten, daß eine nähere Untersuchung unternommen werden konnte.

1,2 g „Nebenprodukt“ sind mit 1,8 g Dinitrobenzoylchlorid und 1 g Pyridin in Toluollösung 1 Stunde am Rückflußkühler gekocht worden. Nach dem Erkalten wird die Lösung durch Waschen mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure von Pyridinhydrochlorid und Pyridin befreit. Es folgt dann Waschen der Toluollösung mit Natronlauge bis diese farblos bleibt, und Trocknen der mit Äther versetzten Toluollösung. Nach dem Trocknen und Abdunsten des Lösungsmittels bleibt ein zäher Rückstand, der beim Anrühren mit Pentan erstarrt. Durch Anskochen mit Pentan und Umkrystallisieren aus Ligroin lassen sich zwei verschiedene Dinitrobenzoate vom Schmp. 103° und 152° herausarbeiten, von denen das erste schwer, das andere leichter löslich ist in Pentan.

Dinitrobenzoat, Schmp. 103°

4,534, 4,644 mg Subst.: 9,690, 9,925 mg CO₂, 2,49, 2,53 mg H₂O.

C ₁₇ H ₂₀ O ₆ N ₂ (348,18)	Ber. C 58,58	H 5,70
Gef. „ 58,80, 58,80	„ 6,15, 6,18	

Dinitrobenzoat, Schmp. 152°

4,779, 4,550 mg Subst.: 10,265, 9,805 mg CO₂, 2,38, 2,36 mg H₂O. —
5,600 mg Subst.: 0,400 ccm N (20°, 736 mm).

C ₁₇ H ₁₆ O ₆ N ₂ (348,18)	Ber. C 58,58	H 5,70	N 8,05
Gef. „ 58,58, 58,78	„ 5,57, 5,80	„ 8,06	

Es handelt sich also um Oxycamphan-dinitrobenzoate. Da wegen ihrer geringen Menge eine weitere Untersuchung nicht möglich gewesen ist, sind eine Reihe von Dinitrobenzoaten hergestellt worden, um eine Identifizierung zu erleichtern. Bei der Darstellung ist die gleiche Arbeitsweise wie für die „Nebenprodukt-dinitrobenzoate“ eingehalten worden.

α -Oxycampher-dinitrobenzoat aus aktivem α -Oxycampher,
Schmp. 129°

3,588 mg Subst.: 0,245 ccm N (20°, 743 mm).

 $C_{17}H_{18}O_7N_2$ (362,16) Ber. N 7,74 Gef. N 7,76 **α -Naphthylamin-additionsverbindung des α -Oxycampher-dinitrobenzoates,**
Schmp. 184°

2,519 mg Subst.: 0,189 ccm N (20°, 789 mm).

 $C_{27}H_{27}O_7N_2$ (505,25) Ber. N 8,82 Gef. N 8,46 **β -Oxycampher-dinitrobenzoat aus aktivem β -Oxycampher,**
Schmp. 151–152°4,908, 4,940 mg Subst.: 10,165, 10,200 g CO_2 , 2,18, 2,22 mg H_2O . —
8,208, 8,251 mg Subst.: 0,227, 0,232 ccm N (18,5°, 788 mm). $C_{17}H_{18}O_7N_2$ (362,16)

Ber. C 56,83 H 4,98 N 7,74

Gef. „ 56,50, 56,84 „ 4,97, 5,08 „ 8,06, 8,12

 α -Naphthylamin-additionsverbindung des β -Oxycampher-dinitrobenzoates,
Schmp. 154°

5,814 mg Subst.: 0,428 ccm N (22,5°, 746 mm).

 $C_{27}H_{27}O_7N_2$ (505,25) Ber. N 8,82 Gef. N 8,39**Borneol-dinitrobenzoat aus aktivem Borneol, Schmp. 154°** $[\alpha]_D^{25} = 13,88^\circ$ ($c = 5,006$ in Toluol)0,1460, 0,3807 g Subst.: 0,3148, 0,7091 g CO_2 , 0,0759, 0,1765 g H_2O . —
0,8096, 0,1658 g Subst.: 22,21, 11,81 ccm N (22, 20,5°, 744, 741 mm). $C_{17}H_{18}O_6N_2$ (348,18)

Ber. C 58,58 H 5,82 N 8,05

Gef. „ 58,71, 58,48 „ 5,82, 5,97 „ 8,13, 8,08

 α -Naphthylamin-additionsverbindung des Borneol-dinitrobenzoates,
Schmp. 140,5°

5,089 mg Subst.: 0,385 ccm N (21°, 752 mm).

 $C_{27}H_{27}O_6N_2$ (491,26) Ber. N 8,56 Gef. N 8,68**Isorneol-dinitrobenzoat aus aktivem Isorneol, Schmp. 183°** $[\alpha]_D^{25} = +7,19^\circ$ ($c = 5,008$ in Toluol)

6,938 mg Subst.: 0,492 ccm N (22,5°, 747 mm).

 $C_{17}H_{18}O_6N_2$ (348,18) Ber. N 8,05 Gef. N 8,05 **α -Naphthylamin-additionsverbindung des Isorneol-dinitrobenzoates,**
Schmp. 148°

4,555 mg Subst.: 0,335 ccm N (19°, 734 mm).

 $C_{27}H_{27}O_6N_2$ (491,26) Ber. N 8,56 Gef. N 8,30

Epiborneol-dinitrobenzoat, Schmp. 108°

[α]_D²⁰ = + 28,37° in Toluol (0,2538 g zu 5 cem gelöst)

2,856 mg Subst.: 0,202 cem N (28°, 741 mm).

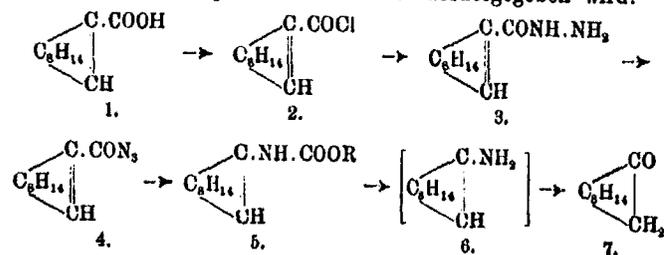
C₁₇H₂₀O₆N₂ (348,18) Ber. N 8,05 Gef. N 7,96 α -Naphthylamin-additionsverbindung des Epiborneol-dinitrobenzoates,
Schmp. 164°

8,298 mg Subst.: 0,247 cem N (19,5°, 741 mm).

C₂₇H₃₀O₆N₃ (491,26) Ber. N 8,56 Gef. N 8,52

Über eine verbesserte Darstellung von Epicampher

Das Epiborneol ist aus Epicampher gewonnen worden, dessen Darstellung nach der Azidmethode von Naegeli-Curtius¹⁾ durchgeführt worden ist. Curtius hat die Umwandlung von Carbonsäuren in die um ein C-Atom ärmeren Amine durch Umlagerung der Carbonsäure-azide in die Urethane bewirkt, eine Methode, die von Bredt²⁾ zur Darstellung von Epicampher aus Bornylencarbonsäure angewandt worden ist und die kurz durch folgende Formelbilder wiedergegeben wird:

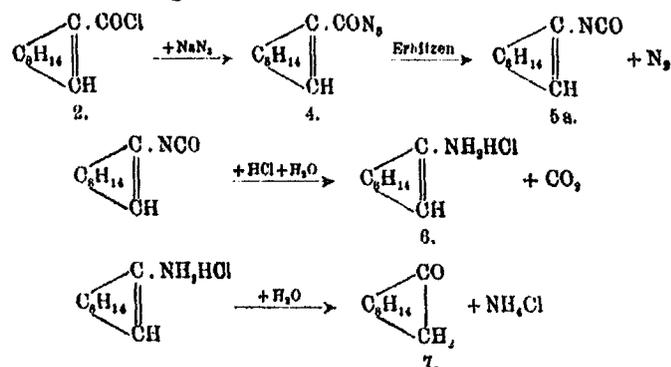


Naegeli hat für eine große Zahl von Säuren diese Methode dadurch vereinfachen können, daß er die Carbonsäurechloride mit Natrium-azid sofort zu Aziden umsetzt und gleichzeitig durch Erwärmen N₂ abspaltet und Umlagerung in Isocyanate bewerkstelligt, deren Verseifung zum Amin er ohne ihre Isolierung mit konz. Salzsäure durchführt. Hierbei gibt beim ersten Teil der Reaktion die gemessene Menge Stickstoff, beim zweiten Teil die gemessene Menge CO₂ einen Anhaltspunkt für die Ausbeute an Isocyanat bzw. an Amin. Über-

¹⁾ Chem. Zentralbl. 1923, II, 752; 1929, I, 1440, 2167; 1929, II, 2781.

²⁾ Dies. Journ. [2] 89, 209 (1914).

trägt man diese Methode auf die Gewinnung des Epicamphers, so hat man folgende Phasen der Reaktion:



Die Ausführung dieser Umsetzung nimmt man in folgender Weise vor: 5 g Bornylencarbonsäure-chlorid (Sdp.₁₀ 120—121°) werden mit 1,8 g Natriumazid in 20 ccm gut getrocknetem Benzol im Paraffinbad bei 90° unter Rückfluß in einer geschlossenen Apparatur erhitzt, die gestattet, die abgespaltene Menge Stickstoff über konz. Kochsalzlösung aufzufangen und zu messen. Das Erhitzen wird so lange fortgesetzt, bis sich die berechnete Menge N₂ abgespalten hat. Dabei zeigt sich, daß die Dauer des Erhitzens von dem Alter des Natriumazids abhängig ist. Frisch aus Wasser mit Aceton umgefälltes Natriumazid ist am wirksamsten.¹⁾ Nachfolgende Tabelle gibt eine Zusammenstellung einiger Versuche.

Die Ausbeuten an Epicampher sind am besten in den Versuchen 4 und 5. Um Verluste an Epicampher möglichst einzuschränken, ist das Ausäthern mit dem vom Epicampher abdestillierten Äther vorgenommen worden. Die theoretische Ausbeute ist auf Bornylencarbonsäure-chlorid berechnet worden.

Nach der Abspaltung des Stickstoffs wird das Reaktionsgemisch vom Rückstand abfiltriert, um vielleicht noch unzersetztes Natriumazid zu entfernen. Das Filtrat wird in den gleichen Apparat, in dem die Umsetzung mit Natriumazid vor sich gegangen ist, wieder eingefüllt, mit 20 ccm konz. Salzsäure versetzt und dann im Paraffinbad unter Rückfluß auf

¹⁾ Vgl. Nägeli, a. a. O.

Nr. des Versuches	Bornylen-carbonsäure-chlorid in g	Menge und Beschaffenheit des Natriumazids	Menge d. ab-gespaltenen N ₂ reduziert auf 0° und 760 mm in ccm	Dauer der N ₂ -Ab-spaltung	Erhalten Epicampher in g	% der Theorie
1	5	1,8 g altes Präparat	595	10 Tage	2,8	73,1
2	5	1,8 g frisch um-gefülltes Präparat	1030	2 "	etwa	92
3 ¹⁾	6,8	2,4 g eines 14 Tage alten Präparates	850	5 "	3,5	72
4	7	2,5 g eines frischen Präparates	1050	30 Stdn.	etwa	93
5	7	wie 4	1000	20 "	5	98
6	6,9	2,5 g wie 4	1100	16 "	3,9	74

90° erwärmt. Die sich abspaltende Kohlensäure wird wiederum aufgefangen und gemessen. Bei den obigen Versuchen hat die CO₂-Abspaltung 3—6 Stunden gedauert. Das Reaktionsgemisch wird nach Alkalisieren mit Natriumcarbonat mit Wasserdämpfen behandelt. Der Epicampher geht in das Destillat über und wird diesem nach Sättigen mit Glaubersalz mit Äther entzogen. Nach dem Abdunsten des Äthers reinigt man den Epicampher über das Semicarbazon vom Schmp. 230—231° unter Zersetzung. Der aus ihm regenerierte Epicampher zeigt Schmp. 181—182° und $[\alpha]_D^{20} = -47^\circ$ (1 g Epicampher in absolutem Äthanol zu 10 ccm gelöst).

Durch Reduktion mit Natrium und Alkohol aus diesem Epicampher gewonnenes Epiborneol zeigt in Übereinstimmung mit den Angaben von Bredt und Perkin²⁾ Schmp. 177° und ist inaktiv; es gibt obiges optisch aktives Dinitrobenzoat vom Schmp. 103°, aus dem es durch Verseifen wiedergewonnen werden kann. Das Regenerat ist wiederum in Toluol inaktiv.

Das eine der beiden „Nebenprodukt“-dinitrobenzoate vom Schmp. 103° ist nach diesen Untersuchungen mit dem vorher beschriebenen Epiborneol-dinitrobenzoat vom Schmp. 103° identisch. Über das zweite „Nebenprodukt“-dinitrobenzoat vom Schmp. 152°, in dem man ein Epi-isoborneol-dinitrobenzoat vermuten könnte, möchten wir erst nach Vollendung unserer Versuche über die Epiborneole Näheres aussagen.

¹⁾ Versuche 3—6 ausgeführt von Herrn Dr.-Ing. Fischer.

²⁾ Dies. Journ. [2] 89, 255 (1914).

Mitteilung aus dem Organisch-chemischen Laboratorium der Technischen
Hochschule Aachen

**Über 3-Oxy-campher und 2-Oxy-epicampher
sowie über die 3-Oxy-campher-(3-carbonsäure)
und die 2-Oxy-(2-3-oxido-) camphan-
(3-carbonsäure)**

4. Mitteilung über Oxy-campher¹⁾

Von **J. Brecht**

(Mitbearbeitet von **M. Fischer**)

(Eingegangen am 9. Mai 1931)

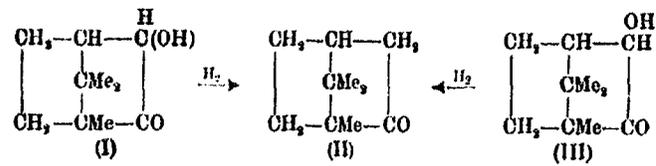
Durch Behandeln des Campher-chinons mit Zinkstaub und Eisessig oder mit Aluminium-amalgam entstehen zwei Oxy-campher, die Manasse²⁾ durch die Bezeichnungen α - und β -Oxy-campher unterscheidet. Alle Autoren, die sich mit der Untersuchung dieser Oxy-campher früher befaßt hatten³⁾, nahmen mit Manasse an, daß die Anlagerung von Wasserstoff ausschließlich in Epi-Stellung erfolgte und daß die so entstandenen Oxy-campher (I und III) stereoisomer wären. Dieser Irrtum wurde hervorgerufen durch die ganz bestimmte Angabe von Manasse⁴⁾, daß bei der Reduktion der beiden Oxy-campher (I und III) mit Natriumamalgam ein und derselbe Campher (II) mit den Eigenschaften des Japancamphers entstände.

¹⁾ Frühere Abhandlungen: Dies. Journ. [2] 112, 278 (1926); 121, 158 (1929); Ber. 63, 2214 (1929).

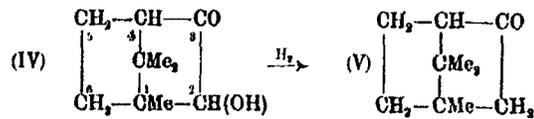
²⁾ Ber. 35, 3816 (1902); Remedica Höchst S. 404; Friedländer Bd. IV, S. 1810.

³⁾ Brecht u. Ahrens, a. a. O.; Karrer u. Takashima, Helvet. Chim. Act. 8, 248. (1925); Forster u. Shukla, Chem. Soc. 127, 1855 (1925).

⁴⁾ Ber. 35, 3820 (1902).



Nachdem aber durch die Untersuchung von J. Bredt und M. Bredt-Savelsberg¹⁾ gezeigt worden war, daß die Angabe von Manasse nur für α -Oxy-campher stimmt, bei der Reduktion des β -Oxy-camphers mit Natriumamalgam aber ausschließlich Epi-campher (V) entsteht, war der Beweis geliefert, daß die beiden Oxy-campher nicht stereoisomere, sondern stellungsisomere Verbindungen sind und daß dem β -Oxy-campher die Konstitution des 2-Oxy-epicamphers (ortho-Oxo-borneols) (IV) zukommt.



Was den Mechanismus der Reaktion bei der Reduktion des Campher-chinons betrifft¹⁾, so erfolgt die Anlagerung von je einem Atom Wasserstoff ebenso wie beim Benzil²⁾ pinakonartig an beide Chinonsauerstoffe unter Bildung von Bornylen-diol, welches sich dann nach zwei entgegengesetzten Richtungen in die beiden Oxy-campher umlagert. Diese Erklärung entspricht derjenigen, die, wie nachstehend gezeigt werden soll, auch für die Zersetzung der Oxy-campho-carbonsäure gilt.

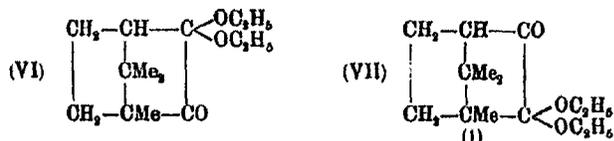
Auf das verschiedenartige Verhalten der beiden Oxy-campher bei der Behandlung mit methyl-alkoholischer Salzsäure wurde von Bredt und Ahrens³⁾ ein Verfahren zur Trennung dieser Verbindungen gegründet. Eine Erklärung für die Verschiedenheit in ihrem Verhalten wurde auf die damals noch angenommene räumliche Isomerie des α - und β -Oxy-camphers (I und III) zurückgeführt. Für letztere wurden die Bezeichnungen ortho-endo- und ortho-exo-Oxycampher in Vorschlag

¹⁾ Ber. 62, 2214 (1929).

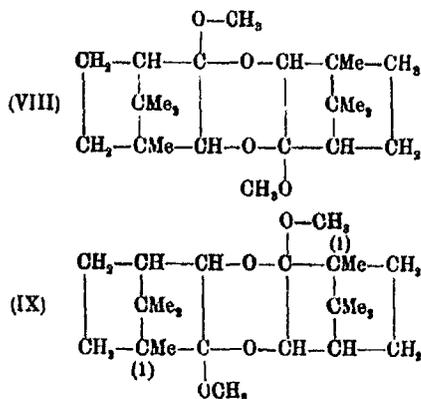
²⁾ Ann. Chem. 306, 142 (1899).

³⁾ Dies. Journ. [2] 112, 278 (1926).

gebracht.¹⁾ Mit dem Nachweis, daß die Verbindungen nicht die räumlichen Beziehungen des Borneols und Isoborneols haben, sondern daß hier Stellungsisomerie vorliegt, mußten auch die obigen Bezeichnungen „endo- und exo-“ für die isomeren Oxy-campher fallen. Die richtige Erklärung für das verschiedenartige Verhalten der beiden Oxycampher bei der Behandlung mit methylalkoholischer Salzsäure ergibt sich aus dem allgemeinen Verhalten des Campherchinons. Wird Campherchinon nach dem Verfahren von M. Bredt-Savelsberg²⁾ acetalisiert, so entsteht ein Mono-acetal, und zwar das Acetal (VI), aber kein Acetal (VII). In letzterem Fall (VII) wird die Acetatbildung durch die Nachbarschaft des (1)Methyls verhindert.



In den Molekülen der beiden Oxy-campher (I und IV) sind die zur Acetalbildung erforderlichen Reste CO und OH in entgegengesetzter Anordnung nebeneinander enthalten. Die Acetalisierung erfolgt hier dimolekular nach dem Schema (VIII), aber nicht nach dem Schema (IX);



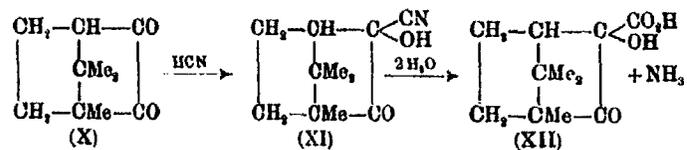
¹⁾ Dies. Journ. [2] 121, 159 (1920).

²⁾ Dies. Journ. [2] 115, 2444 (1927); Ber. 62, 2215 (1929); vgl. auch die gleichzeitig erscheinende Abhandlung von M. Bredt-Savelsberg und E. Bund.

d. h. also: nur der Oxy-campher (IV), welcher bei der Reduktion zum Epi-campher führt, läßt sich acetalisieren, aber nicht der Oxy-campher (I bzw. III), der zum Japancampher reduziert wird. Der Hinderungsgrund der Acetalbildung im Falle (IX) ist ein räumlicher, wird aber nicht, wie früher angenommen wurde¹⁾, durch den gem-dimethylierten Brückenkohlenstoff, sondern durch die 1-Methylgruppe bedingt, in analoger Weise, wie dies beim monomolekularen Campher-chinon-acetal (VII) der Fall ist.

Die Untersuchung der beiden stellungsisomeren Oxy-campher erstreckte sich auch auf das Problem ihrer Umlageungsfähigkeit ineinander.²⁾ Dabei hat sich gezeigt, daß die beiden stellungsisomeren ortho-Oxy-camphanone nicht nur durch Reduktion des Campherchinons, sondern auch durch Zersetzung der 3-Oxy-campher-(3-carbonsäure) entstehen.

Nach Lapworth und Chapman³⁾ wird durch Addition von Blausäure an Campherchinon (X) das Cyanhydrin des Campherchinons: 3-Oxy(-3-cyan-)-campher (XI) erhalten; dieser liefert bei der Verseifung die entsprechende Keto-oxy-carbonsäure: 3-Oxy-campher-(3-carbonsäure) (XII)



Da die Oxy-camphocarbonsäure nach Angabe der englischen Forscher bei der trockenen Destillation unter CO_2 -Abspaltung den Manasseschen α -Oxy-campher, (Schmp. 203—204^o) bildet und dieser, wie früher gezeigt wurde⁴⁾, ein Gemenge von 3-Oxy-campher (XIV) und 2-Oxy-epicampher (XVI) ist, so lag die Vermutung nahe, daß die Blausäure sich an beide Ketongruppen des Campherchinons anlagere und die Verseifung

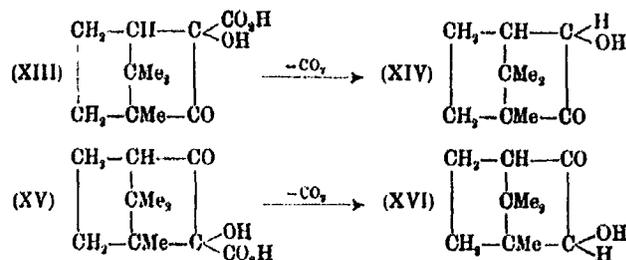
¹⁾ A. a. O.

²⁾ Vgl. K. von Auwers u. H. Maass, Biochem. Zs. 192, 200 (1928). Über Benzoyl-methyl-carbinol und Phenyl-acetyl-carbinol.

³⁾ Journ. chem. Soc. 79, 877 (1901).

⁴⁾ J. Brecht, Dies. Journ. (2) 112, 278 (1926); 121, 153 (1929). — J. Brecht u. M. Brecht-Salvelsberg, Ber. 62, 2214 (1929).

der so entstandenen Nitrile zu zwei Carbonsäuren (XIII und XV) führe, die durch Abspaltung von CO_2 in ein Gemenge der beiden Oxycampher übergangen.

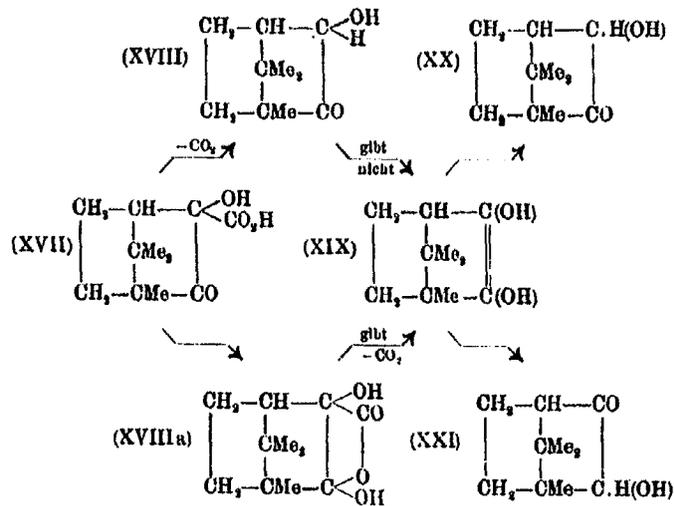


Eine derartige Annahme würde aber den bisherigen Beobachtungen über die verschiedene Reaktionsfähigkeit der beiden CO -Reste im Campherchinon widersprechen. Es hat sich gezeigt, daß die Bildung von Mono-semicarbazon und Mono-oxim¹⁾ sowie von Mono-hydrizon²⁾ in der Epi- aber nicht in der Allo-stellung des Campherchinons erfolgt; auch das Campherchinonacetal ist als Epi-acetal anzusprechen, worauf bereits hingewiesen wurde. Diese Frage, welche von allgemeiner Bedeutung ist, schien wichtig genug, um sie für die Anlagerung von Blausäure an Campherchinon einer eingehenden Prüfung zu unterziehen. Zunächst sei bemerkt, daß die Beobachtung von Lapworth und Chapman betreffs Bildung des Manasse-schen α -Oxy-camphers, d. h. des Gemenges von α -Oxy-campher und α -Oxo-borneol (β -Oxy-campher) durch vorliegende Untersuchung vollständig bestätigt wurde. Andererseits hat sich ergeben, daß die Anlagerung von Blausäure im Campherchinon tatsächlich nur einseitig an den Ketonrest in Epistellung erfolgt, daß aber beim Erhitzen der aus dem Cyanhydrin durch Verseifen gebildeten Hydroxy-carbonsäure (XVII) nicht nur CO_2 -Abspaltung, sondern auch gleichzeitig eine teilweise Umlagerung der Verbindung (XX) in die Verbindung (XXI) erfolgt (vgl. nachstehende Formelreihe).

Die Richtigkeit dieser Schlußfolgerung ergibt sich aus folgendem Experiment: Wird die Acetyl-hydroxy-campho-

¹⁾ Journ. chem. Soc. 95, 186 (1917).

²⁾ Dies. Journ. [2] 95, 136 (1917).



carbonsäure (Schmp. 90—91°) über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so spaltet sie ebenso wie die nicht acetylierte Säure CO_2 ab. Dabei bildet sich das Acetat des o-Oxy-camphers. Dieses Acetat wurde bereits früher von Bredt und Ahrens¹⁾ aus reinem o-Oxy-Campher, welcher damals als o-ex-Oxy-campher bezeichnet wurde, erhalten. Eine Mischprobe beider Verbindungen zeigte keine Depression. Beim Verseifen entstand ausschließlich 8-Oxy-campher (o-Oxy-campher) vom Schmelzpunkt 198—199°. 2-Oxy-epicampher (o-Oxo-borneol) konnte bei der Behandlung mit methylalkoholischer Salzsäure als dimolekulares Acetal nicht nachgewiesen werden (vgl. den experimentellen Teil).

Das verschiedene Verhalten der Oxy-säure einerseits und der acetylierten Oxy-säure andererseits ist folgendermaßen zu deuten: Wird die Oxy-camphocarbonsäure (XVII) über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so erfolgt nicht nur CO_2 -Abspaltung, sondern auch gleichzeitig Enolisierung in die Zwischenform, das Bornylen-diol (XIX), welches sich dann nach der Erlenmeyerschen Regel in zwei Richtungen zu den stabilen Oxy-camphern (XX und XXI) umlagert. Die Abspaltung der

¹⁾ Dies. Journ. [2] 121, 170 (1928).

Kohlensäure kann entweder direkt erfolgen unter unmittelbarer Bildung von 3-Oxy-campher (XVIII) und darauf folgende Enolisierung zu Bornylendiol (XIX) oder indirekt unter Zwischenbildung eines β -Oxy-lactons (XVIIIa)

Um die Entscheidung zwischen den beiden Möglichkeiten (XVIII und XVIIIa) herbeizuführen, wurde das experimentum crucis gemacht und reiner 3-Oxy-campher (XVIII) erhitzt. Dies wurde in drei verschiedenen Weisen ausgeführt, ohne daß das gesuchte Umlagerungsprodukt erhalten wurde.

1. Nach 4—6stündigem Erhitzen mit reinem wasserfreien Pyridin¹⁾ konnte kein 2-Oxy-epicampher nachgewiesen werden, der 3-Oxy-campher wurde unverändert mit dem Schmp. 198° wiedererhalten.

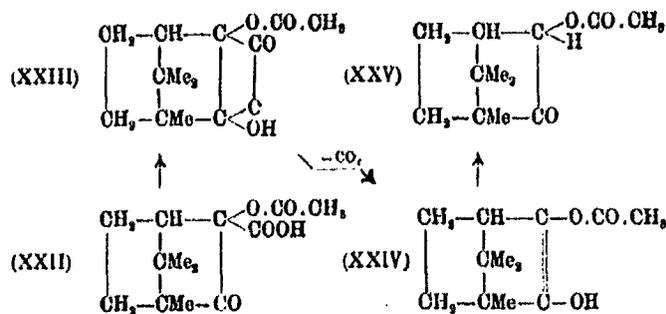
2. Bei 2stündigem Erhitzen des 3-Oxy-camphers (Schmp. 198°) auf 200—210° bildeten sich Campherchinon und andere Zersetzungsprodukte, aber kein 2-Oxy-epicampher.

3. Beim Erhitzen mit Chinolin auf 239° trat vollständige Zersetzung ein. Die Reinheit des zur Erhitzung verwandten 3-Oxy-camphers wurde jedesmal durch Kontrollversuch mit methyl-alkoholischer Salzsäure geprüft.

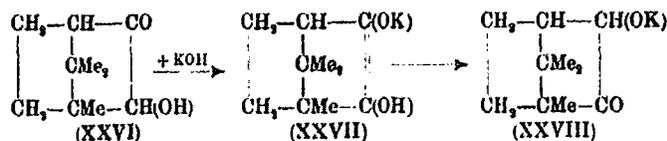
Dieses Ergebnis spricht für die Annahme, daß die Carboxylgruppe bei der Umlagerung eine wesentliche Rolle spielt, indem das hydroxylierte β -Lacton (XVIIIa) als Zwischenprodukt der Zersetzung²⁾ auftritt. Das Acetat der Oxy-campho-carbonsäure (XXII) kann bei der Kohlensäureabspaltung nur den acetylierten 3-Oxy-campher (XXV) bilden. Dieses leuchtet ohne weiteres ein, wenn man dafür ebenfalls die vorhergehende Betrachtung anstellt. Unter Zwischenbildung des β -Lactons (XXIII) entsteht das acetylierte Enol (XXIV); aus diesem kann aber durch Rückwärtsumlagerung nur das Acetat des 3-Oxy-camphers (XXV), aber nicht das des 2-Oxy-epicamphers hervorgehen.

¹⁾ Vgl. Bergmann, Ber. 57, 707 (1924); 60, 479, 1704 (1927).

²⁾ J. Brédet hat in der Komppa-Festschrift: Annales acad. scient. fennicæ, Ser. A. Tom. XXIX, Nr. 2. 5, diese Frage für β -Ketonsäuren mit tertiär gebundenem Carboxyl bereits eingehend diskutiert, in einer Abhandlung mit dem Titel: Ist die Beständigkeit der Ketopinsäure ein Sonderfall der Brédetschen Regel? und wie verläuft die Ketonspaltung bei β -Ketonsäuren?



Eine der vorhergehend beschriebenen entgegengesetzte Umlagerung findet statt, wenn man 2-Oxy-epicampher (β -Oxycampher von Manasse) (XXVI) mit Kalilauge kocht. Hierbei entsteht der 3-Oxy-campher (XVIII) in Hauptmenge neben etwas Campherchinon und Camphersäure als Nebenprodukten.



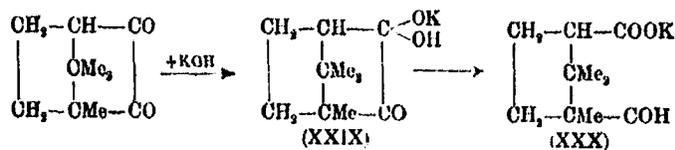
Das Gleichgewicht zwischen den als Zwischenstufe der Reaktion anzunehmenden Alkali-enolverbindungen ist dabei stark nach der Epistellung (XXVII) hin verschoben.

Daß das Hydroxyl in Epistellung stärker sauer ist als das in Allostellung, geht aus folgender Leitfähigkeitsbestimmung hervor:

Messung mit der kombinierten Kalomel-Wasserstoffelektrode nach Dr. Tödt

Substanz	Konzentration in H ₂ O	Millivolt abgelesen	pH	pK	K
α -Oxycampher (2-Oxo-3-oxycamphan)	0,9920 g in 100 ccm = 0,059 n	488 bei 28°	4,02	6,81085	1,55 · 10 ⁻⁷
		482 „ 18°	4,01	6,79085	1,62 · 10 ⁻⁷
β -Oxycampher (3-Oxy-3-oxocamphan)	1,005 g in 100 ccm = 0,05977 n	511 „ 18°	4,52	7,81648	1,58 · 10 ⁻⁶
		510 „ 15°	4,51	7,79652	1,60 · 10 ⁻⁶

Dies erinnert an die Einwirkung von KOH auf Campherchinon. Hierbei bildet sich als Übergangsstufe zur tert-sec-Campherdehydride (XXX) die Alkaliverbindung des Campherchinons¹⁾ (XXIX) in Epistellung



Experimenteller Teil

I. Umlagerung des 2-Oxy-epicamphers (β -Oxy-campher) in 3-Oxy-campher (α -Oxy-campher) und über die Gewinnung des letzteren

6 g 2-Oxy-epicampher (β -Oxy-campher) wurden in Wasser gelöst und mit einer konz. Kalilauge, welche aus 12 g reinem Kalihydrat hergestellt war, versetzt. Die alkalische Lösung wurde 14 Stunden im Bombenrohr in der Wasserbadkanone erwärmt und dann der Wasserdampfdestillation unterworfen. Nach dem Ausäthern wurden 5,5 g Oxycampher erhalten, die mit methylalkoholischer Salzsäure behandelt²⁾ nur noch 0,3 g 2-Oxy-epicampher (β -Oxy-campher) als dimolekulares Acetal abschieden. Aus der Mutterlauge wurden nach dem Abdunsten von Alkohol und Salzsäure im Vakuum und Neutralisieren des Rückstandes mit Soda durch Wasserdampfdestillation und Ausäthern des Destillates 4,5 g 3-Oxy-campher (α -Oxy-campher) herausgearbeitet, der nach dem Umkrystallisieren aus Pentan unter Eiskühlung den Schmp. 198—199° zeigte; das Produkt wurde weiter als Semicarbazon (Schmp. 184—185°) identifiziert.

II. Über 3-Oxy-campher-(β -carbonsäure) und ihre Zersetzung in 3-Oxy-campher und 2-Oxy-epicampher unter Abspaltung von CO₂

Zur Darstellung der 3-Oxy-campher-(β -carbonsäure) aus 3-Oxy-(β -cyan)-campher (XI) sind von Lapworth und Chap-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 95, 64, 73 (1917). Die früher angegebene Formel ist in obiger Weise umzustellen.

²⁾ Dies. Journ. [2] 112, 278 (1926).

man¹⁾ verschiedene Methoden angegeben worden. Für die Gewinnung größerer Mengen der Säure wurde nach zahlreichen Vorversuchen folgendes Verfahren, welches bei der Verseifung des Cyanhydrins das Amid als Zwischenprodukt festhält, als das beste befunden, es liefert gute Ausbeute, vorausgesetzt, daß man nachstehende Angaben genau befolgt.

3-Oxy-(3-cyan)-campher (XI). Je 20 g 1-Campherchinon wurden mit einer eisgekühlten, gesättigten Lösung von 50 g Cyankali im Mörser verrieben und dann in einen mit Eis gekühlten Kolben gebracht. Die gelbe Masse wird allmählich weiß, steif und schaumig. In diese Masse leitet man unter Eiskühlung ungefähr 3 Stunden lang Kohlensäure ein (2—3 Blasen pro Sekunde). Bei zu langem Einleiten bildet sich eine braune, ölige Schicht, welche beim Verseifen zu Harzbildung führt. Bei richtigem Arbeiten soll man eine hellgelbe Lösung erhalten, mit teilweise ausgefallenem Kaliumcarbonat. Die Lösung muß sofort ausgeäthert werden, da sie sich sonst ebenfalls bräunt; am besten setzt man den Äther schon vorher beim Einleiten der Kohlensäure zu. Die hellgelbe Ätherlösung ist haltbar, sie wird über Natriumsulfat getrocknet und der Äther im Vakuum verdunstet. Das Abdunsten darf nur in der Kälte geschehen, da sich sonst unter Blausäureabspaltung Chinon zurückbildet. Sobald keine Verdunstungskälte mehr auftritt, ist das Vakuum abzustellen. Das Cyanhydrin, ein hellgelbes Öl, ist nicht lange haltbar. Zum Teil bildet sich daraus Chinon zurück, zum Teil entstehen harzige Produkte.

Das Amid der 3-Hydroxy-campher-(3-carbonsäure) wurde nach Angabe von Lapworth und Chapman durch Verseifung des Nitrils mit rauchender Schwefelsäure erhalten. Möglichst reines Cyanhydrin wird mit der doppelten Menge konz. Schwefelsäure versetzt und dazu die gleiche Gewichtsmenge wie die des Cyanhydrins eiskalter rauchender Schwefelsäure mit 20% Anhydridgehalt in dünnem Strahl unter Umrühren hinzufießen gelassen. Die Operation wird am besten in einer flachen Porzellanschale ausgeführt. Man rührt um, bis die ersten Gasblasen auftreten — ein Zeichen, daß sich SO₂ bildet und dabei ein Teil des Amids verbrannt wird —.

¹⁾ A. a. O.

Dann gießt man schnell in ein mit Eis gefülltes hohes Becherglas, wobei sich weißes Amid ausscheidet. Dieses wird durch Abnutschen möglichst vom Wasser befreit und dann mehrmals mit Äther durchgeschüttelt. In den Äther gehen etwa entstandene verharzte Anteile und alles unverseifte Nitril. Das Amid wird abfiltriert und getrocknet; es braucht nur noch mit Aceton ausgekocht zu werden, um ein weißes Produkt vom unscharfen Schmp. 240—248° zu geben. Das Amid ist zur weiteren Verarbeitung rein genug, aber nicht einheitlich, wie die daraus bei der Verseifung erhaltene Säure zeigt. Je reiner das Amid ist, um so schwerer löslich wird es in Aceton und in Methanol sowie in Wasser. Aus den Rückständen von der Amidgewinnung erhält man noch eine kleine Menge Amid durch oft wiederholtes Anskochen mit Wasser unter Zusatz von Tierkohle, bis sich im Filtrat beim Erkalten kein Amid mehr ausscheidet.

3-Oxy-campher-(3-carbonsäure) (XII)

Die Verseifung des Amids zur Säure wurde mit konz. Salzsäure bewirkt, indem man je 2—3 g Amid mit konz. Salzsäure im Bombenrohr in der Wasserbadkanone 2 Stunden lang erhitzte. Am Aussehen der abgeschiedenen Krystalle läßt sich feststellen, ob alles Amid verseift ist. Zur Sicherheit wurden die Rohre nach dem Erkalten durchgeschüttelt, um das am Flüssigkeitsspiegel unverseift gebliebene Amid abzulösen; dann wurden die Rohre nochmals 2 Stunden erwärmt. Bei längerem Erhitzen tritt Braunfärbung und Verharzung ein. Wird der Inhalt der Rohre mit Wasser verdünnt, so bleibt unverseiftes Amid und ein Teil der entstandenen Säure ungelöst. Diese werden abfiltriert und durch Behandeln mit Na_2CO_3 -Lösung voneinander getrennt. Die alkalische Lösung wird vom ungelösten Amid abfiltriert und mit Salzsäure angesäuert; dabei fällt der größte Teil der Säure aus, der gelöst bleibende Teil wird durch Ausäthern gewonnen. Die Salzsäure, welche zum Verseifen gedient hatte und von der die festen Bestandteile abfiltriert waren, wurde im Vakuum zur Trockne verdampft und der feste Rückstand, wie vorstehend beschrieben, mit Na_2CO_3 behandelt und dann die Säure ausgefällt. Die gesamte so gewonnene Säure wird zur weiteren Reinigung mit Benzol

extrahiert, worin sie unlöslich ist, während harzige Nebenprodukte in Lösung gehen. Aus je 40 g Campherbinon wurden 15 g Säureamid gewonnen und daraus 10 g Rohsäure; diese ist nicht einheitlich, sie besteht aus zwei verschiedenen, wahrscheinlich raumisomeren Verbindungen. Die Zerlegung in diese beiden Bestandteile ist mühsam und umständlich; sie gelingt auf folgende Weise. Das mit Benzol gereinigte, trockene Säuregemisch wird mit kleinen Mengen absolutem Äther 2—3 mal ausgekocht, dabei bleibt ein Teil der Säure ungelöst zurück. Dieser ist in Wasser ziemlich schwer löslich und krystallisiert aus heißem Wasser in glänzenden Nadeln, die bei 206—207° unter CO₂-Abspaltung schmelzen. Dieselbe Säure hatten auch Lapworth und Chapman unter Händen; sie geben dafür den Schmelz- bzw. den Zersetzungspunkt 207—208° an. In dem ätherischen Auszuge ist noch ein Teil dieser Säure enthalten, daneben aber eine zweite Säure, die bei 184° unter CO₂-Abspaltung schmilzt. Um diesen Anteil herauszuarbeiten, muß man mehrmals abwechselnd mit absolutem Äther, wie oben angegeben, behandeln und dann aus heißem Wasser umkrystallisieren. Man erhält daraus schließlich den zweiten Bestandteil in warzenförmigen Aggregaten, die aus feinen Nadelchen bestehen, deren Schmp. 184° auch bei weiterem Umkrystallisieren sich nicht ändert.

Löslichkeitsbestimmung der beiden Säuren: Von der nadelförmigen Säure Schmp. 206—207° lösten sich 0,6 g in 21 ccm absolutem Äther bei 20°, d. h. 2,73 g in 100 ccm Äther.

Die warzenförmige Säure vom Schmp. 184° zeigte eine Löslichkeit von 0,7 g in 11 ccm absolutem Äther bei 20° oder von 6,36 g in 100 ccm Äther.

Die Oxy Säuren sind wahrscheinlich stereoisomere Verbindungen, beide geben beim Erhitzen unter CO₂-Abspaltung dasselbe Gemisch der beiden Oxycampher vom Schmp. 203—204°.

Acetat der 3-Oxy-campher-(3-carbonsäure)

Die in Wasser sowie in Äther schwer lösliche nadelförmig 3-Oxy-campher-(3-carbonsäure) vom Schmp. 206—207° wurde mit einem Überschuß von Essigsäureanhydrid auf dem kochenden Wasserbade 2—3 Stunden digeriert. Dann wurde

das überschüssig zugesetzte Essigsäureanhydrid im Vakuum auf dem Wasserbade abdestilliert. Der ölige Rückstand wurde mit Wasser ausgekocht; er geht schwer in Lösung und krystallisiert beim Erkalten aus. Die getrockneten Krystalle wurden in heißem Benzol gelöst, worin sie ziemlich leicht löslich sind; beim Erkalten krystallisieren sie wieder aus. Der in der Mutterlauge gelöst gebliebene Teil läßt sich mit Pentan ausfällen. Beim nochmaligen Umkrystallisieren des so vorgereinigten Acetats aus heißem Wasser scheidet es sich in langen glänzenden Nadeln vom Schmp. 90—91° aus. Beim Verseifen dieses Acetats wird die Säure vom Schmp. 206—207° zurückerhalten.

Wird die leichter lösliche Säure vom Schmp. 184° in gleicher Weise mit Essigsäureanhydrid behandelt, so läßt sich durch Umkrystallisieren des Reaktionsproduktes aus Benzol ein Teil in Form des Acetates vom Schmp. 90—91° herausarbeiten, der beim Verseifen die nadelförmige Säure Schmp. 206—207° liefert. In der Benzolmutterlauge befindet sich ein zweites öliges Acetat, welches auch Lapworth und Chapman¹⁾ neben einem festen Acetat vom Schmp. 85—86° unter Händen gehabt haben²⁾. Bei längerem Stehenlassen wird das ölförmige Acetat fest und scheidet sich beim Umkrystallisieren aus Benzol zum Teil als feste Verbindung vom Schmp. 90—91° ab, die beim Verseifen die nadelförmigen Krystalle der Säure vom Schmp. 206—207° gibt. Durch wiederholte Behandlung mit Essigsäureanhydrid und darauffolgendes Verseifen läßt sich die warzenförmige Säure vom Schmp. 184° vollständig in die nadelförmige Säure vom Schmp. 206—207° überführen.

Zersetzung der 3-Oxy-campher-(3-carbonsäure) in der Hitze. Die Säure vom Schmp. 206—207° wurde in einem Reagensglase, welches in ein Paraffinbad eintauchte, so lange auf 210° erhitzt, bis die Kohlensäureabspaltung beendet war, dann wurde der Inhalt des Reagensglases mit heißem Wasser herausgelöst und mit etwas Pottasche versetzt, der Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei Oxy-campher überging. Das wäßrige Destillat wurde mit K_2CO_3 gesättigt und ausge-

¹⁾ Chem. Soc. 79, 385 (1901).

²⁾ Die festen Acetate sind trotz der Schmelzpunktdifferenz von 5° ohne Zweifel identisch.

äthert, dann die ätherische Lösung im Scheidetrichter getrennt und nach dem Trocknen über Natriumsulfat der Äther abdestilliert. Der Rückstand ließ sich aus Pentan durch Ausfrieren umkrystallisieren und zeigte den Schmp. 203—205°, entsprechend einem Gemisch von 3-Oxy-campher und 2-Oxy-epicampher. Das Gemisch der beiden Oxy-campher wurde mit methylalkoholischer Salzsäure (10—20% HCl) versetzt. Nach 24 Stunden hatten sich große Krystalle von dimolekularem 2-Oxy-epicampher-methyläther gebildet. Die Krystalle wurden abgenutscht und die Mutterlauge noch einige Tage stehen gelassen, bis keine Abscheidung von Krystallen mehr erfolgte. Die abgeschiedene feste Substanz zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Methanol den Schmp. 149—150°; daraus ließ sich der 2-Oxy-epicampher vom Schmp. 210—211° gewinnen, dessen Semicarbazon im Berl-Apparat schnell erhitzt bei 215° schmolz¹⁾. Die von den Krystallen des dimolekularen Äthers abfiltrierte Mutterlauge wurde mit Pottasche neutralisiert und dann mit Wasserdampf destilliert. Das wäßrige Destillat wurde ausgeäthert und der Äther nach dem Trocknen mit Natriumsulfat abgedampft. Der Rückstand zeigte nach dem Ausfrierenlassen aus Pentan den Schmp. 196,5—198°, welcher dem des 3-Oxy-camphers entspricht. Das daraus dargestellte Semicarbazon bildete nach dem Umkrystallisieren aus Essigsäure und dann aus Methanol große glänzende Krystalle vom Schmp. 182,5—184,5°. Die vorher beschriebene 3-Oxy-campher-(3-carbonsäure) vom Schmp. 183—184° gab die gleichen Zeretzungsprodukte wie die Säure vom Schmp. 206—207°. Die beiden Oxycampher entstehen in beiden Fällen in annähernd gleicher Menge. Die Spaltung verläuft unter teilweiser Umlagerung ganz glatt (XVII—XXI).

Zersetzung des Acetats der 3-Oxy-campher-(3-carbonsäure) in der Hitze. Man erhitzt das Acetat vom Schmp. 90—91° eine Stunde lang auf 115—120°, oder destilliert es im Vakuum (Badtemperatur 145° bei 15 mm); es bildet sich unter CO₂-Abspaltung ein festes Produkt, das aus Pentan umkrystallisiert den Schmp. 62—63° zeigt. Dieses erwies sich als das Acetat vom 3-Oxy-campher, da der Mischschmelz-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 121, 163—165 (1929).

punkt mit dem von Bredt und Ahrens¹⁾ dargestellten 3-(Acet-oxy-)campher keine Depression aufwies, während der Mischschmelzpunkt mit 2-(Acet-oxy-)epicampher vom Schmelzpunkt 62—63° eine Depression auf 35—38° gab. Beim Verseifen des 3-(Acet-oxy-)camphers entstand der 3-Oxy-campher vom Schmp. 198°, aus dem das Semicarbazon vom Schmp. 183° erhalten wurde. Beim Behandeln des Verseifungsproduktes mit methylalkoholischer Salzsäure entstand kein dimolekularer Äther; ein weiterer Beweis, daß kein 2-Oxy-epicampher darin enthalten und daß die Spaltung ohne Umlagerung erfolgt war (XXII—XXV).

III. Anhang

Über die Oxydation der Bornylen-(3-carbonsäure) mit KMnO_4 zu 2-Oxy-(2-3-oxydo-camphan)-(3-carbonsäure) (Hydroxy-oxyd-camphan-carbonsäure)

In Beilsteins Handbuch der organ. Chemie (4. Aufl., Bd. X, S. 946) findet sich die Angabe, daß die 3-Oxy-campher-(3-carbonsäure) identisch sei mit einer Säure vom gleichen Schmelzpunkt, die bei der Oxydation von Bornylen-3-carbonsäure mit KMnO_4 entsteht²⁾. In der Tat haben beide Säuren eine Reihe von ähnlichen Eigenschaften.

1. Sie sind in siedendem Wasser ziemlich schwer, in kaltem sehr wenig löslich.

2. Sie sind in absolutem Äther schwer — die Säure aus Bornylencarbonsäure fast unlöslich — lösen sich aber besser in feuchtem Äther.

3. Sie bilden, mit Kalkmilch neutralisiert, beim Eindampfen sich abscheidende, in der Hitze schwer lösliche Kalksalze.

4. Sie sind mit Wasserdampf nicht flüchtig.

5. Sie bilden keine Semicarbazone.

6. Die Säure von Lapworth hat den Schmp. 207—208°, die Säure von Bredt schmilzt bei 208—209°, der Mischschmelzpunkt ergab 206—207,5°, zeigte also eine nur unbedeutende Depression.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 121, 170 (1928).

²⁾ Bredt, Ann. Chem. 366, 37 (1909).

Andererseits besitzen die beiden Säuren verschiedene Krystallformen: Die Säure von Lapworth bildet lange Nadeln, die Säure von Bredt rechteckige Blättchen. Ein erneut vorgenommener weiterer Vergleich hat mit Sicherheit ergeben, daß die beiden Säuren nicht identisch sein können. Die Säure von Lapworth zersetzt sich, wie vorstehend beschrieben wurde, beim Schmelzen unter Abspaltung von CO_2 und Bildung von Oxy-campher, während die Säure von Bredt beim Schmelzen unverändert bleibt. Ferner zeigen die Acetate der beiden Säuren verschiedene Schmelzpunkte. Das Acetat der Säure von Lapworth schmilzt bei $90-91^\circ$, dasjenige der Säure von Bredt zeigt den Schmp. $81-82^\circ$.

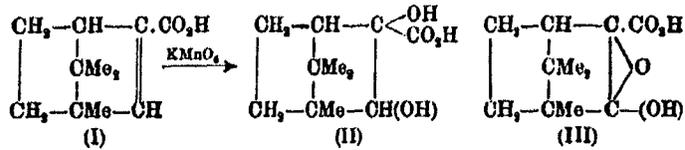
Die Oxydation der Bornylen-carbonsäure wurde in folgender Weise bewirkt: Je 5 g Bornylen-carbonsäure werden in wäßriger Natriumcarbonat-Lösung auf 300 ccm verdünnt und in einen 5 Liter fassenden Stehkolben gebracht. Dazu läßt man unter intensivem Rühren mit einem Rührwerk und starker Kühlung mit Eiskochsalzmischung eine verdünnte Lösung von 7 g KMnO_4 hinzutropfen. Die KMnO_4 -Lösung wird vorher auf 3 Liter verdünnt; davon sollen nicht mehr als 2 Tropfen pro Sekunde hinzufießen. Die Oxydation dauert 3-4 Stunden. Darauf wird CO_2 bis zur Neutralisation eingeleitet und dann die Flüssigkeit in einer Schale auf dem Wasserbade eingedampft; es ist wesentlich, darauf zu achten, daß die Lösung nicht bis zur Trockne verdampft oder am oberen Rand der Flüssigkeit sich Braunstein auf der Schale ansetzt. Wird diese Vorsichtsmaßregel nicht beachtet, so erhält man verharzte Produkte bei entsprechend verminderter Ausbeute an Säure. Die eingeeugte Lösung wird vom Braunsteinschlamm abgenutscht und dieser mit Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr alkalisch reagiert. Das Filtrat wird von neuem eingeeugt, bis sich eine Haut von Carbonat auf der Oberfläche bildet. Dann läßt man erkalten, spült in ein Becherglas und säuert an. Dabei fällt eine schleimige Masse aus, die sich beim Schütteln mit Essigester teilweise auflöst und eine krümelige Substanz zurückläßt. Man nutscht ab und wäscht die auf dem Filter zurückgebliebenen festen Bestandteile mehrmals mit Essigester aus, wobei sie ihren harzigen Zustand verlieren und als reinweiße Flocken zurückbleiben. Sie stellen den Hauptbestandteil des

Oxydationsproduktes dar. Das Filtrat wird im Scheidetrichter vom Essigester befreit und noch mehrmals mit frischem Essigester ausgeschüttelt; der Essigester wird zuerst auf dem Wasserbade und dann im Vakuum verjagt. Das zurückbleibende Rohprodukt wird der Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei geringe Mengen von bei der Oxydation nicht angegriffener Bornylen-carbonsäure übergehen. Der wäßrige Rückstand wird wieder mit Essigester extrahiert, dieser mit Sulfat getrocknet und nach dem Abfiltrieren durch Erwärmen auf dem Wasserbade verjagt. Die zurückbleibenden weißen Flocken werden mit absolutem Äther von öligen Nebenbestandteilen befreit und dann mit dem ersten Rohprodukt, welches den Hauptanteil der Oxydation bildet, zusammen aus heißem Wasser umkrystallisiert. Beim Erkalten scheidet sich die Säure in glänzenden Blättchen vom Schmp. 208—209° aus. Nach dieser Vorschrift wurden aus je 5 g Bornylen-carbonsäure 1,5 g des reinen Oxydationsproduktes erhalten; dieses ist in trockenem Zustande weder in Essigester noch in absolutem Äthyläther löslich. Die Ausbeute ist deshalb so gering, weil die bei der Oxydation entstandene Säure sehr leicht von Permanganat angegriffen und weiter oxydiert wird, daher auch nur unter den angegebenen Vorsichtsmaßnahmen überhaupt gefaßt werden kann. Die Säure läßt sich in schwach alkalischer Lösung bei Zimmertemperatur mit einer 3prozent. Kaliumpermanganatlösung zu Campher-säure Schmp. 187—187,5° oxydieren. Erhitzt man sie einige Stunden mit verdünnter Salpetersäure auf dem Wasserbade, so erhält man ein Produkt, das, mit Essigsäureanhydrid behandelt, Camphersäureanhydrid Schmp. 218—220° liefert. Die in Blättchen krystallisierte Säure wird beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade in ein Acetat verwandelt, das aus heißem Wasser umkrystallisiert den Schmp. 81—83° zeigt; es enthält 2 Mol Krystallwasser. Das wasserfreie Acetat hat den Schmp. 110—112°.

Bei der Oxydation der Bornylen-carbonsäure (I) mit KMnO_4 wäre nach zahlreichen Analogiefällen die Bildung einer Dioxy-säure (II) zu erwarten. Die Analysen stimmten aber auf eine um zwei Wasserstoffe ärmere Säure¹⁾ (III), die

¹⁾ Ann. Chem. 336, 37 (1909).

als 2-Oxy-(2-3-oxido-camphan)-(3-carbonsäure) zu bezeichnen wäre, da sie mit der 3-Oxy-campher-(3-carbonsäure) (XVII) isomer ist.



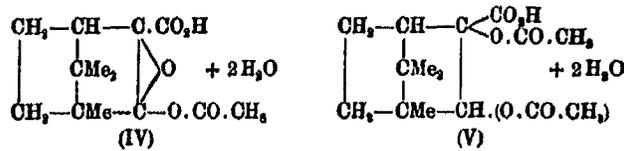
Es sind daher eine Reihe von weiteren Analysen ausgeführt worden, die das frühere Resultat bestätigt haben.

Mikro-analyse

7,471, 5,188 mg Subst.: 4,99, 8,51 mg H₂O; 17,06, 11,88 mg CO₂.

C ₁₁ H ₁₆ O ₄	Gef. C 82,33	(- 0,05,	- 0,04) %
	„ H 7,60	(- 0,13,	+ 0,03)
C ₁₁ H ₁₆ O ₄	„ C 81,64	(+ 0,64,	+ 0,55)
	„ H 8,47	(- 1,00,	- 0,90)

Die Analysen des Säure-acetats (Schmp. 81—82°) haben die Entscheidung für die Formel (IV) und gegen die Formel (V) gebracht.



0,4501 g gaben in der Trockenpistole¹⁾ von Brahm und Wetzel bei 17 mm Vakuum und bei der Temperatur des siedenden Benzols

nach dreistündigem Trocknen: 0,0558 g Wasser
nach weiteren 2 Stunden: 0,0002 g „

C ₁₃ H ₁₈ O ₆ + 2H ₂ O	Gef. H ₂ O 12,4	(+ 0,0) %
C ₁₃ H ₁₈ O ₆ + 2H ₂ O	„ „ 10,78	(+ 1,62)

Makro-analyse des wasserfreien Acetats Schmp. 110—112°

0,1954 g Subst.: 0,4400 g CO₂ und 0,1228 g H₂O.

C ₁₃ H ₁₈ O ₆	Gef. C 61,41	(+ 0,03) %
	„ H 7,09	(- 0,14)
C ₁₃ H ₁₈ O ₆	„ C 60,40	(+ 1,04)
	„ H 7,88	(- 0,44)

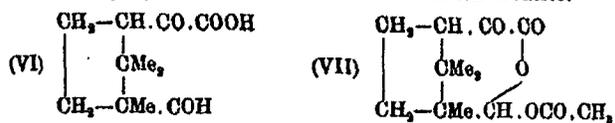
¹⁾ Houben-Weyl (Methoden der organ. Chem. 2. Aufl., I. Bd., S. 19).

Titration des krystallwasserhaltigen Acetats in
methylalkoholischer Lösung unter Eiskühlung mit
 $\frac{1}{10}$ n-Kalilauge (Indikator: Phenolphthalein)

0,1728 g Subst. verbrauchten 6,0 ccm (ber. $C_{15}H_{16}O_6 + 2H_2O = 5,96$ ccm
0,1010 g " " 3,7 " (" $C_{15}H_{16}O_6 + 2H_2O = 3,6$ "

Aus der Titration der acetylierten Säure ergibt sich, daß das Oxydationsprodukt der Bornylen-carbonsäure keine Aldehydsäure von der Formel (VI) sein kann, denn diese Verbindung müßte entsprechend der Campher-aldehydsäure¹⁾ ein Acetat von der Formel (VII) geben, welches sich nicht mehr als einbasische Säure titrieren ließe.

Andererseits darf nicht verschwiegen werden, daß ein direkter Beweis für die angenommene Formel einer Lactolid-carbonsäure (III) bisher nicht erbracht werden konnte.



¹⁾ J. Bredt, dies. Journ. [2] 96, 67 (1917).

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin

Zur Kenntnis der doppelten Bindung

(Bemerkungen zu der Notiz¹⁾ von P. Petrenko-Kritschenko)

Von Ernst Bergmann

(Eingegangen am 9. Mai 1931)

Von Schlenk und Bergmann²⁾ ist vor einiger Zeit festgestellt worden, daß Doppelbindungen, die im üblichen Sinne reaktionsträge sind, also nach der Ausdrucksweise der Thieleschen Theorie wenig Partialvalenz haben, gegen Natrium besonders additionsfähig sind, und umgekehrt. Daß diese Auffassung zutreffend ist, hat auch eine Arbeit ergeben, in der ich gemeinsam mit Herrn A. v. Christiani³⁾ die Halogenadditionsfähigkeit der Fulvene untersuchte, deren charakteristisches C-Atom besonders zur Natriumaufnahme geneigt ist und auch nach der Thieleschen Theorie des gekreuzt-konjugierten Systems nur minimale Valenzreste besitzt. Es ist z. B. die Fulvendoppelbindung von Diphenylbenzofulven (I) zur Halogenaufnahme nicht befähigt.

Bemerkenswert war, daß im Dibiphenyläthen (II) und Dixanthylen (III) die Äthylen-C-Atome zur Bromaufnahme geeignet sind, allerdings unter Bildung abnormer Bromverbindungen, eines Hexabromids (aus III) bzw. eines Dibromids (aus II), das von alkoholischem Kali zu Dibiphenyläthan reduziert werden kann. Die Doppelbindungen verhalten sich hier also anormal. Daß überhaupt Bromadditionsprodukte gebildet worden sind, führten wir darauf zurück, daß in den Benzolringen das gekreuzt-konjugierte System nicht mehr starr ist, sondern — entsprechend der leichten Verschiebbarkeit der Doppelbindungen („Oszillation“) — nur eine mögliche Anordnung darstellt.

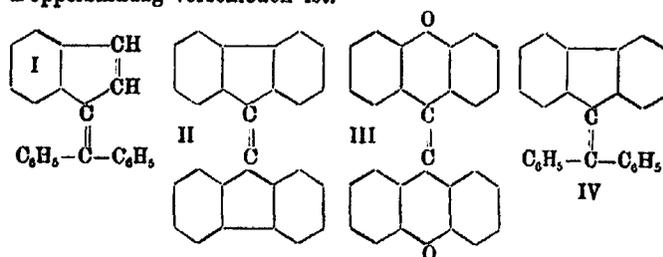
In dieser Zeitschrift hat nun P. Petrenko-Kritschenko in einer theoretischen Notiz die Berechtigung des letzteren

¹⁾ Dies. Journ. [2] 130, 45 (1931).

²⁾ Ann. Chem. 479, 42 (1930).

³⁾ Ber. 63 2559 (1930).

Erklärungsversuchs und der allgemeinen Anwendung der Thieleschen Theorie überhaupt angezweifelt und zur Deutung der Verhältnisse das von ihm aufgestellte „Gesetz der Periodizität“¹⁾ herangezogen, nach dem bei einer Verdopplung der Funktionen im Molekül je nach dem Grad der Substitution bald eine Erhöhung, bald eine Erniedrigung der Aktivität eintritt. Er hält für wahrscheinlich, daß im Diphenyl-dibenzofulven (IV) die „Diorthostellung“ die Additionsunfähigkeit der Fulvendoppelbindung verursacht, und für ausgemacht, daß die Anwesenheit zweier Diorthostellungen ein Umschlagen der Aktivität, einen „Wendepunkt der Eigenschaften“ hervorruft. Mir scheint diese Betrachtungsweise unberechtigt zu sein, denn die Inaktivität des Diphenyldibenzofulvens (IV) geht zweifellos auf denselben Grund zurück wie die des Diphenylbenzofulvens (I), in dem die Diorthostellung nicht vorhanden ist. Die Thielesche Theorie der Partialvalenzen ist auf unseren Fall durchaus anwendbar. Sie besagt nämlich keineswegs, daß der Charakter eines gekreuz-konjugierten Systems unveränderlich ist, wie P. Petrenko-Kritschenko annimmt, sondern er hängt genau so von Substituenten und Reagens ab, wie der „Charakter“ einer gewöhnlichen Doppelbindung. Die Abhängigkeit vom Reagens erklärt sich zwanglos daraus, daß der Mechanismus der Addition von Molekülen und von Atomen an eine Doppelbindung verschieden ist.



Wenn ich auf die allgemeinere Bedeutung der von Petrenko-Kritschenko angeregten Diskussion kurz eingehen darf, so scheint es mir, als ob seine Theorie und die von ihm schon früher wiederholt angegriffene Thielesche völlig inkommensurabel sind. Die Thielesche Theorie versucht ein an-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 111, 23 (1925); 120, 225 (1927); 126, 287 (1930).

schauliches Molekülmodell zu geben, sie gestattet, richtig angewandt, für eine Verbindung mit einer oder mehreren doppelten Bindungen im allgemeinen bestimmte Voraussagen über ihre Eigenschaften, ihre Reaktionen. Das „Gesetz der Periodizität“ ist hingegen ein ausschließlich formales Schema, das gewissermaßen nur einen Mittelwert für die Eigenschaften des Moleküls angibt, aber keine Beziehung zu seinem Feinbau gestattet, keine molekulartheoretische Begründung enthält. Wollte man solche Begründungen suchen, so würde sich sehr bald zeigen, daß die heterogensten Dinge hier in eins zusammengefaßt sind. Es ist z. B. niemals der Einfluß der Symmetrie auf die Reaktivität eines Moleküls berücksichtigt¹⁾, niemals sein räumliches Modell, niemals die Möglichkeit einer Valenzwinkelverzerrung, wie sie heute gerade für Moleküle mit „gehäuften Funktionen“ sicher erwiesen ist und wie sie sehr viele von den Befunden Petrenko-Kritschenkos zu erklären vermag.

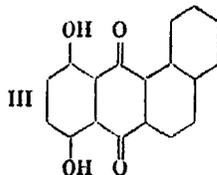
Hier liegt auch der tiefere Grund für die Verschiedenheit von Benzol und Cyclooctatetraen, die der genannte Forscher immer wieder als Argument gegen die Thielesche Theorie anführt. Benzol ist im Mittel sicher eben, Cyclooctatetraen sicher nicht, denn hier ist eine ebene Anordnung bei symmetrischer Lage der Nachbaratome nicht möglich²⁾. Die Art des Valenzausgleichs ist also für beide Verbindungen wesentlich verschieden. Daß gerade drei Doppelbindungen im konjugierten System eine Sonderstellung einnehmen, haben Kuhn und Winterstein³⁾ aus dem „aromatischen“ Charakter des 1,6-Diphenylhexatriens geschlossen.

Eine naturwissenschaftliche Theorie, wie es die Thielesche ist, erlangt auch durch die glänzendsten Erfolge nicht die Sicherheit einer dauernden Existenz. Aber solange sie zweckmäßig ist, solange sie noch unter Zuhilfenahme plausibler Zusatzannahmen verwendet werden kann, sie durch eine andere zu ersetzen, dafür liegt meines Erachtens sicher kein Grund vor.

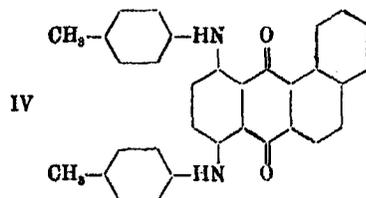
¹⁾ Der auch die besondere Stabilität des Tetraphenylmethans fehlerfrei erklärt.

²⁾ Vgl. M. Dunkel, *Zs. phys. Chem. (B)* 10, 484, u. zw. 457 (1930), der auch die Möglichkeit ins Auge faßt, bei ebenem Ring einzelnen Atomen durch Zuordnung von $[n]$ -Elektronen eine besondere Polarisierbarkeit zu erteilen.

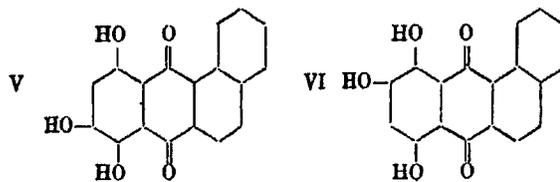
³⁾ *Helv. chim. acta* 11, 87, u. zw. 102 (1928).



Zur näheren Charakterisierung wurde das Acetylderivat und der Dimethyläther hergestellt. Durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure in Eisessiglösung wurde ein Dihydroderivat, das 5,8-Dioxy-1,2-benz-oxanthron erhalten. Die Einwirkung von p-Toluidin auf diese Leukostufe des angularen Naphthchinizarins gab das 5,8-Di-p-toluido-1,2-benzanthrachinon.



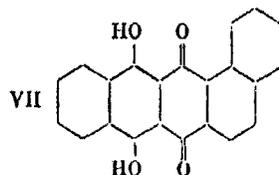
Analog dem Verhalten des Hydrochinons verläuft die Kondensation des Säureanhydrids mit Chlorhydrochinon, Methylhydrochinon und Oxyhydrochinon zum 6(7)-Chlor-5,8-dioxy-1,2-benzanthrachinon bzw. 6(7)-Methyl- und 6(7)-Oxy-5,8-dioxy-1,2-benzanthrachinon. Dieses Trioxy-benzanthrachinon entspricht dem Purpurin der Anthrachinonreihe. In allen drei Fällen sind zwei Isomere möglich, zwischen denen nicht unterschieden werden konnte, z. B. beim Trioxy-benzanthrachinon:



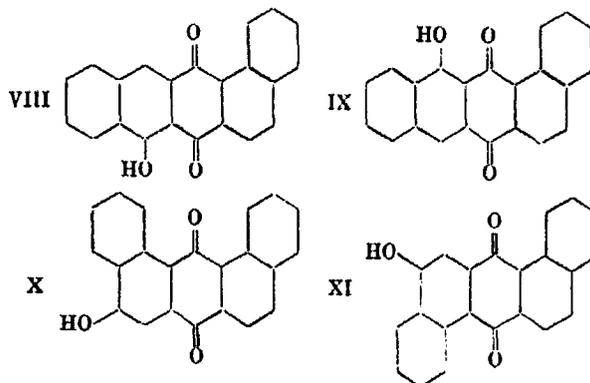
Fernerhin gelang die Kondensation des Anhydrids mit p-Chlorphenol und p-Kresol zum 5(8)-Chlor-8(5)-oxy-1,2-benzanthrachinon und zum 5(8)-Methyl-8(5)-oxy-1,2-benzanthrachinon.

Durch Kondensation von Naphthalin-dicarbonsäure-anhydrid mit 1,4-Dioxynaphthalin und α -Naphthol war es möglich, noch

einen Benzolkern an das Benzanthrachinon zu fügen und so zu Derivaten der bisher unbekanntenen angularen Dibenzanthrachinonreihe zu gelangen. Das Kondensationsprodukt mit Naphthohydrochinon hat die Konstitution der Formel VII.



Zur Aufklärung der Konstitution des Reaktionsproduktes aus dem Säureanhydrid und α -Naphthol ist zu erwägen, daß sich für den Eingriff der CO-Gruppe in das Molekül des α -Naphthols zwei Möglichkeiten ergeben. Der Eingriff kann entweder in der ortho-Stellung oder in der para-Stellung zur Hydroxylgruppe erfolgen. In beiden Fällen sind infolge des asymmetrischen Baues des Naphthalin-1,2-dicarbonsäureanhydrids zwei isomere Verbindungen möglich, so daß also die Formeln VIII, IX, X und XI in Betracht zu ziehen sind.



Die Formeln X und XI scheiden aus, weil gezeigt werden konnte, daß aus dem dem Naphthalin-dicarbonsäureanhydrid in seinem Verhalten analogen Phthalsäureanhydrid und α -Naphthol in der Kochsalz-Aluminiumchlorid-Schmelze unter den gleichen Bedingungen das lineare Oxy-benzanthrachinon¹⁾ ent-

¹⁾ Im Druck.

steht, woraus folgt, daß die CO-Gruppe in die ortho-Stellung zur Hydroxylgruppe des α -Naphthols eintritt. Zwischen den Formeln VIII und IX konnte nicht unterschieden werden.

Schließlich wurden noch Versuche angestellt, durch Kondensation von 4,5-Dichlor-phthalsäure-anhydrid mit Naphthalin und von Phthalsäure-anhydrid mit 1,4-Dichlor-naphthalin zu Dichlor-substituierten Benzanthrachinonen zu gelangen. Im ersteren Falle wurde über die zugehörige Dichlor-ketonsäure glatt das 6,7-Dichlor-1,2-benzanthrachinon erhalten. Bei der Kondensation des Phthalsäure-anhydrids mit 1,4-Dichlor-naphthalin kann der Eintritt des Phthaloylrestes an drei Stellen des Naphthalinkerns erfolgen. Es konnten drei wohldefinierte Chinone isoliert werden, und zwar eines mit angularer Anellierung (rote Küpe) und zwei mit linearer Anellierung (grüne Küpe), die bei 295—296° und bei 310° schmelzen. Bei normalem Reaktionsverlauf können sich nur zwei mögliche lineare Dichlor-benzanthrachinone bilden, nämlich bei Eintritt des Phthaloylrestes in die 2-Stellung bzw. 6-Stellung des 1,4-Dichlor-naphthalins. Das lineare Dichlor-benzanthrachinon, das bei Eingriff der CO-Gruppe in die 2-Stellung gebildet wird, ist bekannt und mit keinem der beiden erhaltenen Chinone identisch. Es zeigt den Schmp. 252—254° und ist von Gabriel und Leupold¹⁾ bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Iso-äthin-diphthalid erhalten worden. Daraus folgt der zwingende Schluß, daß bei der Kondensation eine Wanderung der Chloratome, wohl unter dem Einfluß des Aluminiumchlorids, stattgefunden haben muß. Über die Stellung der Chloratome in den drei Benzanthrachinonen kann noch nichts Näheres ausgesagt werden.

Beschreibung der Versuche

Kondensation von Naphthalin-dicarbonensäure-anhydrid mit Benzol

5 g Anhydrid, 13,5 g Benzol und 6,3 g Aluminiumchlorid wurden in gleicher Weise kondensiert und aufgearbeitet, wie bereits ausgeführt wurde.²⁾ Beim Umkrystallisieren aus Benzol

¹⁾ Ber. 31, 1159 (1898).

²⁾ Dies. Journ. 127, 195 (1930).

schied sich zunächst die schon früher näher beschriebene α -Benzoyl- β -naphthoesäure (Formel I) aus, während aus den Mutterlaugen die Keton säure der Formel II isoliert werden konnte. Diese Säure ist in Benzol viel leichter löslich als die Säure I und ist mit der von J. v. Braun¹⁾ beschriebenen Benzoyl-naphthoesäure identisch. Die 2-Benzoyl-1-naphthoesäure krystallisiert aus Methylalkohol in farblosen Nadeln, die bei 139—140° schmelzen.

Methylester der 1-Benzoyl-2-naphthoesäure: 1 g Säure wurde mit 10 g Methylalkohol unter Zusatz von 1 g konz. Schwefelsäure 4 Stunden gekocht. Aus Methylalkohol farblose Krystalle vom Schmp. 113—114°.

Methylester der 2-Benzoyl-1-naphthoesäure: in gleicher Weise wie eben angegeben hergestellt, schmilzt bei 153—154°.

Kondensation von Naphthalin-dicarbon säure-anhydrid mit Hydrochinon

In eine Schmelze von 60 g Aluminiumchlorid und 12 g Kochsalz wurde unter Röhren bei 170° ein Gemisch von 13 g Anhydrid und 10 g Hydrochinon eingetragen. Die Schmelze färbte sich schwarzviolett. Nach dem Eintragen wurde noch 3 Stunden bei 200—210° gehalten. Hierauf wurde die erkaltete Schmelze zerkleinert und mit Wasser versetzt, wobei das Kondensationsprodukt z. T. mit violetter Farbe als Aluminat in Lösung ging. Es wurde durch kochende Salzsäure zersetzt und von den ausgeschiedenen roten Flocken abfiltriert. Nach dem Umlösen aus Nitrobenzol wurde im Vakuum sublimiert. Das angulare Naphth-chinizarin bildete dann dunkelrote, spießige Nadeln; einachsige und gerade auslöschend. Schmp. 222°. Die Lösungsfarbe in Alkali ist ein intensives und reines Blau; in konz. Schwefelsäure ein violettstichiges Blau.

0,0800 g Subst.: 0,0820 g CO₂, 0,0100 g H₂O.

C ₁₈ H ₁₆ O ₄	Ber. C 74,5	H 8,5
	Gef. „ 74,6	„ 8,7

Das Acetylderivat des angularen Naphth-chinizarins, erhalten aus Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, krystallisiert aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmp. 212—214°.

¹⁾ Ann. Chem. 468, 282 (1929).

Dimethyläther das angularen Naphth-chinizarins: Auf 1 g Naphth-chinizarin in 30 g Trichlorbenzol wurden 2 g p-Toluolsulfosäure-methylester unter Zusatz von 1 g Kaliumcarbonat 8 Stunden bei 170—180° einwirken gelassen. Der erhaltene Äther ist leicht löslich in Xylol und Eisessig und bildet daraus orangefarbige Krystalle, die bei 185—186° schmelzen. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rein blau.

0,1877 g Subst.: 0,2006 g AgJ.

$C_{20}H_{14}O_4$ Ber. OCH₃ 19,6 Gef. OCH₃ 19,8

5,8-Dioxy-1,2-benz-oxanthron: 3 g angulares Naphth-chinizarin wurden in 150 ccm Eisessig gelöst und durch Reduktion mit 8 g Zinn und 9 ccm Salzsäure in das Hydroderivat übergeführt; braune Nadelchen vom Schmp. 206°. Die Lösung in verdünntem Alkali ist gelbrot und wird beim Schütteln mit Luft in der Wärme intensiv rein blau.

Angulares Naphth-chinizarin-grün: 1 g dieses Dihydroderivates wurde mit 5 g p-Toluidin und 0,8 g feingepulverter Borsäure 4 Stunden auf 95—100° erhitzt. Nach dieser Zeit wurde durch einen Luftstrom dehydriert und das Reaktionsprodukt mit Alkohol abgeschieden. Das 5,8-Di-p-toluido-1,2-benzanthrachinon löst sich in Eisessig mit grüner Farbe und krystallisiert daraus in dunkelvioletten Nadeln, die bei 310° noch nicht schmelzen. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist blau.

8,905 mg Subst.: 0,47 ccm N (32°, 736 mm).

$C_{22}H_{16}O_2N_2$ Ber. N 6,0 Gef. N 5,9

Kondensation von Naphthalin-1,2-dicarbonensäureanhydrid mit Methyl-hydrochinon

Es wurden 5,4 g Tolhydrochinon und 8 g Säureanhydrid mit 72 g Natrium-aluminiumchlorid (1:5) in gleicher Weise kondensiert und aufgearbeitet wie im vorstehenden Falle angegeben. Das 6(7)-Methyl-5,8-dioxy-1,2-benzanthrachinon sublimiert in glänzenden dunkelroten Nadeln. Leicht löslich in Xylol, daraus stark verfilzte Nadelchen vom Schmp. 245—246°. Die Lösung in Kalilauge ist blau, in konz. Schwefelsäure violett.

0,0270 g Subst.: 0,0768 g CO₂, 0,0092 g H₂O.

C ₁₇ H ₁₁ O ₄	Ber. C 75,0	H 3,7
	Gef. „ 75,1	„ 3,8

Kondensation von Naphthalin-dicarbonsäure-anhydrid mit Chlor-hydrochinon

8 g Anhydrid und 6 g Chlor-hydrochinon wurden in eine Schmelze von 80 g Aluminiumchlorid und 12 g Natriumchlorid kondensiert und weiter aufgearbeitet wie bei der Kondensation mit Toluhydrochinon angegeben. Das 6(7)-Chlor-5,8-dioxy-1,2-benzanthrachinon ist sehr gut löslich in heißem Xylol und bildet daraus verfilzte Nadeln vom Schmp. 233—235°. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist violettstichig blau.

0,1496 g Subst.: 0,0855 g AgCl.

C ₁₆ H ₉ O ₄ Cl	Ber. Cl 10,9	Gef. Cl 10,8
--------------------------------------------------	--------------	--------------

Kondensation von Naphthalin-dicarbonsäure-anhydrid mit Oxy-hydrochinon

6 g Anhydrid und 4,3 g Oxyhydrochinon wurden in 45 g Natrium-aluminiumchlorid (1:5) bei 180° unter Rühren eingetragen und noch dreiviertel Stunde bei 210—220° gehalten. Die Schmelze wurde nach einiger Zeit fest. Beim Versetzen mit Wasser löste sich das Schmelzgut z.T. mit weinroter Farbe als Aluminat, das durch Zusatz von Salzsäure und Aufkochen zersetzt wurde. Das nach der Zersetzung dunkelrotbraun gefärbte Kondensationsprodukt sublimierte im Vakuum in dunkelroten Nadeln. Gut löslich in Xylol. Das 5,6(7),8-Trioxo-1,2-benzanthrachinon schmilzt bei 250—251°. Es entspricht dem Purpurin der Anthrachinonreihe. Konz. Schwefelsäure löst mit violetter Farbe, verdünnte Kalilauge mit rotvioletter Farbe.

0,1288 g Subst.: 0,3180 g CO₂, 0,0375 g H₂O.

C ₁₈ H ₁₀ O ₄	Ber. C 70,6	H 3,3
	Gef. „ 70,4	„ 3,4

Kondensation von Naphthalin-dicarbonsäure-anhydrid mit p-Chlorphenol

10 g Anhydrid und 7,2 g p-Chlorphenol wurden in eine Schmelze von 86 g Aluminiumchlorid und 7,2 g Natriumchlorid

5 Stunden auf 210—220° erhitzt. Die Schmelze färbte sich braunrot. Man ließ erkalten und kochte das zerkleinerte Schmelzgut mit stark angesäuertem Wasser aus. Sodann wurde abgesaugt, der Rückstand mit verdünnter Sodalösung im Dampfstrom ausgekocht und abermals filtriert. Das zurückbleibende Chinon wurde nach dem Trocknen mit Benzol ausgezogen und durch Sublimation im Vakuum gereinigt. Das 5(8)-Chlor-8(5)-oxy-1,2-benzanthrachinon ist orangerot gefärbt und schmilzt bei 204—205°. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist violett.

0,2899 g Subst.: 0,1128 g AgCl.

$C_{18}H_9O_2Cl$ Ber. Cl 11,5 Gef. Cl 11,6

Die aus dem Sodauszug durch Ansäuern bewirkte Fällung wurde wiederholt aus Xylol umkrystallisiert und bildete schwachgelbliche Blättchen, die bei 261—262° schmolzen. Bei dieser Substanz dürfte es sich wohl um noch nicht zum Chinonring geschlossene Chlor-oxy-ketonsäure handeln.

Kondensation von Naphthalin-dicarbonensäure-anhydrid mit p-Kresol

Ein Gemisch von 7 g Anhydrid und 4,2 g p-Kresol wurde in eine Schmelze von 80 g Aluminiumchlorid und 6 g Natriumchlorid bei 180° eingetragen und noch eine dreiviertel Stunde bei 210—220° gehalten. Die Aufarbeitung war die gleiche wie bei der Kondensation mit p-Chlorphenol ausgeführt wurde. Das 5(8)-Methyl-8(5)-oxy-1,2-benzanthrachinon sublimiert im Vakuum in orangeroten Nadeln. Leicht löslich in Xylol. Aus Alkohol Nadeln vom Schmp. 173—175°. Konz. Schwefelsäure löst mit weinroter Farbe.

0,0295 g Subst.: 0,0858 g CO_2 , 0,0108 g H_2O .

$C_{19}H_{13}O_2$ Ber. C 79,2 H 4,2
Gef. „ 79,3 „ 4,1

Kondensation von Naphthalin-dicarbonensäure-anhydrid mit 1,4-Dioxy-naphthalin

Verschmilzt man 8,5 g Anhydrid und 6,8 g Naphthohydrochinon mit 48 g Natrium-aluminiumchlorid (1:5) ebenso wie bei der Kondensation zum angewandten Naphth-chinizarin

beschrieben, so erhält man nach der Zersetzung ein dunkelrot gefärbtes Kondensationsprodukt, das sich sehr leicht in Nitrobenzol und gut in Chlorbenzol löst. Im Vakuum sublimiert das 5,8-Dioxy-1,2,6,7-dibenzanthrachinon in glänzenden, karminroten, spießigen Nadeln. Schmp. 246°.

0,0290 g Subst.: 0,0826 g CO₂, 0,0091 g H₂O.
 C₁₇H₁₁O₄ Ber. C 77,7 H 3,6
 Gef. „ 77,7 „ 3,5

Kondensation von Naphthalin-dicarbonensäure-anhydrid mit α -Naphthol

9 g Anhydrid und 7,2 g α -Naphthol wurden in eine Schmelze von 40 g Aluminiumchlorid und 8 g Kochsalz eingetragen und eine halbe Stunde bei 220° gerührt. Die Aufarbeitung war die gleiche wie bei der Kondensation mit p-Chlorphenol. Das 5(8)-Oxy-1,2,6,7-dibenzanthrachinon sublimiert in braunroten Nadeln, die in Xylol gut löslich sind. Es schmilzt bei 261—263°. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist blau.

0,0288 g Subst.: 0,0862 g CO₂, 0,0099 g H₂O.
 C₁₇H₁₁O₃ Ber. C 81,5 H 3,7
 Gef. „ 81,6 „ 3,8

Kondensation von 4,5-Dichlor-phthalsäure-anhydrid mit Naphthalin

28 g 4,5-Dichlor-phthalsäure-anhydrid und 39 g Naphthalin in 250 g Schwefelkohlenstoff wurden mit 47 g Aluminiumchlorid kondensiert und in üblicher Weise aufgearbeitet. Die resultierende 4',5'-Dichlor-phenyl-naphthyl-ke-ton-2'-carbonsäure wurde aus Chloroform und Eisessig umkristallisiert; spitz rhombenförmige Krystalle vom Schmp. 207,5°. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist zunächst grün, wird rasch rot und schließlich violett.

0,1995 g Subst.: 0,1650 g AgCl.
 C₁₆H₁₀O₂Cl₂ Ber. Cl 20,8 Gef. Cl 20,4

Methylester der 4',5'-Dichlor-naphthoyl-benzoesäure zeigt einen Schmp. von 151°.

**Ringschluß der Säure zum 6,7-Dichlor-
1,2-benzanthrachinon**

5 g Säure in 50 g konz. Schwefelsäure wurden 1½ Stunden unter Röhren auf 60° erwärmt. Das Chinon bildet aus Toluol intensiv gelbe Krystalle vom Schmp. 227°. Gibt mit alkalischer Hyposulfitlösung eine rote Küpe. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist olivgrün.

0,1887 g Subst.: 0,1808 g AgCl.

$C_{18}H_8O_2Cl_2$ Ber. Cl 21,7 Gef. Cl 21,6

**Kondensation von Phthalsäure-anhydrid mit
1,4-Dichlor-naphthalin**

19 g Phthalsäure-anhydrid und 47 g 1,4-Dichlor-naphthalin wurden gut verrieben und mit 39 g Aluminiumchlorid auf dem Wasserbad allmählich unter Röhren erhitzt. Bei lebhafter Salzsäureentwicklung wurde das Kondensationsprodukt schwarzbraun und bald zähflüssig, wodurch ein weiteres Röhren unmöglich wurde. Nach 8 Stunden wurde zersetzt, mit Sodalösung ausgekocht und die Ketonsäure mit Salzsäure ausgefällt. Ausbeute 84%.

**Ringschluß des Säuregemisches zu den Dichlor-
benzanthrachinonen**

33 g rohes Säuregemisch wurde mit der 10fachen Menge konz. Schwefelsäure dreiviertel Stunde lang auf 120° erhitzt. Dann wurde in Wasser gegossen, filtriert und der Rückstand mit Sodalösung ausgekocht.

Trennung der gebildeten Dichlor-benzanthrachinone

Das Rohprodukt wurde wiederholt mit Benzol extrahiert. Aus den ersten Auszügen erhielt man nach dem Abdampfen des Benzols durch fraktioniertes Krystallisieren des Rückstandes aus Xylol und Eisessig das leicht lösliche angulare Dichlor-naphthanthrachinon vom Schmp. 248° und das schwerer lösliche lineare Benzanthrachinon vom Schmp. 296°. Das angulare Chinon bildet gelbe Nadeln und gibt mit alkalischer Hyposulfitlösung eine rote Küpe.

0,2081 g Subst.: 0,1763 g AgCl.

$C_{18}H_8O_2Cl_2$ Ber. Cl 21,7 Gef. Cl 21,5

Das lineare Dichlor-benzanthrachinon vom Schmp. 296° ist schwer löslich in Eisessig und Xylol. Aus diesem prismatische, zitronengelbe Nadeln, die schief auslösen. Es löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe. Die Lösung in heißem Eisessig wird durch Kochen mit Zinkstaub karminrot; die Färbung verschwindet immer wieder beim Durchschütteln mit Luft.

0,0902 g Subst.: 0,0789 g AgCl.

$C_{18}H_8O_2Cl_2$ Ber. Cl 21,7 Gef. Cl 21,0

Zur selben Verbindung gelangte man rascher auf folgendem Wege: die rohe Ketonsäure (Säuregemisch) wurde in Sodalösung gelöst; durch Aussalzen mit Kochsalzlösung konnte ein gut krystallisierendes Natriumsalz einer Dichlor-naphthoylbenzoesäure abgeschieden werden. Daraus wurde durch Salzsäure die Säure frei gemacht und aus Eisessig und Toluol umkrystallisiert. Beim Ringschluß mit konz. Schwefelsäure (gleiche Bedingungen wie für das Säuregemisch angegeben) resultierte das Chinon vom Schmp. 296°.

Aus den letzten Benzolauszügen des obenerwähnten Rohproduktes schied sich ein drittes Dichlor-benzanthrachinon nahezu rein aus. Es krystallisiert aus Benzol, in dem es schwer löslich ist, in feinsten bis haarartigen blaßgelben Nadeln vom Schmp. 310°. Es löst sich gut in heißem Eisessig und gibt eine grüne Küpe. Aus diesem Grunde ist ihm eine lineare Anellierung zuzuteilen. Die heiße Eisessiglösung färbt sich auf Zusatz von Zinkstaub rot, welche Färbung beim Schütteln mit Luft immer wieder verschwindet.

0,2051 g Subst.: 0,1782 g AgCl.

$C_{18}H_8O_2Cl_2$ Ber. Cl 21,7 Gef. Cl 21,5

Der I. G. Farbenindustrie Frankfurt a. M. sei auch an dieser Stelle bestens gedankt für die freundliche Überlassung von 1-Amino-naphthalin-sulfosäure-(2) als Ausgangsmaterial.

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

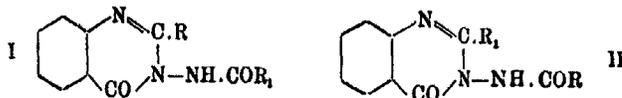
Umwandlung von Chinazolonen in Triazol- derivate, III

Von **Gustav Heller**

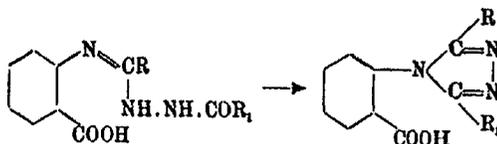
(Nach Versuchen von **Rudolf Mecke**)

(Eingegangen am 20. Mai 1931)

Nach den bisherigen Versuchen¹⁾ hat sich ergeben, daß aus isomeren Chinazolonen der Formeln I und II durch Erhitzen mit Alkali dieselben Säuren entstehen. Da diese gegen



Reagenzien außerordentlich beständig sind, muß man annehmen, daß sie einen Triazolring enthalten, welcher in der Weise entsteht, daß sich (beispielsweise bei I) der Ring zunächst in folgender Art öffnet und in anderer Weise wieder schließt; es

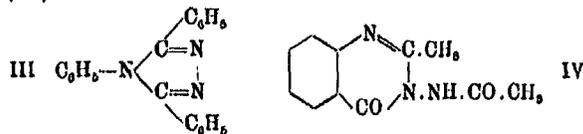


ergibt sich aus diesem Symbol ohne weiteres, daß durch die Triazolbildung die Isomerie der Moleküle I und II verschwindet.

Ein direkter Beweis für die Entstehung der Triazolkörper wurde nun in folgender Tatsache gefunden. Die aus 2-Phenyl-3-benzoylamino-4-chinazolone (Formel I, in der $R = R_1 = C_6H_5$ ist) durch Erhitzen mit Alkali erhaltene Substanz, die nach Vorstehendem als 1'-Carboxyphenyl-2,5-diphenyl-1,3,4-triazol

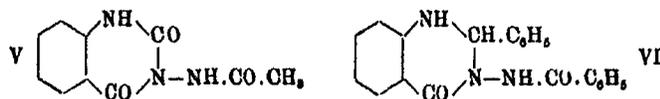
¹⁾ Dies. Journ. (2) 126, 76 (1930).

anzusehen ist, spaltet beim Erhitzen über dem Schmelzpunkt Kohlendioxyd ab und geht glatt in 1,2,5-Triphenyl-1,3,4-triazol (III) über.



Um die Reichweite der Reaktion zu umgrenzen, wurden dann noch andere 3-Aminochinazolone auf ihr Verhalten gegen Alkali hin untersucht. Das nach G. Heller¹⁾ dargestellte 2-Methyl-3-acetylamino-4-chinazolin (IV), welches sich in Alkali leicht löst, blieb bei zweistündigem Erhitzen auf dem Wasserbade im wesentlichen unverändert. Ebenso erwies sich die Acetylverbindung des in der Formel schon größere Abweichung (Ersatz von —N=CR—N— durch —NH—CO—N—) zeigenden 3-Acetaminobenzoylharnstoffs (V) sowohl beim Erhitzen mit wässriger, wie mit methylalkoholischer Lauge als unangegriffen.

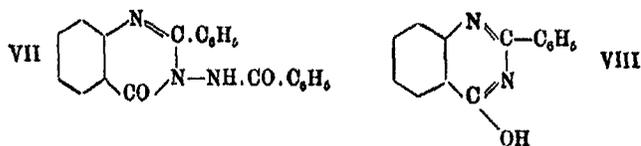
Abgesehen von einigen anderen, von G. Heller erhaltenen Abkömmlingen des 3-Aminochinazolons, welche für die Umlagerungsversuche nicht besonders geeignet erschienen, ist damit die Zahl der in Betracht kommenden, bisher bekannten Chinazolone erschöpft. Deshalb wurden neue Verbindungen darzustellen versucht.



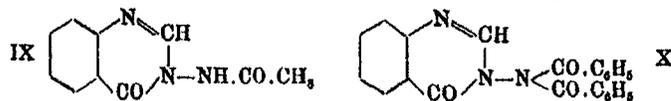
In der Absicht, das nicht bekannte 2-Phenyl-3-benzoylamino-4-ketotetrahydrochinazolin (VI) zu erhalten, wurde 2-Phenyl-3-benzoylamino-4-chinazolin (VII) mit Zink und Essigsäure reduziert. Es zeigte sich aber, daß die Benzoylamino-Gruppe am Stickstoff dem Angriff des Reduktionsmittels nicht standhielt, während eine Reduktion des Kerns nicht erfolgte. Die erhaltene Substanz erwies sich als identisch mit dem sogenannten Phen- β -phenyl- α -oxymiazin²⁾ (2-Phenyl-4-oxychinazol, VIII).

¹⁾ Dies. Journ. (2) 111, 42 (1925).

²⁾ Bischler u. Lang, Ber. 28, 289 (1885) u. a.



Zu weiteren Versuchen diente das aus *o*-Aminobenzhydrazid mit Ameisensäure von Thode erhaltene sogenannte Methenyl-*o*-aminobenzhydrazid (2-Phenyl-3-amino-4-chinazolon), dessen Acetylverbindung (IX) leicht zu erhalten war. Dieselbe Substanz entstand durch Erhitzen von *o*-Aminobenzacetylhydrazid mit Ameisensäure, womit die Struktur der neuen Verbindung bestimmt ist. Wie das Methylderivat IV ist auch diese Substanz gegen 2 n-Natronlauge bei Wasserbadtemperatur be-

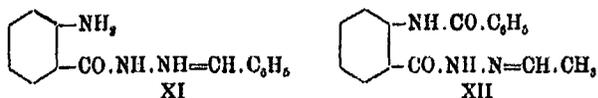


ständig. Durch vierstündiges Erhitzen mit 15prozent. Natronlauge auf dem Wasserbade wurde die Acetylgruppe abgespalten und ein Teil der Moleküle zu Anthranilsäure abgebaut. Als schließlich die Acetylverbindung mit 2 n-Natronlauge längere Zeit auf freier Flamme gekocht wurde, fand vollständige Spaltung statt. Die Bildung eines Triazolderivates ließ sich nicht feststellen.

Ähnlich lagen die Verhältnisse bei den Benzoylderivaten, von denen das der Acetylverbindung entsprechende Produkt durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf die Aminoverbindung in Essigester erhalten wurde und auch durch Einwirkung von Ameisensäure auf *o*-Aminobenzbenzoylhydrazid entstand, während die Dibenzoylverbindung, der wohl die Formel X zukommt, beim Benzoylieren in Pyridin sowohl aus der Amino- als auch der Monobenzoylverbindung resultierte. Beim Kochen mit 2 n-Natronlauge erfolgte gleichfalls Aufspaltung unter Bildung von Anthranilsäure und Benzoesäure. Bei der Monobenzoylverbindung konnte als Zwischenprodukt *o*-Aminobenzbenzoylhydrazid gefaßt werden.

Man hätte erwarten können, daß, wie Ameisensäure mit *o*-Aminobenzhydrazid den Chinazonring schließt, Aldehyde imstande sein sollten, Hydrochinazolone zu liefern; Thode

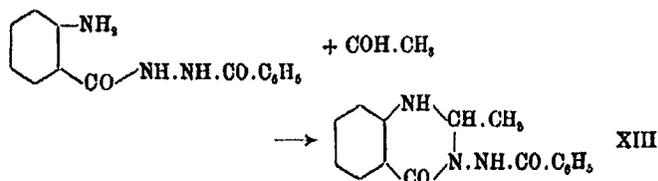
erhielt aber unter Anwendung von Benzaldehyd nur Benzal-*o*-aminobenzhydrazid (XI), welches mit Säuren wieder in die



Komponenten zerfällt. Aliphatische Aldehyde verhalten sich nicht anders. Mit Formaldehyd entstand schon bei 0° ein öliges Kondensationsprodukt, das mit verdünnten Säuren bei Zimmertemperatur wieder gespalten wurde. Mit Acetaldehyd wurde ein krystallisiertes Derivat erhalten, das ebenfalls leicht zerfiel. Durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf das Äthylidenderivat entstand *o*-Benzoylamino-benzäthylidenhydrazid (XII), das beim Erhitzen mit Säuren in 2-Phenyl-3-amino-4-chinazolon überging.

Letztere Substanz reagiert in alkoholischer Lösung auch in der Wärme nicht mit Acetaldehyd, doch wurde das Äthylidenderivat erhalten, als die Krystalle mit überschüssigem unverdünntem Acetaldehyd unter Kühlung zusammengebracht wurden; die Substanz wird schon beim Erwärmen mit Wasser gespalten.

Schließlich zeigte es sich, daß Ringschluß unter der Einwirkung von Aldehyd erfolgte, wenn ein Acylrest in der Hydrazinogruppe steht. Acetaldehyd gab mit *o*-Amino-benzbenzoylhydrazid ein Kondensationsprodukt, das bei zweistündigem Kochen mit 2*n*-Salzsäure nicht gespalten wurde, also in folgender Weise entstanden war.



Die Verbindung ist demnach als 2-Methyl-3-benzoylamino-4-ketotetrahydrochinazolin zu bezeichnen. Durch 2*n*-Natronlauge wird die Substanz beim Kochen, wie die nichthydrierte Verbindung, nicht ganz glatt in Anthranilsäure und Benzoesäure gespalten.

Es scheint demnach eine Umlagerung von 3-Aminochinazolonen in Triazolderivate nur dann zu erfolgen, wenn das C₂-Atom des Chinazolonringes mit einem aromatischen Rest verknüpft ist.

Beschreibung der Versuche

1,2,5-Triphenyl-1,3,4-triazol (III)

1 g über das Natriumsalz gereinigtes 1'-Carboxyphenyl-2,5-diphenyl-1,3,4-triazol¹⁾ vom Schmp. 510° wurde bis zum Aufhören der Bläschenbildung auf 350° erhitzt, was ungefähr 1 Stunde in Anspruch nahm; dabei bildete sich ein kristallisiertes Sublimat. Die nach dem Erkalten erstarrte Schmelze wurde aus 70proz. Essigsäure umkristallisiert und dann aus Alkohol, wobei kleine Nadeln vom Schmp. 292° erhalten wurden. Das getrennt isolierte Sublimat war damit identisch. Die Substanz ist zweifellos 1,2,5-Triphenyl-1,3,4-triazol²⁾.

3,898 mg Subst.: 0,469 ccm N (19,5°, 760 mm).

C₂₀H₁₅N₃ Ber. N 14,17 Gef. N 14,03

Reduktion von 2-Phenyl-3-benzoylamino-4-chinazolon³⁾

Die Lösung von 1 g 2-Phenyl-3-benzoylamino-4-chinazolon in 15 g 90prozent. Essigsäure wurde mit 2 g Zinkstaub allmählich versetzt und 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Die filtrierte Flüssigkeit schied auf Zusatz von Wasser ein Reduktionsprodukt in kristalliner Form aus; nach Behandeln des Filtrates mit Schwefelwasserstoff und durch Ausziehen des Zinkstaubs mit Essigsäure konnten weitere Mengen erhalten werden. Gesamtausbeute: 0,5 g = 80% der Theorie. Die aus Benzol kristallisierte Substanz zeigte den Schmelzpunkt und die Eigenschaften des Phen-β-phenyl-α-oxymiazins.

0,1004 g Subst.: 11,04 ccm N (22°, 751 mm).

C₁₁H₁₀ON₂ Ber. N 12,61 Gef. N 12,57

¹⁾ Dies. Journ. [2] 120, 54 (1928).

²⁾ Stolle, dies. Journ. [2] 73, 291 (1906); Busch u. Schneider, dies. Journ. [2] 89, 318 (1914).

³⁾ G. Heller, dies. Journ. [2] 111, 46 (1925).

3-Acetamino-4-chinazolon (IX)

1 g 8-Amino-4-chinazolon (Methenyl-o-aminobenzhydrazid)¹⁾ wurde mit 1 g Essigsäureanhydrid 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt; auf Zugabe von wenig Wasser nach dem Erkalten schied sich die Acetylverbindung aus. Sie ist im allgemeinen leicht löslich und krystallisiert aus Essigester in derben Prismen vom Schmp. 206°.

5,656 mg Subst.: 1,003 ccm N (20°, 761 mm).

$C_{10}H_9O_2N_3$ Ber. N 20,73 Gef. N 20,69

Die Substanz entstand auch durch Erhitzen von einem Teil o-Aminobenzacetylhydrazid mit $\frac{1}{2}$ Teil 95prozent. Ameisensäure auf dem Wasserbade. Beim Erwärmen mit der 20fachen Menge 2n-Natronlauge erfolgte Lösung, doch war die Verbindung nach 2 Stunden auf dem Wasserbade noch unverändert. Erst nach mehrstündigem Kochen mit 2n-Lauge war vollständige Spaltung erfolgt, und es konnte durch Zugabe von gesättigter Natronlauge allmählich das Salz der Anthranilsäure zur Abscheidung gebracht werden.

8-Dibenzoylaminochinazolon (X)

Die Substanz, aus Methenyl-o-aminobenzhydrazid mit 3 Teilen Pyridin und Benzoylchlorid in üblicher Weise erhalten, ist im allgemeinen leicht löslich und krystallisiert aus 70prozent. Essigsäure in vierseitigen Prismen vom Schmp. 205°.

5,227 mg Subst.: 0,514 ccm N (19°, 757 mm).

$C_{23}H_{18}O_2N_4$ Ber. N 11,38 Gef. N 11,45

Durch mehrstündiges Erwärmen mit 10 Teilen 2n-Natronlauge auf dem Wasserbade und schließlich auf freier Flamme ging die Substanz in Lösung. Die beim Stehen klar bleibende Flüssigkeit schied mit Essigsäure geringe Mengen unveränderter Substanz ab; nach Zusatz von Mineralsäure fiel Benzoesäure aus, und im Filtrat ließ sich durch Diazotieren und Kupplung mit β -Naphthol Anthranilsäure nachweisen.

8-Benzoylaminochinazolon

Beim allmählichen Versetzen der warmen Lösung des Methenyl-o-aminobenzhydrazids in der 60fachen Menge Essig-

¹⁾ Thode, dies. Journ. [2] 69, 100 (1904).

ester mit Benzoylchlorid bildete sich die Monobenzoylverbindung und krystallisierte nach dem Abfiltrieren von salzsaurer Base und Konzentrieren aus. Die Verbindung scheidet sich aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 194° ab.

4,839 mg Subst.: 0,602 ccm N (21°, 742 mm).

$C_{16}H_{11}O_2N_2$ Ber. N 15,85 Gef. N 15,73

3-Benzoylaminochinazolon läßt sich auch durch Erhitzen von o-Aminobenzbenzoylhydrazid mit Ameisensäure auf dem Wasserbade erhalten und geht durch Benzoylieren in Pyridin in die Dibenzoylverbindung über.

Als der Monobenzoylkörper in der gleichen Alkalikonzentration, worin er leicht löslich ist, zum Sieden erhitzt wurde, schied sich in der Hitze o-Aminobenzbenzoylhydrazid aus, wie durch direkten Vergleich festgestellt wurde; setzt man das Kochen länger fort, so geht die Substanz wieder in Lösung, und es findet Spaltung in Anthranilsäure und Benzoesäure statt.

o-Aminobenzäthylidenhydrazid (XI)

Als 3 g o-Aminobenzhydrazid in 9 g Alkohol gelöst und wieder abgekühlt, dann mit reinem Acetaldehyd versetzt wurden, ging die zum Teil auskrystallisierte Substanz wieder in Lösung, worauf nach kurzer Zeit Krystallisation erfolgte. Die Verbindung ist im allgemeinen leicht löslich und scheidet sich aus Benzol in flachen Prismen vom Schmp. 150° ab. Ihre alkoholische Lösung fluoresziert blau.

0,0854 g Subst.: 17,78 ccm N (21°, 744 mm).

$C_9H_{11}ON_2$ Ber. N 23,72 Gef. N 23,66

In 2n-Salzsäure löst sich die Verbindung sofort, und es tritt der Geruch nach Acetaldehyd auf, durch Einleiten von Salzsäuregas läßt sich o-Aminobenzhydrazidchlorhydrat zur Abscheidung bringen.

o-Benzoylamino benzäthylidenhydrazid (XII)

Die Benzoylierung des Äthylidenderivates erfolgt in Pyridin; aus Essigester krystallisieren farblose Nadeln vom Schmp. 207° ($C_{11}H_{15}O_2N_2$: Ber. N 14,95, Gef. N 15,11). Beim Erhitzen der

Substanz mit verdünnter Salzsäure erfolgt Abspaltung des Acetaldehyds und Bildung von 2-Phenyl-3-amino-4-chinazolon, ebenso beim Erwärmen im Ölbad auf 125°.

2-Phenyl-3-äthylidenamino-4-chinazolon

Als 0,8 g 2-Phenyl-3-amino-4-chinazolon unter Kühlung mit 3,5 g Acetaldehyd geschüttelt wurden, ging die Substanz in Lösung, während das Reaktionsprodukt sich allmählich abschied. Nach 1 Stunde wurde mit dem doppelten Volumen Wasser versetzt. Die meist leicht lösliche Verbindung krystallisiert aus Essigester in Balken vom Schmp. 137°. Beim Erhitzen mit verdünnten Säuren, auch schon durch Kochen mit Wasser tritt Spaltung in die Komponenten ein.

0,1258 g Subst.: 17,58 ccm N (19°, 749 mm).

$C_{16}H_{15}ON_2$ Ber. N 15,97 Gef. N 16,10

2-Methyl-3-benzoylamino-4-Ketotetrahydrochinazolin (XIII)

0,5 g o-Aminobenzbenzoylhydrazid in der 4fachen Menge Alkohol kondensieren sich auf Zugabe von Acetaldehyd langsam schon in der Kälte, schneller bei einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade. Die Substanz scheidet sich beim Erkalten größtenteils aus, der Rest auf Zugabe von etwas Wasser. Aus Essigester krystallisieren auf Zusatz von Ligroin Nadelbüschel vom Schmp. 193°.

0,074 g Subst.: 9,78 ccm N (20°, 740 mm).

$C_{16}H_{15}O_2N_2$ Ber. N 14,95 Gef. N 14,99

Durch Kochen mit verdünnter Säure wird die Verbindung nicht verändert. Nach 8stündigem Erhitzen mit 2n-Natronlauge war die Substanz gespalten und es konnten, wie vorher, Anthranilsäure neben Benzoesäure nachgewiesen werden.

Mitteilungen aus der Chem. Abt. des Deutschen Hygienischen
Institutes, Prag

Chinolinderivate, XXV

Synthese 2-phenylterter 2'-Methyl-4'-oxy-5'-i-propyl-4-chinoline

Von Hanns John und Emil Andraschko

(Eingegangen am 30. Mai 1931)

Aus an anderer Stelle zu erörternden Gründen war die
Bereitung von 4-Chinolinen notwendig, in denen das 2-ständige
H-Atom durch das 5-Methyl-2-i-propyl-phenol ersetzt ist.
Die Darstellung einiger dieser Verbindungen sei im Nach-
folgenden beschrieben.

Die 2-Phenyl-2'-methyl-4'-oxy-5'-i-propyl-chinolin-
4-carbonsäure wurde aus Isatin und 4-Oxy-2-methyl-5-i-
propyl-acetophenon unter den bisher angewandten Bedingungen
in einer Ausbeute von 56,5% d. Th. erlangt. Der Äthylester
dieser Säure schmilzt bei 131°. Decarboxylierung derselben
führte zum 2-Phenyl-2'-methyl-4'-oxy-5'-i-propyl-chi-
nolin. Ersatz des Isatins durch 5-Jod-isatin ergab vorläufig
in einer Menge von 65,5% d. Th. die 2-Phenyl-2'-methyl-
4'-oxy-5'-i-propyl-6-jod-chinolin-4-carbonsäure. Das
2-Phenyl-2',4-dimethyl-4'-oxy-5'-i-propyl-chinolin
wurde durch Kondensation von o-Amino-acetophenon mit
4-Oxy-2-methyl-5-i-propyl-acetophenon gewonnen.

Beschreibung der Versuche

2-Phenyl-2'-methyl-4'-oxy-5'-i-propyl-chinolin-
4-carbonsäure, $C_{20}H_{21}N.COOH.C_6H_5.CH_3.OH.CH:(CH_3)_2$

3 g Isatin werden in 21,5 ccm 33 prozent. Kalilauge ge-
löst, 4,3 g 4-Oxy-2-methyl-5-i-propyl-acetophenon¹⁾

¹⁾ Behn, D.R.P. 95901; C. 1898, I, 1223.

(Schmp. 126°) zugefügt und hierauf die rotbraun gefärbte Lösung 12 Stunden auf dem Wasserbade unter Rückflußkühlung erwärmt. Dann wird der Inhalt des Kolbens mit 25 ccm Wasser verdünnt, die Lösung nach Zusatz von ein wenig Tierkohle filtriert und das Filtrat in der Kälte mit 2/n-Essigsäure schwach angesäuert. Nach 24 stündigem Stehen im Kühlschrank wird die ausgefällte, gelbe Substanz mit kaltem Wasser neutral gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Menge: 3,9 g. Schmp. 265°. Dieses Produkt wird in 100 ccm 2 n-Sodalösung gelöst, die Lösung heiß filtriert und das Filtrat nach dem Erkalten mit 2 n-Essigsäure angesäuert. Nach Waschen und Trocknen bei 110° wiegt die so erlangte bei 277° schmelzende Substanz 3,6 g. Umkrystallisation aus 1500 ccm Wasser liefert große, prismatische, an den Enden zugespitzte Krystalle, die bei 280° schmelzen. Nachfolgende Umkrystallisation aus 50 ccm 75 prozent. Alkohol läßt kein Ansteigen des Schmelzpunktes beobachten. Umkrystallisation aus 100 ccm Äther erhöht den Schmelzpunkt auf 282°.

0,1372 g Subst.: 5,5 ccm N (22°, 752 mm).

$C_{22}H_{16}O_8N$ Ber. N 4,86 Gef. N 4,45

0,2200 g Subst.: 6,64 ccm n/10-NaOH.

Ber. 6,84 ccm.

Die Säure löst sich in der Hitze in Eisessig, Methyl-, Äthyl-, i-Propylalkohol und Äther, sehr schwer in Benzol, Toluol, Xylol und Chlorbenzol. In Wasser ist das Produkt bei Zimmertemperatur zu 0,03% löslich.

Chlorhydrat und Nitrat sind leicht löslich, das Sulfat bildet rhombische Platten.

Quecksilberchlorid erzeugt in der salzsauren Lösung dieses Chinolinderivates lange, strahlig angeordnete, in der Hitze lösliche Nadeln, Kaliumchromat einen krystallinischen Niederschlag, Kaliumferrocyanid eine blaugrüne, voluminöse Fällung. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung der Substanz einen Niederschlag, der aus unregelmäßig ausgebildeten, plattenförmigen Krystallen besteht. Das Pikrat ist in Alkohol leicht löslich.

Das Li-, Be-, Mg- und Ru-Salz ist in Wasser sehr leicht löslich. Das Al-Salz kommt in farblosen, großen Prismen, das Ca-Salz in lanzettförmigen Nadeln, das Fe-Salz in rhombischen Platten, Co- und Ni-Salz bilden in der Hitze lösliche, amorph erscheinende Niederschläge.

Das Cu-Salz stellt eine undeutlich krystallisierte, schwer lösliche Fällung dar, das Rb-Salz an den Enden zugespitzte Nadeln, das Sr-Salz kleine, oft zu sternchenförmigen Drusen vereinigte Nadeln, das Zr- und Rh-Salz amorphe Fällungen. Das Ag- und Cd-Salz sind schwer löslich und krystallisieren in kleinen, meist zu dichten Drusen vereinigten Prismen. Das Ba-Salz kommt in schönen, großen Prismen, das Pt-Salz bildet einen undeutlich krystallisierten Niederschlag, das Au-Salz unregelmäßige, plattenförmige Krystalle, das Hg-Salz schwer lösliche, prismatische, das Pb-Salz wasserlösliche, strahlig angeordnete Nadeln, das Bi-Salz einen undeutlich ausgeprägten Niederschlag, das UO₃-Salz lanzettförmige, schwer lösliche Nadeln.

Die Lösung der Säure in Wasser wird nach Hinzufügen von verdünnter Eisenchloridlösung beim Erwärmen rotbraun.

2-Phenyl-2'-methyl-4'-oxy-5'-i-propyl-chinolin-
4-carbonsäure-äthylester,



2 g Säure (Schmp. 282°), 3,2 ccm konz. Schwefelsäure (D. 1,84) und 20 ccm absoluter Alkohol werden unter Rückflußkühlung 5 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Dann wird die Hälfte der Flüssigkeit abdestilliert, der Inhalt des Kolbens in 50 ccm Eiswasser gegossen und unter Kühlung mit 10 Prozent. Sodalösung schwach alkalisch gemacht. Es fällt ein gelb gefärbter Niederschlag aus, der nach 24 stündigem Stehen im Eisschrank auf einer Nutsche gesammelt, sulfatfrei und neutral gewaschen wird. Nach Trocknen im Vakuum wiegt die so erlangte Substanz 1,9 g. Schmp. 126°. Zwecks Reinigung wird das Produkt zunächst aus 50 ccm trockenem Äther umkrystallisiert. Umkrystallisation der nun bei 128° schmelzenden Nadeln aus 20 ccm 70 Prozent. Alkohol ergibt 1,7 g farbloser, prismatischer Krystalle vom Schmp. 131°. Nachfolgende Umkrystallisation aus 12 ccm Benzol liefert schöne, an den Enden zugespitzte, meist zu Sternchen vereinigte Prismen vom gleichen Schmelzpunkt.

0,1922 g Subst.: 7,3 ccm N (21°, 748 mm).

$\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{N}$ Ber. N 4,01 Gef. N 4,21

Der Äthylester löst sich leicht in Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, Amylalkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Toluol, schwer in Petroläther und Wasser.

Die Lösung dieses Esters in Wasser färbt sich durch Eisenchlorid hellrot.

2-Phenyl-2'-methyl-4'-oxy-5'-i-propyl-chinolin,



5 g 2-Phenyl-2'-methyl-4'-oxy-5'-i-propyl-chinolin-4-carbonsäure (Schmp. 282°) werden in einer Retorte zunächst mit kleiner Flamme zum Schmelzen gebracht und nach Beendigung der Gasentwicklung der gelb gefärbte Inhalt der Retorte abdestilliert. Das so erhaltene hellgelbe Öl erstarrt bald zu einer krystallinischen Masse, die 3,1 g wiegt und bei 102° schmilzt. Zwecks Reinigung wird die Substanz mit 100 ccm 5 prozent. Natronlauge erwärmt, wobei sich die Hauptmenge löst. Diese Lösung wird nach Zusatz von ein wenig Tierkohle filtriert und das Filtrat in der Kälte mit Essigsäure schwach angesäuert. Es fällt eine klebrige Masse aus, welche sich einige Zeit später in, meist strahlig angeordnete, feine Nadeln verwandelt. Nach 12 stündigem Stehen im Kühlschrank wird dieses Produkt mit Wasser neutral gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Schmp. 118°. Menge: 2,8 g. Umkrystallisation aus 100 ccm Äther erhöht den Schmelzpunkt auf 121°. Nachfolgende Umkrystallisation aus 20 ccm 70 prozent. Alkohol läßt kein weiteres Ansteigen des Schmelzpunktes beobachten.

0,2358 g Subst.: 10,3 ccm N (21°, 748 mm).

$C_{17}H_{19}ON$ Ber. N 5,00 Gef. N 4,87

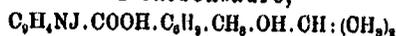
Die Substanz löst sich bei Zimmertemperatur leicht in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

Das Chlorhydrat bildet farblose, in der Hitze lösliche Prismen, das Sulfat nadelförmige Krystalle.

Queck Silberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung dieses Chinolinderivates strahlig angeordnete, farblose, in der Hitze lösliche Nadeln, Kaliumchromat und Kaliumferrocyanid undeutlich krystallinische, schwer lösliche Niederschläge. Jod-Jodkalium erzeugt in der schwefelsauren Lösung dieser Base eine amorph erscheinende, braune Fällung. Das Pikrat ist in Alkohol sehr leicht löslich.

Die Lösung der Säure in Wasser wird nach Zufügen von verdünnter Eisenchloridlösung beim Erwärmen hellbraun.

2-Phenyl-2'-methyl-4'-oxy-5'-i-propyl-6-jod-chinolin-
4-carbonsäure,



3,8 g 5-Jod-isatin¹⁾ (Zersetzungsp. 262—264°) werden in 15 g 33 prozent. Kalilauge gelöst, 8 g 4-Oxy-2-methyl-5-i-propyl-acetophenon hinzugefügt und hierauf die dunkelbraune Lösung 16 Stunden auf dem Wasserbade unter Rückflußkühlung erwärmt. Dann wird der Inhalt des Kolbens mit 50 ccm Wasser versetzt, wobei sich eine geringe Menge eines harzartigen Stoffes abscheidet, auf dem Wasserbade 10 Minuten erwärmt, warm filtriert, die feste Substanz in den Kolben zurückgebracht und portionsweise mit n/10-Sodalösung so lange — hierzu werden etwa 200 ccm davon benötigt — ausgekocht, bis das Filtrat mit Essigsäure keine Fällung mehr gibt. Das in Alkali unlösliche, harzartige Produkt wiegt nach Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure 0,8 g. Die vereinigten, alkalischen Flüssigkeiten werden auf das Volumen von 100 ccm eingeengt, diese Lösung nach Zusatz von ein wenig Tierkohle filtriert und das Filtrat in der Kälte mit 2 n-Essigsäure angesäuert. Nach 24 stündigem Stehen im Kühlschranks wird der undeutlich krystallisierte, orange gefärbte Niederschlag mit kaltem Wasser neutral gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Das Gewicht der bei 135° schmelzenden Substanz beträgt dann 4,4 g. Das Produkt wird in 200 ccm 2 n/1-Sodalösung gelöst, die Lösung filtriert und das Filtrat mit 2 n/1-Essigsäure angesäuert. Die auf diese Weise erhaltene, gelb gefärbte Substanz wiegt nach Waschen und Trocknen 4,1 g und schmilzt bei 142°. Zwecks Reinigung wird sie aus 100 ccm Äther unter Zuhilfenahme von ein wenig Tierkohle umkrystallisiert, wodurch 4 g nadelförmiger Krystalle vom Schmp. 142° erlangt werden. Nachfolgende Umkrystallisation aus 20 ccm Alkohol liefert gelbe, prismatische Nadeln vom gleichen Schmelzpunkt.

0,2652 g Subst.: 7,3 ccm N (18°, 733 mm). — 0,1156 g Subst.:
0,0600 g AgJ.

$C_{17}H_{15}O_5NJ$	Ber. N 8,13	J 28,41
	Gef. „ 8,06	„ 28,11

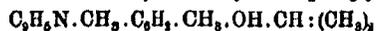
¹⁾ W. Borsche, H. Weusmann u. A. Fritsche, Ber. 57, 1770 (1924).

Die Säure löst sich in der Hitze leicht in Methyl-, Äthyl-, n-Propylalkohol, Äther und Eisessig, schwer in Benzol, Toluol und Xylol, leicht in verdünnten Mineralsäuren.

Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung dieses Chinolinderivates lange, feine, in der Hitze leicht lösliche Nadeln, Kaliumchlorid und Kaliumferrocyanid undeutlich krystallisierte, in der Hitze lösliche Niederschläge. Jod-Jodkalium erzeugt in der schwefelsauren Lösung dieser Base eine amorph erscheinende Fällung. Das Pikrat ist in Alkohol sehr leicht löslich.

Die Lösung dieser Substanz in Wasser wird beim Hinzufügen von Eisenchlorid rotbraun.

2-Phenyl-2',4-dimethyl-4'-oxy-5'-i-propyl-chinolin,



1,4 g o-Amino-acetophenon und 2,1 g 4-Oxy-2-methyl-5-i-propyl-acetophenon werden in 15 ccm 96 prozent. Alkohol gelöst und die Lösung nach Hinzufügen von 14 ccm 10 prozent. Natronlauge 10 Stunden unter Rückflußkühlung auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Ablauf dieser Zeit wird der Alkohol abdestilliert, die im Kolben zurückbleibende Flüssigkeit mit 15 ccm Wasser verdünnt, nach Zusatz von ein wenig Tierkohle filtriert und mit n/1-Essigsäure neutralisiert. Der dadurch entstehende, krystallinische, schwach gelb gefärbte Niederschlag wird nach 12 stündigem Verweilen im Kühlschränk auf einer Nutsche gesammelt, mit wenig Wasser gewaschen, scharf abgepreßt und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Menge des bei 120° schmelzenden Produktes beträgt dann 1,7 g. Umkrystallisation aus 30 ccm 50 prozent. Alkohol liefert lange, prismatische Krystalle, welche nach Trocknen im Vakuum 1,6 g wiegen und bei 121° schmelzen. Nachfolgende Umkrystallisation aus 20 ccm Benzol ergibt kurze, vollkommen weiße Prismen vom gleichen Schmelzpunkt.

0,2704 g Subst.: 12 ccm N (22°, 742 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{ON}$ Ber. N 4,81 Gef. N 4,89

Das Produkt löst sich leicht in Methyl-, Äthyl-, n-Propylalkohol, Äther, Chloroform, Toluol und Chlorbenzol, etwas schwerer in Benzol, schwer in Petroläther und 2 n/1-Mineral-säuren.

Das Chlorhydrat bildet große, farblose, in der Hitze lösliche Prismen, das Sulfat in der Hitze etwas lösliche, unregelmäßige, plattenförmige Krystalle, das Nitrat eine undeutlich krystallisierte Fällung.

Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung dieses Chinolinderivates farblose, oft zu unregelmäßigen Drusen vereinigte, in der Hitze lösliche Nadeln, Kaliumchromat einen undeutlich krystallisierten Niederschlag, Kaliumferrocyanid leicht lösliche Nadeln. Jod-Jodkalium erzeugt in der schwefelsauren Lösung dieser Base Abscheidung großer, brauner, prismatischer Krystalle. Das Pikrat ist in Alkohol sehr leicht löslich und kommt aus diesem nach längerem Stehen in vereinzelt, hexagonalen Prismen.

Die Lösung dieses Produktes in Wasser wird durch Eisenchlorid hellrot.

Über Derivate dieser und über die Gewinnung ähnlicher Verbindungen wird später berichtet werden.

Mitteilung aus dem Pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität
Marburg

**Beitrag zur Kenntnis
der Reduktion aromatischer
Mono- und Poly-Nitroverbindungen*)**

(12. Mitteilung über die Reduktion von Nitro-
und Poly-Nitroverbindungen)¹⁾

Von **K. Brand** und **Joseph Mahr**

(Eingegangen am 18. Mai 1931)

Gemäß dem Haberschen Schema²⁾ sollen aromatische Mononitroverbindungen bei der Reduktion in schwach mineral-saurer Lösung in der Hauptsache Amine liefern. Tatsächlich werden auch bei normalem Reduktionsverlauf Azoxy-, Azo- und Hydrazoverbindungen sowie die aus letzteren durch Umlagerung unter dem Einfluß von Säuren entstandenen Benzidin-Abkömmlinge nicht oder nur in ganz untergeordnetem Umfange erhalten. Ebenso tritt bei normalem Reduktionsverlaufe die Bildung von Umlagerungsprodukten der β -Arylhydroxylamine — p-Aminophenolen und Chlorarylaminen — nahezu ganz zurück.

Abweichungen von dieser Regel deuten auf einen im Sinne des Haberschen Schemas nicht normalen Reduktionsverlauf hin, der seine Ursache entweder in der Wahl ungünstiger Reduktionsbedingungen oder aber auch in einem besonders gearteten Verhalten der betreffenden Nitroverbindungen und der aus diesen hervorgehenden Reduktionsprodukte, Nitroso- und β -Hydroxylaminoaryle, haben kann, worauf weiter unten noch eingegangen werden wird.

^{*}) Die Untersuchung wurde im chemischen Institut der Universität Gießen begonnen und im Pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg zu Ende geführt. Vgl. J. Mahr, Diss. Gießen.

¹⁾ 11. Mitteilung: K. Brand u. A. Modersohn, Dies. Journ. [2] 120, 160 ff. (1928).

²⁾ Fr. Haber, Zs. f. Elektrochem. 4, 506 (1898); Fr. Haber u. C. Schmidt, Phys. Chem. 32, 271 (1900).

Journal f. prakt. Chemie [2] Bd. 131.

Das Habersche Schema gilt — entsprechend erweitert — auch für den normalen Verlauf der Reduktion aromatischer Di- und Polynitroverbindungen³⁾, doch sind gerade bei der Reduktion aromatischer Di- und Polynitroverbindungen in sogenannter neutraler⁴⁾ und in schwach mineralaurer Lösung erhebliche Abweichungen von dem Haberschen Schema beobachtet worden. So wurden sowohl bei der chemischen⁵⁾ als auch bei der elektrochemischen Reduktion⁶⁾ von 1,3-Dinitrobenzol, 2,4- und 2,6-Dinitrotoluol, 1,4,6-Trinitrobenzol und anderen mehrere Nitrogruppen enthaltenden Verbindungen in schwach mineralaurer Lösung unter Bedingungen, unter denen Mononitroverbindungen in ausgezeichneter Ausbeute Amine geben, statt der letzteren erhebliche Mengen der entsprechenden Polynitroazoxyverbindungen erhalten. Die Gründe für das anomale Verhalten der Dinitro- und Polynitroverbindungen gegen schwach mineralsaure Reduktionsmittel sind noch nicht bekannt. Die folgende Mitteilung soll einen Beitrag zur Klärung dieser Frage liefern.

Nach dem Haberschen Schema verläuft die Reduktion aromatischer Nitroverbindungen stets über Nitroso- und β -Hydroxylaminverbindungen, und zwar sind letztere nicht nur die Quelle für die Azoxy- und Aminverbindungen, sondern auch für Aminophenole und für Chlorarylamine.⁷⁾

In erster Linie verdanken die Azoxyverbindungen die Bildung wohl der Vereinigung von Nitroso- und β -Arylhydroxylaminverbindungen:

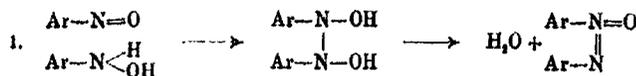
³⁾ K. Brand, Die elektrochemische Reduktion organischer Nitrokörper usw. Stuttgart 1908.

⁴⁾ Vgl. bei K. Brand u. A. Modersohn, Dies. Journ. [2] 120, 160 ff. (1928). Hier soll auf den Reduktionsverlauf in sogenannter neutraler Lösung nicht eingegangen werden.

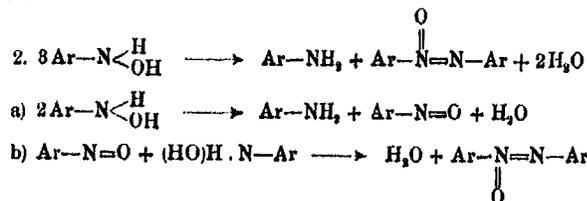
⁵⁾ B. Flürscheim, Dies. Journ. [2] 71, 497 (1905); B. Flürscheim u. Th. Simon, Proceed. Chem. Soc. 23, 163 (1907); Journ. Chem. Soc. London 93, 1463 (1908); Chem. Zentralbl. 1907, II. 1403; 1908, II. 939.

⁶⁾ K. Brand, Ber. 38, 4006 (1905); K. Brand u. H. Zoeller, Ber. 40, 9324 (1907); K. Brand u. Th. Eisenmenger, Dies. Journ. [2] 87, 487 (1913); H. Hofer u. F. Jakob, Ber. 41, 3187 (1908).

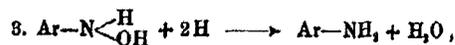
⁷⁾ Auf die übrigen Reduktionsprodukte, die aus Nitroverbindungen erhalten wurden, soll hier nicht eingegangen werden; vgl. dazu K. Brand, Die elektrochemische Reduktion organischer Nitrokörper usw., Stuttgart 1908.



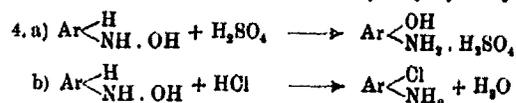
und fraglos auch dann, wenn sie aus β -Arylhydroxylaminen allein unter dem Einfluß von Basen oder Säuren neben Aminen entstehen:



Die Amine entstehen aus den β -Arylhydroxylaminen in erster Linie durch Reduktion:



die Aminophenole und Chlorarylamine unter dem Einfluß konzentrierter Schwefel- oder Salzsäure auf β -Arylhydroxylamine:⁹⁾



Chemische Struktur der angewandten Nitroverbindungen und die jeweils herrschenden Versuchsbedingungen bestimmen die Geschwindigkeiten der Reaktionen 1—4, und das Verhältnis dieser Geschwindigkeiten⁹⁾ zueinander ist entscheidend für Art und Menge der entstehenden Reduktionsprodukte.

Die Reaktion 4 vollzieht sich mit bemerkenswerter Geschwindigkeit nur unter bestimmten Bedingungen, und Amino-

⁹⁾ Über den Verlauf der Umlagerung vgl. Eug. Bamberger, Ber. 27, 1349, 1552 (1894); 28, 246 (1895); 33, 3600, 3643 (1900); 34, 61 (1901); 35, 3886 (1902); 40, 1893 (1907); Ann. Chem. 424, 297 ff. (1922). — Vgl. auch Wohl, Ber. 27, 1434 (1894); W. Löb, Zs. f. Elektrochem. 3, 46 (1898); Ber. 29, 1894 (1896); E. Fromm, Ann. Chem. 396, 75—108 (1913). — Vgl. auch K. Brand, Die elektrochemische Reduktion organischer Nitrokörper usw. Stuttgart 1908.

⁹⁾ Die Möglichkeit, daß sich Azoverbindungen auch aus dem Arylimid [Torso] Ar.N= bilden, soll hier außer Betracht bleiben. — Vgl. E. Bamberger, Ber. 33, 3606 (1900); H. Goldschmidt u. M. Eckardt, Phys. Chem. 56, 385 (1906).

phenole¹⁰⁾ und Chlorarylamine entstehen, von einigen Ausnahmen abgesehen, nur in starker Schwefel- und Salzsäure bei möglichst langsamer Reduktion der β -Arylhydroxylamine. Eine Ausnahme machen nach Joh. Pinnow¹¹⁾ Verbindungen, die in o-Stellung zur Nitrogruppe eine tertiäre Amino-, eine Alkoxy- oder eine Alkylgruppe tragen. Diese Gruppen steigern die Geschwindigkeit von Reaktionen 4a und b dermaßen, daß auch bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure neben den normalen Arylaminen in beträchtlicher Menge Aminophenole und vor allem Chlorarylamine erhalten werden. Die Angaben Pinnows konnten für die kathodische Reduktion von o-Nitroanisol nach dem Boehringer'schen Verfahren¹²⁾ von K. Brand¹³⁾ bestätigt werden.

Die sich nach Gleichung 1 (und 2) vollziehende Bildung von Azoxyverbindungen wird schon durch verhältnismäßig geringe Hydroxylionenkonzentrationen ganz erheblich beschleunigt. Aus diesem Grunde sind Azoxyverbindungen und deren Abkömmlinge die Hauptprodukte der Reduktion von Nitro- und Polynitroverbindungen in schwach alkalischer Lösung, obgleich Reduktionsmittel in alkalischer Lösung schneller wirken als in saurer, wie H. Goldschmidt und Moritz Eckardt¹⁴⁾ für Zinn-2-halogenide gezeigt haben.

Aber auch bei der alkalischen Reduktion können Amine entstehen, und zwar keineswegs nur als Neben-, sondern unter bestimmten Bedingungen auch als Hauptprodukte. Gewisse Substituenten können die Azoxykondensation (1) der Nitroso- und β -Hydroxylaminoverbindungen so stark verlangsamen, daß die Reduktion der β -Arylhydroxylamine (3) auch in alkalischer

¹⁰⁾ L. Gattormann, Chem. Ztg. 17, 210 (1893); Ber. 26, 1844 (1893); Ber. 29, 3034, 3040 (1896); vgl. auch Ch. J. Thatcher, Chem. Zentralbl. 1922, IV, 1129; A. S. McDaniel, L. Schneider u. A. Ballard, Chem. Zentralbl. 1923, II, 806; L. G. Lawrie, Chem. Zentralbl. 1926, I, 2626; Chem. Fabrik Grünau, Landshoff u. Meyer-A.-G., D. R. P. 437002; Chem. Zentralbl. 1927, I, 805; C. J. Broekman, Chem. Zentralbl. 1927, I, 3056.

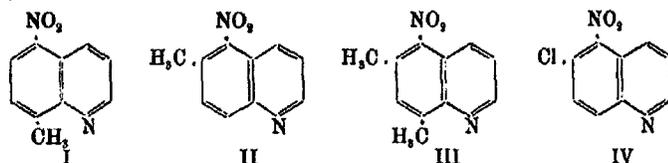
¹¹⁾ Dies. Journ. [2] 63, 852 (1901); 65, 579 (1902); vgl. auch W. G. Hurat u. J. F. Thorpe, Journ. Chem. Soc. London, 107, 934-41; Chem. Zentralbl. 1915, II, 696.

¹²⁾ D. R. P. 116942 (1899), 117007 (1900), 128818 (1900), 127815 (1901); vgl. Chilesotti, Zs. f. Elektrochem. 7, 768 (1901).

¹³⁾ Dies. Journ. [2] 67, 145 (1903).

¹⁴⁾ Phys. Chem. 56, 385 ff. (1906).

Lösung mit der Azoxykondensation (I) erfolgreich in Wettbewerb tritt. Kommt zu der die Azoxykondensation hemmenden Wirkung gewisser Substituenten¹⁶⁾ noch eine Erhöhung der Reduktionsgeschwindigkeit der β -Arylhydroxylamine, so werden auch in alkalischer Lösung die Amine Reduktionshauptprodukte. Während das 5-Nitro-8-methyl-chinolin (I) bei der kathodischen Reduktion an Nickel in alkalischer Lösung in ganz normaler Weise Azoxy-Methylchinolin¹⁶⁾ (analog I) gab, lieferten 5-Nitro-6-methyl-chinolin (II)¹⁶⁾, 5-Nitro-6,8-dimethyl-chinolin (III)¹⁶⁾ und 5-Nitro-6-chlorchinolin (IV)¹⁷⁾ unter denselben Bedingungen immer nur die entsprechenden Amine. Elbs¹⁶⁾ führt das anomale Verhalten der zuletzt genannten drei Nitrochinoline auf sterische Behinderung der Azoxykondensation der aus ihnen bei der Reduktion zwischendurch entstandenen Nitroso- und β -Hydroxyl-amino-Chinoline (analog II, III, IV) zurück.



Auch das Auftreten anomaler Reduktionszwischenprodukte mit o- und p-chinoider Struktur, welche aus den Nitrosoverbindungen durch Umlagerung und aus den β -Arylhydroxylaminen durch intramolekulare Wasserabspaltung entstehen sollen und die begreiflicherweise zur Azoxykondensation nicht befähigt sind, sondern schnell zu Aminen weiter reduziert werden, kann die alkalische Reduktion der Nitroverbindungen aus der normalen Bahn ablenken und zur ausschließlichen Bildung von Aminen führen. Hierauf führt K. Elbs¹⁶⁾ das anomale Verhalten von o- und p-Nitrophenolen und Nitroaminen zurück, welche im Gegensatz zu den entsprechenden m-Verbindungen¹⁸⁾ auch in alkalischer Lösung statt der normalen

¹⁵⁾ E. Bamberger u. Adolf Rising, Ann. Chem. 316, 257 (1901).

¹⁶⁾ K. Elbs, Zs. f. Elektrochem. 10, 579 (1904); vgl. Zöckler, Dissert. Gießen 1905.

¹⁷⁾ Weinerth, Dissert. Gießen 1906.

¹⁸⁾ K. Elbs, Zs. f. Elektrochem. 7, 138, 141 (1900).

¹⁹⁾ K. Elbs u. Kopp, Zs. f. Elektrochem. 5, 110 (1898); 7, 143 (1900); E. Klappert, ebenda 8, 791 (1902).

Azoxy-, Azo- oder Hydrazoverbindungen stets nur Aminophenole und Phenylendiamine liefern. Die von Elbs gefundene Regel gilt nicht nur für die elektrochemische, sondern auch für die chemische Reduktion.

Auf einer starken Beschleunigung der Reduktion von β -Arylhydroxylaminen durch Kupferpulver und andere Stoffe beruht das Verfahren von C. Boehringer & Söhne²⁰⁾ zur Herstellung von Aminen aus Nitroverbindungen in alkalischer Lösung an Kupferkathoden. Hier drängt das dem Katholyten zugesetzte Kupferpulver die Reaktion 3 dermaßen in den Vordergrund, daß sie auch in alkalischer Lösung zur Hauptreaktion wird. Die Reduktion von Nitroverbindungen zu Aminen mit Hilfe von Mischungen aus Eisen-2-salzen und basischen Verbindungen gehört zu den schon lange in Gebrauch befindlichen Laboratoriumsmethoden²¹⁾ und beruht fraglos auf der sehr schnell verlaufenden Reduktion von β -Arylhydroxylaminen unter dem Einfluß von Eisen-2-hydroxyd. Alkalisch sind auch die bei der Reduktion von Nitro- und Polynitroverbindungen mit Verbindungen des Schwefelwasserstoffs mit Ammoniak, Alkalien usw. angewandten Lösungen, wobei — von wenigen wohl geklärten Ausnahmen abgesehen — Amine als Hauptprodukte erhalten werden. Es kann kein Zweifel darüber sein, daß auch hier das Reduktionsergebnis durch die starke Reduktionswirkung der Schwefelwasserstoff-Abkömmlinge bedingt ist.²²⁾

Verhältnismäßig langsam verläuft die Bildung von Azoxyverbindungen (1 und 2) im allgemeinen in sogenannten neutralen Lösungen. Da in diesen Lösungen — wie aus den Arbeiten von H. Goldschmidt und Mitarbeitern²³⁾ mit einiger Berechtigung gefolgert werden darf — die Reduktionsgeschwindigkeit der β -Arylhydroxylamine obendrein keinen sehr hohen Betrag erreicht und wohl sicher unter dem in alkalischer oder

²⁰⁾ D. R. P. 130742, 131404; vgl. hierzu K. Elbs u. K. Brand, Zs. f. Elektrochem. 8, 788 (1902).

²¹⁾ Z. B. Houben-Weyl, Die Methoden der organischen Chemie, G. Thieme, Leipzig; vgl. auch R. C. Snowdon, Journ. Phys. Chem. 15, 797 (1911); Chem. Zentralbl. 1912, I, 647; H. C. Allen, Journ. Phys. Chem. 16, 131 (1912) und Chem. Zentralbl. 1912, I, 1302.

²²⁾ Vgl. eingehende Ausführung hierüber bei K. Brand, Dics. Journ. [2] 74, 449 ff. (1906).

²³⁾ Vgl. Anmerkung 30, S. 104.

mineralsaurer Lösung zurückbleibt, so bedient man sich zur Herstellung von β -Arylhydroxylaminen möglichst neutraler und auch während der Reduktion möglichst neutral bleibender Lösungen.²⁴⁾

Aber auch in mineralsaurer Lösung erfährt die Azoxybildung (1 u. 2) nur eine mäßige Beschleunigung, während hier die Reduktion der β -Arylhydroxylamine verhältnismäßig rasch, jedenfalls rascher als in neutraler Lösung, vor sich geht²⁵⁾ und durch passende Auswahl der Reduktionsmittel und Versuchsbedingungen noch erheblich gesteigert werden kann. Berücksichtigt man noch, daß viele Amine in saurer Lösung, wohl infolge von Salzbildung, weniger leicht verändert werden als in alkalischer Lösung, so versteht man ohne weiteres, daß sowohl im Laboratorium als auch in der Technik die Herstellung der Amine vorwiegend durch saure Reduktion²⁶⁾ der Nitroverbindungen erfolgt.

Es wäre aber falsch, anzunehmen, daß die Bildung von Azoxyverbindungen bei der sauren Reduktion a priori überhaupt ausgeschlossen ist; sie ist vielmehr auch hier unter bestimmten Bedingungen durchaus möglich und erfolgt, wenn die Reduktionsgeschwindigkeit der β -Arylhydroxylamine stark herabgesetzt wird und diese dann den Reaktionen 1 und 2 anheimfallen. Aus diesem Grunde bereitete namentlich bei der kathodischen Reduktion in saurer Lösung die Ausschaltung der Bildung von Azoxyverbindungen und deren Umwandlungsprodukten zunächst erhebliche Schwierigkeiten. Häussermann²⁶⁾ erhielt bei der Reduktion von Nitrobenzol in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung in der Hauptsache Benzidin neben Diphenylin, Azoxybenzol, wenig Anilin und p-Phenetidin. Ähnlich verhielt sich o-Nitrotoluol, während p-Nitrotoluol vorwiegend p-Toluidin lieferte. Beim Ersatz der Platin- durch Blei- oder Zinkkathoden erhielt Elbs²⁷⁾ aber als Hauptprodukt Anilin, weil an letzteren (aus

²⁴⁾ Literatur über die β -Arylhydroxylamine vgl. 11. Mitteilung von K. Brand u. A. Modersohn, dies. Journ. [2] 120, 160 ff. (1928).

²⁵⁾ Abgesehen von der Reduktion mit Schwefelwasserstoff-Abkömmlingen.

²⁶⁾ Chem. Ztg. 1893, 129, 209.

²⁷⁾ Chem. Ztg. 1893, 209; Zs. f. Elektrochem. 2, 472 (1896); Elbs u. Silbermann, Zs. f. Elektrochem. 7, 589 (1901); vgl. auch W. Löb, Zs. f. Elektrochem. 4, 430 (1898).

hier nicht zu erörternden Gründen) die β -Arylhydroxylamine viel schneller reduziert werden als an Platin, und diese somit den Reaktionen 1 und 2 entgehen. Denselben Effekt wie Elbs erzielte die Firma C. F. Boehringer & Söhne in ihrem von Max Buchner ausgearbeiteten Verfahren zur elektrochemischen Darstellung von Aminen²⁸⁾ durch Zugabe von Wasserstoffüberträgern (Zinn-, Kupfersalzen u. dgl.) zu dem Katholyten, welche für eine rasche Weiterreduktion der β -Arylhydroxylamine sorgen.

Aber selbst bei der Reduktion aromatischer Nitroverbindungen nach dem eleganten und zuverlässigen Boehringer'schen Verfahren²⁸⁾ werden gelegentlich Azoxyverbindungen und deren Umwandlungsprodukte erhalten²⁹⁾, und zwar namentlich dann, wenn der Mineralsäuregehalt des Katholyten im Verlaufe der Reduktion infolge Neutralisation und Abwanderung abnimmt. Dies hat der eine von uns früher im Praktikum sogar bei der Reduktion von Nitrobenzol beobachten können, wenn seitens der Praktikanten die dem Katholyten zugesetzte Säuremenge nicht genügend hoch bemessen worden war. Der Grund für diese Mißerfolge ist leicht zu erkennen. Mit abnehmender Säurekonzentration sinkt auch die Reduktionsgeschwindigkeit der β -Arylhydroxylamine³⁰⁾, die infolgedessen den Reaktionen 1 und 2 in sich immer mehr verstärkendem Maße anheimfallen.

Ganz besonders auffallend ist die Bildung von Azoxyverbindungen, die unter bestimmten Bedingungen sogar zur Hauptreaktion werden kann, bei der Reduktion aromatischer Dinitro- und Polynitroverbindungen in mineralaurer Lösung, und zwar sowohl auf chemischem als auch auf elektrochemischem Wege. Da auch hier der Verlauf der kathodischen Reduktion

²⁸⁾ D. R. P. 116 842, 117 007, 123 813, 127 815; vgl. auch Chilesotti, Zs. f. Elektrochem. 7, 788 (1901); Meister, Lucius u. Brüning, D. R. P. 168 273.

²⁹⁾ M. Stolaroff, Dissert. Gießen (1909), auf Veranlassung von K. Elbs; Weinerth, Dissert. Gießen (1906), auf Veranlassung von K. Elbs; K. Brand u. E. Stohr, Ber. 39, 4058 (1906).

³⁰⁾ H. Goldschmidt u. K. Jugebrechtsen, Phys. Chem. 48, 435 (1904); H. Goldschmidt u. E. Sunde, Phys. Chem. 56, 1 (1906); H. Goldschmidt u. A. Braanans, Phys. Chem. 93, 130 (1920); H. Goldschmidt, E. Storm u. O. Hassel, Phys. Chem. 100, 197 (1922).

die Ursachen für das anomale Verhalten der Polynitroverbindungen wenigstens teilweise erkennen läßt, so sei kurz auf diese eingegangen.

Reduziert man z. B. *m*-Dinitrobenzol nach dem oben genannten Verfahren von Boehringer & Söhne in Gegenwart von Zinn- oder Kupfersalzen bei einem Säuregehalt des Katholyten, der unter sonst gleichen Bedingungen die glatte Reduktion von Nitrobenzol in Anilin gewährleistet, so ist das gesamte in Form von Salzen dem Katholyten zugesetzte Zinn oder Kupfer auf der Kathode schon dann abgeschieden, wenn noch der größte Teil des *m*-Dinitrobenzols unverändert ist. Daraus folgt ohne Zweifel, daß die als Reduktionsbeschleuniger zugesetzten Salze weder mit dem Dinitrobenzol selbst, noch mit etwa daraus entstandenem *m*-Nitrophenylhydroxylamin unter den geschilderten Bedingungen in Reaktion getreten sind. Daß unter diesen Umständen etwa gebildetes *m*-Nitrophenylhydroxylamin der Azoxykondensation nach 1 oder 2 anheimfällt, ist begreiflich.

Sorgt man aber durch einen reichlich bemessenen Zusatz von konz. Salzsäure dafür³¹⁾, daß die dem Katholyten zugesetzten Zinn- und Kupfersalze mit dem *m*-Dinitrobenzol und *m*-Nitrophenylhydroxylamin in rasche Wechselwirkung treten, so bleibt die Bildung von *m,m'*-Dinitroazoxybenzol aus, und man erhält *m*-Nitrilanilin. In welchem hohem Maße unter diesen Bedingungen z. B. Kupfersalze an den Reduktionsvorgängen beteiligt sind, geht deutlich daraus hervor, daß nicht nur die anfangs dem Katholyten zugefügten Kupfersalze gelöst bleiben, sondern auch Kupferionen von der Kupferkathode während der Elektrolyse in den Katholyten übertreten.

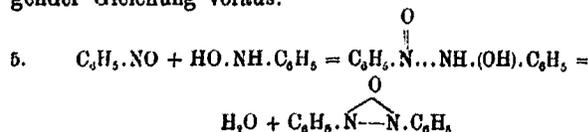
Ähnlich wie bei der kathodischen Reduktion verhalten sich die Polynitroverbindungen bei der namentlich von Flürscheim³²⁾ studierten chemischen Reduktion mit Zinn-2-chlorid und Salzsäure. Auch hier liefert *m*-Dinitrobenzol um so mehr *m,m'*-Dinitroazoxybenzol, je mäßiger die Salzsäurekonzentration ist.

³¹⁾ K. Brand, Ber. 38, 4006 (1905). Salzsäuregehalt des Katholyten 10%.

³²⁾ Dies. Journ. [2] 71, 497ff. (510) (1905); B. Flürscheim u. Th. Simon, Proceed. Chem. Soc. 23, 163 (1907); Journ. Chem. Soc. 93, 1468 (1908); Chem. Zentralbl. 1908, II, 939.

Es kann keinem Zweifel unterliegen, daß einer der Gründe für das auffallend abweichende Verhalten der Polynitroverbindungen bei der Reduktion in schwach mineral-saurer Lösung die mit der Abnahme der Säurekonzentration parallel verlaufende Verminderung der Reduktionsgeschwindigkeit der β -Arylhydroxylamine ist. Aber diese zuerst von Goldschmidt und Mitarbeitern³⁰⁾ an Mononitroverbindungen beobachtete Erscheinung allein vermag die ungewöhnlich reichliche Bildung von Azoxyverbindungen aus Polynitroverbindungen auch in mineral-saurer Lösung nicht zu erklären. Das Verhalten der Polynitroverbindungen fordert vielmehr die Annahme einer besonders großen Bildungsgeschwindigkeit der von ihnen sich ableitenden Azoxyverbindungen auch unter den in schwach mineral-saurer Lösung herrschenden Versuchsbedingungen. Diese Annahme führt aber zu der wichtigen Frage nach der Ursache für eine solche außergewöhnlich hohe Bildungsgeschwindigkeit der Azoxyverbindungen.

Flürscheim³²⁾ hat schon vor mehreren Jahren für das anomale Verhalten der Polynitroverbindungen bei der Reduktion in schwach mineral-saurer Lösung eine Erklärung zu geben versucht, von der hier nur die wichtigsten und charakteristischsten Teile erörtert werden sollen. Nach Flürscheim³²⁾ geht der eigentlichen Azoxykondensation (1) eine molekulare Anlagerung von Nitroso- und Hydroxylaminoverbindungen, vermittelt durch je ein ungesättigtes (dreiwertiges) Stickstoffatom, im Sinne folgender Gleichung voraus:



Die Voraussetzung für das Zustandekommen der Azoxykondensation (1) ist mithin nach Flürscheim das Vorhandensein dreiwertiger Stickstoffatome in den Nitroso- und Hydroxylaminoverbindungen, eine Bedingung, welche bei Reduktion in alkalischer Lösung immer erfüllt ist, nicht aber oder nur in begrenztem Maße in mineral-saurer Lösung. In letzterer können nach Ansicht von Flürscheim unter Übergang von drei- in fünfwertigen, also gesättigten Stickstoff mineral-saure Salze der β -Arylhydroxylamine entstehen, welche wegen ihres gesättigten

Stickstoffs nicht mehr zu molekularer Anlagerung an die Nitrosoverbindungen und damit auch nicht mehr zur Azoxykondensation befähigt sind. Vielmehr vermag der fünfwertige Stickstoff die Restaffinität des Sauerstoffs in der Hydroxylaminogruppe nicht mehr zu sättigen, so daß dieser sich mit Wasserstoff verbindet, was die Reduktion der β -Arylhydroxylamine zu Aminen zur Folge hat:



Das Verhältnis, in dem die Mengen der bei der Reduktion von Nitroverbindungen in mineral-saurer Lösung entstehenden Azoxy- und Aminoverbindungen zueinander stehen, wird nach Flürscheim mithin wesentlich bestimmt durch das Mengenverhältnis des freien zu dem an Mineralsäure gebundenen β -Arylhydroxylamins.

Die Salze der einfachen β -Arylhydroxylamine mit Mineralsäuren sind nach Flürscheim nur wenig hydrolytisch gespalten, deshalb neigen diese β -Arylhydroxylamine in mineral-saurer Lösung auch nur wenig zur Azoxykondensation und werden hier zu Aminen reduziert. Da die Basizität der β -Arylhydroxylamine aber durch Einführung sogenannter negativer Gruppen (z. B. NO_2) abnimmt, so sind die Salze dieser β -Arylhydroxylamine stärker hydrolysiert als die der einfachen β -Arylhydroxylamine. Infolgedessen sind bei Reduktion von Nitroverbindungen, die zu β -Arylhydroxylaminen von geringer Basizität führen — deren Salze mithin weitgehend hydrolytisch gespalten sind —, die Bedingungen zur Bildung von Azoxyverbindungen durchaus günstig. Da die Hydrolyse von Salzen schwacher Basen der Säurekonzentration umgekehrt proportional ist, so wird der Gehalt der Reduktionsflüssigkeit an freien β -Arylhydroxylaminen mit ungesättigtem (dreiwertigem), also kondensationsfähigem Stickstoff mit zunehmender Säurekonzentration ab-, mit sinkender Säurekonzentration aber zunehmen. Bei der Reduktion von Polynitroverbindungen mit Zinnchlorür und Salzsäure wird daher die Menge der erhaltenen Azoxyverbindungen mit zunehmender Säurekonzentration kleiner und mit abnehmender Säurekonzentration größer werden. Hiermit stehen nach Flürscheim die von ihm gewonnenen Versuchsergebnisse in Einklang.

Die von Flürscheim über die Bildung von Azoxyverbindungen bei der sauren Reduktion entwickelten Anschauungen sind zunächst recht überzeugend. Bei näherer Prüfung derselben ergibt sich aber, daß mit ihnen viele zweifellos richtige Beobachtungen, die bei der Reduktion aromatischer Mono- und Polynitroverbindungen gemacht worden sind, nicht in rechten Einklang gebracht werden können. Hierauf hat der eine von uns, soweit das Verhalten von Dinitro- und Polynitroverbindungen gegenüber Schwefelammonium und den Sulfiden des Natriums in Frage kommt, bereits früher hingewiesen.³³⁾ Die damals schon ausführlich dargelegten Bedenken gegen die Flürscheimschen Ausführungen müssen nicht nur aufrechterhalten werden, sondern sie verstärken sich noch auf Grund von inzwischen bei der Reduktion aromatischer Polynitroverbindungen gemachten Erfahrungen.

In besonders scharfem Gegensatz stehen die Annahmen von Flürscheim zu dem Verhalten von Nitro- und Polynitroverbindungen gegenüber fast neutralen Reduktionsmitteln mit mäßiger Reduktionswirkung. Wäre die von Flürscheim für den anomalen Reduktionsverlauf aromatischer Polynitroverbindungen in mineralsaurer Lösung gegebene Erklärung richtig, so müßte man erwarten, daß Mono- und vor allen Dingen auch Polynitroverbindungen bei der Reduktion in fast neutraler Lösung in Azoxyverbindungen oder deren Abkömmlinge verwandelt würden. Denn in fast neutraler, d. h. in ganz schwach alkalischer oder ganz schwach essigsaurer Lösung³⁴⁾, besteht überhaupt keine Möglichkeit zur Bildung von auch nur einigermaßen beständigen Salzen der β -Aryl- oder β -Nitroarylhydroxylamine mit Säuren, welche die Azoxykondensation im Sinne von Flürscheim verhindern oder auch nur hemmen könnten. Wenn über die Beständigkeit von Salzen der β -Aryl- und β -Nitroarylhydroxylamine mit Säuren auch experimentell sicher gestützte Angaben noch fehlen, und wir über deren Eigenschaften nur auf Vermutungen und Analogieschlüsse angewiesen sind, so steht doch fest, daß die Salzbildung der β -Aryl- und β -Nitroarylhydroxylamine in ganz schwach essigsaurer Lösung viel weniger vollkommen ist als selbst in schwach mineralsaurer Lösung. Nach Flürscheim soll aber schon in schwach

³³⁾ Vgl. Anm. 22.

³⁴⁾ Vgl. Anm. 4.

mineralsaurer Lösung die Salzbildung der β -Nitroarylhydroxylamine zur Verhinderung der Azoxykondensation nicht mehr ausreichen, und dies dürfte doch in noch viel höherem Maße in schwach essigsaurer Lösung zu erwarten sein. Dennoch lassen sich sowohl Mono- als auch Polynitroverbindungen unter sachgemäß gewählten Bedingungen in fast neutraler Lösung mit recht guter Ausbeute sowohl auf elektrochemischem³⁵⁾ als auch auf chemischem Wege in β -Aryl- und β -Nitroarylhydroxylamine³⁶⁾ überführen.

Zur Erklärung des seinen Ausführungen widersprechenden Reduktionsverlaufs von Polynitroverbindungen mit Salzen des Schwefelwasserstoffs, der je nach den Versuchsbedingungen β -Nitroarylhydroxylamine oder Amine liefert, erörtert Flürscheim³⁷⁾ zwei Möglichkeiten: Entweder werden die normalen Reduktionszwischenprodukte — Nitroso- und Hydroxylaminoverbindungen — durch Schwefelwasserstoff mit unendlich großer Geschwindigkeit weiter reduziert und so der Azoxykondensation entzogen, oder aber an Stelle der Reduktionszwischenprodukte entstehen schwefelhaltige, zur Azoxykondensation nicht befähigte Verbindungen. Flürscheim hat der zweiten Möglichkeit den Vorzug gegeben. Aber auch heute noch fehlt jeder bündige Beweis für Bildung und Existenz solcher schwefelhaltiger Reduktionszwischenprodukte.³⁸⁾

Die Bildung solcher anomaler Zwischenprodukte bei der Reduktion von Nitro- und Polynitroverbindungen mit Zinkstaub in fast neutraler Lösung oder auf elektrochemischem Wege bedarf einer ernstlichen Erörterung nicht. Aber auch eine besonders schnelle Reduktion von β -Aryl- und β -Nitroarylhydroxylaminen zu Aminen kommt als Ursache für das von der Flürscheimschen Anschauungen abweichende Verhalten der Nitro- und Polynitroverbindungen bei der Reduktion in fast neutraler Lösung kaum in Frage. Denn man wählt doch die Versuchsbedingungen bei der elektrochemischen und chemischen Darstellung von β -Aryl- und β -Nitroarylhydroxylaminen ganz selbstverständlich so, daß die letzteren möglichst langsam weiterreduziert werden.

³⁵⁾ Vgl. Anm. 6. ³⁸⁾ Vgl. Anm. 24.

³⁷⁾ Dies. Journ. [2] 71, 535 (1905).

³⁸⁾ Vgl. hierzu K. Brand, dies. Journ. [2] 74, 449 (1906).

Früher konnte gegen die Ausführungen eingewandt werden, daß nach Feststellungen von Brand³⁹⁾ m-Dinitrobenzol bei der Reduktion mit Zinkstaub in Chlorcalciumlösung statt des erwarteten m-Nitro- β -phenylhydroxylamins Umwandlungsprodukte des letzteren, wahrscheinlich m,m'-Dinitroazoxybenzol und Polyazoxyverbindungen, liefert. Diese Beobachtung steht aber nur in scheinbarem Einklang mit den von Flürscheim entwickelten Anschauungen, denn inzwischen konnten Brand und Modersohn⁴⁰⁾ den Beweis erbringen, daß bei der Reduktion von m-Dinitrobenzol mit Zinkstaub in Chlorcalciumlösung während der Reduktion eine deutlich alkalische Reaktionsflüssigkeit entsteht, welche die Bildung von Azoxyverbindungen außerordentlich begünstigt. Verhindert man durch mäßigen Zusatz von Essigsäure das Auftreten alkalischer Reaktion in der Reduktionsflüssigkeit, so erhält man in guter Ausbeute m-Nitro- β -phenylhydroxylamin. Somit bleibt also der Widerspruch zwischen den Ergebnissen der Reduktion von Polynitroverbindungen in fast neutraler Lösung und der Flürscheimschen Erklärung für das anomale Verhalten der Polynitroverbindungen bei deren Reduktion in schwach mineral-saurer Lösung bestehen, und es müssen hierfür andere Ursachen gesucht werden.

E. Bamberger und A. Rising⁴¹⁾ haben vor längerer Zeit festgestellt, daß Methylgruppen in o- und p-Stellung zur Nitroso- und Hydroxylaminogruppe die Bildungsgeschwindigkeit der entsprechenden Azoxyverbindungen herabsetzen. Diese Beobachtung hat den einen von uns schon früher auf die Vermutung gebracht, daß es auch Atome und Atomgruppen gibt, welche die Azoxykondensation beschleunigen.⁴²⁾ Aus diesem Grunde hat derselbe schon vor dem Kriege Herrn Kowallek⁴³⁾ veranlaßt, die Bildungsgeschwindigkeit einiger Azoxyverbindungen zu messen. Die Arbeit mußte aber bei Kriegsausbruch abgebrochen werden und konnte nach dem Kriege von Herrn

³⁹⁾ Ber. 38, 4008 (1905).

⁴⁰⁾ Dies. Journ. [2] 120, 160 (1928).

⁴¹⁾ Ann. Chem. 316, 257 (1901).

⁴²⁾ K. Brand, Die elektrochem. Reduktion organischer Nitro-körper usw. Stuttgart 1908, S. 59.

⁴³⁾ Dissert. Gießen 1922.

Kowallek nicht fortgesetzt werden. Die damals erhaltenen Ergebnisse reichten zu einer einigermaßen sicher fundierten oder gar erschöpfenden Antwort auf die gestellte Frage noch nicht aus, wenn sie auch schon die Richtigkeit der von Brand geäußerten Vermutung deutlich erkennen ließen. Gemeinsam mit Herrn Kowallek wurden nur die Bildungsgeschwindigkeiten von Azoxybenzol, von den drei isomeren Dichlorazoxybenzolen und von *m,m'*-Dinitroazoxybenzol bestimmt. Bei Wiederaufnahme der Untersuchungen gab uns die inzwischen gefundene bequeme chemische Darstellungsmethode für Nitro- β -arylhydroxylamine die Möglichkeit, die Messungen auf eine breitere Basis zu stellen, als dies vorher möglich war. Die Meßmethode wurde verbessert und die gemeinsam mit Herrn Kowallek ausgeführten Bestimmungen nachgeprüft. In den meisten Fällen erhielten wir die gleichen oder aber ähnliche Resultate wie früher, doch war die Übereinstimmung der Konstanten jetzt besser als bei der ersten Untersuchung.

Die Besprechung der erhaltenen Versuchsergebnisse soll weiter unten eingehend erfolgen; hier sei nur gesagt, daß die Bildungsgeschwindigkeit von 3,3'-Dinitroazoxybenzol (F), 2,2'-Dinitro-4,4'-azoxytoluol (G) und von 6,6'-Dinitro-2,2'-azoxytoluol (H) bei 0° in neutraler Lösung ganz erheblich größer ist als diejenige von Azoxybenzol (A), 4,4'-Azoxytoluol (D) und 2,2'-Azoxytoluol (B). In der beträchtlichen Beschleunigung, welche eine Nitrogruppe in *m*-Stellung zur Nitroso- und Hydroxylaminogruppe der Azoxykondensation erteilt, ist die Ursache für das anomale Verhalten der Dinitro- und Polynitroverbindungen bei der Reduktion in schwach mineralaurer Lösung zu suchen. Wenn in stark mineralaurer Lösung die Ausbeuten an Nitro- und Polynitroarylaminen steigen und die der Dinitro- und Polynitroazoxyverbindungen zurückgehen, so hat dies seinen Grund nicht in einer die Azoxykondensation lähmenden Salzbildung der β -Nitroarylhydroxylamine, sondern in der der Säurekonzentration proportional steigenden Reduktionsgeschwindigkeit⁴⁴⁾ der β -Nitroarylhydroxylamine (3), welche diese der Azoxykondensation (1 u. 2) entzieht.

⁴⁴⁾ Vgl. Anm. 80.

Messung der Bildungsgeschwindigkeit aromatischer Azoxyverbindungen

I. Herstellung

der β -Arylhydroxylamine und Nitrosoverbindungen

β -Arylhydroxylamine und Nitrosoverbindungen wurden nach bereits bekannten Methoden erhalten und durch Umkrystallisieren gereinigt.

A. β -Phenylhydroxylamin (Schmp. 81°) und Nitrosobenzol (Schmp. 68°).⁴⁶⁾

B. β -2-Tolylhydroxylamin (Schmp. 44° aus Benzol und Petroläther) und 2-Nitrosotoluol (aus letzterem mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 erhalten; Schmp. 72—73°, aus einer kochenden alkoholischen Lösung 1 + 2).⁴⁶⁾

C. β -3-Tolylhydroxylamin (Schmp. 68—69°, aus Benzol und Petroläther) und 3-Nitrosotoluol (wie 2-Nitrosotoluol; Schmp. 53°).⁴⁷⁾

D. β -4-Tolylhydroxylamin (Schmp. 93—94°) und 4-Nitrosotoluol (Schmp. 48—49°; wie 2-Nitrosotoluol).⁴⁶⁾

E. 2,4-Dimethyl- β -phenylhydroxylamin (Schmp. 64 bis 65°) und 2,4-Dimethylnitrosobenzol (Schmp. 41,5°; wie 2-Nitrosotoluol).⁴⁸⁾

F. 3-Nitro- β -phenylhydroxylamin (Schmp. 118°; aus Benzol) und 3-Nitro-nitrosobenzol (Schmp. 90—91°; wie 2-Nitrosotoluol).⁵⁰⁾

G. 2-Nitro-4-hydroxylaminotoluol (Schmp. 108—109°; aus Benzol) und 2-Nitro-4-nitrosotoluol (aus dem letzteren mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 ; Schmp. 87°, aus Alkohol).⁵¹⁾

H. 6-Nitro-2-hydroxylaminotoluol (Schmp. 120—121°; aus Chloroform) und 6-Nitro-2-nitrosotoluol (aus dem

⁴¹⁾ Gattermann-Wieland, „Die Praxis des organischen Chemikers“ 19. Aufl. (1925), S. 156 u. 160.

⁴⁶⁾ E. Bamberger u. A. Rising, Ann. Chem. 316, 278 (1901).

⁴⁷⁾ E. Bamberger u. A. Rising, Ann. Chem. 316, 283 (1901).

⁴⁸⁾ E. Bamberger u. A. Rising, Ann. Chem. 316, 281 (1901).

⁴⁹⁾ E. Bamberger u. F. Brady, Ber. 33, 3642 (1900).

⁵⁰⁾ K. Brand u. A. Modersohn, Dies. Journ. [2] 120, 171 (1928).

⁵¹⁾ K. Brand u. A. Modersohn, Dies. Journ. [2] 120, 172 (1928).

letzteren mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 ; Schmp. 121—122° aus Alkohol, während Brand und Zöller 117° fanden).⁶²⁾

I. 2-Chlor- β -phenylhydroxylamin war bisher von R. D. Haworth und A. Lapworth⁶³⁾ nur als Öl erhalten worden, während wir die Verbindung nach der von Brand und Modersohn⁶⁴⁾ für die Darstellung von m-Nitro- β -phenylhydroxylamin angegebenen Vorschrift in Krystallen erhielten.

Die alkoholische Reaktionsflüssigkeit wurde nach beendeter Reduktion sofort abgekühlt, vom Zinkoxydschlamm abgesaugt und das gelbe bis braune Filtrat auf dem Wasserbade unter vermindertem Druck vom größten Teil des Alkohols befreit. Der trübe, braune Destillationsrückstand schied beim Eingießen in Eiswasser ein braunes Öl ab, welches in Äther aufgenommen wurde. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wurde der Äther möglichst vollständig unter vermindertem Druck entfernt und das zurückgebliebene Öl 2—3 Tage im Frigidär bei -2° gehalten. Beim Reiben mit einem Glasstabe wurde nunmehr das abgekühlte braune Öl fest, doch schmolzen die ausgeschiedenen unreinen Krystalle schon bei Raumtemperatur und hielten sich nur im Frigidär. Schließlich gelang es aber, durch mehrmaliges Umkrystallisieren der leicht zerfließlichen Krystallmasse aus Petroläther das 2-Chlor- β -phenylhydroxylamin in ganz farblosen, reinen Nadelchen vom Schmp. 53—54° zu erhalten.

0,2138 g Subst.: 0,2146 g AgCl.

C_6H_5NOCl Ber. Cl 24,7 Gef. Cl 24,8

Die durch Titration bestimmte Ausbeute an unreinem 2-Chlor- β -phenylhydroxylamin betrug 75%, an reinem Produkt aber ganz erheblich weniger. 2-Chlor-nitrosobenzol wurde aus dem 2-Chlor- β -phenylhydroxylamin in üblicher Weise mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure erhalten. Es zeigte aus Alkohol umkrystallisiert den Schmp. 65,5—66,5°, während R. D. Haworth und A. Lapworth⁶⁵⁾ ihn bei 56—57° fanden.

⁶²⁾ K. Brand u. H. Zöller, Ber. 40, 3824 ff. (1907); K. Brand u. A. Modersohn, Dies. Journ. [2] 120, 172, (1928).

⁶³⁾ Journ. Chem. Soc. London 119, 768—777 (1921); Chem. Zentralbl. 1921, III, 720.

⁶⁴⁾ Dies. Journ. [2] 120, 171 (1928).

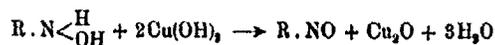
Journal f. prakt. Chemie [3] Bd. 131.

K. 3-Chlor- β -phenylhydroxylamin (erhalten nach Brand und Modersohn⁶⁴); Schmp. 49° aus Benzol⁶⁵) und 3-Chlornitrosobenzol (aus letzterem mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 ; Schmp. 72° aus Alkohol)⁶⁶)

L. 4-Chlor- β -phenylhydroxylamin (erhalten nach Brand und Modersohn⁶⁴); Schmp. 87—88° aus Benzol⁶⁵) und 4-Chlornitrosobenzol (aus letzterem mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 ; Schmp. 87° aus Alkohol)⁶⁶)

II. Meßverfahren

Den zeitlichen Verlauf der Azoxykondensation (2) haben schon E. Bamberger und A. Rising⁶⁷) untersucht. Sie verfolgten das Fortschreiten der Azoxykondensation bei 15,2—15,3° durch Bestimmung der in der Reaktionsflüssigkeit noch vorhandenen Menge an unverändertem β -Arylhydroxylamin. Hierzu diente die Reduktion von Fehlingscher Lösung durch β -Arylhydroxylamine:



Bamberger und Rising entnahmen nach bestimmten Zeiten aus der Reaktionsflüssigkeit Proben, ließen diese auf Fehlingsche Lösung einwirken und schlossen aus der Menge des entstandenen Kupfer-1-oxyds auf die Menge an noch unverändertem β -Arylhydroxylamin und hieraus weiter auf den Stand der Azoxykondensation.

Für unsere Zwecke war dieses Verfahren zu wenig genau. Deshalb benutzten wir ein Verfahren, das mit gutem Erfolg bereits H. Goldschmidt und E. Sunde⁶⁸) angewandt haben.

⁶⁴) Dies. Journ. [2] 120, 171 (1928).

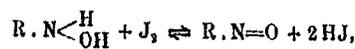
⁶⁵) R. D. Haworth u. A. Lapworth, Journ. Chem. Soc. London 119, 773 (1921); C. 1921, III, 720.

⁶⁶) E. Bamberger, Ber. 28, 249 (1895); E. Bamberger u. M. Knecht, Ber. 29, 564 (1896); E. Bamberger u. O. Baudisch, Ber. 42, 3581 (1909); K. Brand, Ber. 38, 3078 (1905); R. D. Haworth u. A. Lapworth, Journ. Chem. Soc. London 119, 770 (1921); C. 1921, III, 720; W. Ham, Diss. Zürich 1904; E. Bamberger u. O. Baudisch, Ber. 45, 2057 (1912).

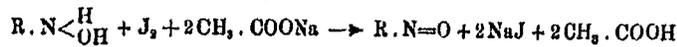
⁶⁷) Ann. Chem. 316, 257 (1901).

⁶⁸) Zs. phys. Chem. 56, 1 (1906).

Jod verwandelt β -Arylhydroxylamine schon in der Kälte sehr schnell in Nitrosoverbindungen, wobei Jodwasserstoff entsteht. Da dieser Nitrosoverbindungen reduziert, so ist die Reaktion zwischen β -Arylhydroxylaminen und Jod umkehrbar:



und bei einem genügend großen Überschuß an Jodwasserstoff kann letzterer die β -Arylhydroxylamine sogar zu den entsprechenden Aminen reduzieren. Bindet man aber den bei der Wechselwirkung zwischen β -Arylhydroxylaminen und Jod entstehenden Jodwasserstoff mit Natriumacetat, so wird bei Gegenwart eines Überschusses an Jod die Oxydation der β -Arylhydroxylamine vollkommen, und der Vorgang entspricht praktisch der Gleichung:



1 Mol. Jod ist dann 1 Mol. β -Arylhydroxylamin äquivalent, 1000 cem n/10-Jodlösung mithin $\frac{1}{20}$ Mol. β -Arylhydroxylamin.

Schon früher wurde gemeinsam mit Kowallek⁵⁹⁾ die Brauchbarkeit dieser Reaktion für das Studium der Bildungsgeschwindigkeiten von Azoxyverbindungen geprüft, doch wurde diese Prüfung von uns wiederholt und erweitert. Die unmittelbare Titration von β -Arylhydroxylaminen mit n/10-Jodlösung gibt auch in Gegenwart von Natriumacetat aus folgenden Gründen wechselnde und ungenaue Werte: Jeder in die β -Arylhydroxylaminlösung einfallende Tropfen von Jodlösung erzeugt eine entsprechende Menge Nitrosoverbindung; diese hat je nach der Geschwindigkeit, mit der die Zugabe von Jodlösung erfolgt, mehr oder weniger Zeit, sich mit noch unverändertem β -Arylhydroxylamin zur Azoxyverbindung zu vereinigen, deren Menge von der Geschwindigkeit der Jod-Zugabe abhängt. Hierdurch wird aber ein mehr oder weniger großer Teil des β -Arylhydroxylamins der Bestimmung durch Jod entzogen.

Übereinstimmende und richtige Werte erhält man, wenn man die β -Arylhydroxylaminlösung langsam zu einem abgemessenen Volumen n/x-Jodlösung^{*)}, die mit Natriumacetatlösung versetzt worden ist, zufießen läßt. Unter diesen Bedingungen

⁵⁹⁾ Vgl. Anm. 43.

^{*)} x war bei unseren Versuchen: 10, 20, 60.

findet das β -Arylhydroxylamin von vornherein einen genügend großen Überschuß an Jod vor, und seine Oxydation zur Nitrosoverbindung verläuft so schnell, daß für die Azoxykondensation keine Zeit mehr übrig bleibt.

Folgende Arbeitsweise hat sich bewährt: Ein abgemessenes Volumen n/x -Jodlösung*) — 20 oder 10 ccm, jedenfalls aber mehr als zur Oxydation der zu bestimmenden β -Arylhydroxylaminmenge nötig ist — wird in einem Erlenmeyer- oder Jodkolben mit seinem halben Volumen einer mit einigen Tropfen Essigsäure angesäuerten 10 prozent. Natriumacetatlösung versetzt. Zu dieser Mischung läßt man die β -Arylhydroxylaminlösung unter Umschwenken des Kolbens aus einer Pipette langsam zufließen, schüttelt nochmals um und titriert das unverbrauchte Jod mit n/x -Natriumthiosulfatlösung*) zurück.

Die Reaktion zwischen Jod und β -Arylhydroxylaminen erfolgt unter den eben angegebenen Bedingungen außerordentlich schnell. Wir erhielten die gleichen Werte, ob wir die β -Arylhydroxylaminlösung in einem langsam fließenden Strahl zur Jodlösung gaben oder aber tropfenweise innerhalb von 15 Minuten. Daher kann auch die Rücktitration des unverbrauchten Jods mit Natriumthiosulfat sofort nach beendeter Zugabe der β -Arylhydroxylaminlösung erfolgen. Auch die Konzentration der Jodlösung fanden wir innerhalb weiter Grenzen ohne meßbaren Einfluß auf das Ergebnis der Titration; wir erhielten die gleichen Resultate, ob wir unmittelbar mit einer $n/10$ -Jodlösung arbeiteten oder diese vorher mit 1, 2 und 5 Raumteilen Wasser verdünnten.

Die Brauchbarkeit der jodometrischen Bestimmung der β -Arylhydroxylamine nach der angegebenen Arbeitsweise ergibt sich aus folgenden Versuchen:

Eine genau gewogene Menge von ganz reinem und gut getrocknetem β -Phenylhydroxylamin wurde in Alkohol gelöst, und diese Lösung langsam unter Umschwenken und sorgfältigem Nachspülen des Kölbchens zu einem abgemessenen Volumen $n/20$ -Jodlösung und 10 prozent. Natriumacetatlösung (vgl. oben) gegeben. Das unverbrauchte Jod wurde mit $n/20$ -Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert.

*) x war bei unseren Versuchen: 10, 20, 60.

β -Phenylhydroxylamin-Menge	Berechnete ccm n/20-Jodlösung	Gefundene ccm n/20-Jodlösung
0,1589 g	55,37	55,38
0,0292 g	10,53	10,49
0,0326 g	11,78	11,70

Zur Einschränkung der unvermeidlichen Titrationsfehler auf ein Mindestmaß arbeiteten wir mit einer Feinburette.

Bei Ausführung der Kondensationsversuche wurde folgendermaßen verfahren:

Je 100 ccm der vor jedem Versuche frisch bereiteten äquimolekularen Lösungen von Nitroso- und β -Hydroxylaminverbindungen in 96prozent. Alkohol — letztere wurde jedesmal zur Ermittlung der Anfangskonzentration an β -Arylhydroxylamin gegen Jodlösung eingestellt — wurden nach Zusatz eines Tropfens Eisessig in Eiswasser gestellt und, nachdem sie die Temperatur von 0° angenommen hatten, in einem Erlenmeyerkolben von 600—700 ccm Inhalt schnell gemischt. Der Erlenmeyerkolben wurde sofort wieder in Eiswasser gebracht und — unter Festlegung der Zeit — in 10 ccm der Reaktionsflüssigkeit der Gehalt an β -Arylhydroxylamin mit Jodlösung bestimmt. Nach bestimmten Zeiten wurden in gleicher Weise weitere Proben genommen und die Menge des noch unveränderten β -Arylhydroxylamins ermittelt. In allen Fällen wurden ein oder mehrere Kontrollversuche ausgeführt und nur die berücksichtigt, die übereinstimmende Werte zeigten. Mit Rücksicht auf die Raumersparnis geben wir jeweils nur die Ergebnisse eines Versuches wieder.

Um einer katalytischen Beschleunigung der Azoxykondensation (1 und 2) durch Alkali aus dem Glase des Erlenmeyerkolbens entgegenzuwirken, wurden die Lösungen der Nitroso- und Hydroxylaminverbindungen mit je einem Tropfen Eisessig versetzt und alle bei den Versuchen benutzten Erlenmeyerkolben vor dem Gebrauch ausgedämpft.

Bei einigen Kondensationen in $\frac{1}{40}$ -molarer Lösung fielen die Azoxyverbindungen teils langsam, teils schnell in Kristallen aus und zwar gelegentlich in so erheblicher Menge, daß es unmöglich war, der Reaktionsflüssigkeit ein genau definiertes Flüssigkeitsvolumen zu entnehmen. Zur Behebung dieser Schwierigkeiten wurde die Bildungsgeschwindigkeit dieser

Azoxyverbindungen in $\frac{1}{200}$ - und $\frac{1}{100}$ -molaren Lösungen untersucht. Die Bildungsgeschwindigkeit von 6,6'-Dinitro-2,2'-azoxytoluol (H) konnte wegen der geringen Löslichkeit von 6-Nitro-2-nitrosotoluol in Alkohol nur in $\frac{1}{100}$ - und $\frac{1}{130}$ -molarer Lösung bestimmt werden.

Da jeweils gleiche Raumteile $\frac{1}{20}$ -, $\frac{1}{40}$ -, $\frac{1}{60}$ - oder $\frac{1}{100}$ -molarer Lösungen von Nitroso- und Hydroxylaminverbindungen miteinander gemischt wurden, so waren die untersuchten Reaktionsflüssigkeiten in bezug auf Nitroso- und Hydroxylamino- bzw. Azoxyverbindungen $\frac{1}{40}$ -, $\frac{1}{80}$ -, $\frac{1}{100}$ - bzw. $\frac{1}{130}$ -molar.

Um zu prüfen, ob β -Arylhydroxylamine in alkoholischer Lösung bei 0° innerhalb der von uns bei den Kondensationsversuchen eingehaltenen Zeit beständig waren, und die Meßergebnisse durch Selbstersetzung nicht entstellten, wurde der Gehalt einer auf 0° abgekühlten, $\frac{1}{40}$ -molaren alkoholischen β -4-Tolyhydroxylaminlösung während zweier Stunden in Proben von je 10 ccm mit n/20-Jodlösung geprüft. Hierbei wurden folgende Werte erhalten: $\frac{1}{40}$ Mol. = 0,3075 g β -4-Tolyhydroxylamin wurden in Alkohol zu 100 ccm gelöst; 10 ccm dieser Lösung sollten mithin 10 ccm n/20-Jodlösung entsprechen. Die Titration ergab folgenden Verbrauch an n/20-Jodlösung:

Nach 10' : 9,90 ccm	Nach 40' : 9,90 ccm	Nach 70' : 9,90 ccm
„ 20' : 9,89 ccm	„ 50' : 9,89 ccm	„ 100' : 9,90 ccm
„ 30' : 9,90 ccm	„ 60' : 9,89 ccm	„ 120' : 9,89 ccm

Der Gehalt der β -4-Tolyhydroxylaminlösung blieb mithin während zweier Stunden konstant.

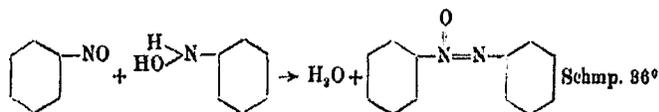
Zunächst war nur eine Wiedergabe der erhaltenen Meßergebnisse in Schaulinien beabsichtigt. Die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten ergab aber so gut übereinstimmende Werte, daß wir diese mitteilen und auf die Wiedergabe der Schaulinien mit Rücksicht auf Rausersparnis verzichten. Die Berechnung der Konstanten erfolgte nach der Gleichung für bimolekulare Reaktionen, an denen äquivalente Mengen beider Komponenten beteiligt sind:

$$K = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)}$$

In dieser Gleichung ist a die Anfangskonzentration des β -Arylhydroxylamins und x dessen nach t Minuten zur entsprechenden Azoxyverbindung umgesetzte Menge in Molen pro Liter.

III. Versuchsergebnisse

A. Azoxybenzol


 1. $\frac{1}{60}$ -molar. $t = 0^\circ$.

Min.	α in Mol.	x in Mol.	K
10	0,011730	0,001777	1,52
20	0,011730	0,003123	1,54
30	0,011730	0,004087	1,52
40	0,011730	0,004756	1,45
50	0,011730	0,005530	1,52
60	0,011730	0,006249	1,62
70	0,011730	0,006521	1,56
80	0,011730	0,006974	1,56
90	0,011730	0,007355	1,59
100	0,011730	0,007893	1,62

 2. $\frac{1}{40}$ -molar. $t = 0^\circ$.

Min.	α in Mol.	x in Mol.	K
10	0,024675	0,007185	1,66
20	0,024675	0,010100	1,41
30	0,024675	0,012668	1,43
40	0,024675	0,014675	1,49
50	0,024675	0,015988	1,49
60	0,024675	0,017184	1,53
70	0,024675	0,018040	1,57
80	0,024675	0,018642	1,57
90	0,024675	0,019135	1,56
100	0,024675	0,019546	1,55

 3. $\frac{1}{30}$ -molar. $t = 0^\circ$.

Min.	α in Mol.	x in Mol.	K
10	0,051125	0,020470	1,31
20	0,051125	0,029920	1,38
30	0,051125	0,035045	1,42
40	0,051125	0,037910	1,40
50	0,051125	0,039665	1,33
60	0,051125	0,041940	1,49
70	0,051125	0,043185	1,52
80	0,051125	0,044190	1,56
90	0,051125	0,044685	1,53
100	0,051125	0,045445	1,56

 4. $\frac{1}{20}$ -molar. $t = 0^\circ$. In Gegenwart von 1,98 g Azoxybenzol.

Min.	α in Mol.	x in Mol.	K
10	0,049800	0,019660	1,30
20	0,049800	0,028700	1,37
30	0,049800	0,033170	1,34
40	0,049800	0,036880	1,43
50	0,049800	0,038755	1,41
60	0,049800	0,040265	1,41
70	0,049800	0,042105	1,56
80	0,049800	0,042595	1,43
90	0,049800	0,043100	1,44
100	0,049800	0,043595	1,41

 5. $\frac{1}{60}$ -molar. $t = 20^\circ$.

Min.	α in Mol.	x in Mol.	K
10	0,011965	0,004990	5,38
20	0,011965	0,007023	5,94
30	0,011965	0,008169	6,00
40	0,011965	0,008982	6,23
50	0,011965	0,009410	6,16
60	0,011965	0,009807	6,33
70	0,011965	0,010056	6,20
80	0,011965	0,010249	6,24
90	0,011965	0,010418	6,26
100	0,011965	0,010601	6,49

 6. $\frac{1}{60}$ -molar. $t = 30^\circ$.

Min.	α in Mol.	x in Mol.	K
10	0,011917	0,007225	12,92
20	0,011917	0,008864	12,17
30	0,011917	0,009663	12,00
40	0,011917	0,010161	12,14
50	0,011917	0,010503	12,46
60	0,011917	0,010701	12,31
70	0,011917	0,010849	12,07
80	0,011917	0,011002	12,61
90	0,011917	0,011098	12,62
100	0,011917	0,011150	12,20

7. $\frac{1}{100}$ -molar. $t = 0^\circ$. + 10 ccm
n/10-HCl auf 200 ccm Reaktions-
flüssigkeit = 0,005 Mol. im Liter
Reaktionsflüssigkeit.

Min.	a in Mol.	x in Mol.	K
10	0,011545	0,008123	3,22
20	0,011545	0,004867	3,20
30	0,011545	0,008058	3,19
40	0,011545	0,006751	3,05
50	0,011545	0,007601	3,34
60	0,011545	0,008094	3,33
70	0,011545	0,008395	3,30
80	0,011545	0,008792	3,46
90	0,011545	0,008888	3,22
100	0,011545	0,009088	3,20

8. $\frac{1}{100}$ -molar. $t = 0^\circ$. + 10 ccm
n/6-HCl auf 200 ccm Reaktions-
flüssigkeit = 0,01 Mol. im Liter
Reaktionsflüssigkeit.

Min.	a in Mol.	x in Mol.	K
10	0,011497	0,004195	4,92
20	0,011497	0,005788	4,82
30	0,011497	0,006928	4,39
40	0,011497	0,007774	4,42
50	0,011497	0,008419	4,62
60	0,011497	0,008867	4,72
70	0,011497	0,009112	4,47
80	0,011497	0,009508	4,98
90	0,011497	0,009661	4,86
100	0,011497	0,009855	4,97

9. $\frac{1}{100}$ -molar. $t = 0^\circ$. + 1 ccm
n/10-KOH auf 200 ccm Reak-
tionsflüssigkeit = 0,0005 Mol. im
Liter Reaktionsflüssigkeit.

Min.	a in Mol.	x in Mol.	K
10	0,011645	0,001940	1,72
20	0,011645	0,003130	1,58
30	0,011645	0,004175	1,80
40	0,011645	0,004915	1,80
50	0,011645	0,005910	1,76
60	0,011645	0,006305	1,89
70	0,011645	0,006754	1,85
80	0,011645	0,007258	1,77
90	0,011645	0,007548	1,76
100	0,011645	0,007848	1,77

10. $\frac{1}{100}$ -molar. $t = 0^\circ$. + 5 ccm
n/10-KOH auf 200 ccm Reak-
tionsflüssigkeit = 0,0025 Mol. im
Liter Reaktionsflüssigkeit.

Min.	a in Mol.	x in Mol.	K
10	0,011980	0,011424	166,8
20	0,011980	0,011424	65,7
30	0,011980	0,011424	57,2
40	0,011980	0,011424	42,9
—	—	—	—
60	0,011980	0,011424	28,6
—	—	—	—
80	0,011980	0,011566	29,2
—	—	—	—
100	0,011980	0,011566	23,3

11. $\frac{1}{100}$ -molar. $t = 0^\circ$. + 10 ccm
n/10-KOH auf 200 ccm Reak-
tionsflüssigkeit = 0,005 Mol. im
Liter Reaktionsflüssigkeit.

Min.	a in Mol.	x in Mol.	K
2	0,012182	0,010987	360,5
4	0,012182	0,011521	359,3
10	0,012182	0,011898	348,8
15	0,012182	0,011998	347,2
20	0,012182	0,012017	292,2
30	0,012182	0,012040	232,0
40	0,012182	0,012040	174,0
—	—	—	—
—	—	—	—
100	0,012182	0,012065	81,5

12. $\frac{1}{100}$ -molar. (70proz. C_6H_6 . OH).
 $t = 0^\circ$. + 10 ccm kolloider
Platinlösung.

Min.	a in Mol.	x in Mol.	K
10	0,011348	0,008467	3,88
20	0,011348	0,005012	3,49
30	0,011348	0,006127	3,45
40	0,011348	0,006756	3,24
50	0,011348	0,007286	3,16
60	0,011348	0,007872	3,15
70	0,011348	0,008109	3,15
80	0,011348	0,008496	3,28
90	0,011348	0,008833	3,44
100	0,011348	0,009024	3,42

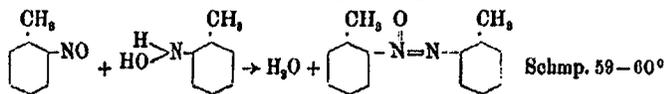
13. $\frac{1}{80}$ -molar. $t = 0^\circ$.
(70 Prozent. $C_6H_5 \cdot OH$).

Min.	α in Mol.	x in Mol.	K
10	0,011362	0,002707	2,75
20	0,011362	0,004301	2,68
30	0,011362	0,005272	2,54
40	0,011362	0,006232	2,67
50	0,011362	0,006621	2,46
60	0,011362	0,007062	2,41
70	0,011362	0,007495	2,44
80	0,011362	0,007927	2,54
90	0,011362	0,008269	2,61
100	0,011362	0,008461	2,67

 14. $\frac{1}{80}$ -molar. $t = 0^\circ$. (70 Prozent.
 $C_6H_5 \cdot OH$). + 10ccm Wasser.

Min.	α in Mol.	x in Mol.	K
10	0,011195	0,003460	3,99
20	0,011195	0,005005	3,61
30	0,011195	0,006120	3,59
40	0,011195	0,006764	3,41
50	0,011195	0,007281	3,32
60	0,011195	0,007708	3,29
70	0,011195	0,008058	3,27
80	0,011195	0,008341	3,26
90	0,011195	0,008585	3,26
100	0,011195	0,008777	3,24

B. 2,2'-Dimethylazoxybenzol

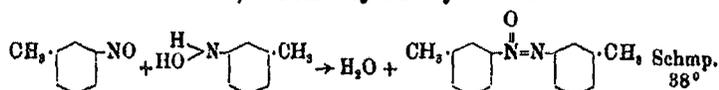

 1. $\frac{1}{80}$ -molar. $t = 0^\circ$.

Min.	α in Mol.	x in Mol.	K
10	0,012319	0,000476	0,325
20	0,012319	0,000980	0,350
30	0,012319	0,001382	0,343
40	0,012319	0,001711	0,327
50	0,012319	0,002089	0,332
60	0,012319	0,002418	0,331
70	0,012319	0,002745	0,332
80	0,012319	0,003047	0,333
90	0,012319	0,003350	0,336
100	0,012319	0,003650	0,341

 2. $\frac{1}{40}$ -molar. $t = 0^\circ$.

Min.	α in Mol.	x in Mol.	K
10	0,024669	0,002191	0,395
20	0,024669	0,003550	0,340
30	0,024669	0,005600	0,396
40	0,024669	0,008270	0,345
50	0,024669	0,007281	0,339
60	0,024669	0,008088	0,330
70	0,024669	0,008927	0,328
80	0,024669	0,009720	0,330
90	0,024669	0,010406	0,329
100	0,024669	0,011031	0,328

C. 3,3'-Dimethylazoxybenzol

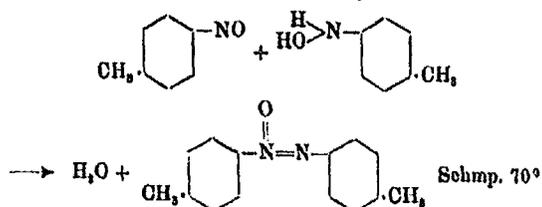

 1. $\frac{1}{80}$ -molar. $t = 0^\circ$.

Min.	α in Mol.	x in Mol.	K
10	0,012360	0,001940	1,54
20	0,012360	0,003280	1,49
30	0,012360	0,004230	1,44
40	0,012360	0,005152	1,48
50	0,012360	0,005885	1,50
60	0,012360	0,006417	1,49
70	0,012360	0,006932	1,51
80	0,012360	0,007247	1,47
90	0,012360	0,007565	1,42
100	0,012360	0,007905	1,47

 2. $\frac{1}{40}$ -molar. $t = 0^\circ$.

Min.	α in Mol.	x in Mol.	K
10	0,024938	0,006560	1,43
20	0,024938	0,010940	1,57
30	0,024938	0,013132	1,49
40	0,024938	0,014762	1,44
50	0,024938	0,016295	1,51
60	0,024938	0,017025	1,44
70	0,024938	0,017852	1,44
80	0,024938	0,018387	1,41
90	0,024938	0,018922	1,40
100	0,024938	0,019412	1,41

D. 4,4'-Dimethylazoxybenzol,

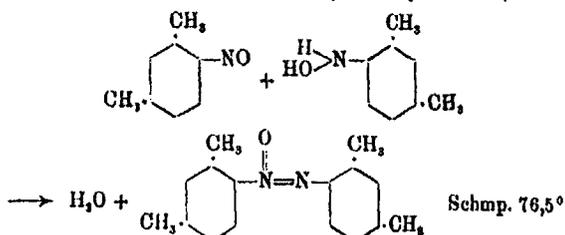
1. $\frac{1}{50}$ -molar. $t = 0^\circ$.

Min.	α in Mol.	x in Mol.	K
10	0,011 742	0,001 787	1,58
20	0,011 742	0,003 092	1,58
30	0,011 742	0,004 092	1,48
40	0,011 742	0,004 652	1,40
50	0,011 742	0,005 507	1,50
60	0,011 742	0,006 217	1,59
70	0,011 742	0,006 572	1,55
80	0,011 742	0,006 798	1,48
90	0,011 742	0,007 194	1,50
100	0,011 742	0,007 465	1,49

2. $\frac{1}{40}$ -molar. $t = 0^\circ$.

Min.	α in Mol.	x in Mol.	K
10	0,023 575	0,006 715	1,69
20	0,023 575	0,010 880	1,67
30	0,023 575	0,012 075	1,48
40	0,023 575	0,013 950	1,54
50	0,023 575	0,015 195	1,54
60	0,023 575	0,015 955	1,48
70	0,023 575	0,016 795	1,50
80	0,023 575	0,017 100	1,41
90	0,023 575	0,017 690	1,42
100	0,023 575	0,018 005	1,38

E. 2,2',4,4'-Tetramethylazoxybenzol,

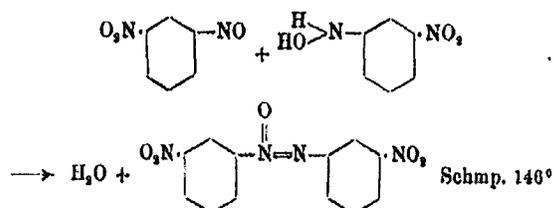
1. $\frac{1}{50}$ -molar. $t = 0^\circ$.

Min.	α in Mol.	x in Mol.	K
10	0,012 432	0,000 432	0,289
20	0,012 432	0,000 773	0,266
30	0,012 432	0,001 137	0,269
40	0,012 432	0,001 490	0,261
50	0,012 432	0,001 850	0,246
60	0,012 432	0,001 987	0,255
70	0,012 432	0,002 282	0,258
80	0,012 432	0,002 522	0,255
90	0,012 432	0,002 745	0,253
100	0,012 432	0,002 982	0,252

2. $\frac{1}{40}$ -molar. $t = 0^\circ$.

Min.	α in Mol.	x in Mol.	K
10	0,024 437	0,001 418	0,251
20	0,024 437	0,002 808	0,244
30	0,024 437	0,003 724	0,245
40	0,024 437	0,004 695	0,243
50	0,024 437	0,005 548	0,240
60	0,024 437	0,006 400	0,243
70	0,024 437	0,007 202	0,250
80	0,024 437	0,007 860	0,248
90	0,024 437	0,008 495	0,242
100	0,024 437	0,009 475	0,259

F. 3,3'-Dinitroazoxybenzol,

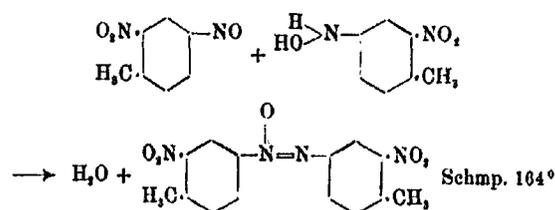

 1. $\frac{1}{100}$ -molar. $t = 0^\circ$.

Min.	α in Mol.	x in Mol.	K
10	0,010995	0,007298	17,92
20	0,010995	0,008754	17,77
30	0,010995	0,009884	17,41
40	0,010995	0,009708	17,16
50	0,010995	0,009936	16,75
60	0,010995	0,010119	17,45
70	0,010995	0,010286	17,52
80	0,010995	0,010328	17,58
90	0,010995	0,010898	17,52
100	0,010995	0,010448	17,12

 2. $\frac{1}{100}$ -molar. $t = 0^\circ$.

Min.	α in Mol.	x in Mol.	K
10	0,009204	0,005869	19,03
20	0,009204	0,007061	17,79
30	0,009204	0,007599	17,15
40	0,009204	0,007902	16,49
50	0,009204	0,008132	16,47
60	0,009204	0,008277	16,27
70	0,009204	0,008398	16,18
80	0,009204	0,008532	17,27
90	0,009204	0,008575	16,46
100	0,009204	0,008639	17,03

G. 2,2'-Dinitro-4,4'-azoxytoluol,

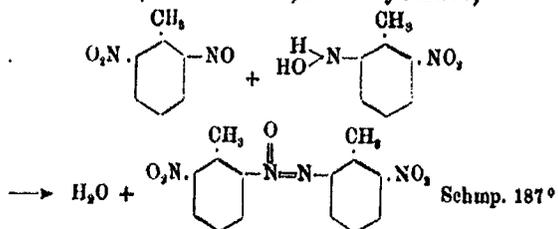

 1. $\frac{1}{100}$ -molar. $t = 0^\circ$.

Min.	α in Mol.	x in Mol.	K
10	0,011580	0,008245	21,35
20	0,011580	0,009719	22,56
30	0,011580	0,010269	22,56
40	0,011580	0,010569	22,57
50	0,011580	0,010755	22,52
60	0,011580	0,010890	22,71
70	0,011580	0,010988	22,69
80	0,011580	0,011052	22,59
90	0,011580	0,011097	22,05
100	0,011580	0,011145	22,13

 2. $\frac{1}{100}$ -molar. $t = 0^\circ$.

Min.	α in Mol.	x in Mol.	K
10	0,009379	0,006459	22,12
20	0,009379	0,007564	22,22
30	0,009379	0,008112	22,75
40	0,009379	0,008389	22,58
50	0,009379	0,008575	22,74
60	0,009379	0,008689	22,33
70	0,009379	0,008782	22,40
80	0,009379	0,008851	22,35
90	0,009379	0,008899	21,97
100	0,009379	0,008947	22,07

H. 6,6'-Dinitro-2,2'-azoxytoluol,

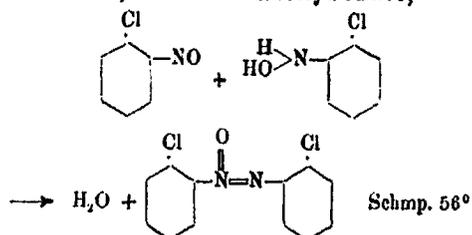
1. $\frac{1}{100}$ -molar. $t = 0^\circ$.

Min.	α in Mol.	x in Mol.	K
10	0,009588	0,005522	14,16
20	0,009588	0,006872	13,10
30	0,009588	0,007425	11,94
40	0,009588	0,007782	11,24
50	0,009588	0,008020	10,78
60	0,009588	0,008217	10,42
70	0,009588	0,008328	9,85
80	0,009588	0,008419	9,52
90	0,009588	0,008488	8,90
100	0,009588	0,008520	8,28

2. $\frac{1}{100}$ -molar. $t = 0^\circ$.

Min.	α in Mol.	x in Mol.	K
10	0,008025	0,004897	15,11
20	0,008025	0,005499	13,59
30	0,008025	0,006017	12,44
40	0,008025	0,006404	12,34
50	0,008025	0,006846	12,01
60	0,008025	0,00731	11,70
70	0,008025	0,007828	11,24
80	0,008025	0,007017	10,84
90	0,008025	0,007094	10,55
100	0,008025	0,007146	10,13

I. 2,2'-Dichlor-azoxybenzol,

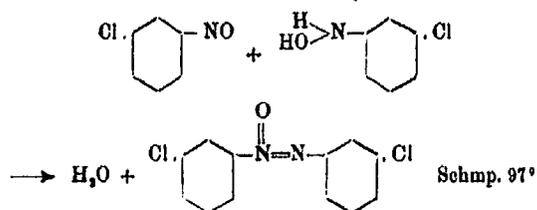
1. $\frac{1}{60}$ -molar. $t = 0^\circ$.

Min.	α in Mol.	x in Mol.	K
10	0,012665	0,000970	0,655
20	0,012665	0,001942	0,715
30	0,012665	0,002700	0,713
40	0,012665	0,003242	0,664
50	0,012665	0,003882	0,698
60	0,012665	0,004457	0,715
70	0,012665	0,004900	0,712
80	0,012665	0,005375	0,727
90	0,012665	0,005750	0,729
100	0,012665	0,006035	0,719

2. $\frac{1}{40}$ -molar. $t = 0^\circ$.

Min.	α in Mol.	x in Mol.	K
10	0,024705	0,003850	0,635
20	0,024705	0,006405	0,708
30	0,024705	0,008442	0,700
40	0,024705	0,010075	0,697
50	0,024705	0,011568	0,713
60	0,024705	0,012797	0,725
70	0,024705	0,013720	0,722
80	0,024705	0,014430	0,711
90	0,024705	0,015092	0,706
100	0,024705	0,015782	0,716

K. 3,3'-Dichlor-azoxybenzol,

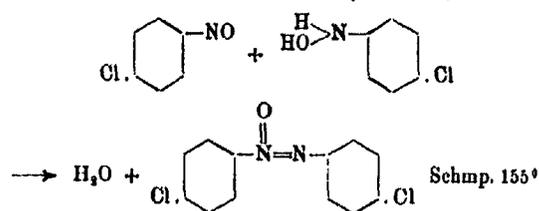

 1. $\frac{1}{80}$ -molar. $t = 0^\circ$.

Min.	a in Mol.	x in Mol.	K
10	0,012174	0,006491	9,88
20	0,012174	0,008952	8,97
30	0,012174	0,009186	8,85
40	0,012174	0,009707	8,08
50	0,012174	0,010138	8,13
60	0,012174	0,010442	8,25
70	0,012174	0,010608	7,94
80	0,012174	0,010771	7,88
90	0,012174	0,010891	7,75
100	0,012174	0,011051	8,08

 2. $\frac{1}{10}$ -molar. $t = 0^\circ$.

Min.	a in Mol.	x in Mol.	K
10	0,024612	0,016982	8,95
20	0,024612	0,019865	8,50
30	0,024612	0,021127	8,21
40	0,024612	0,021892	8,17
50	0,024612	0,022858	8,07
60	0,024612	0,022692	8,00
70	0,024612	0,022974	8,14
80	0,024612	0,023141	7,99
90	0,024612	0,023258	7,76
100	0,024612	0,023401	7,85

L. 4,4'-Dichlor-azoxybenzol,


 1. $\frac{1}{80}$ -molar. $t = 0^\circ$.

Min.	a in Mol.	x in Mol.	K
10	0,012102	0,006875	10,87
20	0,012102	0,008570	10,03
30	0,012102	0,009565	10,42
40	0,012102	0,010108	10,47
50	0,012102	0,010486	10,71
60	0,012102	0,010748	10,93
70	0,012102	0,010937	11,08
80	0,012102	0,011055	10,80
90	0,012102	0,011150	10,55
100	0,012102	0,011244	10,83

 2. $\frac{1}{10}$ -molar. $t = 0^\circ$.

Min.	a in Mol.	x in Mol.	K
10	0,024620	0,017587	10,12
20	0,024620	0,020445	9,95
30	0,024620	0,021702	10,07
40	0,024620	0,022860	10,19
50	0,024620	0,022817	10,28
60	0,024620	0,023074	10,10
70	0,024620	0,023290	10,18
80	0,024620	0,023455	10,22
90	0,024620	0,023572	10,15
100	0,024620	0,023688	10,10

IV. Besprechung der Versuchsergebnisse

Eingehender als die Bildung der übrigen Azoxyverbindungen wurde die des Azoxybenzols (A) untersucht. Aus den Tabellen A 1, 2, 3 kann man erkennen, daß die Bildungsgeschwindigkeit von Azoxybenzol in $\frac{1}{80}$ - und $\frac{1}{40}$ -molarer Lösung fast gleich und in $\frac{1}{20}$ -molarer Lösung möglicherweise etwas geringer ist als in den beiden verdünnteren Lösungen. Zusatz von Azoxybenzol zur Reaktionsflüssigkeit (A 4) vermindert in $\frac{1}{20}$ -molarer Lösung die Bildungsgeschwindigkeit des Azoxybenzols, wie zu erwarten war, in nennenswertem Umfange nicht. Die bei diesem Versuche erhaltenen geringeren K-Werte können eine Folge von Versuchsfehlern sein. Gemäß der van't Hoff'schen Regel verdoppelt sich (in $\frac{1}{80}$ -molarer Lösung) die Bildungsgeschwindigkeit von Azoxybenzol für je 10° Temperaturerhöhung (A 1, 5, 6).

Den beschleunigenden Einfluß von Wasserstoff- und Hydroxylionen auf die Bildung von Azoxybenzol zeigen die Tabellen A 7, 8, 9 und 10, 11. Bei diesen Versuchen mußte, namentlich bei den in Gegenwart von Kalilauge ausgeführten (A 10, 11), mit einer unkontrollierbaren Beeinflussung der Meßergebnisse durch Nebenreaktionen entsprechend den Gleichungen 2 und 4 auf Seite 99 gerechnet werden. Aus der verhältnismäßig guten Übereinstimmung der Konstanten in Tabelle A 7 und 8 darf aber geschlossen werden, daß Salzsäure unter den von uns gewählten Versuchsbedingungen die Reaktionen 2 und 4 in merklichem Umfang nicht ausgelöst hat. Auch die in Gegenwart von 0,0005 Mol. Kaliumhydroxyd erhaltenen Konstanten (A 9) weisen noch eine leidlich gute Übereinstimmung auf, während bei den Versuchen mit 0,0025 und 0,005 Mol. Kaliumhydroxyd (A 10 und 11) der hohe Anfangswert der Konstanten mit fortschreitender Kondensation stark abnimmt. Die Ursache für diese Erscheinung ist uns noch nicht sicher bekannt, und es ist durchaus möglich, daß hierbei die der Gleichung 2 entsprechende Reaktion eine entscheidende Rolle spielt. Andererseits ist aber auch in Betracht zu ziehen, daß sich Titrationsfehler bei den unter dem Einfluß von OH^- -Ionen außerordentlich schnell verlaufenden Azoxybenzolkondensationen viel stärker in den Meßergebnissen auswirken werden, als bei den übrigen, sich wesentlich langsamer abspielenden Kondensationen.

Die Bildungsgeschwindigkeit von Azoxybenzol verdoppelt sich bei Gegenwart von 0,005 Mol. Chlorwasserstoff und verdreifacht sich unter dem Einfluß von 0,01 Mol. Chlorwasserstoff.

Die Ansichten von Flürscheim sind hiermit nicht zu vereinbaren, denn danach müßte die Bildungsgeschwindigkeit des Azoxybenzols in Gegenwart von Salzsäure infolge Salzbildung des β -Phenylhydroxylamins ab- aber nicht in so hohem Maße zunehmen, wie dies tatsächlich der Fall ist.

Viel größer ist die Beschleunigung, welche Kalilauge der Bildungsgeschwindigkeit von Azoxybenzol erteilt. In Gegenwart von 0,0005 Mol. Kaliumhydroxyd betrug die Erhöhung der Konstanten allerdings nur etwa 10%, durch 0,0025 Mol. KOH wurde dagegen die Konstante auf 167 (Anfangswert) und durch 0,005 Mol. KOH sogar auf 360 (Anfangswert) gehoben. Mithin erteilten zu Beginn des Versuches 0,0025 Mol. KOH der Azoxykondensation etwa die 108fache, und 0,005 Mol. KOH etwa die 280fache Geschwindigkeit. Daß diese Zahlenangaben nur mit Vorbehalt gemacht werden können, wurde schon oben gesagt.

Aus Gründen, die hier nicht erörtert werden sollen, haben wir auch den Einfluß von kolloider Platinlösung auf die Bildungsgeschwindigkeit von Azoxybenzol in 70prozent. Alkohol untersucht, und wir fanden, daß unter diesen Bedingungen die Bildung von Azoxybenzol etwa doppelt so schnell verläuft, wie in 96prozent. Alkohol (A 12). Als wir zum Vergleich die Azoxybenzolbildung auch in 70prozent. Alkohol prüften, stellte sich heraus, daß sie hier auch ohne Zusatz von kolloider Platinlösung schneller vonstatten ging als in 96prozent. Alkohol (A 13). Führten wir schließlich die Reaktion in 70prozent. Alkohol unter Zusatz von 10 ccm Wasser aus — das ist die mit der kolloiden Platinlösung der Reaktionsflüssigkeit zugeführte Wassermenge — so erreichte die Reaktionsgeschwindigkeit den gleichen Wert (A 14) wie in Anwesenheit von 10 ccm kolloider Platinlösung (A 12). Mithin vollzieht sich die Bildung von Azoxybenzol in verdünnterem Alkohol erheblich schneller als in 96prozent. Alkohol.

Nach den Beobachtungen von E. Bamberger und A. Rising⁶⁰⁾ verzögern Methylgruppen in o- und p-Stellung

⁶⁰⁾ Vgl. Anm. 15.

zur $-NO-$ und $-NH.OH-$ Gruppe die Azoxykondensation, nicht dagegen Methylgruppen in *m*-Stellung. Dementsprechend sollten sich — um nur einige, auch von uns untersuchte Beispiele zu nennen — 2,2'-Dimethyl-, 4,4'-Dimethyl- und 2,2',4,4'-Tetramethyl-azoxybenzol (B, D, E) langsamer bilden als Azoxybenzol (A), während die Bildungsgeschwindigkeit von 3,3'-Dimethyl-azoxybenzol (C) diejenige des Azoxybenzols (A) erreichen sollte. Wir können die Angaben von Bamberger und Rising für das 4,4'-Dimethyl-azoxybenzol (D 1, 2) nicht bestätigen, denn wir fanden die Bildungsgeschwindigkeit dieser Verbindung von fast der gleichen Größe — die geringe Differenz in der zweiten Dezimale kann auf Versuchsfehlern beruhen — wie die des Azoxybenzols (A 1, 2) unter den gleichen Bedingungen. Die Konstante für 3,3'-Dimethyl-azoxybenzol (C 1, 2) ist zwar etwas niedriger als die des Azoxybenzols (A 1, 2) kommt der letzteren aber sehr nahe.

Dagegen zeigen Azoxyverbindungen mit Methylgruppen in 2-Stellung eine stark verminderte Bildungsgeschwindigkeit, und diese beträgt beim 2,2'-Azoxytoluol (B 1, 2) nur $1/4,5$ und beim Azoxy-*m*-xylol (E 1, 2) sogar nur $1/6,2$ derjenigen des Azoxybenzols (A 1, 2). Dieser Verzögerung der Azoxykondensation durch *o*-ständige Methylgruppen begegnen wir auch bei den entsprechenden Dinitro-azoxyverbindungen.

Die Abweichung unserer Ergebnisse von denen Bambergers und Risings hat zweifelsohne ihren Grund in der größeren Genauigkeit, welche die von uns benutzte jodometrische Methode vor der von Bamberger und Rising angewandten Bestimmung der β -Arylhydroxylamine mit Fehling'scher Lösung auszeichnet.

Schon gemeinsam mit Kowallek⁶¹⁾ war die Bildungsgeschwindigkeit von 3,3'-Dinitro-azoxybenzol (F) gemessen worden, doch zeigten die damals erhaltenen *K*-Werte keine Übereinstimmung, sondern fielen mit fortschreitender Kondensation stark ab. Dank der verbesserten Meßmethode (Anwendung schwächerer Normallösungen und einer Feinburette) erhielten wir jetzt nicht nur besser übereinstimmende, sondern auch erheblich höhere Konstanten als früher. Obendrein konnten wir unsere Untersuchungen diesmal auch auf 2,2'-Dinitro-4,4'- und 6,6'-Dinitro-2,2'-azoxytoluol (G und H) ausdehnen. Die für

⁶¹⁾ Vgl. Anm. 43.

letzteres gefundenen Konstanten zeigten allerdings eine mit zunehmender Versuchsdauer stetige und schließlich ganz erhebliche Abnahme, die wohl auf Ausscheidungen von in Alkohol sehr schwer löslichem 6,6'-Dinitro-2,2'-azoxytoluol (H) aus den von uns angewandten $\frac{1}{100}$ - und $\frac{1}{120}$ -molaren Lösungen zurückzuführen ist; doch sind zur restlosen Aufklärung dieser Erscheinung noch weitere Versuche nötig.

Wir fanden, daß die Bildungsgeschwindigkeit von 3,3'-Dinitro-azoxybenzol (F 1, 2) etwa 11mal größer als die von Azoxybenzol (A 1), die des 2,2'-Dinitro-4,4'-azoxytoluols (G 1, 2) rund 15mal größer als die des 4,4'-Azoxytoluols (D 1, 2) und die des 6,6'-Dinitro-2,2'-azoxytoluols (H 1, 2) sogar mehr als 40- bzw. mehr als 30mal*) größer als die des 2,2'-Azoxytoluols (B 1, 2) ist.

Aus unseren Versuchen geht mit aller Bestimmtheit hervor, daß die Azoxykondensation durch eine Nitrogruppe in m-Stellung zur Nitroso- und Hydroxylaminogruppe ganz beträchtlich beschleunigt wird.

Ganz vermag eine m-ständige Nitrogruppe den die Azoxykondensation lähmenden Einfluß einer o-ständigen Methylgruppe allerdings nicht auszugleichen und zu verdecken. So übertrifft denn die Bildungsgeschwindigkeit des 6,6'-Dinitro-2,2'-azoxytoluols (H) zwar diejenige der Azoxyverbindungen ohne Nitrogruppen (A—E), bleibt aber dank der hemmenden Wirkung der o-ständigen Methylgruppen ganz erheblich hinter der des 3,3'-Dinitro-azoxybenzols (F) und 2,2'-Dinitro-4,4'-azoxytoluols (G) zurück.

Chlor wirkt nur in m- und p-Stellung zur Nitroso- und Hydroxylaminogruppe beschleunigend auf die Azoxykondensation ein, in o-Stellung dagegen verzögert es die Reaktion ganz erheblich. 2,2'-Dichlor-azoxybenzol (I 1, 2) bildet sich etwa halb so schnell wie Azoxybenzol (A 1, 2), während die Bildungsgeschwindigkeit von 3,3'-Dichlor-azoxybenzol (K 1, 2) ungefähr 5,3mal und die des 4,4'-Dichlor-azoxybenzols (L 1, 2) rund 6,5mal größer ist als die des Azoxybenzols (A 1, 2).

In der folgenden Tabelle sind die Mittelwerte der von uns gemessenen Geschwindigkeitskonstanten zusammengestellt.

*) Je nachdem, ob man den Anfangs- oder den Mittelwert der Konstanten in Rechnung setzt.

Zusammenstellung der Geschwindigkeitskonstanten

Nr.	Kondensationsprodukte	Molarität	Temp.	Katalysatoren	Das Mittel von K
A 1	Azoxybenzol	1/80	0°	—	1,55
A 2	"	1/40	0	—	1,53
A 3	"	1/30	0	—	1,45
A 4	"	1/20	0	Azoxybenzol	1,42
A 5	"	1/80	20	—	6,19
A 6	"	1/80	30	—	12,95
A 7	"	1/80	0	10 cem n/10-HCl	3,26
A 8	"	1/80	0	10 cem n/5-HCl	4,67
A 9	"	1/80	0	1 cem n/10-KOH	1,69
A 10	"	1/80	0	5 cem n/10-KOH	47,70 ^{*)}
A 11	"	1/80	0	10 cem n/10-KOH	219,05 ^{**)}
A 12	"	1/80	0	70 procent. A. + koll. Pt.	3,37
A 13	"	1/80	0	70 procent. Alkohol	2,57
A 14	"	1/80	0	70 procent. A. + 10 cem H ₂ O	3,42
B 1	2,2'-Dimethylazoxybenzol	1/80	0	—	0,34
B 2	"	1/40	0	—	0,35
C 1	3,3'-Dimethylazoxybenzol	1/80	0	—	1,48
C 2	"	1/40	0	—	1,45
D 1	4,4'-Dimethylazoxybenzol	1/80	0	—	1,50
D 2	"	1/40	0	—	1,51
E 1	2,2',4,4'-Tetramethylazoxybenzol	1/80	0	—	0,26
E 2	"	1/40	0	—	0,25
F 1	3,3'-Dinitroazoxybenzol	1/80	0	—	17,41
F 2	"	1/100	0	—	17,01
G 1	2,2'-Dinitro-4,4'-azoxytoluol	1/80	0	—	22,37
G 2	"	1/100	0	—	22,35
H 1	6,6'-Dinitro-2,2'-azoxytoluol	1/100	0	—	10,82
H 2	"	1/130	0	—	11,99
I 1	2,2'-Dichlor-azoxybenzol	1/80	0	—	0,705
I 2	"	1/40	0	—	0,703
K 1	3,3'-Dichlor-azoxybenzol	1/80	0	—	8,28
K 2	"	1/40	0	—	8,16
L 1	4,4'-Dichlor-azoxybenzol	1/80	0	—	10,68
L 2	"	1/40	0	—	10,13

Neben den zahlreichen schon an anderer Stelle⁶²⁾ gegebenen Beispielen zeigt auch die vorliegende Untersuchung, daß, im Gegensatz zu der gelegentlich von anderer Seite geäußerten Ansicht, Art und Menge der bei der chemischen und elektrochemischen Reduktion aromatischer Nitro- und Polynitroverbindungen erhaltenen Reduktionsprodukte in erster Linie von

^{*)} Anfangswert = 166,8; Endwert = 23,3.

^{**)} Anfangswert = 360,5; Endwert = 81,5.

⁶²⁾ Vgl. Anm. 3.

der chemischen Natur der angewandten Nitro- und Polynitroverbindungen abhängen. Diese bestimmt nicht nur die Reduktionsgeschwindigkeit der Nitroverbindungen selbst, sondern auch die Art der Reduktionszwischenprodukte sowie deren Reduktions-, Kondensations- und Umlagerungsgeschwindigkeit, und sie ist es, die im wesentlichen Anlaß zur Bildung scheinbar anomaler Reduktionszwischenprodukte gibt.

Daher sind die Möglichkeiten, welche das weite und vielgestaltige Gebiet der Reduktion aromatischer Nitro- und Polynitroverbindungen der chemischen Forschung liefert, auch heute noch längst nicht ausgeschöpft. Aber bei allen Untersuchungen auf diesem Gebiete wird das Habersche Schema der zuverlässigste Wegweiser auch dann sein, wenn es sich um die Aufklärung von sogenannten anomalen Reduktionsvorgängen und anomalen Reduktionsprodukten handelt.

Marburg, Pharm.-chem. Institut 1931.

Mitteilungen aus dem organischen Laboratorium der Technischen
Hochschule Aachen

Über rac.-Caphocarbonsäure, rac.-Borneol- carbonsäure, rac.-Bornylencarbonsäure und rac.-Epicampher sowie über rac.-Epicampher- mono- und -dibromid

Von J. Bredt

(Mitbearbeitet von Elisabeth Drouven, Louis Schumann und
Peter Scholl)

(Eingegangen am 28. Mai 1931)

Die rac.-Caphocarbonsäure (Schmp. 124°) wurde aus rac.-Campher der Rheinischen Kampferfabrik Obercassel nach der früher für d-Campher beschriebenen Methode¹⁾ dargestellt. Sie wurde nach dem Verfahren von Bredt, Sandkuhl und Hilbing²⁾ elektrolytisch zu rac.-Borneolcarbonsäure reduziert. Bei der Reduktion der aktiven Caphocarbonsäure entstehen nebeneinander stets zwei Borneolcarbonsäuren³⁾, eine cis- und eine cis-trans-Säure⁴⁾, welche sich durch Umkrystallisieren aus Toluol oder Benzol von einander trennen lassen. Bei der rac.-Säure gelang diese Art der Trennung aber nicht. Ein Versuch mit Essigester ergab bessere Resultate. Es krystallisierte eine scharf bei 128—130° schmelzende Säure aus; die Mutterlauge wurde durch Eindampfen konzentriert und schied wiederum dieselbe Säure aus. Darauf

¹⁾ Dies. Journ. [2] 104, 10 (1921).

²⁾ A. a. O., S. 11.

³⁾ Ann. Chem. 366, 19 (1909).

⁴⁾ Die physikalischen Beziehungen zwischen cis-Borneol-carbonsäure (Schmp. 101—102°, $K=0,0105$) und cis-trans-Borneol-carbonsäure (Schmp. 171°, $K=0,00255$) sind analoge wie die zwischen Fumarsäure und Maleinsäure, so daß die höher schmelzende stabile Form die kleinere Dissociationskonstante gegenüber dem labilen Stereoisomeren hat. Ann. Chem. 366, 28 (1909). An dieser Stelle sind die nachstehenden Literaturangaben: Zs. phys. Chem. 37, 471 (1907); Zs. Elch. 13, 125 (1907) unrichtig wiedergegeben.

wurde die Endlage mit Ligroin angespritzt, wobei sich ein weißer Niederschlag bildete, der aus Wasser umkrystallisiert, bei 144—145° schmolz. Diese zweite Säure entsteht verhältnismäßig nur in geringer Menge. Aus einer Probe des Reduktionsproduktes konnten neben 18 g reiner Borneol-carbonsäure vom Schmp. 129—130° nur 1,5 g der anderen Borneol-carbonsäure vom Schmp. 144—145° isoliert werden. Die Säure vom Schmp. 129—130° wird von Permanganatlösung augenblicklich unter Bildung von d,l-Camphersäure (Schmelzpunkt 202—203°) angegriffen, ist also eine cis-Oxysäure; die höher schmelzende Säure ist beständig gegen Permanganat, somit eine cis-trans-Oxysäure¹⁾. In etwas größerer Menge bildet sich diese cis-trans-Oxysäure in Form ihres Acetates (Schmelzpunkt 124°) neben Bornylen-carbonsäure durch Behandeln des bei der Reduktion erhaltenen Rohproduktes mit Acetylchlorid²⁾. Da die rac.-Borneol-carbonsäure mit Acetylchlorid sehr heftig reagiert, wurde folgendermaßen verfahren: 30 g Rohprodukt wurden fein gepulvert in einem Schwickeraath-Kolben mit Ligroin überschichtet. Unter Abkühlung wurde das Acetylchlorid zugegeben und die Reaktion durch Handwärme eingeleitet. Dann wurde auf dem Wasserbade schwach erwärmt. Nach beendeter Reaktion wurden Ligroin, Essigsäure und Acetylchlorid im Wasserbade, zuletzt im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wurde in Äther aufgenommen und mit einer verdünnten kalten Natriumcarbonatlösung mehrere Male durchgeschüttelt; doch ging nur wenig in die alkalische Lösung über, die Hauptmenge blieb im Äther zurück. Der Äther wurde abdestilliert und der Rückstand der Vakuumdestillation unterworfen, wobei neben etwa 2,7 g rac.-Bornylen-carbonsäureanhydrid 15 g rac.-Bornylen-carbonsäure, Sdp.₁₄ = 157 bis 159°, Schmp. 108—108,5° (aus dem lactidartigen Anhydrid der Borneol-carbonsäure entstanden) übergingen³⁾. Die Natrium-

¹⁾ Vgl. Ann. Chem. 366, 22 (1909).

²⁾ A. a. O., S. 26.

³⁾ Vgl. a. a. O., S. 33. Wir fanden den Schmelzpunkt der d,l-Bornylen-carbonsäure nach dem Umkrystallisieren aus Aceton oder besser aus viel Wasser bei 108—108,5°. Furness und Perkin, die diese Bornylen-carbonsäure als rac.-Gemisch von d- und l-Säure gewannen, fanden den Schmp. 110—112°. Journ. chem. Soc. 105, 2024 (1914), Chem. Zentralbl. 1914, II, 1315.

carbonatlösung der acetylierten Borneol-carbonsäure wurde angesäuert und ausgeäthert. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wurde der Äther abdestilliert. Der Rückstand erstarrte nach längerem Stehen zu einer krystallinen Masse, die nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin den Schmp. 124° zeigte.

0,2005 g Subst.: 0,4776 g CO₂, 0,1462 g H₂O.

C₁₃H₁₆O₄ Gef. C 65,90 (–0,03) H 8,39 (–0,43)

Die Verbindung ist also das Acetat einer Borneol-carbonsäure. Ausbeute etwa 2 g. Aus den Mutterlaugen wurde noch Bornylen-carbonsäure isoliert.

Das Acetat wurde in Alkohol gelöst und mit der entsprechenden Menge alkoholischer Kalilauge verseift. Nach dem Abdampfen des Alkohols und Abkühlen fiel beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure ein krystalliner Niederschlag aus, der abfiltriert und getrocknet wurde. Er ist in heißem Toluol ziemlich, in kaltem dagegen sehr schwer löslich. Aus heißem Wasser umkrystallisiert, zeigt der Stoff den Schmp. 145–146°.

0,2195 g Subst.: 0,5878 g CO₂, 0,1758 g H₂O.

C₁₁H₁₆O₃ Gef. C 66,66 (+0,10) H 9,16 (–0,20)

Durch Verseifen entsteht also aus dem Acetat vom Schmp. 124° eine zweite, isomere Borneol-carbonsäure vom Schmp. 145–146°. Diese krystallisiert aus Wasser in Nadeln; durch eine alkalische Permanganatlösung wird sie auch nach mehrtägigem Stehen nicht oxydiert. Sie ist identisch mit der vorstehend beschriebenen, beim direkten Umkrystallisieren der rac.-Borneol-carbonsäure erhaltenen zweiten Säure vom Schmelzpunkt 145°.

Die Umwandlung der d,l-Bornylen-carbonsäure in d,l-Epicampher erfolgt auf dem von J. Bredt¹⁾ beim aktiven Epicampher erprobten Wege über das Hydrazid, das aus Benzol + Ligroin in schönen spitzen Krystallen vom Schmelzpunkt 108–109° krystallisiert. Der daraus gewonnene d,l-Epicampher zeigte nach der Reinigung über das Semicarbazon vom Schmp. 236–237° den Sdp. 206–208° und den Schmelzpunkt 178–179°. Der aus den Komponenten gewonnene d,l-Epicampher schmilzt nach Furness und Perkin²⁾ bei 180°.

¹⁾ Dies. Journ. 89, 209 (1914).

²⁾ A. a. O.

Dieselben Autoren stellten auch rac.-Bromepicampher aus dem racemischen Gemisch von d- und l-Epicampher dar; sie geben den Schmp. 134° an. Wir fanden diese Angabe bei der Bromierung des von uns aus rac.-Campher gewonnenen d,l-Epicamphers bestätigt. Es ist uns bisher in keiner Weise gelungen, dem aktiven oder racemischen Bromepicampher Bromwasserstoff zu entziehen und so zu einem Ketocamphen zu gelangen. Der Bromepicampher weicht in seinem Schmelzpunkt stark vom Bromcampher ab. Die Bestimmung dieser Schmelzpunkte ist daher bis jetzt das beste Charakteristikum zur Unterscheidung von Campher und Epicampher.

Zur Darstellung des rac.-Dibrom-epicamphers wurden 3 g von obigem d,l-Monobrom-epicampher in Chloroform gelöst und mit 0,6 g vollkommen trockenem Brom im Einschmelzrohr so lange auf 125° erhitzt, bis Entfärbung eingetreten war. Der Inhalt des Rohres wurde mit Äther herausgespült und die Lösung zur Entfernung von HBr 10—12mal mit Sodalösung durchgeschüttelt. Dann wurde die Ätherchloroformlösung mit Wasserdampf zur Entfernung der Lösungsmittel und des unverändert gebliebenen Monobrom-epicamphers behandelt. Der Dibromepicampher ist viel schwerer als das Monobromid mit Wasserdämpfen flüchtig und läßt sich auf diese Weise reinigen. Er krystallisiert aus Ligroin (Sdp. 35—40°) beim Abkühlen in einer Kältemischung in kleinen Täfelchen vom Schmp. 130° aus.

0,2125, 0,1827 g Subst.: 0,2552, 0,2208 g AgBr.

$C_{10}H_{14}Br_2O$ Gef. Br 51,57 (–0,46, –0,14)

Bei dieser Gelegenheit haben wir auch die früheren Angaben von Bredt und Perkin¹⁾ über die Darstellung des aktiven Monobrom-epicamphers kontrolliert und dabei gefunden, daß der aktive 2-Bromepicampher ebenso wie der 3-Bromcampher²⁾ in zwei verschiedenen Modifikationen auftritt, von denen die eine leicht in die andere übergeht. 3 g l-Epicampher wurden mit 3,5 g Brom im Bombenrohr 2—3 Stunden im Wasserbad erwärmt. Es schieden sich nadelförmige Krystalle ab, die aus Ligroin (Sdp. 35—50°) umkrystallisiert wurden. Das

¹⁾ Dies. Journ. [2] 89, 209 (1914).

²⁾ Marsh, Journ. Chem. Soc. 57, 828 (1890), 59, 968 (1891); Chem. Zentralbl. 1922, III, 1083.

erste Krystallisat (Schmp. 134°) zeigte beim nochmaligen Umkrystallisieren denselben Schmelzpunkt. Das zweite Krystallisat (Schmp. 144—145°) war nach eintägigem Stehenlassen zum größten Teil in das Produkt vom Schmp. 134° übergegangen. Beide Verbindungen zeigten bei der Analyse denselben Bromgehalt, wie er früher von Bredt und Perkin für das Monobromid gefunden wurde. Die Menge des hochschmelzenden Produktes wurde als abhängig vom angewandten Bromüberschuß und der Dauer der Bromierung festgestellt. Bei größerem Überschuß und längerem Erwärmen entstand stets in Hauptmenge das hochschmelzende Produkt.

Über die cis- und die cis-trans-Camphenhydrat-meso-carbonsäure und über rac. ortho- und para-Iso-borneol-carbonsäure¹⁾

Von J. Bredt

(Eingegangen am 23. Mai 1931)

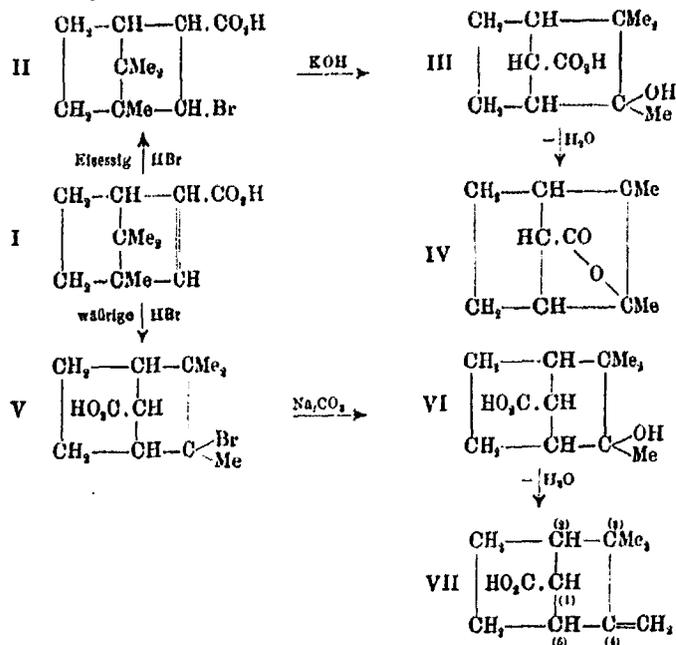
Bornylen-carbonsäure (I) geht bei der Behandlung mit Eisessig-Bromwasserstoff in das normale β -Hydrobromid (II), Schmp. 90—91°, über. $\alpha = +0,96$ [α]_D²⁰ = + 9,6 (1,008 g in 10 cm Benzol) 1-dcm-Rohr. Wird dieses mit Alkali gekocht, so entsteht neben Bornylen und zurückgebildeter Bornylen-carbonsäure durch Pinacolinumlagerung eine Camphenhydrat-cis-(meso-carbonsäure), die spontan in ihr Lacton (IV), Schmp. 183°, Sdp.₁₂ = 145—147°, übergeht.

Läßt man dagegen auf Bornylen-carbonsäure (I) reine zentrierte wäßrige Bromwasserstoffsäure, spez. Gew. 1,83, bei 0° auf der Schüttelmaschine einwirken, so entsteht durch sofortige Pinacolinumlagerung die Camphen-hydro-bromid-cis-trans-(meso-carbonsäure) (V), Schmp. 157°, welche sich durch Kochen mit Na₂CO₃-Lösung in die Camphenhydrat-cis-trans-(meso-carbonsäure) (VI), Schmp. 176°, und durch darauffolgende Wasserentziehung in Camphen-cis-trans-(meso-carbonsäure²⁾) (VII), Schmp. 76—77°, Sdp.₁₄ = 157°, übergeht.

¹⁾ Nachtrag zu den Abhandlungen Ann. Chem. 366, 1 (1909); dies. Journ. (2) 104, 1 (1921).

²⁾ Für die Verbindungen V, VI, VII war früher [dies. Journ. (2) 104, 5 u. 7 (1921)] angenommen worden, daß das Carboxyl in para-Stellung zum Hydroxyl stehe, eine Formulierung, die verlassen und durch obenstehende ersetzt wurde, um die nachfolgend beschriebene Racemisierung beim Übergang in die Iso-borneol-carbonsäure zu erklären. Die Formel der Carboxyl-camphen-camphersäure (s. a. O. S. 9) muß dementsprechend auch geändert werden. Die [Ann. Chem. 366, 41 (1909); dies. Journ. (2) 84, 781 (1911)] als Oxyssäure, C₁₁H₁₆O₃ (Schmp. 171°) und als Dehydrosäure, C₁₁H₁₄O₃ (Schmp. 55°) mit einem Fragezeichen aufgeführten, in geringer Menge als Neben-

umwandelt. Lactonbildung findet hier infolge der cis-trans-Stellung von Carboxyl zu Hydroxyl nicht statt.

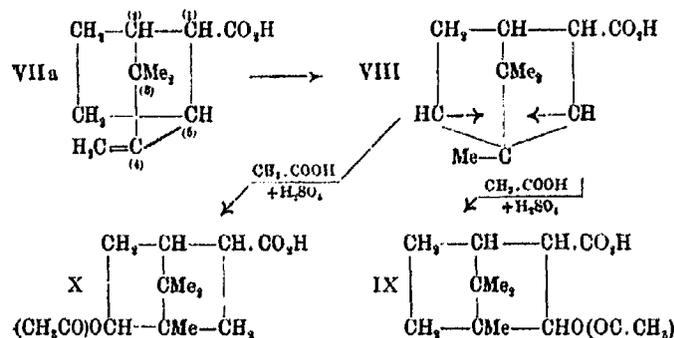


Die Camphen-cis-trans-(meso-carbonsäure (VII a)¹⁾ wird durch Eisessig-Schwefelsäure in das Acetat der rac.-Isoborneol-cis-trans-(ortho-carbonsäure) (IX), Schmelzpunkt 118°, einerseits und andererseits in das Acetat der Isoborneol-(para-carbonsäure) (X), Schmp. 159°, übergeführt. Die Umlagerung in die Verbindung von der Formel IX entspricht der Verwandlung des Camphens in Isobornylacetat bei der Bertram-Walbaumschen Reaktion, die Atomverschiebung nach Formel X ist mit der Überführung der

produkte entstandenen Verbindungen haben sich nach wiederholtem Umkrystallisieren als identisch mit obiger Camphenhydrat-carbonsäure, C₁₁H₁₈O₂ und der Camphencarbonsäure, C₁₁H₁₆O₂, herausgestellt; sie sind daher als selbständige Verbindungen zu streichen.

¹⁾ Die Formel VII wird hier in veränderter Schreibweise wiedergegeben.

Fenchene in Iso-fenchyl-alkohol durch Eisessig-Schwefelsäure zu vergleichen.¹⁾ Um diese nach entgegengesetzten Seiten des Moleküls sich vollziehende Anlagerung der Essigsäure in einfacher Weise zum Ausdruck zu bringen, nimmt man zweckmäßig ein Zwischenprodukt mit freien Valenzen (VIII) an.



Bei der Verseifung des vorstehenden Acetats (IX) bildet sich Camphan-2-oxy-3-carbonsäure²⁾ (Schmp. 169°). Diese ist nicht nur in ihrer allgemeinen Konstitution, sondern auch in der räumlichen cis-trans-Lage von Carboxyl zu Hydroxyl und ferner als Racemat festgelegt: Daß sie eine 2-Oxy-3-carbonsäure ist, geht aus der Entstehung der in ihrer Konstitution bekannten Bornylencarbonsäure bei der Wasserabspaltung hervor; da sich andererseits das Acetat dieser Oxy-säure (IX) bei der Bertram-Walbaumschen Reaktion bildet, dürfte sie eine Iso-borneol-carbonsäure sein; ferner ist sie als cis-trans-Iso-borneol-carbonsäure charakterisiert, weil sie sich durch Permanganat nicht oxydieren läßt und schließlich als Racemat, weil sie in Benzollösung die Ebene des polarisierten Lichtes nicht dreht, und bei der Oxydation mit Salpetersäure racemische Camphersäure vom Schmp. 202° liefert, auch entsteht durch Wasserentziehung daraus dieselbe race-

¹⁾ Dies. Journ. (2) 61, 303 (1900); 106, 33 (1923); Ann. Chem. 417, 316 (1913).

²⁾ Vgl. dies. Journ. (2) 104, 7 (1921). Der Schmelzpunkt ist in dieser Abhandlung S. 20 richtig angegeben, S. 7 und 21 aber infolge eines Druckfehlers 3° zu hoch.

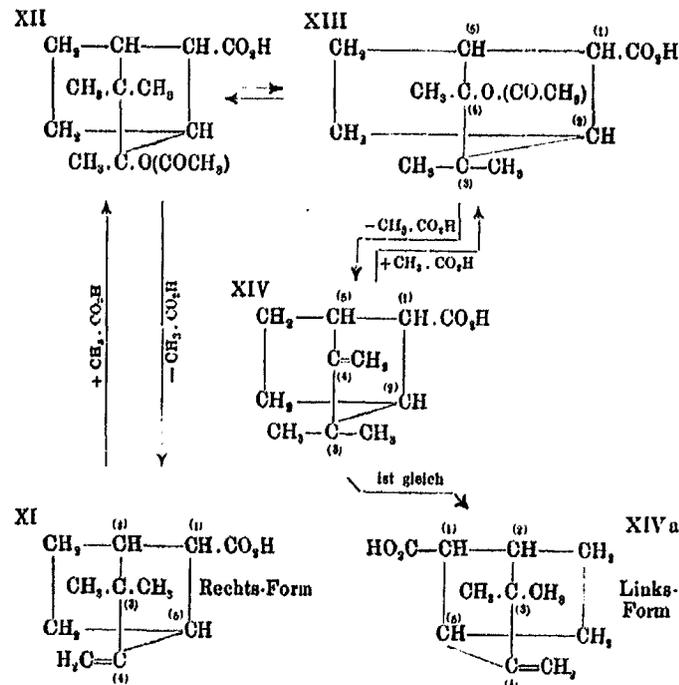
mische Bornylen-carbonsäure (Schmp. 109—110°), welche wir aus dem racemischen Campher erhalten haben.¹⁾

Es fragt sich nun, bei welcher Umwandlung findet die Racemisierung statt? Wir haben festgestellt, daß sie beim Übergang der Camphen-carbonsäure (VIIa) in das Isoborneol-carbonsäure-acetat (IX) unter dem Einfluß der Bertram-Walbaumschen Reaktion erfolgt, denn der Äthylester der festen Camphen-carbonsäure ist noch optisch aktiv und dreht in demselben Sinne, wie der Campher, aus dem er gewonnen wurde, $[\alpha]_D = +4,04^\circ$. Die freie Camphen-carbonsäure zeigt $[\alpha]_D^3 = +4,3^\circ$. Die hier stattfindende Racemisierung läßt sich durch Pinakolinumlagerung unter Wanderung eines Methyls erklären. Nimmt man an, daß sich bei der Einwirkung von Eisessig-Schwefelsäure auf die optisch aktive Camphen-cis-trans-(meso-carbonsäure (XI) zunächst 1 Mol. Essigsäure an die Methylengruppe anlagert, so entsteht das Acetat der Camphenhydrat-cis-trans-(meso-carbonsäure) (XII). Dieses wird dann durch Austausch eines Methyls von der gem-Dimethylgruppe aus der Mesostellung gegen den Acetoxyrest in das Acetat der antiligen Camphenhydrat-cis-trans-(meso-carbonsäure) (XIII) übergehen. Spaltet sich daraus Essigsäure wieder ab, so entsteht eine Camphen-carbonsäure (XIV), welche der optische Antipode und das Spiegelbild der ursprünglichen Camphen-carbonsäure (XI) ist, wie man aus einer Umformung der Schreibweise der Formel (XIV) in Formel (XIVa) erkennt. Da die Reaktion umkehrbar ist, wird sich ein Gleichgewichtszustand zwischen d- und l-Säure herausbilden, der zur racemischen Camphen-cis-trans-(meso-carbonsäure) führt.

Dann tritt das zweite Stadium der Bertram-Walbaumschen Reaktion ein; es wird durch die Formeln VIIa—X wiedergegeben, wobei ausgehend von dem Racemat (XI + XIVa) jedes der Endprodukte (IX) und (X) ebenfalls racemisch werden muß. Bornylen-carbonsäure (I) zeigt eine starke optische Drehung: d-Bornylen-carbonsäure: $[\alpha]_D^{20} = +139,89$ (in 10prozent. alkoholischer Lösung²⁾) und l-Bornylen-carbon-

¹⁾ Vgl. die vorstehende Abhandlung.

²⁾ Rupe, Chem. Zentralbl. 1925, I, 1293.



säure: $[\alpha]_D = -144^\circ$ (in Essigester).¹⁾ Da nun bei der Einwirkung von wäßriger Bromwasserstoffsäure auf Bornylen-carbonsäure und darauf folgende Bromwasserstoffabspaltung aus dem entstandenen Bromid eine Camphen-carbonsäure (VII) $\alpha_D = +0,48$ (1,002 g in 10 cc Benzol) $[\alpha]_D^{20} = +4,8^\circ$ entsteht, deren Äthylester (Sdp. 121–122°) und $d_4^{20} = 0,9895$, auch nur eine schwache Drehung von $0,80^\circ$ im 2 cm-Rohr = $[\alpha]_D = +4,04^\circ$ zeigt, so ist wohl möglich, daß bereits das Bromid unter dem Einfluß des Bromwasserstoffes zum Teil racemisiert worden ist. An der vorher gegebenen Erklärung des Vorganges würde dies nichts ändern; an die Stelle des Acetoxyrestes hätte man dann in die Formeln XII und XIII Brom einzusetzen, welches sich gegen Methyl austauscht. Die hier angenommene Verschiebung eines Methyls aus der gem-Dimethylgruppe ist eine längst be-

¹⁾ Furness und Perkin, Chem. Zentralbl. 1914, II, 1815.

kannte Erscheinung in der Chemie des Camphers und seiner Abkömmlinge. Sie wurde beobachtet bei der Umwandlung der Campholytsäure (α -Campholytsäure) in Iso-campholytsäure (β -Campholytsäure) und der Campholensäure (α -Campholensäure) in Iso-campholensäure (β -Campholensäure)¹⁾, ferner bei der Santenumlagerung aus Camphenilol bzw. Camphenilylchlorid²⁾ und bei der Bildung des von Nametkin³⁾ und Brecht-Savelsberg⁴⁾ in seiner Konstitution festgelegten 4-Methylcamphers. Auch die von Toivonen⁵⁾ beobachtete Umlagerung des Fenchylalkohols in Mesantenol ist dazu zu rechnen.

Wie vorstehend gezeigt wurde, haben wir aus der Camphen-cis-trans-(meso-carbonsäure) durch die Bertram-Walbaumsche Reaktion die rac.-Iso-borneol-trans-(ortho-carbonsäure) Schmp. 169°, erhalten. Bei der Reduktion der rac.-Camphocarbonsäure entsteht die zweite mögliche trans-Säure, Schmp. 154°; diese muß als rac.-Borneol-trans-(ortho-carbonsäure) angesprochen werden⁶⁾; auch die entsprechende aktive Verbindung, Schmp. 171°, ist bekannt. Erfahrungsgemäß entsteht bei der Reduktion des Camphers mit Natrium in alkoholischer Lösung neben dem Borneol das Isoborneol. Somit würde es nach der Analogie wahrscheinlich sein, daß die cis-Oxysäure, welche neben der vorstehend bezeichneten trans-Säure bei der gleichartigen Reduktion aus Camphocarbonsäure entsteht, die Iso-borneol-cis-(ortho-carbonsäure) wäre; auch diese ist wie die trans-Säure in einer racemischen Form, Schmp. 130°, und in einer aktiven Form, Schmp. 101°, bekannt⁷⁾. Unbekannt bliebe demnach noch die aktive und die racemische Borneol-cis-(ortho-

¹⁾ J. Brecht, Ann. Chem. 314, 391 (1900); Semmler, Äther, Öle, Bd. III, S. 441 (1906); Journ. chem. Soc. 77, 874 (1900); Compt. rend. 119, 799 (1894), 120, 927 (1895).

²⁾ Ber. 32, 1503 (1899); Chem. Zentralbl. 1917, I, 640; Ber. 41, 129 (1908); Ann. Chem. 437, 8 (1924).

³⁾ Ann. Chem. 459, 156 (1927).

⁴⁾ Ber. 64, 600 (1931).

⁵⁾ Acta Chem. Fennica II, 169 (1929).

⁶⁾ Vgl. vorstehende Abhandlung; vgl. Ann. Chem. 366, 7 (1909).

⁷⁾ Vgl. nachstehende Tabelle.

Aktive Isoborneol-cis- (ortho-carbonsäure)	Aktive Borneol-trans- (ortho-carbonsäure)	Racem. Isoborneol-cis- (ortho-carbonsäure)	Racem. Borneol-trans- (ortho-carbonsäure)	Racem. Isoborneol-trans- (ortho-carbonsäure)
Vgl. Ann. Chem. 366, 28 (1909) Schmp. 101° wird von alkalischer KMnO ₄ -Lösung zu ak- tiver Camphersäure, Schmp. 186° oxydiert	Schmp. 171° wird durch alkalische KMnO ₄ -Lösung nicht oxydiert	Schmp. 130—132° wird durch alkalische KMnO ₄ -Lösung schon in der Kälte zu race- mischer Camphersäure, Schmp. 202—203° oxy- diert	Schmp. 145° wird durch alkalische KMnO ₄ -Lösung auch nach mehrträgem Stehen nicht oxydiert	Schmp. 169° wird durch alkalische KMnO ₄ -Lösung nicht oxydiert
werden durch Salpetersäure zu aktiver Campher- säure, Schmp. 186° oxydiert	wird durch Salpetersäure zu racemischer Camphersäure, Schmp. 202—203° oxydiert	wird durch Salpetersäure zu racemischer Camphersäure, Schmp. 202—203° oxydiert		Das Acetat vom Schmp. 116° entsteht aus der Camphen-trans- meso-carbonsäure vom Schmp. 76—77° beim Behandeln mit Eisessig und Schwefelsäure
mit Acetylchlorid entsteht aus beiden Säuren dasselbe Acetat, Schmp. 123° der aktiven trans- Säure	mit Acetylchlorid entsteht aus beiden Säuren dasselbe Acetat, Schmp. 124° der racemischen trans-Säure			

Durch Abspaltung von Wasser gehen die aktiven und die racemischen Oxyssäuren, und zwar die cis-Säuren leichter als die trans-Säuren in die aktive bzw. racemische Bornylen-3-carbonsäure über. Die aktive Bornylen-carbonsäure hat Schmp. 118°, Sdp.: 158°; die racemische Bornylen-carbonsäure zeigt den Schmp. 109—110° und den Sdp.: 157—159°.

carbonsäure) und schließlich die aktive Iso-borneol-trans-(ortho-carbonsäure).

Es liegen bisher keine Anzeichen dafür vor, daß die aus Campher und CO_2 dargestellte Camphocarbonsäure in den zwei möglichen Formen einer Endo- und einer Exoverbindung tatsächlich existiert. Aus den hier angeführten Tatsachen läßt sich mit einiger Wahrscheinlichkeit ebenfalls der Schluß ziehen, daß diese Camphocarbonsäure eine einheitliche Verbindung ist, und daß sie das Carboxyl in der Isoborneol-Stellung trägt; denn sonst hätten wir bei der Reduktion der rac.-Campho-carbonsäure auch die rac.-Iso-borneol-trans-(ortho-carbonsäure), Schmp. 169° , auffinden müssen, was nicht der Fall war.¹⁾

Wenn die Theorie richtig ist, welche für die Racemisierung des Acetats der cis-trans-Iso-borneol-ortho-carbonsäure (IX) bei seiner Entstehung aus der Camphen-carbonsäure von mir aufgestellt wurde (XI—XIVa), so muß auch das Acetat der Iso-borneol-para-carbonsäure (X), Schmp. 159° , und die daraus durch Verseifen entstehende Oxysäure²⁾, Schmelzpunkt 180° , racemisch sein. Wir haben festgestellt, daß beide Verbindungen in 10prozent. alkoholischer Lösung optisch vollkommen inaktiv sind, der endgültige Beweis dafür, daß diese Inaktivität ebenso wie bei der Orthoverbindung durch Racemie bedingt ist, steht aber noch aus.

Die hier gegebene Betrachtung über die Racemisierung durch Pinacolinumlagerung bildet auch den Wegweiser für die Erklärung der längst bekannten Tatsache, daß Isoborneol und Campher, welche man aus aktivem Camphen durch die Bertram-Walbaumsche Reaktion darstellt, stets racemisch sind. Wenn man in den obigen Formeln VIIa—XIVa die Carboxylgruppen durch Wasserstoffe ersetzt, so ergibt sich die Erklärung an Hand meiner Ausführungen von selbst. Auf die Möglichkeit dieser Atomverschiebung machen Nametkin und Brüssow³⁾ bereits aufmerksam. Sie sagen aber dazu: „Es

¹⁾ Es ist bemerkenswert, daß bei der elektrolytischen Reduktion der optisch aktiven Epicampho-carbonsäure die vier theoretisch möglichen Epiborneol-carbonsäuren erhalten worden sind [dies. Journ. 89, 248 (1914)].

²⁾ Dies. Journ. [2] 104, 19 (1921).

³⁾ Ann. 459, 158 u. 160 (1927).

ist besonders interessant, daß das Dehydratationsprodukt des Isoborneols in beiden Fällen ein und derselbe Kohlenwasserstoff, das Camphen sein muß, was, wie wir annehmen, die gute Ausbeute und Einheitlichkeit des bei dieser Reaktion erhaltenen Produkts bedingt¹⁾. In Wirklichkeit kann aber hierbei nicht ein und dasselbe Camphen entstehen, vielmehr müssen zwei optisch verschiedene Camphene, d-Camphen und l-Camphen auftreten, wie von mir am analogen Beispiel der Camphen-carbonsäure (Formel XI—XIVa) gezeigt wurde.¹⁾

Die Formeln VIIa—X zeigen ferner noch, daß vom Camphen aus die Racemisierung des Isoborneols bei der Bertram-Walbaumschen Reaktion noch in einer anderen Weise möglich ist.²⁾ Man könnte diese zweite Atomverschiebung als die horizontale³⁾ bezeichnen, wenn man die erstgenannte Pinacolinumlagerung als eine vertikale auffaßt.

¹⁾ Vgl. Bredt-Savelsberg u. Buchkremer (Ber. 64, 603 (1931)).

²⁾ Vgl. auch P. Lipp, Ber. 53, 773 (1920). Im Zusammenhang mit dieser Theorie werden die Racemisierungserscheinungen am Camphen selbst zur Zeit von Herrn Lipp im hiesigen Institut eingehend experimentell nachgeprüft. Die Bearbeitung dieses Themas möchten wir uns daher vorbehalten [vgl. auch Houben u. Pfankuch, Ann. 483, 273 (1930)].

³⁾ A. von Baeyer machte den zweckmäßigen Vorschlag, die Verbindungen der Campherreihe so zu schreiben, daß der Schwerpunkt möglichst tief liegt, also das ω -Methyl in der Formel zu unterst steht. Daraus ergibt sich eindeutig die horizontale und die vertikale Richtung im Molekül.

Ich bin damit beschäftigt, festzustellen, ob die Atomverschiebung des unbeständigen Dichlor-camphans, welche zu dem von mir entdeckten isomeren, beständigen Dichlor-camphan führte [Ann. 314, 386 (1900)], durch vertikale oder durch horizontale Pinacolinumlagerung [vgl. Meerwein u. Wortmann, Ann. 435, 199 (1924)] erfolgt.

Mitteilung aus der Anorgan. Abteil. des Chem. Institutes
der Universität Bonn

Über die Polymerisation des Indols

II. Mitteilung¹⁾

Die Einwirkung von wäßrigen Halogenwasserstoffen auf Indol

Von O. Schmitz-Dumont, B. Nicolajannis,
E. Schnorrenberg und H. H. Saenger

Mit 7 Figuren

(Eingegangen am 30. Mai 1931)

In einer früher erschienenen Abhandlung von O. Schmitz-Dumont und B. Nicolajannis¹⁾ wurde die Darstellung des Diindols²⁾ beschrieben. Es wurde gezeigt, daß es sich aus dem Hydrochlorid durch Einwirkung von Alkali gewinnen läßt. Demgegenüber standen die Angaben von Oddo³⁾, wonach es nicht gelingt, Diindol aus seinem Hydrochlorid in Freiheit zu setzen, weil es sich angeblich unter der Wirkung des Alkalis sofort zu Triindol polymerisieren soll, was wir in keinem Falle bestätigen konnten. Oddo ließ Indol mit wäßriger Chlorwasserstoffsäure reagieren und erhielt bei Anwendung sowohl von 15prozent. als auch von 5prozent. Salzsäure ein Hydrochlorid, das nach der Chlorbestimmung Diindol-Hydrochlorid sein mußte. Aus dem mittels 5prozent. Salzsäure erhaltenen Hydrochlorid konnte Oddo ein Produkt von höherem Schmelzpunkt als dem des Indols gewinnen, dessen Natur nicht aufgeklärt wurde⁴⁾. In einer späteren Arbeit³⁾ wird die Einwirkung

¹⁾ I. Mittel., Ber. 63, 323 (1930).

²⁾ Als Schmelzpunkt des Diindols wurde 107° angegeben; inzwischen gelang es, den Schmelzpunkt auf 111° zu erhöhen (vgl. S. 170, Verz. Nr. 30).

³⁾ Gazz. chim. Ital. 54, 339, 343 (1924).

⁴⁾ Gazz. chim. Ital. 43, I, 388 (1913).

von Alkali auf Diindol-Hydrochlorid beschrieben. Hierbei soll lediglich Triindol entstehen. Die zu unseren Erfahrungen in Widerspruch stehenden Resultate Oddos veranlaßten uns, zunächst die Polymerisation des Indols mittels wäßriger Halogenwasserstoffe eingehend zu untersuchen.

In dieser Arbeit soll über die Versuchsergebnisse berichtet werden; eine spätere behandelt den Polymerisationsmechanismus.

Im Einklang mit den Angaben Oddos erhielten wir bei der Reaktion von 15 Prozent Salzsäure mit Indol bei etwa $+20^{\circ}$ ein sehr schwer lösliches, kristallines Hydrochlorid, das nach der Chlorbestimmung reines Diindol-Hydrochlorid sein mußte. Aus diesem Salz ließ sich durch HCl-Abspaltung Diindol in guter Ausbeute gewinnen. Die Einwirkung von 5 Prozent Salzsäure führt nach Oddo ebenfalls zu Diindol-Hydrochlorid. Dies können wir nicht ohne Einschränkung bestätigen. Wir fanden, daß sich reines Diindol-Hydrochlorid nur unter ganz bestimmten Bedingungen bildet.

Eine umfassende Untersuchung führte zu dem Ergebnis, daß bei der Einwirkung wäßriger Halogenwasserstoffsäuren auf Indol je nach Wahl der Versuchsbedingungen

1. reines Triindol,
2. ein Gemisch, das je nach den Verhältnissen mehr oder weniger Tri- und Diindol enthält, und
3. reines Diindol

entstehen kann. Die Polymeren scheiden sich stets als schwer lösliche Hydrohalogenide ab. Die Hydrohalogenide des Diindols sind leichter löslich als die des Triindols und die Hydrochloride wiederum leichter löslich als die Hydrobromide.

Es sei bereits an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß außer Tri- und Diindol auch andere Stoffe entstehen können, deren Natur noch aufgeklärt werden muß.

Der Polymerisationsverlauf wird hauptsächlich von folgenden Faktoren maßgebend beeinflusst:

- I. Von der Säurekonzentration,
- II. von der Reaktionsdauer,
- III. von der Temperatur,
- IV. von dem Verhältnis der angewandten Menge Indol zu dem Säurevolumen.

Außerdem hängt das Versuchsergebnis noch von der Wahl der Säure ab.

Im folgenden geben wir zunächst einen kurzen Überblick über die wichtigsten Ergebnisse. Die eingehende Besprechung der Experimentalbefunde erfolgt im Versuchsteil.

I. Einfluß der Säurekonzentration

Eine Erhöhung der Säurekonzentration macht sich zunächst in einem schnelleren Verlauf des Polymerisationsvorganges geltend. So wurden mit 0,25 n-HCl innerhalb 2 Stunden nur 50% des Indols polymerisiert, während 1,5 n-HCl in der gleichen Zeit das Indol zu 86% in Polymere umwandelt. Ferner wird durch die Säurekonzentration die Zusammensetzung des Polymerisationsproduktes bestimmt. Verschiedene mit Salzsäure bei Raumtemperatur (+ 20°) ausgeführte Versuchsreihen zeigten, daß in Bereichen geringerer Konzentration die Bildung des Triindols, in gewissen höheren Konzentrationsbereichen die Entstehung des Diindols vorherrschend ist. Die genauen Werte der betreffenden Konzentrationsbereiche sind in erster Linie eine Funktion der Temperatur. Geht man von der Chlor- zur Bromwasserstoffsäure über, so verschiebt sich der Konzentrationsbereich, innerhalb dessen Triindol gebildet werden kann, nach der Seite geringerer Konzentrationen, während beim Übergang zur Fluorwasserstoffsäure das Umgekehrte der Fall ist. Konzentrationen, die bei Anwendung von Chlorwasserstoffsäure lediglich die Bildung von Diindol bewirken, führen bei Fluorwasserstoffsäure ausschließlich zu Triindol. Man ersieht aus diesen Befunden, daß außer den Wasserstoffionen auch dem Anion eine gewisse Rolle bei dem Polymerisationsprozeß zugeschrieben werden muß.

II. Einfluß der Reaktionsdauer

Da sich das Indol unter der Wirkung wäßriger Halogenwasserstoffsäuren nicht momentan polymerisiert, ist es selbstverständlich, daß mit der Zeit zunächst die Menge der gesamten Polymerisationsprodukte ansteigen wird, bis sämtliches Indol umgewandelt ist. Es war nun die Frage, ob auch nach vollkommener Polymerisation des Indols weitere Veränderungen erfolgen. Um hier Klarheit zu schaffen, führten wir einige

Versuchsreihen aus, bei denen die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte in Abhängigkeit von der Zeit untersucht wurde. Fig. 1 zeigt das Ergebnis, wie es mit 0,25 n-Chlorwasserstoffsäure bei $+20^{\circ}$ erhalten wurde. Auf der Abszisse sind die Reaktionszeiten in Stunden und auf der Ordinate die Ausbeuten an Polymeren in Prozenten, bezogen auf die angewandte Indolmenge, aufgetragen. Kurve I gibt die Ausbeuten an gesamten Polymeren, Kurve II an Triindol und Kurve III die Ausbeuten an Diindol wieder¹⁾. Wird der Versuch bereits nach 2 Stunden unterbrochen, so sind, wie aus Kurve I hervorgeht, erst 42% des Indols polymerisiert. Während dieser Zeit bilden sich 20% Triindol (Kurve II) und 8% Diindol (Kurve III). Nach 16 Stunden ist die Polymerisation sozusagen

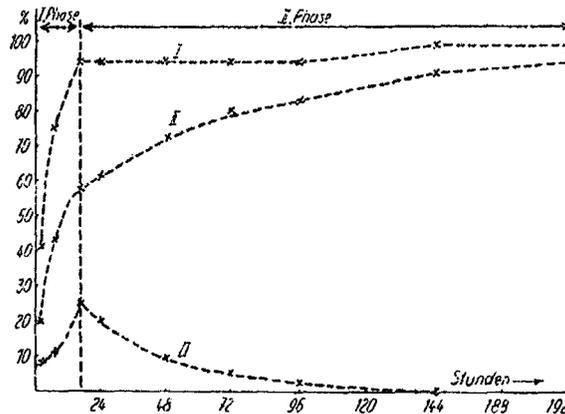


Fig. 1

vollständig. Es lassen sich 94% an Polymeren gewinnen. Dieser Wert bleibt längere Zeit hindurch (120 Stunden) konstant, um dann nochmals um etwa 5% zu steigen, eine Tatsache, auf die wir später noch zurückkommen werden. Wie man aus dem Verlauf der beiden Kurven II und III ersehen kann, ist nach vollkommener Polymerisation des Indols (nach 16 Stunden) keineswegs ein stationärer Zustand erreicht. Die

¹⁾ Die Kurven II und III beziehen sich auf die Rohausbeuten. Dasselbe gilt für die Fig. 2 u. 3.

Triindolmenge steigt stetig weiter, bis nach etwa 192 Stunden alles Indol quantitativ in Triindol übergeführt ist. Dagegen hat nach beendeter Polymerisation des Indols das Diindol sein Maximum erreicht und sinkt allmählich wieder bis auf den Wert Null, was nach etwa 130 Stunden der Fall ist. Vergleicht man die Kurven II und III, so erkennt man, daß innerhalb ein und desselben Zeitintervalles die Abnahme des Diindols annähernd der Zunahme des Triindols entspricht. Aus diesem Befund muß man schließen, daß sich das gebildete Diindol allmählich in Triindol umwandelt. Wie in einer folgenden Abhandlung dargelegt wird, konnte diese Annahme durch andere Versuche bestätigt werden. Trotzdem nach 96 Stunden aus dem Reaktionsprodukt nur 2,5% Diindol isoliert werden konnten, steigt die Triindolmenge innerhalb weiterer 48 Stunden noch um etwa 8%. Die Differenz von 5,5% kommt ungefähr dem Betrag gleich, um den sich die Gesamtmenge an Polymeren (Kurve I) in der gleichen Zeit (von 96—144 Stunden) erhöht. Der letzte Zuwachs an Triindol erfolgt demnach durch Umwandlung des bisher gelöst gebliebenen Diindols.

Wir können also bei der Einwirkung von verdünnter Salzsäure auf Indol zwei Reaktionsphasen unterscheiden. In der ersten polymerisiert sich das Indol zu Di- und Triindol. Die zweite Phase beginnt, wenn das Indol verbraucht ist und besteht in einer Umwandlung des Diindols in Triindol.

Das Studium des zeitlichen Polymerisationsverlaufes ergab auch bei anderen Säurekonzentrationen das gleiche Bild. Die Kurven der Fig. 2 zeigen den Polymerisationsprozeß, wie er sich bei Anwendung von 1,5 n-Chlorwasserstoffsäure abspielt. Auch hier sind die beiden Reaktionsphasen deutlich zu erkennen und die Abnahme der Diindolmenge innerhalb der zweiten Phase entspricht ebenfalls der Zunahme der Triindolmenge. Aus einem Vergleich der Fig. 2 mit dem unter gleichen Bedingungen erhaltenen für 0,25 n-Chlorwasserstoffsäure geltenden Kurvenbild der Fig. 3 ergeben sich weitere Aufschlüsse über den Einfluß der Säurekonzentration auf den Polymerisationsverlauf. Zunächst erkennt man deutlich, daß durch Heraufsetzung der Säurekonzentration der Polymerisationsprozeß während der ersten Phase aufwärts sehr beschleunigt

wird, was sich bereits aus den Versuchen des vorhergehenden Abschnittes ergab. Die Umwandlung des Diindols in Triindol (zweite Phase) verläuft dagegen bei höherer Konzentration langsamer als bei niederer, wie aus dem Vergleich der die Diindolausbeuten wiedergebenden Kurven (III) hervorgeht.

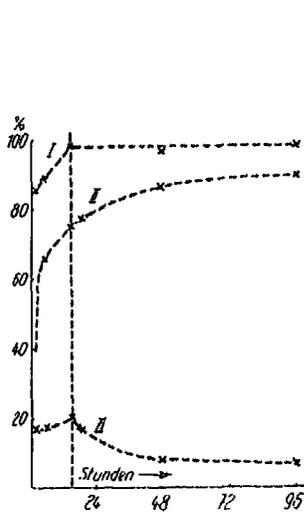


Fig. 2

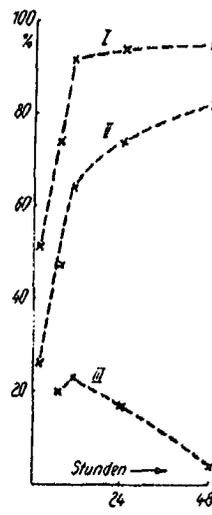


Fig. 3

Die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes hängt demnach in hohem Masse von der Einwirkungsdauer der Säure ab. Je früher der Versuch innerhalb der zweiten Reaktionsphase unterbrochen wird, um so mehr Diindol enthält das Polymerisationsprodukt.

III. Einfluß der Temperatur

Es war vor auszusehen, daß Temperatursteigerung zunächst eine Erhöhung der Polymerisationsgeschwindigkeit zur Folge haben würde. Dagegen war die Frage, in welcher Weise das Verhältnis der Triindolausbeute zur Diindolausbeute durch die Temperatur beeinflusst wird, nur durch das Experiment zu beantworten. Es zeigte sich, daß bei niederen Temperaturen mehr Diindol, bei höheren dagegen mehr Triindol erhalten wird. Um diese Befunde zu erklären, könnte man annehmen,

daß durch die Temperaturerhöhung lediglich der Polymerisationsprozeß und die daran anschließende Umwandlung des Diindols beschleunigt würde. In diesem Fall müßten sämtliche bei niederen Temperaturen im Laufe der ersten und zweiten Phase vorkommenden Verhältnisse (Diindol:Triindol) auch bei höheren Temperaturen, jedoch nach kürzeren Zeiten anzutreffen sein. Daß dies nicht der Fall ist, geht aus Fig. 4 hervor. Es sind daselbst die Verhältnisse von Diindol:Triindol wiedergegeben, wie sie einmal bei $+20^{\circ}$ (Kurve I), das andere Mal bei $+30^{\circ}$ (Kurve II) mit 0,25 n-HCl erhalten wurden. Man

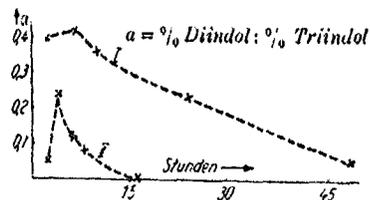


Fig. 4

ersieht hieraus, daß Temperatursteigerung nicht nur eine schnellere Abwicklung des Reaktionsprozesses bewirkt, sondern auch das Mengenverhältnis, in welchem sich Diindol und Triindol abscheiden, zugunsten des Triindols verschiebt. Wie Versuche mit Bromwasserstoffsäure zeigten, entsteht unter Umständen bei niederer Temperatur lediglich Diindol, während bei höherer Temperatur bereits innerhalb der ersten Reaktionsphase beträchtliche Mengen Triindol gebildet werden (vgl. S. 178, Vers. Nr. 72).

IV. Einfluß des Säurevolumens

Vermeht man das Säurevolumen, ohne die Menge des angewandten Indols zu ändern, so wird die Zeit, in der alles Indol polymerisiert wird, verkürzt, da die in Lösung befindliche, also zur Reaktion gelangende absolute Indolmenge größer geworden ist. Die Polymerisation des Indols (erste Phase) muß sich schneller abspielen. Aber auch die Umwandlung des Diindols (zweite Phase) wird sich rascher vollziehen, wenn sie in der Lösung erfolgt, was anzunehmen ist. Das Ergebnis einer größeren Zahl entsprechender Versuche zeigt, daß bei Ver-

mehrerung des Säurevolumens nicht nur die Reaktion schneller verläuft; vielmehr wird das Mengenverhältnis von Diindol:Triindol zugunsten des Triindols verschoben. Demnach läßt sich mit Vermehrung des Säurevolumens die gleiche Wirkung wie mit Temperaturerhöhung erzielen.

Zusammenfassung

Überblicken wir die gesamten Resultate, so erkennen wir, daß es sehr mannigfaltige Mittel gibt, um einerseits die Diindol-andererseits die Triindol- ausbeute zu erhöhen. Steigerung der Säurekonzentration, Verkürzung der Einwirkungsdauer, Temperaturerniedrigung und Verminderung des Säurevolumens bewirken in gewissem Grade denselben Effekt, nämlich Erhöhung der Diindol- ausbeute. Durch die entgegengesetzten Änderungen wird dagegen die Ausbeute an Triindol vermehrt. Weitere Möglichkeiten ergeben sich aus der Wahl der betreffenden Säure, wobei besonders zu beachten ist, daß die Empfindlichkeit des Polymerisationsprozesses gegenüber Änderungen der Bedingungen in der Reihe HBr, HCl, H_2F_2 abnimmt. Während man bei Fluorwasserstoffsäure weitgehendst mit der Säurekonzentration, Temperatur usw. variieren kann, ohne zu anderen Ergebnissen zu gelangen, verändern bei Bromwasserstoffsäure schon ganz geringfügige Änderungen der Versuchsbedingungen das Bild des Reaktionsprozesses ganz wesentlich. Aus alledem ergeben sich sehr verschiedene Wege, um einerseits reines Diindol, andererseits reines Triindol zu gewinnen. In Tab. I sind einige Möglichkeiten zusammengefaßt, welche für die Gewinnung von reinem Diindol bestehen. Am schnellsten führt die Einwirkung von 4 n-Salzsäure zum Ziel.

Tabelle I
Darstellung von Diindol

Säure	HCl		HBr
Säurevol. auf 1,5 g Indol . . .	50	150	150
Mol.-Konz.	4,0	1,5	1,0
Temp.	+ 20°	0°	+ 20°
Reaktionsdauer in Stdn. . . .	24	48	48
Versuch Nr.	79	54	26

Aus Tab. II sind einige Wege zu ersehen, um zu reinem Triindol zu gelangen. Als Darstellungsmethode eignet sich am besten die Einwirkung von 0,25 n-Salzsäure bei $+30^{\circ}$. Wenn genügend geschüttelt wird, ist alles Indol bereits nach 16 Stunden in Triindol umgewandelt. Auf Grund der gewonnenen Kenntnisse lassen sich natürlich noch bedeutend mehr Möglichkeiten voraussehen. So wird man Indol z. B. auch mit 0,25 n-Bromwasserstoffsäure vollständig in Triindol überführen können, entweder durch Verlängerung der Reaktionsdauer, Temperatursteigerung oder Vermehrung des Säurevolumens.

Tabelle II
Darstellung von Triindol

Säure	H_2F_2	HCl		
Säurevol. auf 1,5 g Indol . . .	150	150	400	
Mol.-Konz.	4	0,25	0,5	0,25
Temp.	$+20^{\circ}$	$+30^{\circ}$	$+20^{\circ}$	$+20^{\circ}$
Reaktionsdauer in Stdn. . . .	48	16	48	16
Versuch Nr.	28	63	17	76

In bezug auf den Reaktionsmechanismus ergab sich die interessante Tatsache, daß sich Diindol in Gegenwart von verdünnter Salzsäure in Triindol verwandeln kann. Hiermit ist zugleich eine Erklärung für die Angabe Oddos gegeben, daß bei dem Versuch, Diindol aus seinem Hydrochlorid mittels Alkalis freizumachen, Triindol erhalten wird. Oddo erwärmte nämlich die wäßrige Aufschlämmung des Diindolhydrochlorides zuerst auf $+50^{\circ}$, bevor er mit Alkali neutralisierte. In Berührung mit Wasser werden, besonders beim Erwärmen, beträchtliche Mengen Salzsäure aus dem Hydrochlorid abgespalten, welche die Umwandlung des Diindols in Triindol bewirken. Über den Umwandlungsmechanismus, den wir eingehend untersucht haben, werden wir demnächst berichten.

Diese Arbeit wurde mit Unterstützung der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft ausgeführt, wofür wir auch an dieser Stelle ergebenst danken. Desgleichen sind wir der Teerverwertungs-A.G. zu Duisburg-Meiderich für die Lieferung von Indol zu Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

Die Reaktion von Halogenwasserstoffsäuren auf Indol erfolgt, wenigstens bei den verdünnten Säuren, in der wäßrigen Lösung, die sich nach einiger Zeit trübt und zwar um so eher, je konzentrierter die Säure ist (z. B. bei 1,5 n-HCl bereits innerhalb 30 Minuten, bei 0,25 n-HCl erst nach etwa 1 Stunde). Nach Eintritt der Trübung beginnt die Abscheidung der Polymerisationsprodukte in Form der Hydrohalogenide. In dem Maße, wie die Polymerisation fortschreitet, geht das zunächst als Bodenkörper vorhandene Indol in Lösung. Konzentriertere Säuren (z. B. 4 n-HCl) wandeln auch das ungelöste Indol direkt um. Gibt man auf einen Indolkrystall einen Tropfen 4 n-HCl, so wird der Krystall undurchsichtig und zerfällt allmählich in ein kristallines Pulver. Gleichzeitig erfolgt auch eine Abscheidung von Hydrochlorid aus der Flüssigkeit, ein Zeichen, daß auch hierbei die Reaktion teilweise in der Lösung vonstatten geht.

I. Einfluß der Säurekonzentration

A. Versuche mit Chlorwasserstoffsäure

Es wurden stets auf 100 ccm der Säure 1 g gepulvertes Indol verwandt. Die Reaktionen vollzogen wir in geschlossenen Kolben bei + 20°. Das Reaktionsprodukt wurde nach 48 Stunden abgenutscht, auf Ton gepreßt und im Vakuumexsiccator über Ätzkali getrocknet. Zur Entfernung von etwa noch unverändertem Indol behandelten wir es mit Äther. Die Analyse wurde nach der in der ersten Mitteilung beschriebenen Methode ausgeführt. Um die Polymerisationsprodukte in Freiheit zu setzen, erwärmten wir die Hydrochloride mit einem Gemisch von 10 ccm 15 prozent. Ammoniak und 2 ccm 2 n-Natronlauge auf dem Wasserbade. Die Zersetzung verläuft quantitativ, wenn reines Triindol-hydrochlorid vorliegt. Das freigemachte Triindol bleibt auch in der Wärme pulverig, so daß es nicht zu Einschlüssen von noch unverändertem Hydrochlorid kommt. Enthält das Polymerisationsprodukt jedoch nennenswerte Mengen Diindol, so entsteht eine zusammengebackene oder sogar geschmolzene Masse, die meistens noch geringe Mengen unveränderten Hydrochlorides einschließt. Für

die Weiterverarbeitung ist es notwendig, daß alles Hydrochlorid zersetzt ist; anderenfalls tritt im Verlaufe der weiteren Verarbeitung weitgehende Harzbildung ein. Wird im Polymerisationsprodukt noch Chlor festgestellt (durch die grüne Flammenfärbung eines mit der Substanz behafteten oxydierten Kupferdrahtes), so bleibt nichts anderes übrig, als die HCl-Abspaltung nach sorgfältigem Pulverisieren zu wiederholen. Der Schmelzpunkt¹⁾ des getrockneten Polymerisationsproduktes gibt bereits einen Anhalt über seine Zusammensetzung. Bei Anwesenheit von Spuren Diindols tritt bereits weit unter dem Schmelzpunkt des Triindols Sintern ein. Bei einem Gehalt von etwa 10% Diindol sintern die Substanzen unterhalb des Schmelzpunktes vom Diindol, schmelzen aber erst oberhalb 110° durch. Besteht das Produkt hauptsächlich aus Diindol, so tritt unterhalb 110° Schmelzen ein; die Schmelze bleibt jedoch bei steigender Temperatur noch längere Zeit trübe.

Um Diindol vom Triindol zu trennen, wird das Gemisch öfters mit Ligroin auf dem Wasserbade behandelt. Enthält es größere Mengen Diindol, so zerfließt es unter dem heißen Ligroin zu einer mehr oder weniger zähen Masse, die in dem Maße, wie das Diindol herausgelöst wird, pulvrige Beschaffenheit annimmt.²⁾ Man hat also über die Vollständigkeit des Trennungsprozesses ein gutes Kriterium. Zurück bleibt alles Triindol, das auch in heißem Ligroin äußerst schwer löslich ist. Sind in dem Polymerisationsprodukt größere Mengen harziger Bestandteile enthalten, so läßt sich das Diindol nicht vollkommen herauslösen. In diesem Falle muß man nach möglichst weitgehender Extraktion den Rückstand in ganz wenig heißem Benzol lösen. Beim Erkalten krystallisiert der größte Teil des Triindols und ein großer Teil des Diindols aus, während die Harze in Lösung bleiben. Aus dem so erhaltenen Gemisch läßt sich das Diindol ohne weiteres mit Ligroin entfernen.

Die Ligroinlösungen trüben sich beim Erkalten und nach

¹⁾ Die Schmelzpunktsangaben betreffen die Temperatur, bei der die Substanz völlig durchgeschmolzen ist.

²⁾ Bei Anwesenheit von viel Diindol ist es zweckmäßig, zuerst mit tiefer siedenden Ligroinfraktionen (Sdp. 70—80°) zu extrahieren, um ein Schmelzen der Substanz zu vermeiden.

mehrständigem Stehen beginnt das Diindol in kleinen Würzchen zu krystallisieren. Oft scheidet es sich auch als Öl ab, das aber meistens nach 1—2 Tagen krystallin erstarrt, sofern es nicht durch harzige Beimengungen zu sehr verunreinigt ist. Nach 2 Tagen wird das Ligroin abgegossen, mit Petroläther nachgespült und die Schale mit dem an der Wandung haftenden Diindol im Vakuumexsiccator neben Paraffin 1 Tag stehen gelassen. Die mikrokristallinen Würzchen des Diindols sitzen oft auf einem die Glaswandung überziehenden lackartigen dünnen Film, von dem sie ohne Schwierigkeiten lösgelöst und zur Wägung gebracht werden können. Die nicht besonders gute Krystallisationsfähigkeit und die öfters beobachtete Mitabscheidung geringer Harzmengen bringt es mit sich, daß man Diindol nie in vollkommener Reinheit aus dem Polymerisationsgemisch gewinnen kann, so daß die quantitative Erfassung besonders bei Gegenwart harzartiger Bestandteile zu wünschen übrig läßt. Triindol kann man dagegen durch Umkrystallisieren aus Alkohol ohne Schwierigkeiten zu über 90% in vollkommener Reinheit isolieren. Zu diesem Zweck wird das rohe Triindol, das in vielen Fällen bereits schmelzpunktrein war, in möglichst wenig heißem Alkohol gelöst, filtriert, zweimal mit heißem Alkohol nachgespült und nach dem Einengen auf $\frac{1}{4}$ des Volumens zur Krystallisation gestellt, die durch Reiben mit einem Glasstabe beschleunigt wird. Etwa vorhandene Harze bleiben gelöst.

Über die zunächst erzielten Resultate gibt Tabelle III einen Überblick.¹⁾

Tabelle III

Versuch Nr.	1	2	3
Mol-Konz. HCl	0,10	0,48	1,45
% Hydrochlorid	89	91	97
% Chlor	9,15	9,34	10,17
% Diindol	0	4,1	13,1
% Triindol	71 (59)	66 (57)	54 (46)

¹⁾ Die Ausbeute an Hydrochlorid ist aus dem Chlorgehalt berechnet. Die prozentualen Angaben für Diindol und Triindol beziehen sich auf das jeweils gewonnene Polymerisationsprodukt; die eingeklammerten Zahlen beziehen sich auf die angewandte Menge Indol.

Die Ausbeuten an Hydrochlorid lagen stets um 90% herum, und zwar stiegen sie mit der Säurekonzentration, was auf eine parallelgehende Löslichkeitsabnahme zurückgeführt werden muß. Die geringen noch in Lösung befindlichen Mengen bestanden zum Teil aus Harzen. Der Chlorgehalt der Hydrochloride nahm mit der Säurekonzentration zu. Das mit 0,16 n-Salzsäure erhaltene Reaktionsprodukt besaß einen Chlorwert, der genau auf Triindol-hydrochlorid stimmte. Dementsprechend ließ sich daraus kein Diindol, jedoch in guter Ausbeute Triindol gewinnen. Wird die Säurekonzentration auf 0,48 n erhöht, so steigt der Chlorwert des resultierenden Hydrochlorides ein wenig. Da das Äquivalentgewicht des Diindols kleiner als das des Triindols ist, läßt sich die Zunahme des Chlorgehaltes auf eine Beimengung von Diindol zurückführen. Die Aufarbeitung des Polymerisationsproduktes bestätigte diese Vermutung. Es konnten 4,1% Diindol isoliert werden, während folgerichtig die Triindolausbeute zurückgegangen war. Versuch 3 lieferte noch weniger Triindol, dagegen bedeutend mehr Diindol, was bereits die Chlorbestimmung voraussehen ließ.

Versuchsdaten: 1,5 g Indol, 150 ccm Säure, + 20°, 48 Stunden.

1. 0,16 n-HCl: 1,5 g Hydrochlorid.

0,3225 g Subst.: 0,0877 g Ag.

$(C_8H_7N)_3.HCl$ Ber. Cl 9,15 Gef. Cl 9,15

0,9 g Subst.: 0,73 g Polym.-Prod., Schmp. 155° unscharf.

Aus dem Ligroinauszug: kein Diindol, geringe Mengen Harze. 0,63 g rohes Triindol, Schmp. 162,5°; umkryst.: 0,53 g, Schmelzpunkt 168°.

2. 0,48 n-HCl: 1,53 g Hydrochlorid.

0,2699 g Subst.: 0,0767 g Ag. Gef. Cl 9,34.

0,9 g Subst.: 0,73 g Polym.-Prod., Erw. 134°, Schmelzpunkt 146°; 0,03 g Diindol, Schmp. 100—103°; 0,6 g rohes Triindol, Schmp. 158—161°; umkryst.: 0,5 g, Schmp. 168°.

3. 1,45 n-HCl: 1,58 g Hydrochlorid.

0,3128 g Subst.: 0,0968 g Ag. Gef. Cl 10,17

1,03 g Subst.: 0,84 g Polym.-Prod., Erw. 55°, Schmelzpunkt 135°; 0,11 g Diindol, Schmp. 107°; 0,48 g rohes Triindol, Schmp. 156—160°; umkryst.: 0,45 g, Schmp. 167°.

4. Die Einwirkung von 4,5 n-HCl führt bei + 20° nach 24 Stunden zu reinem Diindol-hydrochlorid: 4 g Indol und 400 ccm Salzsäure (4,5 n) gaben 3,9 g Hydrochlorid, schwach rosa gefärbt.

0,3024 g Subst.: 0,1206 g Ag.

$(C_8H_7N)_2 \cdot HCl$ Ber. Cl 13,10 Gef. Cl 13,11

0,5 g Substanz wurden längere Zeit mit verdünntem Ammoniak und Natronlauge ohne zu Erwärmen geschüttelt; 0,42 g Polym.-Prod., Schmp. 102°; aus Ligroin umkrystallisiert: Schmp. 107°.

Eine bei + 20° und einer Reaktionsdauer von 48 Stunden ausgeführte Versuchsreihe zeigte, daß die Triindol-ausbeute mit zunehmender Säurekonzentration nicht stetig abnimmt, daß vielmehr bei 1 n-Salzsäure ein Maximum vorhanden ist. Die Ergebnisse sind aus Fig. 5 zu ersehen.

Kurve I gibt die Ausbeuten angesamten Polymeren, Kurve II an reinem Triindol in Prozenten der angewandten Indolmenge wieder. Die Kurven verlaufen in dem Konzentrationsbereich von 0,25 n bis 1 n ungefähr parallel; d. h. die Zunahme der Triindol-ausbeute wird durch vollkommener Polymerisation des Indols hervorgerufen. Unter den gewählten Bedingungen polymerisieren sich bei 0,25 n-Salzsäure nur etwa 70% des Indols,

während 1 n-Salzsäure das Indol quantitativ in Polymere verwandelt. Man muß daraus schließen, daß die Polymerisationsgeschwindigkeit mit zunehmender Konzentration der Säure wächst. Wird die Säurekonzentration über 1 n hinaus erhöht, so bleibt die Menge der polymeren Indole (Kurve I) annähernd konstant, während die Triindol-ausbeute zugunsten der Diindol-bildung abnimmt.

Bei den vorhergehenden Versuchen (1—4) wurden die Hydrochloride abfiltriert. Diesmal machte man das gesamte

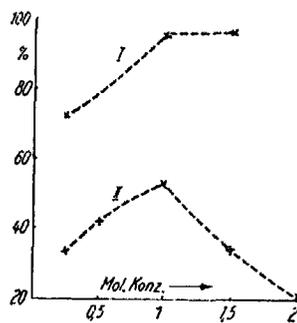


Fig. 5

Reaktionsgemisch unter guter Kühlung ammoniakalisch und setzte darauf so viel Natriumcarbonat zu, daß bei der anschließenden Wasserdampfdestillation keine saure Reaktion auftreten konnte. Die Wasserdampfdestillation hatte den Zweck, etwa unverändertes Indol zu entfernen. Voraussetzung für die Anwendung dieser Methode war die Gewißheit, daß sowohl Di- als auch Triindol mit Wasserdämpfen praktisch nicht flüchtig sind. In einem besonderen Versuch wurde ein Gemisch von Di- und Triindol bei Gegenwart von Soda 1 Stunde der Wasserdampfdestillation unterworfen. Es gingen nur minimale Mengen über, die praktisch gar nicht ins Gewicht fallen. Bemerkenswert ist, daß sich im Destillat immer Spuren von Indol nachweisen lassen (rote Färbung mit salpetriger Säure). Wir nehmen deshalb an, daß die Polymeren an sich mit Wasserdämpfen nicht flüchtig sind, sondern allmählich eine geringfügige Spaltung zu Indol erleiden. Die Aufarbeitung der Polymerisationsprodukte erfolgte in der beschriebenen Weise.

Versuchsdaten: 1,5 g Indol, 150 ccm Säure, + 20°, 48 Stunden.

5. 0,25 n-HCl: 0,35 g zurückgewonnenes Indol; 1,08 g Dest.-Rückst., Erw. 63°, Schmp. 120°; 0,73 g rohes Triindol Erw. 145°, Schmp. 156°; umkryst.: 0,49 g, Schmp. 167°.

6. 0,5 n-HCl: 0,19 g zurückgewonnenes Indol; 1,18 g Dest.-Rückst., Erw. 91°, Schmp. 115°; 0,94 g rohes Triindol Erw. 133°, Schmp. 145°; umkryst.: 0,64 g, Schmp. 166°.

Aus dem Destillat der Wasserdampfdestillation schied sich bei den zwei folgenden Versuchen kein Indol ab.

7. 1 n-HCl: 1,43 g Dest.-Rückst., Erw. 105°, Schmp. 130°; 0,94 g rohes Triindol Erw. 144°, Schmp. 150°; umkryst.: 0,79 g, Schmp. 167°.

8. 1,5 n-HCl: 1,44 g Dest.-Rückst., Erw. 103°, Schmp. 119°; 0,67 g rohes Triindol, Erw. 145°, Schmp. 145°; umkryst.: 0,52 g, Schmp. 167°.

9. 2 n-HCl: 0,1 g zurückgewonnenes Indol; 1,35 g Dest.-Rückst., Erw. 80°, Schmp. 100°; 0,50 g rohes Triindol, Erw. 153°, Schmp. 155°; umkryst.: 0,31 g, Schmp. 167°.

10. 4 n-HCl: 0,38 g zurückgewonnenes Indol; 1,01 g Dest.-

Rückst., Erw. 61°, Schmp. 105°. Beim Extrahieren mit Ligroin ging alles bis auf 0,04 g eines braunen Harzes in Lösung. 0,82 g Diindol, Schmp. 104–106°.

Bei einer mit der vorstehenden parallel laufenden Versuchsreihe wurden die Hydrochloride abfiltriert, der HCl-Abspaltung unterworfen und die Polymeren mit dem aus dem salzsauren Filtrat durch verdünnten Ammoniak gefällten Produkt gemeinsam verarbeitet. Eine Wasserdampfdestillation wurde nicht vorgenommen; die erhaltenen Polymerisationsprodukte waren deshalb noch zum Teil indolhaltig. Die Triindolausbeuten (Tab. IV) fielen hierbei um einige Prozente höher als bei den vorhergehenden Versuchen aus.

Tabelle IV

Mol.-Konz. HCl.	0,25	0,5	1,0	1,5	2,0
% Triindol (unkryst.)	38	42	59	37	27
Versuch Nr.	11	12	13	14	15

Die Einwirkung der wäßrigen Chlorwasserstoffsäure auf Indol vollzieht sich nicht in einem homogenen Reaktionsgemisch. Das Indol löst sich in der Salzsäure nur in geringem Umfang. Es bildet zunächst den Bodenkörper, wozu sich die aus der Lösung ausfallenden Hydrochloride gesellen. Infolge der Inhomogenität ist die exakte Reproduzierbarkeit der Versuche nicht möglich. Der Verteilungsgrad des Indols übt einen gewissen Einfluß aus; ferner ist es selbstverständlich, daß die Resultate nicht gleich ausfallen können, wenn einmal in der Ruhe, das andere Mal unter dauerndem Schütteln ausgeführt wird. Durch Schütteln wird der Polymerisationsprozeß beschleunigt. So polymerisieren sich bei Anwendung von 0,25 n-Salzsäure innerhalb 24 Stunden nur etwa 70% des Indols, wenn nicht geschüttelt wird; während bei stetiger Bewegung bereits nach 16 Stunden vollkommene Polymerisation erfolgt sein kann, bzw. noch früher je nach der Schüttelgeschwindigkeit. In Tab. V sind die Resultate einer Versuchsreihe wiedergegeben, die unter ständigem Schütteln bei +20° und einer Einwirkungsdauer von 48 Stunden ausgeführt wurde.

Tabelle V

Mol.-Konz. HCl	0,25	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0	3,5	4,0
° rohes Triindol . . .	87	98	90	87	89	80	0	0
° reines Triindol . . .	82	98	83	80,5	77	14	3,2	0
° Diindol	3,3	0	8	8	7,4	1,3	13	63
Versuch Nr.	16	17	18	19	20	21	22	23

Vergleichen wir die Ergebnisse mit den aus der Fig. 5 (S. 159) hervorgehenden, so fallen, von den höheren Triindol- ausbeuten abgesehen, die relativ geringen Unterschiede auf, welche in der Wirkung der Säuren im Konzentrationsbereich von 0,25 n bis 2 n bestehen. Die dauernde Bewegung des Reaktionsgemisches wirkt sich nivellierend aus. Die gebildete Triindolmenge besitzt bei 0,5 n ihr Maximum und bleibt im Bereich von 1 n bis 2 n konstant. Mit Säuren von 3 bis 3,5 n gehen die Ausbeuten an Triindol stark zurück, ohne daß sich die Menge des Diindols entsprechend vermehrt. Der Grund hierfür ist in dem Umstand zu erblicken, daß sich das abgeschiedene Diindol im Laufe der zweiten Reaktionsphase unter Einwirkung der relativ konz. Säure größtenteils in harzartige, ziemlich luftempfindliche Stoffe umwandelt. Dies geht aus Versuchen mit kürzerer Reaktionsdauer hervor; es ließen sich hierbei wesentlich höhere Diindolmengen isolieren (vgl. Versuch Nr. 50). Bei 4 n-HCl tritt die Harzbildung wieder in den Hintergrund; das erhaltene Polymerisationsprodukt bestand in der Hauptsache aus Diindol.

Die Angaben der Tab. V besitzen keine absolute Bedeutung. Die Werte ändern sich je nach der gewählten Schüttelgeschwindigkeit und der Korngröße des angewandten Indols. Das Prinzip, wie es aus der Tabelle hervorgeht, bleibt jedoch stets gewahrt.

Ausführung der Versuche: Die Säure wurde, um jeglichen Luftsauerstoff auszuschließen, im Kohlendioxydstrom ausgekocht und darin erkalten gelassen.¹⁾ Die Reaktion wurde in braunen, mit Kohlendioxyd gefüllten Glasstöpselflaschen vollzogen. Zunächst schüttelten wir 5 Minuten kräftig mit

¹⁾ Die Gegenwart von Luft führt stets zur geringen Bildung von braunen Harzen, was bei der hier beschriebenen Arbeitsweise vermieden wird.

der Hand und spannten die Flaschen in horizontaler Lage in die Laschen einer Schüttelmaschine, welche in den Thermostaten eingebaut war. Die Temperatur betrug $+ 20^{\circ}$. Nach 48 Stunden wurden die Hydrochloride abgenutscht und bis auf die Versuche mit 3, 3,5 und 4 n-HCl direkt, mit Natronlauge und Ammoniak in der Wärme zersetzt. Das saure Filtrat wurde, bzw. unter Kühlung, ammoniakalisch gemacht, wodurch das in Lösung als Hydrochlorid befindliche Di- bzw. Triindol¹⁾ ausfällt, das wir zusammen mit dem übrigen Polymerisationsprodukt verarbeiteten.

16. 0,25 n-HCl: 1,41 g Polym.-Prod., Erw. 154° , Schmelzpunkt $157-163^{\circ}$; 0,06 g Diindol, Schmp. 93° unscharf; 1,31 g rohes Triindol, Schmp. 168° ; umkryst.: 1,23 g, Schmp. 169° .

17. 0,5 n-HCl: 1,48 g Polym.-Prod., Erw. 165° , Schmelzpunkt 167° . Dieser Versuch lieferte demnach direkt fast reines Triindol.

18. 1 n-HCl: 1,46 g Polym.-Prod., Erw. 143° , Schmp. 148 bis 158° ; 0,12 g Diindol, Schmp. 100° ; 1,35 g rohes Triindol, Schmp. $161-164^{\circ}$; umkryst.: 1,24 g, Schmp. 169° .

Bei den folgenden Versuchen waren die Hydrochloride stets schwach rosa gefärbt, ebenso hatten die Filtrate einen gelblichen Farbton. Vielleicht hängt dies mit der bei höheren Säurekonzentrationen in steigendem Maße auftretenden Harzbildung zusammen.

19. 1,5 n-HCl: 1,44 g Polym.-Prod., Erw. 151° , Schmelzpunkt 154° ; 0,12 g Diindol, Schmp. 98° ; 1,30 g rohes Triindol, Schmp. 158° ; umkryst.: 1,21 g, Schmp. 169° .

20. 2 n-HCl: 1,48 g Polym.-Prod., Erw. 144° , Schmp. 154° ; 0,11 g Diindol, Schmp. $103-105^{\circ}$; 1,34 g rohes Triindol, Erw. 156° , Schmp. 161° ; umkryst.: 1,16 g, Schm. 167° .

Versuche mit 3 und 3,5 n-HCl lieferten, sofern die HCl-Abspaltung mit wäßrigem Ammoniak und Natronlauge in der Wärme vorgenommen wurde, nur fadenziehende Harze, aus denen bestenfalls etwas Triindol gewonnen werden konnte. Bessere Ergebnisse werden bei folgender Arbeitsweise erzielt:

¹⁾ Infolge seiner Schwerlöslichkeit enthalten die Lösungen nur Spuren des Triindol-hydrohalogenides.

Die Hydrochloride werden mit sehr wenig kaltem Wasser gewaschen, auf Ton abgepreßt und nach zweistündigem Trocknen im Vakuumexsiccator über Ätzkali mit absolutem Äther behandelt, wobei geringe Mengen Harze in Lösung gehen. Nach Entfernung des Äthers und abermaligem Trocknen im Vakuum trägt man das Hydrochlorid in ein Gemisch von 10 ccm Alkohol und 2 ccm konz. Kalilauge ein und schüttelt in einem Erlenmeyerkolben etwa 10 Minuten lang. Die Alkalisplaltung verläuft quantitativ. Hierbei färbt sich die alkoholische Lösung oft grünlich; die Ursache konnte noch nicht geklärt werden. Das Reaktionsgemisch läßt man in etwa 400 ccm Wasser fließen, wodurch die Polymerisationsprodukte ausfallen. Allerdings bleiben stets geringe Mengen in Lösung, so daß die Ausbeute an Polymerisationsprodukt nie so hoch ausfällt, wie bei der HCl-Abspaltung mit Ammoniak und Natronlauge. Es hat sich gezeigt, daß man durch Sättigen mit Kohlendioxyd ein rascheres Absitzen der Suspension erzielen kann. Außerdem wird hiordurch das Reaktionsprodukt vor der Einwirkung der Luft geschützt.

21. 3 n-HCl: Das mit Wasser ausgefällte Polymerisationsprodukt war zunächst weich, verwandelte sich aber innerhalb 12 Stunden in eine brüchelige Masse, 1,29 g, Erw. 56°, Schmelzpunkt 80—82°. Beim Behandeln mit warmem Ligroin schmolz sie zu einem zähen Sirup, der nach sehr häufigem Ausziehen mit Ligroin in ein auch bei Wasserbadtemperatur festes, pulverisierbares Produkt überging. Aus den Ligroinauszügen schieden sich hauptsächlich Harze und nur 0,02 g Diindol ab. Die Menge des Rückstandes betrug 0,47 g, Erw. 138°, Schmelzpunkt 141°. Wie der niedrige, unscharfe Schmelzpunkt zeigt, bestand er keineswegs aus auch nur annähernd reinem Triindol. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol ließen sich nur 0,22 g Triindol vom Schmp. 167° gewinnen. Der Hauptteil des Polymerisationsproduktes bestand demnach nicht aus Di- und Triindol, sondern aus Harzen, deren chemische Natur noch festgestellt werden muß.

22. 3,5 n-HCl: Die Aufarbeitung erfolgte wie beim vorhergehenden Versuch. In noch stärkerem Maße war hier die Harzbildung vorherrschend. 1,42 g Polym.-Prod., Erw. 88°, Schmp. 103°; 0,19 g Diindol, Erw. 91°, Schmp. 96°; 0,56 g

Extraktionsrückstand, Erw. 124°, Schmp. 156°; aus Benzol umkryst.: 0,20 g, Erw. 80°, Schmp. 112°; mit Ligroin extrahiert: 0,13 g Rückstand, Erw. 112°, Schmp. 145°; aus Benzol umkryst.: 0,05 g Triindol, Erw. 161°, Schmp. 165°. Aus dem letzten Ligroinauszug schied sich kein Diindol ab.

23. 4n-HCl: Das Hydrochlorid war stärker rötlich gefärbt als bei den vorhergehenden Versuchen; HCl-Abspaltung mit alkoholischer Kalilauge; 1,38 g Polym.-Prod., Erw. 60°, Schmp. 98°; 0,95 g Diindol, Erw. 95°, Schmp. 100°; aus dem Extraktionsrückstand (0,1 g, Erw. 117°, Schmp. 135°) ließ sich kein Triindol gewinnen.¹⁾

B. Versuche mit Bromwasserstoffsäure

I. Unter Schütteln: Die mit Bromwasserstoffsäure unter dauerndem Schütteln nach 48 Stunden bei +20° gewonnenen Resultate gehen aus Tab. VI her.

Tabelle VI

Mol.-Konz. HBr	0,25	0,5	1,0
% Triindol . . .	63	47	0
% Diindol . . .	0	25	88
Versuch Nr. . .	24	25	26

Ein Vergleich mit der für Chlorwasserstoff geltenden Tab. V zeigt, daß nur bei der niedrigsten Konzentration (0,25 n) annähernd gleichartige Ergebnisse resultieren. Bei der Bromwasserstoffsäure entspricht der Bereich von 0,25 bis 1 n ungefähr dem von 2 n bis 4 n bei der Salzsäure.

Würde für den Polymerisationsprozeß die Natur des Anions gar keine Rolle spielen, so müßten Chlor- und Bromwasserstoffsäuren gleicher Mol.-Konzentration zu denselben Ergebnissen führen.

Ausführung der Versuche: 1,5 g Indol, 150 ccm Säure, +20°, 48 Stunden.

Da die HCl-Abspaltung mit Ammoniak und Natronlauge nur selten direkt zu bromfreien Produkten führte, so daß Nachbehandlung mit dem Alkaligemisch notwendig war, wurde mit alkoholischer Kalilauge zersetzt und in der bereits im vorher-

¹⁾ Bei einem Parallelversuch wurden 1,16 g Diindol (Erw. 95°, Schmp. 100°) erhalten.

gehenden Abschnitt beschriebenen Weise verfahren. Die Harzbildung war bei den Versuchen mit Bromwasserstoffsäure stärker als bei denen mit Salzsäure ausgeprägt.

24. 0,25 n-HBr: 1,41 g Polym.-Prod., Erw. 120°, Schmelzpunkt 142°. Aus dem Ligroinauszug: lediglich Harze, kein Diindol. 1,14 g rohes Triindol, Erw. 145°, Schmp. 160°; umkryst.: 0,89 g, Schmp. 167°.

25. 0,5 n-HBr: 1,36 g Polym.-Prod., Erw. 126°, Schmp. 141°; 0,38 g Diindol, Erw. 103°, Schmp. 105°; 0,81 g rohes Triindol, Erw. 165°, Schmp. 167°; umkryst.: 0,79 g, Schmp. 169°.

26. 1 n-HBr: 1,32 g Polym.-Prod., Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit Diindol 167°. Triindolbildung war nicht nachzuweisen. Danach lieferte dieser Versuch direkt fast reines Diindol.

II. Versuche in der Ruhe: Aus Tab. VII sind die Ergebnisse einer bei +20° und einer Reaktionsdauer von 48 Stunden ausgeführten Versuchsreihe zu ersehen. Sie sind den Resultaten einer analogen, jedoch unter dauerndem Schütteln erhaltenen Versuchsreihe gegenübergestellt.

Tabelle VII

Mol.-Konz.		0,25 0,5 1,0 1,5 1,75 2,0					
		0,25	0,5	1,0	1,5	1,75	2,0
Bromwasserstoffsäure	% Triindol	{					
		50	51	55	33	20	5
	in der Ruhe . .	63	47	0	—	—	—
	unter Schütteln .						
Chlorwasserstoffsäure	% Triindol	{					
		38	42	59	37	—	27
	in der Ruhe . .	32	98	83	80	—	77
	unter Schütteln .						

Zum Vergleich sind die Ergebnisse zweier entsprechenden Versuchsreihen mit Salzsäure daruntergesetzt. Hält man zunächst die in der Ruhe erhaltenen Resultate gegeneinander, so sieht man, daß sowohl bei Bromwasserstoff- als auch bei Chlorwasserstoffsäure das Maximum der Triindolausbeute bei 1 n liegt. In dem Konzentrationsbereich von 0,25 bis 1,5 n sind die entstandenen Triindolmengen ebenfalls annähernd gleich. Bei höheren Konzentrationen liegen die mit Bromwasserstoffsäure erzielbaren Triindolausbeuten wesentlich tiefer als bei Salzsäure.

Aus Tab. VII erkennt man ferner, daß bei der Bromwasserstoffsäure der Polymerisationsverlauf durch dauerndes Schütteln in anderer Weise als bei der Salzsäure beeinflußt

wird. Während bei dieser die Triindolausbeuten durchweg wesentlich steigen, wird bei der Bromwasserstoffsäure nur mit 0,25 n der gleiche Effekt, im übrigen das Gegenteil erzielt.

Bei der Einwirkung von 5,8 n-Bromwasserstoffsäure wurde bei $+20^{\circ}$ nach 24 Stunden reines Diindol-hydrobromid erhalten:

27. 1 g Indol, 100 ccm 5,8 n-HBr: 1,19 g Hydrobromid (mit Äther gewaschen).

0,2022 g Subst.: 0,0897 g Ag.

$(C_8H_7N)_2 \cdot HBr$ Ber. Br 25,37 Gef. Br 25,54

0,5 g Hydrobromid mit verdünntem Ammoniak zersetzt: 0,4 g Diindol (80% d. Th.), Schmp. 100° ; aus Ligroin umkryst.: Schmp. 107° .

C. Versuche mit Fluorwasserstoffsäure

Wir haben gesehen, daß beim Übergang von Chlor- zu Bromwasserstoffsäure wesentlich geringere Konzentrationen angewandt werden müssen, um nennenswerte Triindolausbeuten zu erzielen. Man konnte deshalb erwarten, daß Fluorwasserstoffsäure in umgekehrtem Sinne wirken würde, d. h. daß die Triindolbildung bereits bei höherer Konzentration als bei Salzsäure erfolgen würde. Allerdings darf man Fluorwasserstoffsäure nicht auf die gleiche Stufe mit Chlorwasserstoffsäure stellen, wie man dies für Bromwasserstoffsäure in bezug auf die Säurestärke tun kann, da Fluorwasserstoffsäure eine sehr schwache Säure ist. Aus diesem Grunde wird die Reaktion von Fluorwasserstoffsäure mit Indol Besonderheiten aufweisen, falls die Stärke der Säure oder, anders ausgedrückt, die Wasserstoffionenkonzentration den Polymerisationsprozeß maßgebend beeinflußt.

Wir ließen 4 n-Fluorwasserstoffsäure auf Indol einwirken und erhielten nach 45 Stunden ein Hydrofluorid, dessen Fluorgehalt annähernd auf Triindol-hydrofluorid $(C_8H_7N)_2 \cdot HF$ stimmte. Dementsprechend konnte daraus nur Triindol isoliert werden. Das gleiche Ergebnis wurde mit 8 n-Fluorwasserstoffsäure erhalten.

Somit hat sich unsere Erwartung insofern bestätigt, als

Konzentrationen, die bei Chlorwasserstoffsäure hauptsächlich zur Bildung von Diindol führen, bei Fluorwasserstoffsäure nur Triindol liefern. Es war nun zu prüfen, ob durch Erhöhung der Konzentration der Fluorwasserstoffsäure ein Gebiet erreicht wird, in welchem die Bildung des Diindols als vorherrschende Reaktion stattfindet.

Konz. Fluorwasserstoffsäure (45 Prozent.) verwandelt Indol innerhalb 5 Minuten in ein farbloses Öl, wenn das Reaktionsgemisch umgerührt wird. Die Polymerisation des Indols ist bereits nach dieser kurzen Zeit beendet. Aus dem Polymerisationsprodukt ließen sich neben anderen, nicht weiter untersuchten, harzartigen Substanzen 36 % Triindol und 5 % Diindol gewinnen. Dieser Versuch zeigt, daß die Bildung von Diindol mittels Fluorwasserstoffsäure sehr wohl erfolgen kann, wenn auch in bedeutend geringerem Maße als bei den anderen Halogenwasserstoffsäuren. Auch bei 10 Min. langer Einwirkung von 9 n wäßrig-alkoholischer Fluorwasserstoffsäure wurde ein Reaktionsprodukt erhalten, aus dem 25 % Diindol isoliert werden konnten. Ob es überhaupt möglich ist, Indol mittels Fluorwasserstoffsäure restlos in Diindol überzuführen, erscheint nach diesen Versuchen zweifelhaft. Wie wir aber später sehen werden, gelingt dies zum großen Teil durch Erniedrigung der Reaktionstemperatur.

28. $4,2\text{ n-H}_2\text{F}_2$: 2 g Indol wurden in einer Platinschale mit 200 ccm $4,2\text{ n-H}_2\text{F}_2$ versetzt, mit einem Platinspatel umgerührt und bei Raumtemperatur bedeckt stehen gelassen. Nach kurzer Zeit setzte sich am Boden der Schale eine zähe, farblose Masse ab und nach etwa 24 Stunden trübte sich beim Umrühren die klare Flüssigkeit, worauf sich ein weißer, flockiger Niederschlag abschied. Nach im ganzen 45 Stunden wurde das Reaktionsprodukt durch einen Platin-Neubauertiegel abfiltriert. Die teilweise halbfeste Masse wurde beim Reiben fest. Auf Ton abgepreßt und im Vakuumexsiccator über Ätzkali getrocknet, wurde die Substanz zur Entfernung von Indol mit Tetrachlorkohlenstoff behandelt. Ausbeute 1,65 g (78 % d. Th.), schwer löslich in kaltem Alkohol.

0,6492, 0,2313 g Subst.: 0,0736, 0,0266 g CaF_2 .

$(\text{C}_8\text{H}_7\text{N})_2 \cdot \text{HF}$ Ber. F 5,11 Gef. F 5,52, 5,60

0,5 g des Hydrofluorides wurden in einer Platinschale mit Kalilauge und Ammoniak in der Wärme zersetzt. 0,43 g Polym.-Prod. (91% d. Th.), Schmp. 155°. Diindol ließ sich daraus nicht isolieren. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit Triindol 167°.

Das Hydrofluorid läßt sich, allerdings mit schlechter Ausbeute, aus Alkohol umkrystallisieren. Aus 0,9 g wurden 0,55 g farblose Nadeln erhalten, welche Krystallalkohol enthielten (qualitativ nachgewiesen), was mit den Beobachtungen beim Erhitzen im Einklang steht. Die Substanz erweicht bei etwa 115° und schmilzt bei etwa 125° mit hellroter Farbe durch; bei weiterer Temperatursteigerung erstarrt die Schmelze mit gelblicher Farbe, um bei 145—150° wieder mit hellroter Farbe zu schmelzen. Die Zersetzung mittels Alkalis lieferte direkt reines Triindol.

29. 8,7n-H₂F₂: 1 g Indol wurden in einer Platinschale mit 100 ccm 8,7n-H₂F₂ versetzt. Es wurden dieselben Reaktionserscheinungen wie beim vorhergehenden Versuch beobachtet. Nach 35 Stunden wurde 1 g Hydrofluorid (95% der Theorie) erhalten.

0,5 g, 0,4 g Triindol, Schmp. 164°. Diindol konnte nicht nachgewiesen werden.

30. 45 Prozent. H₂F₂: 3 g Indol wurden bei +20° mit 17 g 45 Prozent. H₂F₂ verrührt. Das Indol zerfloß zu einem farblosen Öl, während sich die Flüssigkeit milchig trübte. Nach 6 Minuten wurde diese unter guter Kühlung in wäßrigen Ammoniak abgegossen, wobei 0,25 g eines weißen Niederschlages ausfielen, der nicht weiter untersucht wurde. Die zurückbleibende zähflüssige Masse wurde mit verdünntem Ammoniak und zur Kühlung mit etwas Eis versetzt. Bei dauern-dem Durchkneten verwandelte sie sich allmählich in ein weißes bröckeliges Produkt (2,94 g), nicht völlig löslich in Benzol, enthielt also noch unzersetztes Hydrofluorid. 1,94 g der Substanz wurden deshalb erneut mit wäßrigem Ammoniak bei Wasserbadtemperatur behandelt und zur Entfernung unveränderten Indols der Wasserdampfdestillation unterworfen. Der Destillationsrückstand betrug 1,57 g, Erw. 132°, Schmp. 138°. Nach fünfmaliger Behandlung mit je 15 ccm heißem Ligroin resul-

tierte ein Rückstand von 1,82 g, Erw. 135°, Schmp. 145°. Er wurde in möglichst wenig heißem Benzol gelöst. Aus dieser Lösung krystallisierten 0,57 g Triindol vom Schmp. 168° aus. Die Mutterlauge enthielt in der Hauptsache harzartiges Produkt, das sich mit Ligroin ausfällen ließ und ein gelbes Pikrat gab.

Aus dem Ligroinauszug schieden sich 0,23 g Diindol vom Schmp. 102° ab. Nach dem Umkrystallisieren aus wenig Xylol, Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit Diindol 111°.

In der ersten Mitteilung wurde als Maximalschmelzpunkt des wiederholt aus Ligroin umkrystallisierten Diindols 118° angegeben. Wir erhielten auch später nie höhere Schmelzpunkte, wenn Ligroin zum Umkrystallisieren verwendet wurde. Aus Benzol umkrystallisiert, stellten wir jedoch als höchsten Schmp. 111° fest. Minimale Verunreinigungen scheinen den Schmelzpunkt beträchtlich herabzudrücken.

II. Einfluß der Reaktionsdauer

Die hier aufgeführten Versuche wurden alle in Kohlendioxidatmosphäre unter dauerndem Schütteln bei +20° ausgeführt, wie dies auf S. 162 beschrieben ist. Angewandt wurden stets 1,5 g Indol und 150 ccm Säure. Die HCl-Abspaltung erfolgte mit dem Gemisch von verdünntem Ammoniak und Natronlauge.

A. 0,25 n-Chlorwasserstoffsäure

Erste Versuchsreihe: Geringe Schüttelgeschwindigkeit.

31. 2 Stdn.: Der noch indolhaltige Bodenkörper wurde abgenutzt, zweimal mit je 2 ccm Wasser gewaschen, auf Ton abgepreßt und 3 Stunden im Vakuumexsiccator über Ätzkali getrocknet (Produkt A). Das salzsaure Filtrat wurde mit verdünnter Natronlauge alkalisch gemacht, wobei ein weißer Niederschlag ausfiel (Produkt B).

Produkt A wog 0,83 g; mit absolutem Äther behandelt resultierten 0,4 g Hydrochlorid.

0,3 g Polym.-Prod., Erw. 163°, Schmp. 164°; nach der Wasserdampfdestillation: 0,29 g, Schmp. 167°. Der Bodenkörper enthielt demnach außer Indol nur Triindol.

Produkt B wog 0,44 g; nach der Wasserdampfdestillation: 0,38 g, Erw. 51°, Schmp. 59°. Aus dem Ligroinauszug: außer harzigen Stoffen 0,12 g unreines Diindol, Schmp. 97°.

Die Aufarbeitung der folgenden Versuche geschah in der auf S. 163 beschriebenen Weise (vgl. Versuche Nr. 16—20). Die Polymerisationsprodukte wurden noch einer Wasserdampfdestillation unterworfen.

32. 7 Stdn.: 1,32 g Polym.-Prod.; nach der Wasserdampfdestillation 1,13 g, Erw. 123°, Schmp. 132°; 0,16 g Diindol, Schmp. 90°; 0,65 g rohes Triindol, Erw. 167°, Schmp. 168°; umkryst.: 0,55 g, Schmp. 168,5°.

33. 16 Stdn.: 1,43 g Polym.-Prod., Erw. 82°, Schmp. 108°; nach der Wasserdampfdestillation 1,38 g; 0,38 g Diindol, Schmp. 104°; 0,87 g rohes Triindol, Erw. 162°, Schmp. 163°; umkryst.: 0,72 g, Schmp. 168°.

Bei den vier folgenden Versuchen wurden stets 1,41 g Polymerisationsprodukte erhalten. Bei der Wasserdampfdestillation ging in keinem Fall Indol über.

34. 24 Stdn.: Polym.-Prod., Erw. 128°, Schmp. 134°; 0,30 g Diindol, Erw. 100°, Schmp. 104°; 0,92 g rohes Triindol, Erw. 159°, Schmp. 160°; umkryst.: 0,84 g, Schmp. 168°.

35. 48 Stdn.: Polym.-Prod., Erw. 140°, Schmp. 145°; 0,14 g Diindol, Erw. 97°, Schmp. 108°; 1,08 g rohes Triindol, Erw. 166°, Schmp. 167°; umkryst.: 1,0 g, Schmp. 168°.

36. 72 Stdn.: Polym.-Prod., Erw. 145°, Schmp. 150°; 0,08 g Diindol, Schmp. 104°; 1,2 g rohes Triindol, Erw. 165°, Schmelzpunkt 166°; umkryst.: 1,11 g, Schmp. 168°.

37. 96 Stdn.: Polym.-Prod., Erw. 155°, Schmp. 160°; 0,04 g Diindol, Erw. 100°, Schmp. 102°; 1,24 g rohes Triindol, Schmelzpunkt 166°; umkryst.: 1,19 g, Schmp. 168°.

Die beiden folgenden Versuche lieferten etwas höhere Ausbeuten an Polymerisationsprodukt; Diindol konnte nicht isoliert werden.

38. 144 Stdn.: 1,48 g Polym.-Prod., Erw. 161°, Schmelzpunkt 162°; 1,37 g rohes Triindol, Schmp. 166°; umkryst.: 1,31 g, Schmp. 168°.

39. 192 Stdn.: 1,45 g Polym.-Prod., Erw. 165°, Schmelzpunkt 167°; 1,41 g rohes Triindol, Schmp. 167,5°; umkryst.:

1,34 g, Schmp. 168°. Dieser Versuch lieferte also direkt fast reines Triindol.

Alle Polymerisationsprodukte, aus denen sich Diindol gewinnen ließ, enthielten geringe Mengen harziger Bestandteile, die teilweise in die Ligroinauszüge hineingingen. Daraus erklärt es sich, daß die Summe aus der Menge des Diindols und des rohen Triindols nie gleich der Menge des Gesamtpolymerisationsproduktes ist. Ein Vergleich der Schmelzpunkte der Polymerisationsprodukte zeigt deutlich, daß erstere einen guten Anhaltspunkt für das Verhältnis von Triindol zu Diindol geben.

Zweite Versuchsreihe: Größere Schüttelgeschwindigkeit.

40. 6 $\frac{1}{2}$ Stdn.: 1,31 g Polym.-Prod., Erw. 125°, Schmelzpunkt 135°; 0,3 g Diindol, Schmp. 102°; 0,7 g rohes Triindol, Erw. 156°, Schmp. 159°; umkryst.: 0,56 g, Schmp. 167°.

41. 10 Stdn.: 1,38 g Polym.-Prod., Erw. 130°, Schmp. 139°; 0,35 g Diindol, Schmp. 100—103°; 0,96 g rohes Triindol, Erw. 162°, Schmp. 163°; umkryst.: 0,81 g, Schmp. 168°.

42. 24 Stdn.: 1,41 g Polym.-Prod., Erw. 130°, Schmp. 142°; 0,26 g Diindol, Erw. 100°, Schmp. 101°; 1,11 g rohes Triindol, Erw. 162°, Schmp. 164°; umkryst.: 1,02 g, Schmp. 169°.

43. 48 Stdn.: 1,41 g Polym.-Prod., Erw. 154°, Schmp. 163°; 0,06 g Diindol, Erw. 89°, Schmp. 93°; 1,31 g rohes Triindol, Erw. 166°, Schmp. 168°; umkryst.: 1,23 g, Schmp. 169°.

B. 1,5n-Chlorwasserstoffsäure

44. 2 Stdn.: Der Bodenkörper (1,42 g) wurde mit Äther gewaschen und das indolfreie Hydrochlorid (1,27 g) der HCl-Abspaltung unterworfen. Aus dem alkalisch gemachten Filtrat schieden sich 0,19 g Polym.-Prod. ab, das mit dem übrigen (1,10 g) gemeinsam verarbeitet wurde: 1,29 g Polym.-Prod.; 0,26 g Diindol, Schmp. 102°; 0,58 g rohes Triindol, Erw. 158°, Schmp. 162°; umkryst.: 0,48 g, Schmp. 167°.

45. 5 Stdn.: 1,33 g Polym.-Prod., Erw. 80°, Schmp. 141°; 0,25 g Diindol, Erw. 103°, Schmp. 107°; 0,99 g rohes Triindol, Erw. 154°, Schmp. 158°; umkryst.: 0,76 g, Schmp. 168°. Aus dem Ligroinauszug schieden sich noch 0,09 g eines Harzes ab.

46. 15 Stdn.: 1,47 g Polym.-Prod., Erw. 80°, Schmp. 142°; 0,3 g Diindol, Erw. 92°, Schmp. 98°; 1,12 g rohes Triindol, Erw. 160°, Schmp. 164°; umkryst.: 1,01 g, Schmp. 169°.

47. 18 Stdn.: 1,47 g Polym.-Prod., Erw. 135°, Schmp. 148°; 0,25 g Diindol, Erw. 100°, Schmp. 106°; 1,16 g rohes Triindol, Erw. 159°, Schmp. 161°; umkryst.: 1,04 g, Schmp. 167°.

48. 48 Stdn.: 1,44 g Polym.-Prod., Erw. 150°, Schmp. 154°; 0,12 g Diindol, Erw. 94°, Schmp. 98°; 1,30 g rohes Triindol, Erw. 151°, Schmp. 155°; umkryst.: 1,21 g, Schmp. 169°.

49. 96 Stdn.: 1,47 g Polym.-Prod., Erw. 150°, Schmp. 155°; 0,10 g Diindol, Erw. 92°, Schmp. 100°; 1,34 g rohes Triindol, Erw. 165°, Schmp. 168°; umkryst.: 1,30 g, Schmp. 169°.

Im Vergleich zu den Versuchen mit 0,25 n-HCl war bei vorstehenden Versuchen die Harzbildung viel bedeutender. Je länger die Reaktionsdauer war, um so weniger Harze enthielten die Polymerisationsprodukte. Die Menge derselben war durchweg größer als bei den Versuchen mit 0,25 n-HCl. Sie betrug während der zweiten Reaktionsphase durchschnittlich 1,47 g. Darin kommt die geringere Löslichkeit der Hydrochloride in der konz. Säure zum Ausdruck.

Vergleicht man die sich während des Polymerisationsprozesses abscheidenden Diindolmengen, wie sie mit 0,25 n- und 1,5 n-HCl erhalten werden, so erkennt man, daß sie bei der konz. Säure geringer sind. Geht man zu 3 n-HCl über, so nehmen die Diindolausbeuten wieder zu. Nach 24 Stunden enthielt das Polymerisationsprodukt 37% Diindol, eine Ausbeute, die unter denselben Versuchsbedingungen weder mit 1,5 n- noch mit 0,25 n-HCl je erreicht wurde. Innerhalb weiterer 24 Stunden verschwindet das Diindol zum größten Teil (vgl. Tab. V, S. 162). Unter dem Einfluß der relativ konz. Salzsäure wandelt es sich nicht in Triindol, sondern in harzartige Stoffe um. Nimmt man 4 n-Chlorwasserstoffsäure, so ist unter analogen Versuchsbedingungen das Indol bereits nach einer Stunde polymerisiert. Während dieser Reaktionsphase bildet sich höchstens spurenweise Triindol, in der Hauptsache Diindol, neben harzartigen Stoffen. Die Ausbeute an Diindol nimmt mit der Zeit zunächst zu, um dann allmählich wieder abzunehmen. Sicher ist, daß sich das gebildete Diindol-

hydrochlorid unter der Einwirkung der Säure langsam verändert; eine Umwandlung in Triindol, wie dies mit verdünnteren Säuren geschieht, konnte nicht festgestellt werden.

C. 3 n-Chlorwasserstoffsäure

50. 24 Stdn.: Das Hydrochlorid wurde mit Äther gewaschen und der HCl-Abspaltung mit alkoholischer Kalilauge unterworfen. Das resultierende Polymerisationsprodukt wurde zusammen mit dem Niederschlag des ammoniakalisch gemachten Filtrates verarbeitet. 1,24 g Polym.-Prod., Erw. 58°, Schmp. 70°; 0,56 g Diindol, Schmp. 106°; 0,42 g rohes Triindol, Erw. 119°, Schmp. 144°; umkryst.: 0,26 g, Schmp. 166°.

48 Stdn.: Versuchsdaten vgl. S. 164, Vers. Nr. 21.

D. 4 n-Chlorwasserstoffsäure

Ausführung der Versuche: Wie Vers. Nr. 23, S. 165.

51. 1 Stde.: 1,29 g Polym.-Prod., Erw. 54°, Schmp. 70°; 0,82 g Diindol, Erw. 94°, Schmp. 100° (63%₀).

52. 7 Stdn.: 1,33 g Polym.-Prod., Erw. 78°, Schmp. 91°; 1,2 g Diindol, Erw. 96°, Schmp. 102° (80%₀).

53. 15 Stdn.: 1,31 g Polym.-Prod., Erw. 68°, Schmp. 89°; 0,93 g Diindol, Erw. 104°, Schmp. 107° (62%₁₀).

III. Einfluß der Temperatur

a) Versuche bei 0°

Mit 1,45 n-HCl und 1,57 n-HBr wurde nur Diindol erhalten, während entsprechende Parallelversuche bei + 20°, 46%₀ bzw. 33%₀ Triindol gaben (S. 158, Vers. Nr. 3 u. S. 166, Tab. VII). Die folgenden Versuche wurden in der Ruhe ausgeführt.

Die Aufarbeitung erfolgte auf die S. 155 beschriebene Weise.

54. 1,45 n-HCl: 2 g Indol, 200 ccm 1,45 n-HCl, 40 Stunden. 2 g Hydrochlorid (86,5%₀ d. Th.).

0,4100 g Subst.: 0,1626 g Ag.

(C₈H₇N)₂.HCl Ber. Cl 13,10 Gef. Cl 13,04

1 g Hydrochlorid: 0,75 g Diindol (80%₀ d. Th.), Schmelzpunkt 95—100°; aus Ligroin umkryst.: Schmp. 107°.

55. 1,47 n-HBr: 1 g Indol, 100 ccm 1,47 n-HBr, 40 Stunden: 1,3 g Hydrobromid (95,6% d. Th.).

0,2412 g Subst.: 0,0851 g Ag.

(C₈H₇N)₃.HBr Ber. Br 25,37 Gef. Br 26,14

0,5 g Hydrobromid: 0,33 g Diindol (89% d. Th.), Schmelzpunkt 103°; aus Ligroin umkryst.: Schmp. 107°.

b) Anstieg der Triindolausbeute mit der Temperatur

Der geradlinige Anstieg der Triindolausbeute mit der Temperatur ist aus Fig. 6 (I) zu ersehen. Sie gibt eine Versuchsreihe wieder, die mit 1,5 n-Chlorwasserstoffsäure und einer Reaktionsdauer von 24 Stunden in der Ruhe ausgeführt wurde.

Versuchsdaten:

56. 17°: 0,33 g Triindol, Schmp. 167°,

57. 20°: 0,45 „ „ „ 166°,

58. 25°: 0,61 „ „ „ 167°,

59. 30°: 0,81 „ „ „ 167°.

In Fig. 6 sind die Ergebnisse von zwei analogen Versuchen mit 1,5 n-Bromwasserstoffsäure eingetragen (II). Auch hier steigt die Triindolausbeute mit der Temperatur; sie bleibt allerdings in Einklang mit den bisher beschriebenen Versuchen hinter denen mit Chlorwasserstoffsäure erzielten zurück. Besonders groß ist der Unterschied der Ergebnisse, die bei +20° erhalten wurden. Die Salzsäure lieferte 30% Triindol, wogegen bei der Einwirkung von Bromwasserstoffsäure überhaupt kein Triindol entstand; bei der Extraktion mit Ligroin verblieb lediglich ein harzartiger Rückstand.

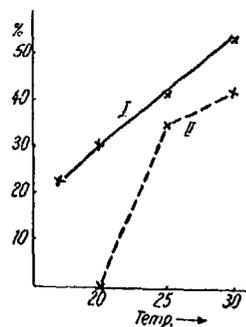


Fig. 6

Versuchsdaten:

60. + 25°: 0,52 g Triindol, Schmp. 167°,

61. + 30°: 0,64 „ „ „ 166°.

Die beschriebene Temperaturabhängigkeit ist auch bei anderen Säurekonzentrationen vorhanden, wie aus Tab. VIII hervorgeht.

Tabelle VIII

Säure	Chlorwasserstoffsäure				Bromwasserstoffsäure		
	0,25		3,0		1,0		
Mol.-Konz. . . .	0,25		3,0		1,0		
Reaktionsdauer . . .	16		24		48		
Temp.	+20°	+30°	+20°	+30°	+20°	+30°	+30°
% Triindol	48	92	17	50	0	59	36
% Diindol	25	0	87	29	88	15	Spuren
Versuch Nr. . . .	62	63	64	65	66	67	72

Man ersieht aus diesen Beispielen sehr gut, in welcher Weise das Verhältnis „Triindol:Diindol“ von der Temperatur beeinflusst wird.

Die folgenden Versuche wurden unter dauerndem Schütteln ausgeführt. Die Zersetzung der Hydrohalogenide erfolgte mittels alkoholischer Kalilauge.

0,25 n-HCl; 16 Stdn.

62. + 20°: Versuchsdaten vgl. S. 171. Versuch Nr. 33.

63. + 30°: Es wurden direkt 1,38 g reines Triindol vom Schmp. 167° erhalten.

3 n-HCl; 24 Stdn.

64. + 20°: Versuchsdaten vgl. S. 174. Versuch Nr. 50.

65. + 30°: 1,44 g Polym.-Prod.: 0,44 g Diindol, Schmelzpunkt 97° und 0,87 g rohes Triindol, Erw. 145°, Schmp. 147 bis 152°; umkryst.: 0,76 g, Schmp. 167°.

1 n-HBr; 48 Stdn.

66. + 20°: Versuchsdaten vgl. S. 166. Versuch Nr. 26.

67. + 30°: 1,43 g Polym.-Prod.: 0,22 g Diindol, Schmelzpunkt 98–103° und 1,01 g rohes Triindol, Erw. 145°, Schmelzpunkt 152°; umkryst.: 0,88 g, Schmp. 167°.

c) Der zeitliche Verlauf der Polymerisation bei + 30°

Die Versuche wurden unter dauerndem Schütteln ausgeführt.

I. 0,25 n-HCl: Fig. 7 zeigt die Ergebnisse.¹⁾ Wie daraus zu ersehen ist, werden niemals die hohen Diindolausbeuten

¹⁾ Kurve I: % Polym.-Prod., II: % rohes Triindol; III: % Diindol.

wie bei +20° erreicht (vgl. Fig. 3, S. 151). Das aus dem Bodenkörper erhaltene Polymerisationsprodukt wurde stets mit dem des ammoniakalisch gemachten Filtrates gemeinsam verarbeitet. Die HCl-Abspaltung erfolgte mit wäßrigem Ammoniak und Natronlauge.

68. 2 Stdn.: Das Polymerisationsprodukt war noch stark indolhaltig und wurde deshalb der Wasserdampfdestillation unterworfen. 0,87 g Polym.-Prod., Erw. 139°, Schmp. 160°; 0,04 g Diindol, Schmp. 98; 0,75 g reines Triindol, Schmp. 169°.

69. 4 Stdn.: 1,30 g Polym.-Prod., Erw. 142°, Schmp. 154°; 0,23 g Diindol, Schmelzpunkt 104°; 1,0 g rohes Triindol, Erw. 165°, Schm. 168°; umkryst.: 0,82 g, Schmp. 169°.

70. 6 Stdn.: 1,34 g Polym.-Prod., Erw. 135°, Schmp. 156°; 0,15 g Diindol, Schmelzpunkt 99°; 1,15 g rohes Triindol, Erw. 165°, Schmp. 168°; umkryst.: 1,08 g, Schmp. 169°.

71. 8 Stdn.: 1,38 g Polym.-Prod., Erw. 153°, Schmp. 161°; 0,10 g Diindol, Schmelzpunkt 99°; 1,17 g rohes Triindol, Erw. 166°, Schmp. 168°; umkryst.: 1,02 g Schmp. 169°.

16 Stdn.: Versuchsdaten vgl. S. 176, Versuch Nr. 63.

II. 1 n-HBr: Wie aus Tabelle VIII hervorgeht, entsteht bei der Einwirkung von 1 n-Bromwasserstoffsäure bei +20° innerhalb 48 Stunden nur Diindol, während bei +30° 59% Triindol erhalten werden.

Dieser Befund ist auch mit der Annahme verträglich, daß beim zweiten Versuch (bei +30°) während der ersten Phase ebenfalls nur Diindol gebildet wird und das Triindol erst in der zweiten Phase durch Umwandlung des Diindols entsteht, ein Prozeß, der bei +20° mit äußerst geringer Geschwindigkeit verlaufen müßte, da selbst nach 48 Stunden noch kein Triindol nachgewiesen werden kann. Daß aber auch hierbei die Triindolbildung bei +30° in der ersten Phase, also während der Polymerisation des Indols erfolgt, beweist der

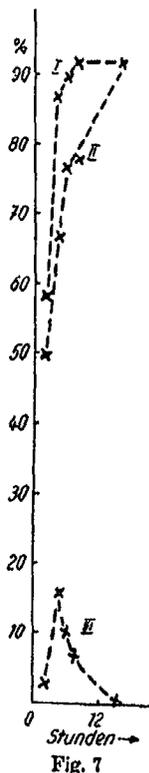


Fig. 7

nach einer Stunde unterbrochene Versuch (Tab. VIII). Die Polymerisation des Indols war nach dieser Zeit noch nicht beendet und trotzdem ließen sich aus dem Reaktionsprodukt 86% Triindol isolieren. Diese Versuchsergebnisse zeigen besonders deutlich, daß sich Temperaturerhöhung nicht nur in einer schnelleren Abwicklung des Polymerisationsprozesses auswirkt, daß vielmehr die Polymerisation in andere Bahnen gelenkt wird, indem während der ersten Phase die Abscheidung des Diindols zugunsten des Triindols herabgesetzt wird.

72. 1 Stde.: Das Hydrobromid wurde auf Ton abgepreßt, im Vakuumexsiccator getrocknet und mit Äther gewaschen; Ausbeute 1,27 g.

HBr-Abspaltung mit alkoholischer Kalilauge: 0,97 g Polym.-Prod., Erw. 75°, Schmp. 136°; aus dem Ligroinauszug: minimale Menge Diindol in Form kleiner Wäzchen. 0,65 g Extraktionsrückstand, Erw. 137°, Schmp. 141°; aus wenig Benzol umkryst.: 0,54 g Triindol, Schmp. 165°.

Aus dem alkalisch gemachten Filtrat vom Hydrobromid fielen 0,16 g Polymerisationsprodukt (Erw. 75°, Schmp. 82°) aus; die Gesamtmenge des Polymerisationsproduktes betrug somit 1,13 g.

48 Stdn.: Versuchsdaten vgl. S. 176, Versuch Nr. 65.

d) Versuche mit Fluorwasserstoffsäure

Auf Grund der Erkenntnis, daß mit Herabsetzung der Temperatur die Abscheidung von Diindol (als Hydrohalogenid) begünstigt wird, wurde versucht, Indol auch mittels Fluorwasserstoffsäure in Diindol zu überführen. Wie wir gesehen haben, gelingt dies bei Raumtemperatur nur in sehr untergeordnetem Maße. Läßt man 45 Prozent Fluorwasserstoffsäure bei -8° auf Indol einwirken, so lassen sich ebenfalls nur sehr geringe Mengen Diindol gewinnen. Erniedrigt man jedoch die Reaktionstemperatur auf -15° , so wird nach 45 Minuten langer Einwirkung ein Polymerisationsprodukt erhalten, das zu 78% aus Diindol besteht und nur etwa 20% Triindol enthält.

73. -8° : Dieser Versuch wurde wie Vers. Nr. 30, S. 169, jedoch bei -8° angesetzt und 24 Stunden stehen gelassen. Bei dem Abgießen der über dem schwach orangefelben Öl

befindlichen Flüssigkeit in gekühlten verdünnten Ammoniak schieden sich nur Spuren eines weißen Niederschlages ab. Der zähflüssige Rückstand wurde mit wäßrigem Ammoniak bis zur vollkommenen Verfestigung zerrieben und nach Zusatz von etwas Natronlauge 15 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt, um alles Hydrofluorid zu zersetzen. Das Reaktionsprodukt wog nach dem Trocknen 2,88 g, Erw. 83°, Schmp. 87°. 1,88 g wurden der Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei nur Spuren Indols übergingen, wie die Prüfung des Destillates mittels der sehr empfindlichen Quecksilberchloridreaktion zeigte; es entstand nur eine schwache Trübung. Der Destillationsrückstand wurde mit Ligroin extrahiert, wobei nur sehr wenig in Lösung ging. Aus dem Ligroinauszug schieden sich nur minimale Mengen Diindol in der charakteristischen Form kleiner Würzchen ab. Der Rückstand (1,82 g, Erw. 113°, Schmp. 126°) wurde in wenig heißem Benzol gelöst. Nach dem Erkalten kristallisierten 0,5 g Triindol vom Schmp. 165° aus. Die Mutterlauge enthielt hauptsächlich harzartige, mit Ligroin ausfällbare Produkte.

74. — 15°: Analog dem vorhergehenden Versuch mit 2 g Indol und 25 ccm 45prozent. H_2F_2 . Das Indol verwandelte sich in eine zähe Masse, die beim Durchkneten teilweise körnig wurde. Nach 40 Minuten wurde durch einen Neubauer-Platintiegel filtriert und das Reaktionsprodukt in ein Gemisch von 20 ccm Alkohol und 5 ccm Kalilauge (50prozent.) eingetragen und nach vollständigem Umsatz in etwa 600 ccm Wasser gegossen. Die Weiterverarbeitung geschah nach dem üblichen Verfahren. 1,74 g Polym.-Prod. (87% des angewandten Indols); 1,36 g Diindol, Erw. 91°, Schmp. 96°; 0,37 g rohes Triindol, Erw. 152°, Schmp. 161°; umkryst.: 0,23 g, Erw. 162°, Schmelzpunkt 165°.

IV. Einfluß des Säurevolumens

Tab. IX gibt einen Überblick über die Versuchsergebnisse. Vergleicht man die Versuche 76 und 33, so erkennt man, daß mit Zunahme des Säurevolumens die Triindolausbeute in der gleichen Zeit bedeutend steigt, während die Ausbeute an Diindol bei diesem Versuchspaar auf den Wert Null sinkt. Wendet man 150 ccm 0,25 n-Salzsäure an, so besteht das Poly-

Tabelle IX

Säure	Chlorwasserstoffsäure						Bromwasserstoffsäure	
	+20°			+20°			+20°	
Temperatur . . .								
Reaktionsdauer . . .	16			24			48	
Mol.-Konz.	0,25			1,0			1,0	
Säurevolumen . . .	400	150	50	400	150	50	400	150
% Diindol	0	28	40	0,7	18	26	19	88
% Triindol	80	58	9	98	78	73	53	0
Versuch Nr.	78	88	75	78	18	77	81	26

merisationsprodukt unter den hier gewählten Bedingungen erst nach etwa 72 Stunden ausschließlich aus Triindol; dagegen ist dies mit 400 ccm Säure der gleichen Konzentration bereits nach 16 Stunden der Fall (Versuch 78). Ein analoges Ergebnis wurde auch mit 1 n-HCl erhalten (Versuch 75 und 18). Daß die Vermehrung des Säurevolumens nicht nur eine schnellere Abwicklung der Reaktion zur Folge hat, deuten bereits die mit je 50 ccm Säure durchgeführten Versuche 75 und 77 an. Es resultierten hierbei relativ hohe Diindolausbeuten, die bei Anwendung von 150 ccm Säure im Laufe des ganzen Polymerisationsvorganges niemals erhalten wurden. Noch deutlicher sprechen die mit Bromwasserstoffsäure ausgeführten Versuche 81 und 20. Mit 150 ccm Säure entstand überhaupt kein Triindol, während bei Verwendung von 400 ccm bedeutende Mengen davon erhalten wurden. Wir können aus diesen Befunden schließen, daß Vermehrung des Säurevolumens die gleiche Wirkung ausübt wie Temperaturerhöhung. Ein Versuch, auch mit 4 n-HCl durch Vermehrung des Säurevolumens eine Triindolbildung zu erreichen, schlug fehl. Außer Harzen konnten nur 45% Diindol isoliert werden. Ein mit 50 ccm Säure ausgeführter Versuch lieferte nach 24 Stunden 94% fast reinen Diindols, zeitigte also ein bedeutend besseres Ergebnis als die mit 150 ccm ausgeführten Versuche, so daß er als Darstellungsmethode für Diindol in Betracht kommt.

1. Versuche mit Salzsäure

Die Versuche wurden in der auf S. 162 beschriebenen Weise mit 1,5 g Indol bei +20° ausgeführt. Die Reaktionsdauer betrug 24 Stunden.

a) 0,25 n-HCl:

75. 50 ccm Säure: 1,45 g Polym.-Prod., Erw. 48°, Schmelzpunkt 75°; nach der Wasserdampfdestillation: 1,37 g, Erw. 51°, Schmp. 65°; 1,35 g: 0,59 g Diindol, Schmp. 96°, außerdem harzige Produkte. 0,27 g Extraktionsrückstand, Erw. 145°, Schmp. 154°; umkryst.: 0,14 g Triindol, Schmp. 164°.

76. 400 ccm Säure: 1,35 g Polym.-Prod., Erw. 167°, Schmp. 168°. Demnach wurde direkt reines Triindol erhalten. Eine Bildung von Diindol konnte nicht nachgewiesen werden.

b) 1 n-HCl:

77. 50 ccm Säure: 1,49 g Polym.-Prod., Erw. 89°, Schmelzpunkt 141°; 0,38 g Diindol, Erw. 102°, Schmp. 103°; 1,08 g rohes Triindol, Erw. 158°, Schmp. 160°; umkryst.: 0,75 g, Schmp. 165°.

78. 400 ccm Säure: 1,47 g Polym.-Prod., Erw. 163°, Schmp. 165°; 1,43 g mit Ligroin extrahiert: 0,01 g sehr unreines Diindol. 1,40 g Triindol, Schmp. 169°.

c) 4 n-HCl: HCl-Abspaltung mit alkoholischer Kalilauge.

79. 50 ccm Säure: 1,41 g Diindol, Erw. 105°, Schmp. 107°.

80. 400 ccm Säure, 1 g Indol: 0,81 g Polym.-Prod., Erw. 72°, Schmp. 79°; 0,45 g Diindol, Erw. 97°, Schmp. 101°.

2. Versuche mit 1n-Bromwasserstoffsäure

Die Reaktionsdauer betrug 48 Stunden. Die Versuche wurden in der gleichen Weise wie die der vorhergehenden Reihe ausgeführt. Die HBr-Abspaltung wurde mit alkoholischer Kalilauge vorgenommen.

150 ccm Säure: Versuchsdaten vgl. S. 166, Vers. Nr. 26.

81. 400 ccm Säure: 1,46 g Polym.-Prod., Erw. 75°, Schmelzpunkt 133°; 0,29 g Diindol, Schmp. 106°; 0,98 g Extraktionsrückstand, Erw. 132°, Schmp. 151°; umkryst.: 0,79 g Triindol, Schmp. 167°.

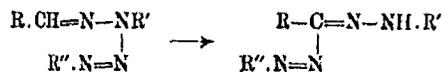
Mitteilung aus dem Institut für angewandte Chemie der Universität
Erlangen

Über die Kupplungsreaktion zwischen Aldehydrazonen und Diazoverbindungen. Zur Kenntnis der Formazylobildung

Von M. Busch und Richard Schmidt

(Eingegangen am 23. Juni 1931)

Wie schon früher dargelegt wurde¹⁾, ist die Formazylsynthese aus Aldehydrazonen an die Gegenwart eines Iminwasserstoffs im Hydrazinrest gebunden; hier greift die Diazoverbindung ein und es entstehen primär Tetrazene, „Diazohydrazone“, die sich, falls R' = Aryl, momentan in die beständigen Formazylkörper umlagern:



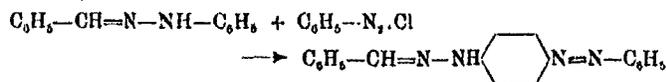
Wir haben nun auch den direkten experimentellen Beweis für diese Auffassung erbringen können, indem wir ein Diazohydranon der bezeichneten Art als krystallinen, sehr unbeständigen Körper zu fassen vermochten; es verpufft beim Schmelzen (gegen 55°) und lagert sich in Lösung schon bei Zimmertemperatur mehr oder weniger schnell in die Formazyilverbindung um. Demgegenüber sind Diazohydrazone, in denen R Alkyl, recht stabil, d. h. sie stellen sich nicht in die Formazyiform um.²⁾

Zur Gewinnung von Formazyilverbindungen aus Aldehydrazonen muß man nach dem Vorgang H. v. Pechmanns bekanntlich in alkalischem Medium, d. h. mit Diazotat arbeiten; quantitativ weit günstiger verläuft übrigens der Prozeß, wenn man die Kupplung in Alkaliacetatlösung vornimmt. Keton-

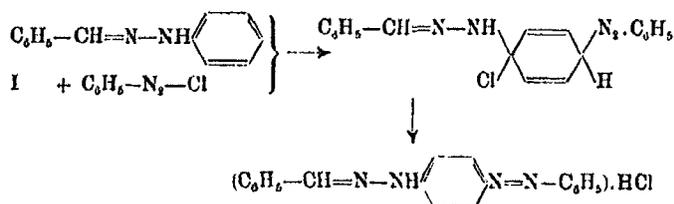
¹⁾ Ber. 59, 1162 (1920).

²⁾ Wohl u. Schiff, Ber. 33, 2741 (1900).

hydrazone werden von Diazotat kaum angegriffen, reagieren aber mit Diazoniumsalz, wobei der Verlauf des Prozesses sich je nach Wahl der Komponenten verschieden gestaltet.¹⁾ Über die Reaktion zwischen den Aldehydrzonen primärer Arylhydrazine und Diazoniumsalz liegen, soviel wir sehen, noch keine Beobachtungen vor; sie führt, wie wir fanden, nicht zu Formazylverbindungen, sondern die Kupplung vollzieht sich am Kern des Arylhydrazins. Es resultieren also Benzol-azo-hydrzone, z. B.:



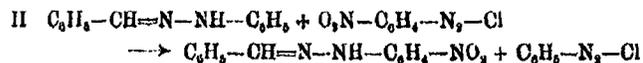
Wir sehen hier den analogen Vorgang, wie wir ihn bei Hydrazonen sekundärer Arylhydrazine mit Diazohydroxyd festgestellt haben²⁾ und wir können heute hinzufügen, daß auch letzterer mit Diazoniumsalz weit glatter verläuft. Der Iminwasserstoff des Hydrazons spielt hier bei der Kupplung offenbar keine Rolle. Im Sinne der heutigen Auffassung über den Mechanismus des Kupplungsprozesses spielt sich der Vorgang z. B. folgendermaßen ab:



Es resultiert das Benzal-(4-phenylazo-)phenylhydrazon. Zu unserer Überraschung erhielten wir die gleiche Azoverbindung, als wir p-Nitrophenyldiazoniumchlorid mit Benzalphenylhydrazon zusammenbrachten. Da wir außer dem genannten Azokörper noch Benzal-p-nitrophenylhydrazon in der Reaktionsflüssigkeit vorfanden, war der Hinweis auf den merkwürdigen Verlauf des Prozesses gegeben. Zunächst vertauscht das Nitrodiazoniumsalz partiell seine Rolle mit dem Hydrazin des Hydrazons:

¹⁾ M. Busch u. K. Schmidt, dies. Journ. 129, 151 (1930).

²⁾ Ber. 63, 1950 (1930).



Das hierbei entstandene Phenyl-diazoniumchlorid kuppelt nun mit noch unverändertem Benzal-phenylhydrazon nach I und so fällt wieder Benzal-(4-phenylazo-)phenylhydrazon an. Ähnliche Vorgänge konnten übrigens auch bei der Kupplung von Diazoniumsalz mit Ketonhydrazonen festgestellt werden.¹⁾ Das Ergebnis der Untersuchungen über das Verhalten der Hydrazone beim Kupplungsprozeß läßt sich jetzt in folgende Regeln zusammenfassen:

1. Bei der Einwirkung von Diazotat oder Diazohydroxyd auf Aldehydhydrazone primärer Arylhydrazine entstehen Formazylverbindungen, Diazoniumsalz führt dagegen zu Azohydräzonen.

2. Hydrazone sekundärer Hydrazine reagieren mit Diazotat bzw. mit Diazohydroxyd nur schwer, besser mit Diazoniumsalz. In beiden Fällen erfolgt die Kupplung am Kern des Hydrazinrestes, es resultieren also Azohydrazone. Fehlt dem Hydrazinrest ein kupplungsfähiger Kern, so bleibt das Hydrazon unverändert.

3. Ketonhydrazone reagieren mit Diazotat nicht oder nur sehr schwer; Diazoniumsalz liefert Azohydrazone oder es findet (z. B. bei nitrierten Phenyl-diazoniumsalzen) ein Austausch des Hydrazins gegen die Diazoverbindung statt.

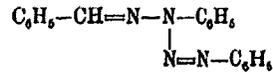
Die Entscheidung, ob im gegebenen Falle in dem stets intensiv gefärbten Reaktionsprodukt eine Formazylverbindung oder ein Azohydrazon vorliegt, läßt sich im allgemeinen leicht und schnell treffen. Die Azohydrazone weisen im Gegensatz zu den Formazylverbindungen deutlich basische Eigenschaften auf und werden aus ätherischer Lösung mit Salzsäure als tief dunkle bis fast schwarze Salze gefällt. Konz. H_2SO_4 nimmt die meist dunkelroten bis braunroten Formazylverbindungen mit mißfarbig braunen oder grünen Tönen auf, während die gelben bis rotgelben Azohydrazonbasen schön rote bis blaurote Färbungen geben. Beim Kochen mit verdünnter

¹⁾ M. Busch u. K. Schmidt, dies. Journ. (2) 129, 151 (1930).

Schwefelsäure spalten die Azohydrzone den betreffenden Aldehyd oder das Keton ab, während bei den Formazylverbindungen je nach den Bedingungen Phentriazine oder bei reduzierender Spaltung Hydrazine und Hydrazide resultieren.¹⁾

Versuche

Phenyldiazo-benzalphenylhydrazon (1-Benzal-2,4-diphenyl-tetrazen)

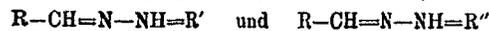


In die auf 0° abgekühlte Lösung von 5 g Benzalphenylhydrazon und 7,5 g Natriumacetat in 300 ccm Alkohol wurde die aus 2,4 g Anilin bereitete Diazoniumchloridlösung unter guter Kühlung eingetropt. Die Reaktion setzt unter Gelbfärbung der Flüssigkeit und geringer Gasentwicklung ein; nachdem die Flüssigkeit noch etwa 15 Minuten in Eiswasser gestanden, hatten sich neben Kochsalz goldgelbe, zu Büscheln vereinigte Blättchen abgeschieden. Das Produkt wurde abgesaugt, mit Wasser bis zur Entfernung des Natriumchlorids gewaschen und dann im Vakuum über H₂SO₄ getrocknet, wobei sich nach einiger Zeit eine Färbung der Substanz nach Braunrot bemerkbar machte. Das trockene Produkt färbt sich gegen 50° braun und verpufft bei 55°.

4,92 mg Subst.: 0,819 ccm N (15°, 739 mm).

C₁₇H₁₆N₄ Ber. N 18,68 Gef. N 19,17

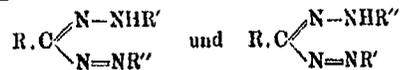
Das Tetrazen wird von Äther leicht aufgenommen; die Lösung färbt sich alsbald rot und beim Verdunsten des Lösungsmittels krystallisiert Formazylbenzol aus; die Umlagerung des Tetrazens geht also außerordentlich leicht vonstatten. An einigen Beispielen haben wir weiterhin den quantitativen Verlauf der Kupplungsreaktion mit Aldehydrazonen bei Verwendung von Diazotat und von Diazohydroxyd geprüft und bei dieser Gelegenheit nochmals die von H. v. Pechmann²⁾ bereits behandelte Frage gestreift, ob aus den Hydrazonen



¹⁾ Vgl. H. v. Pechmann, Ber. 27, 1684 (1894).

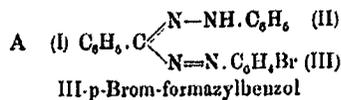
²⁾ Ber. 27, 1679 (1894).

die Isomeren

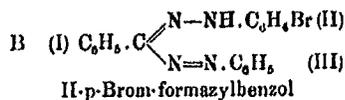


anfallen, oder identische Produkte, d. h. ob Isomerie (Desmotropie) oder Tautomerie hier obwaltet. v. Pechmann hat an Hand einer Reihe von Verbindungen, in denen R' und R'' gleich Phenyl und Toly, die Frage bekanntlich in dem Sinne entschieden, daß „gemischte Formazylverbindungen“ trotz der großen Ähnlichkeit ihrer Eigenschaften nicht als identisch oder tautomer, sondern als isomer zu betrachten sind, daß die Isomeren aber unter dem Einfluß von Reagenzien sich ineinander umlagern können.

Wir haben die beiden Isomeren



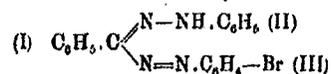
und



A aus Benzalphenylhydrazon und p-Brom-phenyldiazotat, B aus Benzal-p-bromphenylhydrazon und Phenyldiazotat aufgebaut und dabei ebenso wie v. Pechmann Produkte bekommen, die sehr große Ähnlichkeit in ihren Eigenschaften aufweisen, aber nicht identisch sind. Wir erhielten im ersten Falle (A) ein prächtig krystallisiertes Formazylbenzol, das nach sehr häufigem Umkrystallisieren den konstanten Schmp. 189° aufweist, bei B ein von dem ersten kaum zu unterscheidendes Produkt, das, vollkommen rein, bei 191° schmilzt. Der Mischschmelzpunkt wurde bei 186—187° gefunden. Unsere Beobachtung stimmt also mit denen v. Pechmanns überein: es existieren die beiden Isomeren A und B. Sie scheinen sich auch in Lösung nicht leicht ineinander umzulagern, selbst in siedendem Xylol trat keine Veränderung ein. Im Schmelzfluß erfolgt partielle Zersetzung, so daß harzige Produkte zurückgewonnen wurden.

Die beiden p-Brom-Formazylbenzole

III-p-Brom-formazylbenzol,



aus Benzal-phenylhydrazon und p-Bromphenyl-diazotat. 3,9 g Hydrazon werden in 250 ccm Alkohol gelöst; ferner stellt man eine Diazoniumsalzlösung aus 3,5 g p-Bromanilin in 25 ccm Alkohol, 2 g konz. HCl und 1,5 g NaNO₂ her. Diese beiden Lösungen läßt man gleichzeitig in auf 30—40° erwärmtes, alkoholisches Kali (5 g KOH in 25 g Alkohol) fließen, so daß Hydrazon und Diazotat in etwa äquimolekularer Menge in der alkalischen Flüssigkeit zusammentreffen. Wie schon die sofort einsetzende Stickstoffentwicklung andeutet, führt der Prozeß bei diesem Pechmannschen Verfahren keineswegs glatt zur Formazylbildung; durch partiellen Zerfall der Diazoverbindung wird die Ausbeute an Formazyl sehr beeinträchtigt. Nachdem die Reaktionsflüssigkeit sich abgekühlt und einige Stunden gestanden, wird das abgeschiedene Produkt, dem das entstandene KCl beigemischt, entweder zur Entfernung des Chlorids mit Wasser behandelt oder die Formazylverbindung mit Aceton aufgenommen; beim Verdunsten des Acetons bleibt das entstandene Brom-formazylbenzol krystallin, aber sehr unrein zurück. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Benzol-Alkohol, dann aus Aceton, gewinnt man die Substanz in metallisch glänzenden, dunkelrotbraunen Nadelchen mit lebhaftem, gelbem Reflex. Diese schmelzen in reinem Zustand bei 189° zu dunkelviolettem Öl. Die Ausbeute betrug nur etwa 10% der berechneten. In Benzol und Xylol bei Siedetemperatur leicht löslich, auch ziemlich leicht in Aceton, erheblich schwerer in siedendem Alkohol. In konz. H₂SO₄ löst sich die Substanz dunkelbraun bis rotbraun.

6,73 mg Subst.: 0,880 ccm N (20°, 731 mm).

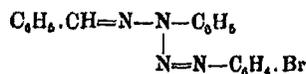
C₁₈H₁₆N₄Br Ber. N 14,78 Gef. N 14,65

Weit günstiger in quantitativer Hinsicht verläuft die Kuppung in Alkaliacetatlösung.

4,5 g p-Bromanilin wurden in salzsaurer Lösung diazotiert, bei etwa 0° 20 g Natriumacetat, gelöst in 60 ccm Wasser,

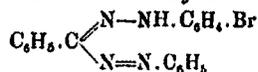
hinzugegeben und diese Flüssigkeit in die Lösung von 4,2 g Benzalphenylhydrazon in 300 ccm Alkohol bei -5° eingetragen. Dabei kommt die entstandene Formazylverbindung als bronze-glänzendes, dunkel rotbraunes Produkt zur Abscheidung; man reinigt es zweckmäßig zunächst durch Umkrystallisieren aus Benzol-Alkohol und gewinnt dadurch lebhaft metallisch glänzende, rotbraune Nadeln, die schon bei 184° schmelzen; nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Aceton steigt der Schmelzpunkt auf 189° . Ausbeute an reinem Produkt etwa 50% der berechneten. Sehr schön, in derben, blättrigen Krystallen fällt dies Formazylbenzol auch aus Xylol an; wie bereits bemerkt, wird das Sieden in Xylol gut vertragen.

Bei einem weiteren Versuch haben wir die Antidiazotatlösung aus Bromanilin mit Essigsäure schwach angesäuert und diese dann in die alkoholische Hydrazonlösung eingetragen; dabei fiel zunächst ein orangegelbes, breiiges Produkt aus, das sich in der Flüssigkeit innerhalb kurzer Frist dunkel rotbraun färbte und in die Formazylverbindung überging. Das zu einer zähen Masse zusammengeballte Produkt lieferte, in der oben angegebenen Weise gereinigt, das Formazylderivat wieder in einer Ausbeute von 50%. Wir führen diesen Versuch an, da in dem primär entstandenen, gelben Produkt sicherlich das Diazohydrazon



vorliegt, die Bildung des Zwischenproduktes also wieder deutlich in Erscheinung tritt.

II-p-Brom-formazylbenzol,



aus Benzal-p-Bromphenylhydrazon und Phenyl diazotat

Die Komponenten wurden zunächst nach dem Pechmannschen Verfahren zusammengebracht. Das vom Kaliumchlorid befreite Reaktionsprodukt krystallisiert aus Alkohol in Nadelchen, aus Aceton in derberen, blättrigen, dunkelrotbraunen Gebilden, mit lebhaftem, gelbem, metallischem Reflex. Schmelzpunkt 191° . Leicht löslich in Benzol, weniger leicht in Aceton

und sehr schwer in Alkohol, auch in der Wärme. Die Substanz zeigt ähnliche Löslichkeit, wie das oben beschriebene Isomere, wird aber von den verschiedenen Solvenzien durchweg etwas schwerer aufgenommen. Die Lösung in konz. H_2SO_4 ist dunkel rotbraun. Die Ausbeute an Formazylverbindung betrug etwa 10%, ist also nicht besser wie bei dem Isomeren. Der Mischschmelzpunkt mit dem Isomeren wurde bei 186 bis 187° gefunden.

4,96 mg Subst.: 0,659 ccm N (19°, 735 mm).

$C_{10}H_{10}N_4Br$ Ber. N 14,78 Gef. N 15,01

Bei der Kupplung von Benzal-bromphenylhydrazon mit diazotiertem Anilin in Gegenwart von überschüssigem Natriumacetat hatten wir den gleichen günstigen Erfolg wie bei Benzalphenylhydrazon und Bromphenyldiazoniumsalz, d. h. die Ausbeute an Formazylverbindung stieg gegenüber der beim Pechmannschen Verfahren von 10 auf 50%. Zur Reinigung größerer Mengen dieses Formazylderivates krystallisiert man zweckmäßig zunächst aus Benzol-Alkohol, dann aus Xylol und schließlich aus Aceton.

Ein ähnliches günstiges Resultat ergab die Kupplung von p-Nitrophenyldiazohydrat mit Benzalphenylhydrazon.

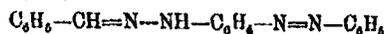
4 g Hydrazon wurden in so viel Alkohol gelöst, daß in der Kälte keine oder keine wesentliche Abscheidung erfolgt, wozu etwa 300 ccm Alkohol erforderlich. Gleichzeitig bereitet man Diazoniumsalz aus 3 g p-Nitranilin, übersättigt die Lösung mit Lauge und neutralisiert mit Essigsäure, alles bei ständiger Kühlung unter 0°. Die Diazohydratlösung läßt man nun bei -5° in die Hydrazonlösung langsam einfließen, wobei die Flüssigkeit sich allmählich dunkel rotbraun färbt. Nachdem die Operation beendet, kann man auf weitere Kühlung verzichten, läßt aber die Flüssigkeit noch einige Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Das dabei abgeschiedene dunkel rotbraune Krystallpulver wurde nach den Angaben von Wedekind und Stauwe¹⁾, die das III-Nitroformazylbenzol aus dem Benzoylameisensäurephenylhydrazon gewannen, aus Methylalkohol unter Zugabe von etwas verdünnter Schwefelsäure

¹⁾ Ber. 31, 1756 (1898).

umkrystallisiert und mit dem genannten Formazylderivat identisch befunden. Ausbeute 37% der berechneten. Die Lösung der Substanz in konz. H_2SO_4 ist im ersten Augenblick dunkelviolett, dann schlägt die Farbe in dunkel schmutzigrün um. Ein nach dem v. Pechmannschen Verfahren bereitetes Präparat zeigte die gleichen Eigenschaften, jedoch war die Ausbeute hier sehr gering.

Benzalphenylhydrazon und Phenyl diazoniumchlorid

5 g Hydrazon wurden in 200 ccm Benzol gelöst, 20 ccm absoluten Alkohols hinzugegeben und in die auf 0° abgekühlte Lösung 4 g festes Diazoniumsalz in kleinen Portionen eingetragen, wobei die Flüssigkeit sich unter schwacher Stickstoffentwicklung tief blauviolett färbt. Nachdem die Flüssigkeit noch etwa 2 Stunden bei Zimmertemperatur gestanden, hatte sich das tiefblau gefärbte Hydrochlorid des Benzal-(4-phenylazo)-phenylhydrazons



in reichlicher Menge (etwa $2\frac{1}{2}$ g) abgesetzt. Die durch Übergießen des Salzes mit Ammoniak in Freiheit gesetzte, orangefarbene Base löst sich in konz. H_2SO_4 schön gelbrot; aus Alkohol wurde sie in glänzenden, orangefarbenen Nadelchen gewonnen, die den in der Literatur¹⁾ angegebenen Schmelzpunkt von 169° aufwiesen, auch ergab die Analyse die entsprechenden Daten.

0,1207 g Subst.: 0,3369 g CO_2 , 0,0614 g H_2O . — 3,501 mg Subst.: 0,589 ccm N (19° , 732 mm).

$C_{16}H_{16}N_4$	Ber. C 76,05	H 5,34	N 18,68
	Gef. „ 76,13	„ 5,69	„ 18,94

Aus der eingeengten Reaktionsflüssigkeit konnte eine minimale Menge Formazybenzol isoliert werden.

Benzal-phenylhydrazon und p-Nitrophenyl diazoniumchlorid

5 g Hydrazon wurden in 200 ccm Benzol unter Zugabe von 20 ccm absolutem Alkohol aufgenommen und in diese Lösung 5 g Nitrophenyl diazoniumsalz in kleinen Portionen ein-

¹⁾ Tröger, Berlin u. Franke, Arch. f. Pharm. 244, 328 (1906).

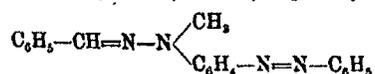
getragen. Dabei färbt sich die Flüssigkeit unter schwacher Gasentwicklung tief braunrot, zugleich beginnt die Abscheidung des dunkelblauen Hydrochlorids des Benzal-(4-phenylazo-)phenylhydrazons (vgl. oben). Aus dem Filtrat des genannten Salzes erhält man beim Verdunsten des Lösungsmittels Benzal-p-nitrophenylhydrazon, das durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt und mit dem aus Benzaldehyd und p-Nitrophenylhydrazin bereiteten Hydrazon identisch befunden wurde.

Benzal-methylphenylhydrazon und Phenyl diazoniumchlorid

Nachdem die Kupplung von Nitrophenyl-diazohydroxyd mit dem Hydrazon in sehr geringer Ausbeute Benzal-(p-nitrobenzolazo)-methylphenylhydrazon liefert¹⁾, war noch der Verlauf des Prozesses bei Verwendung von Diazoniumsalz zu verfolgen.

4 g Hydrazon wurden in 120 ccm Aceton unter Zugabe von 20 ccm Alkohol gelöst und 4 g festes Phenyl diazoniumchlorid bei 0° eingetragen. Da das Salz nur sehr langsam aufgenommen wurde, ließen wir die Flüssigkeit unter öfterem Umschütteln auf Zimmertemperatur sich erwärmen, wobei unter Dunkelfärbung eine nur schwache Stickstoffentwicklung zu beobachten war. Nachdem auch nach längerer Zeit (2 Tage) das Salz der erwarteten Azoverbindung nicht zur Abscheidung kam, wurde das Aceton zum größeren Teil im Vakuum abdestilliert, in den Rückstand etwas gasförmige HCl eingeleitet und nun mit reichlich Äther versetzt. Auf diese Weise wurde eine allerdings geringe Menge eines tiefblauen Salzes erhalten. Die mit NH₃ in Freiheit gesetzte Base ist gelb; sie läßt sich aus Alkohol umkrystallisieren und wird dabei in orangegelben, glänzenden Blättchen vom Schmp. 156° erhalten. Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform und Aceton, schwerer in Alkohol.

Der Stickstoffgehalt der Base entspricht dem des erwarteten Benzal-(4-phenylazo)-methyl-phenyl-hydrazons.



¹⁾ Ber. 63, 1950 (1980).

8,725 mg Subst.: 0,508 ccm N (19°, 739 mm).

$C_{10}H_{10}N_4$ Ber. N 17,84 Gof. 18,25

Wir haben bei dem vorliegenden Versuch auch in Benzol gearbeitet, jedoch trat hier starke Verschmierung des Reaktionsproduktes ein. Quantitativ viel günstiger verläuft die Reaktion zwischen Benzal-methyl-phenyl-hydrazon und p-Nitrophenyldiazoniumchlorid.

Die energischere Wirkung des letzteren gegenüber der nicht nitrierten Diazoniumverbindung kommt auch hier deutlich zum Ausdruck.

4 g Hydrazon wurden in 150 ccm Eisessig gelöst und bei Zimmertemperatur 3,5 g Nitrophenyldiazoniumchlorid eingetragen. Nach etwa 2 Stunden hatten sich 1,3 g eines tief blauvioletten Salzes abgeschieden. Die mit NH_3 in Freiheit gesetzte Base krystallisierte aus Amylalkohol in braunroten, bronzeglänzenden Prismen, die bei 201° schmolzen und sich identisch erwiesen mit dem von E. Bamberger¹⁾ erhaltenen Kupplungsprodukt. Die Ausbeute beträgt 18% der berechneten, während mit Diazohydroxyd nach Bamberger nur etwa 5% anfallen.

¹⁾ Ber. 29, 1387 (1896).

Mitteilung aus dem Chemisch-Technischen Laboratorium der Technischen Hochschule München.

Über Antidiazotate und ihre Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen in Substanz und auf der Faser

Von Hans Th. Bucherer und Egbert Mühlau

Mit einer Figur

(Eingegangen am 11. Juni 1931)

Theoretischer Teil

I. Die Antidiazotate

Die Vorstellungen über die chemische Natur der Diazoverbindungen erfuhren durch die Arbeiten von Schraube¹⁾ und Schmidt (im Jahre 1894) und unabhängig davon durch Hantzsch und Bamberger eine bedeutende Erweiterung.

Nach Schraube und Schmidt lagert sich Diazobenzolkalium durch Strukturänderung in das Kaliumsalz des Phenylnitrosamins um:



eine Auffassung, die durch Hantzsch widerlegt und in stereochemischem Sinne umgedeutet wurde.

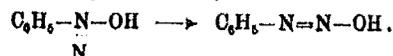
Trägt man das durch Diazotieren von p-Nitranilin erhaltene p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid in verdünnte Alkalilauge ein, so bildet sich sofort schon bei gewöhnlicher Temperatur die dem Phenylnitrosamin analoge K- bzw. Na-Verbindung des „p-Nitrophenylnitrosamins“²⁾, die sich in goldgelben, krystallwasserhaltigen Blättchen abscheiden läßt und die, als sogenanntes „Nitrosaminrot“³⁾ in den Handel gebracht, für die Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser (z. B. für Pararot) Verwendung

¹⁾ Ber. 27, 514 (1894).

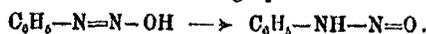
²⁾ Schraube u. Schmidt, Ber. 27, 514 (1894); V. Pechmann u. Frobenius, a. a. O. 672; Bamberger, a. a. O. 1951; Hantzsch, a. a. O. 2369.

³⁾ Erdmann, Chem. Industrie 17, 291 (1894).

findet. Später erhielt Hantzsch¹⁾ beim Schütteln einer Benzoldiazoniumchloridlösung mit feuchtem, frisch bereiteten Silberoxyd unter Eiskühlung eine alkalisch reagierende Lösung des Benzoldiazoniumhydroxyds, das sich jedoch nach kurzer Zeit in eine, in freiem Zustand nicht faßbare Säure, das sogenannte normale (Syn-)Diazohydrat, umlagerte:



Diese normalen Diazohydrate lagern sich beim Stehen, z. T. erst beim Erwärmen, in beständigere isomere Körper um, die zunächst als Nitrosamine angesprochen wurden:



Allein, durch Hantzsch wurden diese Ansichten widerlegt. In seiner Schrift über die Diazoverbindungen²⁾ gibt Hantzsch eine zusammenfassende Schilderung seiner abweichenden Auffassung. Bei den Diazobenzolverbindungen RN_2X sind nach Hantzsch, je nach der verschiedenen Konfiguration und Konstitution des anorganischen Komplexes (N_2X), folgende Klassen zu unterscheiden:

1. Diazoniumsalze vom Charakter der Ammoniumsalze und dem Typus $\text{R}-\underset{\text{N}}{\text{N}}-\text{X}$.

2. Diazoverbindungen von azoähnlichem Charakter und vom Typus $\text{R}-\text{N}=\text{N}-\text{X}$, die bisweilen in zwei Stereoisomeren — nicht Strukturisomeren gemäß früheren Anschauungen — auftreten, als:

a) Syndiazoverbindungen, auch normale Diazokörper genannt, primäre, labile Form: $\text{R}-\underset{\text{X}}{\text{N}}-\text{N}$.

b) Antidiazoverbindungen, auch Isodiazokörper genannt; sekundäre, stabile Form: $\text{R}-\underset{\text{N}-\text{X}}{\text{N}}$.

¹⁾ Ber. 31, 340 (1898).

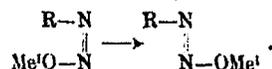
²⁾ Hantzsch u. Reddelien, Die Diazoverbindungen, Springer, Berlin 1921.

Sie bilden, soweit es sich um den Typus $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{N} \\ \parallel \\ \text{N}-\text{OMe} \end{array}$ handelt, den Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

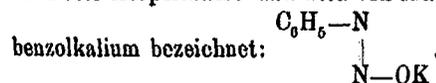
Über die Bildungsweisen und Eigenschaften dieser Antidiazotate ist ergänzend folgendes anzufügen.

Syndiazotate entstehen durch Eintragen der Diazoniumsalzlösungen in Ätzalkali schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Diese Verbindungen von der Formel $\begin{array}{c} \text{R}-\text{N} \\ \parallel \\ \text{Me}'\text{O}-\text{N} \end{array}$ sind sehr unbeständig und lagern sich in die stabileren Antikörper um, wozu meist höhere Temperaturen (etwa 140°) notwendig sind:



Bei der Darstellung der Antidiazotate aus Syndiazotaten oder Diazoniumsalzen erkennt man gemäß Schraube und Schmidt das Ende der Umwandlung daran, daß die Farbstoffbildung mit Phenolen nicht mehr oder nur noch sehr langsam erfolgt, entsprechend der Tatsache, daß die Antidiazotate, im Gegensatz zu den leicht kuppelnden Syndiazotaten in alkalischer Lösung schwierig oder gar nicht mit Phenolen zu Azofarbstoffen kuppeln. Das von Schraube und Schmidt erhaltene sogenannte Phenylnitrosaminkalium gehört zu dieser Körperklasse und wird von Hantzsch als Antidiazobenzolkalium bezeichnet:

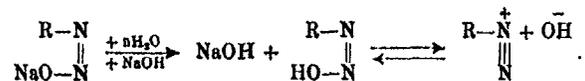


Die Antidiazotate, denen die allgemeine Formel $\begin{array}{c} \text{R}-\text{N} \\ \parallel \\ \text{N}-\text{OMe} \end{array}$ zukommt, sind wesentlich beständiger als die Syndiazotate und durch einige Reaktionen von ihnen unterschieden. Auch sie werden durch Mineralsäuren in Diazoniumsalze zurückverwandelt; doch gelingt es durch Essigsäure, die freien Hydrate aus ihren Salzen zu gewinnen.

Es bedarf nach einer kurzen Schilderung der Beziehungen, die zwischen Diazonium-, Syn-, Antidiazotat-Verbindungen und Nitrosaminen nach Hantzschs Meinung bestehen.

1. Beziehungen zwischen Diazonium- und Syndiazoverbindungen (Strukturisomerie)

Durch neuere experimentelle Untersuchungen über die Säuresalze des sogenannten Diazobenzols wies Hantzsch¹⁾ ihre bis ins Kleinste gehende Analogie mit den Ammoniumsalzen nach, womit er die Blomstrandsche Diazoniumformel weiter erhärtete. Die Umlagerung von Diazoniumsalzen in Syndiazokörper vollzieht sich fast vollständig nur bei erheblichem Überschuß von Alkali. In stark verdünntem Alkali ist nach Hantzsch die Umwandlung nur eine teilweise, indem ein Gleichgewicht zwischen Diazonium- und Syndiazoverbindung gebildet wird. Die Syndiazokörper zeigen in wäßriger Lösung Ionisationsisomerie²⁾, d. h. sie werden, in ähnlicher Weise wie viele Pseudosalze und Pseudosäuren, beim Übergang in wäßrige Lösung in die Ionen der isomeren echten Diazoniumverbindungen (Diazoniumhydroxyde) verwandelt. In wäßriger Lösung eines Syndiazohydrates besteht demnach ein Gleichgewicht zwischen undissoziierter Diazoverbindung und dissoziierter Diazoniumverbindung, wie optische und Leitfähigkeitsmessungen ergeben haben³⁾.



2. Beziehungen zwischen Syn- und Antidiazoverbindungen (Stereoisomerie)

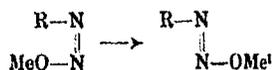
Abgesehen von gewissen sehr beständigen Synverbindungen, die nur durch besondere chemische Eingriffe zur Umlagerung gezwungen werden können, lassen sich Synkörper im allgemeinen leicht zu Antikörpern isomerisieren. Hierfür bietet die bereits erwähnte leichte Darstellungsweise des p-Nitrobenzolanitridiazotats⁴⁾ aus diazotiertem p-Nitranilin ein lehrreiches Beispiel. Bei diesem Isomerisationsvorgang:

¹⁾ Ber. 28, 1784 (1895).

²⁾ Hantzsch, Ber. 33, 2161 (1900).

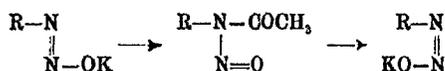
³⁾ Hantzsch u. Lifschitz, Ber. 45, 3011 (1912); Hantzsch u. Davidson, Ber. 31, 1612 u. 1621 (1898).

⁴⁾ Möhlau-Bucherer, Farbenchemisches Praktikum, III. Aufl. 1926, S. 73.

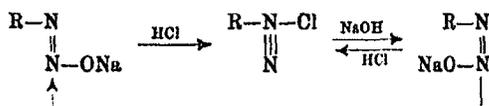


üben die Substituenten im Benzolrest einen merklichen Einfluß auf die Isomerisationsgeschwindigkeit aus, derart, daß Methylgruppen sie hemmen, Halogene und andere negative Gruppen sie beschleunigen. So sind die Trimethylbenzol- und Anisolsyndiazotate mit den Resten $[(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2]$ und $[\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4]$ sehr schwer isomerisierbar, leichter schon Syndiazobenzol-Kalium $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}_2-\text{OK}$ bei Temperaturen oberhalb 100° ¹⁾, das p-Bromderivat bereits beim Kochen, die Verbindung $\text{KO}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}_2-\text{OK}$ langsam bei gewöhnlicher Temperatur, während bei der Einwirkung von Alkali auf das p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid das p-Nitrosyndiazobenzol-K sich anscheinend sofort umlagert, so daß dieses Synsalz überhaupt nicht isolierbar ist.

Es ist mit Nachdruck zu betonen, daß nach Hantzschs Meinung²⁾ die unmittelbare Rückverwandlung von Anti- in Synverbindungen ebensowenig möglich ist, als die unmittelbare Rückverwandlung von Cis- in Transäthylenkörper. Nur mittelbare Rückverwandlung, etwa durch Acylierung des Antidiazotats und folgende Zersetzung des entstandenen Nitrososäureanilids:



oder durch Säureeinwirkung auf Antidiazotate im Sinne des Kreislaufes



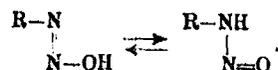
ist möglich, ein Umstand, der für die Auslegung des Kupplungsvorganges von Antidiazotaten in alkalischer Lösung, wobei eine solche vermittelnde Umwandlungsreaktion nicht in Betracht kommen kann, zu beachten ist (vgl. unten).

¹⁾ Schraube u. Schmidt, a. a. O.

²⁾ Vgl. S. 58 seiner Schrift über die Diazoverbindungen.

8. Beziehungen zwischen Antidiazoverbindungen und echten Nitrosaminen (Strukturisomerie)

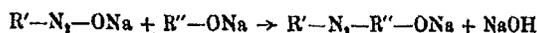
Aus Antidiazotaten werden durch Essigsäure Antidiazohydrate in Freiheit gesetzt, die teilweise so beständig sind, daß sie als farblose, krystalline Substanzen isoliert werden können. Sie erleiden sehr leicht eine Umlagerung zu primären Nitrosaminen¹⁾:



Die Isomerisation des Antidiazohydrates zum echten Nitrosamin findet rasch in Wasser, sehr rasch in Benzol- und Chloroformlösung statt. Diese Verbindungen sind als Pseudosäuren aufzufassen, da sie Nicht-Elektrolyte von neutraler Reaktion sind, die mit β -Naphthol noch langsamer als die isomeren Antidiazotate kuppeln. Die farblosen Antidiazohydrate dagegen sind als Aci-form der echten Nitrosamine anzusprechen und stehen in wäßriger Lösung mit ihnen im Gleichgewicht. Negative Substituenten im Benzolrest (Halogen, NO_2) begünstigen die Umwandlung in Nitrosamin, so daß p-Nitrophenylnitrosamin, das bereits durch Auflösen des entsprechenden Antidiazohydrats in Chloroform oder Benzol erhalten wird, der beständigste Vertreter dieser Gruppe ist.

Auf Grund der vorangegangenen Darlegungen lassen sich im Anschluß an die im Laufe unserer Arbeit gemachten Beobachtungen hinsichtlich der Kupplungsreaktion mit Antidiazotaten folgende Anschauungen gewinnen.

Bei der Kupplung von Antidiazotaten mit Azomkomponenten in alkalischen Medien bleibt die Lösung nicht nur alkalisch, sondern sie wird durch das dem Nitrosamin entstammende Alkali:



noch stärker alkalisch als sie vor der Farbstoffbildung war. Da eine mittelbare Rückverwandlung (vgl. oben) des Diazokörpers in den Synkörper durch Säurewirkung bei diesen Vor-

¹⁾ Hantzsch u. Pohl, Ber. 35, 2986 (1902); Hantzsch, Ber. 45, 3036 (1912); Bamberger, Ber. 45, 2058 (1912); Hantzsch u. Lifschitz (Optische Untersuchungen), Ber. 45, 3033 (1912)

gängen nicht in Frage kommt und da nach Hantzschs Darlegungen (vgl. S. 197) eine unmittelbare Rückverwandlung der stabilen Anti- in die labile Synform nicht möglich ist, kommt für diese Art der Farbstoffbildung in alkalischer Lösung also nur die Kupplungsfähigkeit des seine Antikonfiguration beibehaltenden Antikörpers in Betracht.

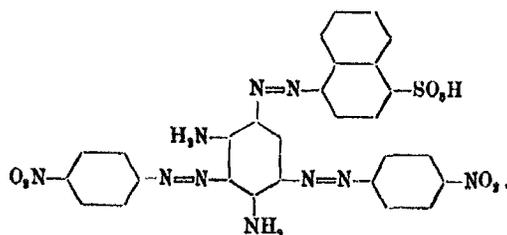
Durch die Einführung gewisser negativer Gruppen in den Benzolkern, besonders in p- und o-Stellung zur Diazogruppe, gewinnen die im allgemeinen nicht oder nur äußerst träge reagierenden Antidiazotate so erheblich an chemischer Energie, daß ihr Kupplungsvermögen einen hohen Betrag annimmt, wie das Beispiel des Antidiazotates aus p-Nitranilin zeigt. Mit diesem erhöhten Kupplungsvermögen geht nach Hantzsch die leichte Umlagerungsmöglichkeit der entsprechenden Syn- in die Antiform und damit die größere Haltbarkeit der letzteren sowie die leichtere Umwandlungsfähigkeit des freien Antikörpers in sein Nitrosamin Hand in Hand.

Die im experimentellen Teil auf S. 224 beschriebenen Versuche, die sich mit der Feststellung der kupplungshindernden Wirkung von Ätznatron auf ein im molekularen Verhältnis angewendetes Lösungsgemisch der beiden Komponenten p-Nitro-anti-diazobenzol-Na und β -Naphthol-Na befassen, zeigen, daß mit zunehmender Konzentration der Natronlauge die Kupplungsgeschwindigkeit stetig abnimmt, bis man schließlich an eine Konzentrationsgrenze für Ätznatron gelangt, jenseits welcher keine Farbstoffbildung mehr stattfindet, obwohl — und dieses ist mit Nachdruck zu betonen — beide Farbstoffkomponenten sich noch vollständig in Lösung befinden. Eine aussalzende Wirkung des Ätzalkalis kommt für die Erklärung der Kupplungshemmung also von vornherein nicht in Betracht.

II. Die Entwicklung von Azofarbstoffen nach älteren und neueren Methoden; Einführung leicht gewinnbarer Antidiazotate in die Technik und deren praktische Bedeutung

Die sogenannten „Entwicklungsfarbstoffe“ müssen, falls sie den Echtheitsanforderungen (besonders in bezug auf Wasser und Wäsche) entsprechen sollen, wasserunlösliche, festhaftende Pigmente sein. Die erforderliche Unlöslichkeit ist in der Regel

gegeben, wenn Sulfo- oder Carboxylgruppen nicht oder bei einem großen Molekül nur in sehr beschränkter Zahl vorhanden sind, wie bei dem braunen auf S. 235 ff behandelten (Dis- bzw.) Trisazofarbstoff aus diazo-p-Nitranilin und Naphthion-säure-diazo-m-phenylendiamin:



Im Jahre 1880 beantragte Fr. Grässler¹⁾ die Patentierung eines Verfahrens zur Bildung von Azofarbstoffen auf der Faser durch Erhitzen eines Gemenges primärer Amine, Phenole oder Naphthole mit Ammoniumnitrit bzw. Na-Nitrit und Ammoniumsalzen. Drückt man ein solches in der Kälte beständiges Gemisch mit Verdickungsmitteln, wie Tragant, arabischem Gummi, Dextrin, Albumin und ähnliche auf Baumwollgewebe auf, so vollziehen sich beim Erwärmen (Dämpfen, warm Verhängen) infolge der Dissoziation des Ammoniumsalzes, die für die Farbstoffbildung erforderlichen Prozesse der Diazotierung und Kupplung direkt auf der Faser. Das Ammoniumsalz wirkt als gelinde Säurequelle. Das Verfahren, das nur in vereinzelten Fällen brauchbare Ergebnisse lieferte, hat sich in der Technik nicht einbürgern können.

Mehr Erfolg hatte ein ebenfalls 1880 patentiertes Verfahren der englischen Firma R. Holliday und Sons²⁾ in Huddersfield, darin bestehend, daß die vegetabilische (auch animalische) Faser mit einer heißen wäßrigen Lösung eines Naphthols gesättigt, nach dem Erkalten durch die mineralisaure Lösung einer Diazoverbindung genommen und endlich zum Zwecke der Farbstoffbildung durch verdünnte Natronlauge gezogen wird. Dieses Verfahren bildet die Grundlage der

¹⁾ D.R.P. 14950, Kl. 22.

²⁾ Engl. Patent Nr. 2757 (6. 7. 1880); vgl. auch 1638 (1881), 2946 (1882), 2580 (1885).

verbesserten heutigen Methode zur Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser.

Das von H. Schmid 1881 bei der Société industrielle von Rouen versiegelt hinterlegte, 1890 eröffnete Schreiben enthält eine Vorschrift, wonach die Baumwolle mit Nitritlösung getränkt und mit einer Verdickung, die die Farbstoffkomponenten nebst der Säure enthält, bedruckt wird. Diazotierungs- und Kupplungsvorgang spielen sich ähnlich der Methode von Gr ssler (vgl. oben) auf der Faser ab. Im letzteren Falle findet die Entwicklung unter gleichzeitiger Bindung der  berschussigen Säure durch eine Ammoniakdampfpassage statt.

An die von B. Fischer und H. Michaelis¹⁾ 1886 patentierte Darstellung von Oxyazofarbstoffen durch Kombination der ziemlich beständigen Diazoaminverbindungen mit Phenolen oder deren Sulfonsäuren sei nur kurz erinnert.

Von den Farbenfabriken vormals Fr. Bayer & Co. wurde in dem Patent Nr. 43433 (Klasse 8) vom 29. 8. 1887 ein abgeändertes Verfahren geschildert. Hiernach wird die verdickte wässrige Lösung der Diazoverbindung auf das Gewebe aufgedruckt und dasselbe nach dem Trocknen durch eine mit freiem oder kohlen-saurem Alkali alkalisch gehaltene Phenol-lösung gezogen. Sorgfältiges Waschen und Seifen beendigen, wie im allgemeinen, auch diesen Färbeprozess.

Ein weiteres Verfahren der Firma Kalle & Co.²⁾ in Biebrich a. Rh. besteht darin, ein auf die Faser gebrachtes Gemisch von diazotierbarem Amin, einer Säure und einem Phenol der Einwirkung von salpetriger Säure auszusetzen.

Eine Reihe von Verbesserungsvorschlägen, die sich dem Verfahren von Holliday nähern, folgt zunächst in der Literatur.

1889 veröffentlichten die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M. sorgfältig ausgearbeitete „Vorschriften zur Erzeugung unlöslicher Azofarbstoffe auf der Baumwollfaser“, und bald ließen auch andere Farbenfabriken derartige Vorschriften erscheinen.

Es hat sich gezeigt, daß man zur Erzeugung unlöslicher Azofarbstoffe auf der Baumwollfaser, wobei die Kupplung mit

¹⁾ D. R. P. 40830, Klasse 22.

²⁾ Franz. Patent Nr. 284226 von 1898.

Phenolen von vorwiegendem praktischem Interesse ist, am vorteilhaftesten so verfährt, daß man zunächst die Baumwolle mit einer alkalischen Lösung eines Phenols (Naphthols) tränkt — sog. „Klotzprozeß“, auch „Grundieren“ genannt — und dann die Faser durch ein schwach saures Diazoniumbad — sog. „Entwicklungsbad“ — nimmt. Von den beiden Naphtholen spielen β -Naphthol und seine Derivate als Grundierungsmittel bei weitem die wichtigste Rolle, während als Diazokomponenten für den Zweck der Entwicklung eine Anzahl diazotierbarer primärer Amine bzw. Diamine zu nennen sind.

Das früher übliche Vorklotzen des ganzen Gewebes mit alkalischer β -Naphthollösung beim Drucken bedeutete jedoch einerseits eine Verschwendung an β -Naphthol, andererseits aber macht sich an den Stellen, die weiß bleiben sollen, der Überschuß von β -Naphthol in sehr unliebsamer Weise bemerkbar, indem das Weiß durch die bräunlichen Oxydationsprodukte des β -Naphthols angeschmutzt wird. Es bedarf daher eines nachträglichen Reinigungsprozesses (meistens Chlorens), um ein tadelloses Weiß neben Rot zu erzeugen.

Das nächstliegende Bestreben der Farbenfabriken war es, dem Färber den mit großer Sorgfalt auszuführenden Prozeß des Diazotierens zu ersparen durch Herstellung von Diazoverbindungen in fester, haltbarer Form.

Es gelang u. a. den Höchster Farbwerken die Herstellung haltbarer Diazoniumsalze. Genannt seien Azophorrot PN¹⁾ (aus p-Nitranilin), Azophororange N (aus m-Nitranilin) und Azophorblau (aus Dianisidin).

Von ganz besonderem Interesse aber und als Grundlage für vorliegende Arbeit wichtig ist eine Reihe haltbarer Antidiazotate in Teigform, von denen das „Nitrosaminrot“²⁾ der Badischen, das p-Nitrobenzol-anti-diazotat als typischer Vertreter genannt sei.

Die wichtige Erfindung der „Nitrosamine“ gab Veranlassung zu ausgedehnten Versuchen, diese ausgezeichnet haltbare Form der Diazoverbindungen den Zwecken der Färberei und Druckerei nutzbar zu machen. Zunächst boten diese Nitrosamine für den Färber den großen Vorteil, daß sie

¹⁾ D. R. P. 85387 u. 94495.

²⁾ Nitrosaminrot, D. R. P. 78874, Klasse 12.

nicht nur in der handelsüblichen Teigform, sondern auch in wäßriger Lösung haltbar sind und daher die Herstellung haltbarer Druckfarben ermöglichen. Dazu kommt noch, daß die Nitrosaminlösungen neutral bzw. gewünschtenfalls alkalisch reagieren und infolgedessen für die Druckmaschinen besser geeignet sind.

Andererseits war von Bedeutung, daß die Nitrosamine, im Gegensatz zu den Diazoniumverbindungen (vgl. S. 195) außerordentlich träge kuppeln. Aber gerade diese geringe Kupplungsfähigkeit der Nitrosamine gestattet dem Färber und Drucker, die beiden Farbstoffkomponenten (z. B. β -Naphthol und Nitrosamin) in der Druckfarbe zu vereinigen, ohne daß sofortige Farbstoffbildung eintritt. Man war daher in die Lage versetzt, ohne vorheriges Klotzen das baumwollene Gewebe nur an denjenigen Stellen zu bedrucken, an denen der Azofarbstoff entwickelt werden sollte, während der übrige Teil der Oberfläche — in vielen Fällen also der bei weitem überwiegende Teil — in seiner Reinheit erhalten wurde.

Die Schwierigkeit, nach dem Aufdrucken der alkalischen Druckfarbe den Farbstoff zu entwickeln, überwand man nach Patent 81791 in der Weise, daß man durch die Einwirkung von essigsaurer Tonerde in besonderem Maße die Azokupplung herbeiführte. An Stelle von essigsaurer Tonerde können auch Ammonsalze bzw. Tonerde selbst verwendet werden; ferner zeigte sich, daß auch Verbängen allein — d. h. feuchte Wärme in Verbindung mit der Kohlensäure der Luft — wenn auch erheblich langsamer, zum Ziele führt.

Nach den darüber vorliegenden Literaturangaben (vgl. D. R. P. 204702) hat jedoch dieses scheinbar so naheliegende Verfahren in der Praxis wenig Anwendung gefunden, weil die Entwicklung der Farbe aus Nitrosaminen und z. B. β -Naphthol in keinem Falle diejenige Vollkommenheit erreichte, die bei Anwendung der Diazoniumverbindungen erzielt werden konnte. Aus diesem Grunde schlägt das Patent 204207 die Verwendung von 2,1-Naphtholsulfonsäure und das Patent 238841 die Verwendung von 2,1-Naphtholcarbonsäure an Stelle von β -Naphthol vor. Das Patent 204799 sucht das langdauernde Verbängen (wodurch im allgemeinen die besten Ergebnisse auch bezüglich des Tones erzielt wurden) dadurch abzukürzen, daß der Druck-

farbe leicht verseifbare Säureester zugefügt werden, wodurch die Azokupplung beschleunigt wird.

Man erkennt schon aus dem letzterwähnten Patent das Bestreben der Technik, das Alkali durch Zusatz eines das Alkali während des Entwicklungsprozesses bindenden Mittels unschädlich zu machen. Andererseits kann es dem Färber und Drucker nicht entgehen, daß ein Mangel an Alkali in der Druckfarbe deren Beständigkeit vor dem Druck wesentlich herabsetzt, indem bei stundenlangem Stehen, wie dies die Technik erfordert, eine allmähliche Farbstoffbildung schon in der Druckfarbe beginnt, die sich später in reibunechten Färbungen sehr unliebsam bemerkbar macht.

Ein weiterer Schritt zur Verbesserung des Druckverfahrens wurde von Griesheim-Elektron unternommen, wobei es sich vor allem darum handelte, die Schwierigkeiten zu überwinden, die die stark alkalische Beschaffenheit der Druckfarbe bei der Entwicklung der Azofarbstoffe bereitet.

Im D. R. P. 291076 sind derartige Präparate, die Antidiazotat, mit einer Azokomponente gemischt, in haltbarer trockener oder Teigform enthalten, beschrieben. Es ist von Mischungen aus Nitrosamin-Alkalisalzen und Alkalisalzen der 2,3-Oxynaphthoesäurearylamide, die sich zur Herstellung echter Färbungen als geeignet erwiesen haben, die Rede. Die in den Handel gebrachten Produkte sind durch Zusatz von 2–6% freiem Ätznatron haltbar gemacht. In dem genannten Patent ist darauf hingewiesen, daß Mischungen von Nitrosaminalkalisalzen und β -Naphtholalkalisalzen recht wenig beständig sind.

In der vorliegenden Arbeit ist der Frage der Haltbarkeit solcher Mischungen auf Grund experimenteller Untersuchungen besondere Aufmerksamkeit gewidmet worden, wobei es darauf ankommt, genau die Grenzen zu ermitteln, die bei der Zugabe von Alkali einzuhalten sind, wenn man eine Haltbarkeit für verschieden lange Zeiträume herbeizuführen wünscht. Nähere Einzelheiten darüber sind auf S. 224ff zu ersehen.

Im Oktober 1924 ist von der „I.-G.“ ein Produkt unter der Bezeichnung „Rapidecht-Bordo B in Teig“ in den Handel gebracht worden, das der Klasse der sogenannten „Rapidechtfarben“ angehört. Es wird nach dem im D. R. P. 298236 beschriebenen Verfahren hergestellt, und zwar spielt beim

Druck insbesondere das neutrale Chromat eine ausschlaggebende, bisher noch nicht aufgeklärte Rolle. Nach Angabe der Patentschrift bilden sich mit Azofarbstoffen dem Dämpfen widerstehende Lacke. Ob diese Erklärung zutrifft, bedarf wohl noch weiterer Untersuchungen, denn es erscheint sehr fraglich, ob derartige Lacke, wenn darunter Chromlacke verstanden sein sollen, unter den in der Patentschrift genannten Bedingungen entstehen, da mit überschüssiger Natronlauge gearbeitet wird, und wenn eine Lackbildung möglich wäre, könnte es zweifelhaft sein, ob sie für den Ton der entwickelten Azofarbstoffe günstig sein würde.

Die Beobachtungen bei der Entwicklung des Farbstoffes aus p-Nitranilin und β -Naphthol lassen erkennen, daß ohne Chromatzusatz eine starke Verschiebung des Tones von einem leuchtenden Alizarinrot nach einem trüben Violett stattfindet. Äußerlich ist in vorliegendem Fall die Wirkung des Chromatzusatzes darin zu erblicken, daß diese unerwünschte Verschiebung des Farbtones durch neutrales Chromat, wenn auch nicht vollkommen, so doch zum allergrößten Teil verhindert wird. Auch das Beispiel des p-Nitroanisidin-diazo- β -Naphthols ließ deutlich erkennen, daß die Griesheimer Chromat-Entwicklung keine vollkommene Lösung des Problems darstellt, während die im experimentellen Teil beschriebenen Versuche zu einem Entwicklungsverfahren führten, das durch den reinen, leuchtenden Ton des aus den genannten Komponenten erzeugten Azofarbstoffs ausgezeichnet ist.

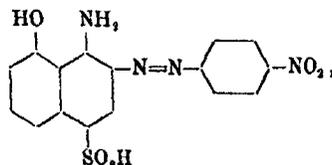
Ergänzend sei im Hinblick auf den weiteren Gegenstand der vorliegenden Arbeit noch darauf hingewiesen, daß die Färbereitechnik sich nicht damit begnügt hat, Azofarbstoffe aus farblosen Komponenten auf der Faser zu erzeugen, sondern daß sie dazu auch verwickelt gebaute Polyazofarbstoffe (für die verschiedenartigsten Töne, wie Blau, Blaugrün, hellere und dunklere Braun und Schwarz) benutzte, die die Eigenschaft besitzen, auf Baumwolle sich auffärben zu lassen, um dann auf der Faser als Diazo- oder Azokomponenten weiter gekuppelt zu werden.

Die ersten Farbstoffe dieser Art gehören zur Gruppe der sogenannten Ingrainfarben von Green. Ihnen schließen sich später an gewisse Diaminfarben von Cassella (z.B. Diamin-

schwarz) und entsprechende Farbstoffe der anderen Farbfabriken.

Auf einer etwas anderen Reaktion beruht die Entwicklung derjenigen Farbstoffe, die als Azokomponenten fungieren, indem sie nach dem Auffärben durch Kuppeln mit einer Diazoverbindung (meist mit diazotiertem p-Nitranilin) entwickelt werden.

Man ist dann noch einen Schritt weitergegangen, indem man erkannte, daß ein auf der Affinität der Farbstoffe beruhender Färbeprozess nicht immer erforderlich ist, sondern daß es möglich ist, auf dem Wege des Klotzens auch solche Farbstoffe auf der Faser zu entwickeln, die entweder keine oder nur geringe Affinität zur Baumwollfaser besitzen, die also beim Entwicklungsprozess etwa dieselbe Rolle spielen wie das farblose β -Naphthol bei der Erzeugung von Pararot. In vielen Fällen läßt sich daher der auf dem Vorklotzen beruhende Entwicklungsprozess in der Weise durchführen, daß man den wasserlöslichen Monoazofarbstoff, statt ihn zunächst dem Gewebe einzuverleiben und erst dann zu entwickeln, unmittelbar mit dem Nitrosamin als haltbare Nitrosamindruckfarbe aufdrückt und nun in ähnlicher Weise wie beim Pararot die Kuppelung auf der Faser vollzieht. Als Beispiel eines Entwicklungsfarbstoffes der letztgenannten Art sei angeführt das Azobraun von S. 235 ff. Für Schwarzentwicklungen wurde außer dem „Nigrophor“¹⁾ aus sauer gekuppelter 1,8-Amino-naphthol-4-sulfonsäure,



wie z. B. auch das „Nigrogen B“²⁾ von der BASF in den Handel gebracht, dessen Konstitution und Verhalten gegenüber diazotiertem p-Nitranilin und dessen Antidiazotat näher untersucht wurde.

Nach dem Patent 122 475 (1901) der BASF lassen sich Peridiaminsulfonsäuren, wie Bucherer fand, mit Ketonen, z. B. Aceton, kondensieren, ohne daß die Kuppelungsfähigkeit dieser Säuren darunter leidet. Ferner ist in späteren Patenten

¹⁾ D. R. P. 116 676, 119 958, 140 955, 269 065. ²⁾ D. R. P. 122 475.

der BASF¹⁾ die Erzeugung hauptsächlich schwarzer Disazofarbstoffe aus „Nigrogen B“ und diazotiertem p-Nitranilin erwähnt, die sich durch Chlor- und Lichtechtheit auszeichnen.

III. Direkte Druckmethoden für Baumwollware und deren praktische Anwendung

Überblickt man die im vorhergehenden Abschnitt II dargelegte Entwicklungsgeschichte unter besonderer Berücksichtigung der mit der Verwendung von Nitrosaminsalzen zusammenhängenden Färb- und Druckmethoden für Baumwollgewebe, so gewahrt man zwar erhebliche Fortschritte. Allein auch die neueren Methoden weisen Mängel auf, indem vor allem der Farbton durch die überschüssige Natronlauge in manchen Fällen eine unliebsame Trübung erfährt. Selbst die Chromatmethode läßt daher eine weitere Vereinfachung und Vervollkommnung wünschenswert erscheinen.

Um das in dieser Arbeit verfolgte Ziel zu erreichen, wurde folgendermaßen verfahren: Es wird zunächst, ebenso wie bei dem Griesheimer Rapidechtverfahren, unter Zusatz von Ätznatron aus Nitrosamin und Azokomponente ein haltbares Handelsprodukt und daraus eine haltbare Druckfarbe hergestellt nötigenfalls weiteren Zusatz von Ätznatron. Der nach dem Drucken beim nachfolgenden Entwickeln störende Überschuß von Ätznatron wird entweder durch Zusatz alkalibindender Mittel zur Druckfarbe, kurz vor dem Beginn des Druckens, oder durch Vorklotzen des zu bedruckenden Gewebes mit den in Betracht kommenden alkalibindenden Mitteln beseitigt. Im ersteren Falle wird beim Dämpfprozeß die Reaktionsfähigkeit der Azokomponenten in genügendem Maße gesteigert, so daß die Farbstoffbildung in nur noch schwach alkalischen Medium in hinreichend kurzer Zeit vor sich zu gehen vermag. Im anderen Falle wird zwar die stark alkalihaltige Druckfarbe aufgedruckt, aber man hat es in der Hand, durch Vorklotzen beliebiger Mengen des ätzalkalibindenden Mittels das kupplungshemmende Alkali vollkommen zu beseitigen. Letztere Methode verdient wohl den Vorzug, weil man es hierbei mit beliebig

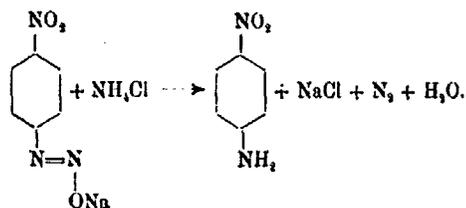
¹⁾ D. R. P. 140955 und 260065; vgl. auch: BASF, Leitfaden der Druckerei, S. 291f.

haltbaren Druckfarben zu tun hat, während die mit dem alkalibindenden Mittel gemäß dem ersteren Verfahren, abgestumpften Druckfarben bei längerem Stehen nicht unerhebliche Mengen von Farbstoff vorzeitig abzuscheiden beginnen, so daß unerwünschte Verluste eintreten und überdies reibunechte Färbungen erzielt werden. Im zweiten Fall jedoch ist man zeitlich nicht gebunden, was für den technischen Betrieb von wesentlicher Bedeutung sein kann.

Andererseits erscheint die Operation des Vorklotzens, etwa anschließend an das Abkochen der Baumwolle mit Soda bzw. an den Bleichprozeß, technisch so leicht durchführbar, daß irgendwelche Schwierigkeiten aus diesen Operationen nicht zu besorgen sind.

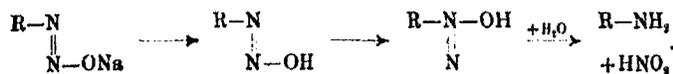
Als alkalibindende Salze kommen außer Tonerdesalzen und dergleichen z. B. in Betracht: CaCl_2 , MgCl_2 , NH_4Cl oder Acetate, ferner NaHCO_3 und sonstige billige technische Produkte, deren Wirkungsweise sich ohne weiteres daraus ergibt, daß das Ätznatron nahezu quantitativ mit den betreffenden Salzen unter Bildung der entsprechenden Na-Salze und Abscheidung der schwächeren Basen reagiert. Beim nachfolgenden Waschen ist das überschüssige anorganische Salz leicht aus dem Gewebe zu entfernen, ohne daß, wie beim alten β -Naphthol-Grundierungsverfahren, wertvolle Substanzen in die Waschwässer geraten.

Bei der Untersuchung des Antidiazotates aus diazotiertem p-Nitranilin in seinem Verhalten gegenüber wäßrigen Lösungen der obengenannten anorganischen Salze wurde in Übereinstimmung mit dem Befund von Pechmann und Frobenius¹⁾ gefunden, daß wäßrige Chlorammoniumlösung die Umwandlung erheblicher Mengen des Antidiazotates in p-Nitranilin bewirkt, gemäß der Gleichung:



¹⁾ Ber. 28, 172 (1895).

Nach H. Bucherer und Wolff¹⁾ vollzieht sich die Umsetzung auf Grund einer hydrolytischen Spaltung gemäß dem Schema:

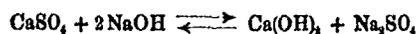


Wäßrige MgCl_2 -Lösung und CaCl_2 -Lösung zerlegen in sehr geringem Grade, wie experimentell gefunden wurde, das Antidiazotat des p-Nitranilins in analoger Weise unter Bildung von p-Nitranilin.

Durch Wasser wurde das Antidiazotat in der Hitze (etwa 100°) allmählich in p-Nitrophenol umgewandelt, eine Reaktion, die mit einer Beobachtung von Thiele und Lachmann²⁾ über die Spaltung des „Isonitrodiazobenzols“ durch Wasserdampf übereinstimmt.

Benutzt man bei dem ersterwähnten Verfahren (vgl. S. 227 ff.), um die vorzeitige Farbstoffbildung zu verhüten, solche Salze zur Farbstoffentwicklung, die wegen ihrer Schwerlöslichkeit erst in der Hitze wirksam werden — z. B. Gips oder Ammoniummagnesiumphosphat —, so ergeben sich für den Entwicklungsprozeß, soweit die bisherigen Erfahrungen reichen, andere unerwünschte Schwierigkeiten, indem die Kupplung zu träge und unvollständig erfolgt, womit die Möglichkeit für störende Nebenreaktionen gegeben ist.

Während Magnesiumammoniumphosphat von der Formel $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, dessen Löslichkeit in kaltem Wasser bis zu 0,5 g/Liter beträgt, zur Farbstoffentwicklung sich als unbrauchbar erwies, erschien Gips deshalb schon für die Bindung von Ätzalkali geeigneter, weil derselbe unter entsprechenden Bedingungen sehr wohl imstande ist, mit Natronlauge in Reaktion zu treten. Die Umsetzung:



ist ein umkehrbarer Vorgang, der (von rechts nach links) als Kaustifikation von Na-Sulfat aufzufassen ist. Dieser Prozeß ist am Beispiel des K_2SO_4 von Ignaz Herold³⁾ eingehend

¹⁾ Ber. 42, 882 (1909).

²⁾ Ber. 23, 173 (1895), Fußnote.

³⁾ Za. f. Elektrochem. 1905, 417.

studiert und es sind die Bedingungen erkannt worden, die für die Erzielung einer möglichst großen KOH-Ausbeute günstig sind. Wie auch die der Abhandlung entnommene graphische Darstellung der Löslichkeitsverhältnisse beider schwer löslichen Körper (Gips und Ca-Hydroxyd) zu erläutern vermag, liegen die Verhältnisse für die Kaustifikation am günstigsten, wenn man mit verdünnten Lösungen von 0,1—0,2-normal bei tiefen Temperaturen (etwa 0°) arbeitet, wobei die Ausbeute an Ätznatron zu etwa 40% angegeben wird. Hieraus läßt sich folgern, daß für den entgegengesetzten Zweck, nämlich für die Abstumpfung der Natronlauge durch Gips, die für die Kaustifikation ungünstigsten Verhältnisse gewählt werden müssen. Es hat sich jedoch herausgestellt, daß auch unter den günstigsten Bedingungen die Abstumpfung der Natronlauge durch Gips in nicht genügend hohem Grade erfolgt.

Besonders eingehend wurde die Entwicklung des durch seinen schönen Alizarinton ausgezeichneten Farbstoffs aus dem Antidiazotat des p-Nitro-o-anisidins und β -Naphthol untersucht. In analoger Weise wurden für das Rot aus β -Naphthol, das Braun aus Sulfanilsäure-diazo-m-Phenylendiamin und für das Schwarz aus „Nigrogen B“ (alle mit dem Antidiazotat des p-Nitranilins entwickelt) die geeigneten Bedingungen für die Herstellung haltbarer Nitrosamindruckfarben sowie für die Entwicklung der Kombinationen mit Hilfe obengenannter anorganischer Salze festgestellt.

IV. Zusammenfassende theoretische Betrachtungen über den experimentellen Teil der vorliegenden Arbeit

Den im vorstehenden beschriebenen Versuchen liegt die wichtige Tatsache zugrunde, daß sich das Antidiazotat des p-Nitranilins unter geeigneten Bedingungen ebensogut wie das Diazoniumchlorid als Diazokomponente verwenden läßt, und zwar nicht nur, wie oben beschrieben, zur Entwicklung von Azofarbstoffen auf der Faser, sondern auch für die Darstellung der in der Regel wasserlöslichen Azofarbstoffe außerhalb der Faser.

Die im Anfang des experimentellen Teils vorliegender Arbeit geschilderten Versuche (vgl. S. 215 ff.) zeigen zunächst am Beispiel verschiedener Naphtholsulfonsäuren, daß die Farbstoff-

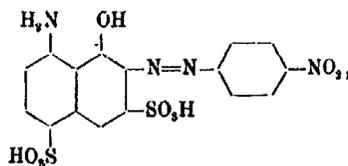
bildung mit dem Antidiazotat des p-Nitranilins, wenn auch langsamer als beim weit energischer wirkenden Diazoniumchlorid, sehr gut möglich ist. Allerdings bedarf es der Wahl des geeigneten Reaktionsmediums (sehr geringe Ätzalkalität und mäßige Sodaalkalität) bei der Anwendung höherer Temperaturen bis zu 100°, falls die Farbstoffbildung innerhalb kurzer Zeit vollständig vor sich gehen soll.

Die antidiazotatische Kupplung läßt sich weiter auch auf Naphthylamin- und Aminonaphtholabkömmlinge ausdehnen (vgl. S. 217), verläuft jedoch bei Naphthylaminen träger als mit Naphtholen, während die Aminonaphtholabkömmlinge sich den Naphtholderivaten anschließen.

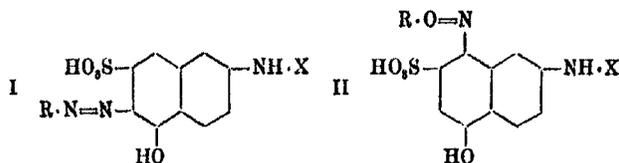
Ein Vorteil bei der Anwendung von Antidiazotat gegenüber Diazoniumchlorid besteht darin, daß man, da hierbei die Umsetzung in alkalischer Lösung vollzogen werden muß, aus Aminonaphtholen lediglich auf der Naphtholseite gekuppelte reine Oxyazofarbstoffe erzeugen kann, während man bei der Verwendung von Diazoniumsalzen stets Gefahr läuft, daß bis zu einem gewissen Grade auf der Aminoseite Kupplung eintritt, so daß der Oxyazofarbstoff durch geringe Mengen von Aminozofarbstoff verunreinigt wird.

Am Beispiel der K-, J- und γ -Säure ist der Einfluß verschiedener Alkalität auf die antidiazotatische Farbstoffbildung genauer studiert worden. Bei diesen Untersuchungen wurde besondere Aufmerksamkeit den beiden Säuren J- und γ -Säure geschenkt, nachdem Vorversuche Anzeichen dafür ergeben hatten, daß die Kupplung mit diesen Säuren zu anderen Farbstoffen führt, als sie mit der entsprechenden Diazoniumverbindung zu erhalten sind.

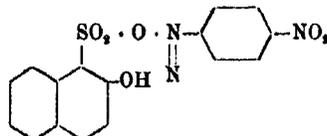
Man gewinnt in sodaalkalischer Lösung mit dem Antidiazotat des p-Nitranilins aus K-Säure (1,8,4,6-Aminonaphtholdisulfonsäure) anscheinend einen einheitlichen o-Oxyazofarbstoff der Konstitution:



während γ -(2,8,6-) und J-(2,5,7-Aminonaphtholsulfon-)säure unter denselben Bedingungen den interessanten Reaktionsverlauf der gleichzeitigen Bildung von o- neben p-Oxyazofarbstoff zeigen. Während diese Untersuchungen im Gange waren, veröffentlichte E. Wanner¹⁾ ähnliche Beobachtungen, die er bei der Umsetzung der Diazoniumverbindung aus Aminobenzoldisulfonsäure mit J-Säure machte. Aus dem uneinheitlichen Verlauf der Kupplung in sodaalkalischem Medium zog Wanner den Schluß, daß sich neben dem o-Oxyazofarbstoff (I) ziemliche Mengen p-Oxyazofarbstoff (II) gebildet hatten:



Besonderes Interesse bietet das Verhalten der 2,1-Naphtholsulfonsäure²⁾ gegenüber Antidiazotaten. Diese Säure ist, wie H. Th. Bucherer und E. Sonnenburg³⁾ und später im Anschluß daran Bucherer und C. Tama⁴⁾ durch Umsetzungen mit diazotiertem p-Nitranilin feststellten, ohne Abspaltung der Sulfogruppe nicht kupplungsfähig. So entsteht z. B. mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid in salzsaurem Medium ein Diazoniumsalz, wobei die 2,1-Naphtholsulfonsäure lediglich als Säurekomponente fungiert, d. h. ein Diazoniumsulfonat⁵⁾ der Formel:



dagegen eine Diazoxyverbindung⁶⁾ bei der Kupplung sodaalkalischer, besser bicarbonatischer Lösung, indem Substitution des H-Atoms der OH-Gruppe stattfindet.

¹⁾ Zs. f. Ang. Chem. 1925, 516 ff.

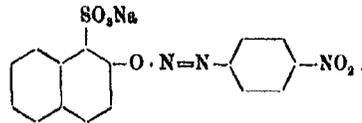
²⁾ D. R. P. 74699.

³⁾ Ber. 42, 48 (1909).

⁴⁾ Dies. Journ. [2] 127, 39 ff. (1930).

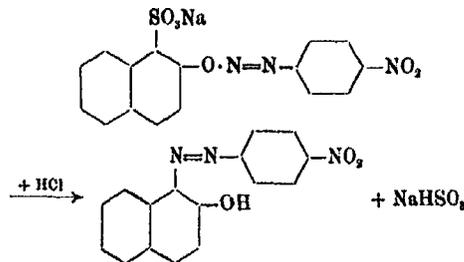
⁵⁾ D. R. P. 93305.

⁶⁾ Ber. 42, 48 (1909).



Es ist dies ein äußerst labiler Körper, der sich in Gegenwart von Mineralsäure (HCl) unter Abspaltung der Sulfogruppe augenblicklich in Pararot umlagert.

Im Anschluß an die eingehenden Untersuchungen von Bucherer und Tama über diesen Diazooxykörper gelang es uns, eine neue, einfache maßanalytische Bestimmungsmethode der 2,1-Säure auszuarbeiten: Die Kupplung in bicarbonatischem Medium schließt sowohl die bereits durch Soda deutlich bewirkte Umlagerung des diazotierten p-Nitranilins zu Antidiazotat als auch die in mineralsaurem Medium stattfindende Bildung von Diazoniumsulfonat vollständig aus. Unsere Versuche (vgl. S. 244 ff.) zeigen, daß einerseits beim Kuppeln in bicarbonatischer Lösung die Entstehung der Diazooxyverbindung aus dem Diazoniumchlorid und der 2,1-Säure und daß andererseits in mineralaurer Lösung die Umlagerung dieser Diazooxyverbindung zu Pararot, gemäß dem Schema:



quantitativ verläuft, so daß diese Umsetzungen als Grundlage für die Ausgestaltung einer raschen und sicheren Methode zur maßanalytischen Bestimmung der 2,1-Säure geeignet sind (vgl. S. 247).

Es wurde ferner untersucht (vgl. S. 252 ff.), ob die Diazoniumchloride des Anilins und p-Nitro-o-Anisidins mit 2,1-Säure beim Zusammenbringen in bicarbonatischer Lösung ähnlich zu reagieren vermögen wie p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid. Bei dieser Umsetzung lieferte diazotiertes p-Nitro-o-anisidin einen Zwischenkörper, der in seinem Verhalten und seinen Eigen-

schaften mit der Diazooxyverbindung aus diazotiertem p-Nitranilin und 2,1-Säure so vollständig übereinstimmte, daß an dem analogen Verlauf der Reaktion nicht gezweifelt werden kann. Diazotiertes Anilin setzte sich unter denselben Bedingungen mit 2,1-Säure viel langsamer um. Ob der nach geraumer Zeit in der Reaktionsflüssigkeit in Lösung befindliche gelbe Körper, der mit HCl sofort den Farbstoff Anilindiazo- β -Naphthol lieferte, tatsächlich die entsprechende Diazooxyverbindung darstellt, läßt sich zwar vermuten, aber noch nicht mit Sicherheit behaupten.

In Parallele zu den Untersuchungen von Bucherer und Tama¹⁾ über die Umsetzungen zwischen p-Nitrobenzol-Diazoniumchlorid und 2,1-Säure in wäßrigen Lösungen bei neutraler und verschieden starker alkalischer Reaktion wurden Versuche ausgeführt, die zeigen sollten, ob das Antidiazotat des p-Nitranilins in ähnlicher Weise reagiert wie das entsprechende Diazoniumchlorid.

Diese Versuche weisen insofern einen ähnlichen Verlauf der Umsetzungen mit 2,1-Säure auf, als das gleiche Endprodukt, nämlich das „Lösliche Gelb I“²⁾ erhalten wird. Ob dabei als Zwischenprodukt die Diazooxyverbindung entsteht, worauf die Versuche in bicarbonatischer Lösung (vgl. S. 251 ff.) hindeuten, ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt worden. Im Vergleich zu den Umsetzungen mit Diazoniumchlorid vollzieht sich die Reaktion mit dem Antidiazotat viel weniger einheitlich, indem unter gewissen Bedingungen (vgl. S. 252) gleichzeitig erhebliche Mengen unerwünschter Nebenprodukte entstehen.

Experimenteller Teil

A. Einige grundlegende Voruntersuchungen

I. Übersicht über das Verhalten des p-Nitrobenzoldiazoniumchlorids und des p-Nitro-anti-diazobenzol-Natriums gegenüber Naphthol-, Naphthylamin- und Aminonaphtholsulfonsäuren.

Die in diesem Kapitel³⁾ aufgeführten Versuche geben einen Überblick über Art und Umfang der Kupplungsreaktionen

¹⁾ A. a. O.

²⁾ Bucherer u. Tama, a. a. O.

³⁾ Mählan-Bucherer, Farbenchem. Prakt. 1926, S. 120 ff., 71 ff. u. 85 ff.

des p-Nitro-anti-diazobenzol-Natriums, des „Nitrosaminrots“¹⁾ der Technik mit einer Anzahl bekannter Sulfonsäuren. Sie ermöglichen einen Vergleich mit den bekannten Reaktionen des äußerst reaktionsfähigen p-Nitrobenzoldiazoniumchlorids, (des „Azophorrots“²⁾ der Technik).

Die obengenannten als Azokomponenten dienenden Säuren wurden mit wenig Wasser und unter Zusatz der weiter unten genannten Reagenzien mit so viel Tropfen einer etwa gesättigten Lösung des Antidiazotats (1 g auf 15 ccm Wasser) versetzt, daß die Azokomponente wie üblich stets in geringem Überschuß verblieb. Das gleiche gilt für die Parallelversuche mit der Diazoniumlösung. Die Tüpfelproben auf Fließpapier mit R-Salz oder Naphthylendiaminlösung, wobei ein roter bzw. schwarzer Azofarbstoff entsteht, erfolgten in bekannter Weise behufs Feststellung, ob die Umsetzungen quantitativ verlaufen waren.

Die Azokomponenten wurden unter folgenden Bedingungen zur Einwirkung gebracht, wobei in den Fällen der antidiazotatischen Kupplungen bei Temperaturen bis etwa 90° und höher gearbeitet wurde.

1. Antidiazotat in ätzkalkalischer etwa 10prozent. Lösung
2. „ „ „ sodaalkalischer Lösung
3. „ „ „ acetatischer Lösung
4. Diazoniumchlorid in bicarbonatischer Lösung
5. „ „ „ acetatischer Lösung
6. „ „ „ etwa 3prozent. salzsaurer Lösung.

Bei der antidiazotatischen Kupplung wird 1 Mol. NaOH, bei der Umsetzung mit Diazoniumchlorid je 1 Mol. HCl in Freiheit gesetzt, so daß sich für die obengenannten 6 Fälle hinsichtlich der Beschaffenheit des Reaktionsmediums folgendes ergibt:

1. Ätzalkali + etwas Ätzalkali: ätzkalkalisch
2. Soda + etwas Ätzalkali
3. Acetat + etwas Ätzalkali
4. Bicarbonat + etwas CO₂
5. Acetat + etwas Essigsäure
6. Salzsäure + etwas Salzsäure: salzsauer.

¹⁾ Vgl. S. 202.

²⁾ Vgl. S. 202.

1. Zur Kupplung verwendete Naphtholsulfonsäuren

Säure	Ort der normalen Kupplung
2,1-Naphtholsulfonsäure ¹⁾	—
2,6- „	1-Stellung
2,8- „	1- „
1,4,7-Naphtholdisulfonsäure	2- „
1,8,6- „	2- „
2,3,6- „	1- „
2,6,8- „	1- „

Es entstehen rote bis gelbrote o- bzw. p-Oxyazofarbstoffe, von denen sich die ersteren durch größere Schwerlöslichkeit auszeichnen. Beide Arten von Farbstoffen zeigen in konzentrierter Schwefelsäure rote Lösungsfarbe, die beim Verdünnen mit Wasser charakteristisch nach Gelb umschlägt. Am schnellsten erfolgen die „normalen“ Kupplungen mit Diazoniumchlorid (vgl. Nr. 4 und 5), etwas langsamer im Falle 6. Die Reaktionen mit Antidiazotat verlaufen alle wesentlich langsamer als die mit dem sehr reaktionsfähigen Diazoniumsalz; doch erfolgt die Farbstoffbildung in den Fällen 2 und 3 ziemlich rasch beim Erwärmen (auf 90°), und zwar quantitativ und ohne störende Nebenerscheinungen. Im Falle 1 wirkt das reichlich anwesende freie Ätzalkali schon so stark hemmend, daß selbst in der Wärme nur eine unvollständige Farbstoffbildung bemerkbar ist.

Von den isomeren Sulfonsäuren koppelt, wie zu erwarten, die 2,6-Säure mit dem Antidiazotat rascher als die 2,8-Säure; die 2,3,6-Säure rascher als die 2,6,8-Säure. Einen Sonderfall stellt die 2,1-Säure dar, die in den Spezialuntersuchungen des Teiles C eine wesentliche Rolle spielt. Sie vermag nur unter Abspaltung der Sulfogruppe zu koppeln. Diese hydrolytische Spaltung wird in geringem Grade durch Erhitzen mit Wasser, bedeutend schneller durch Mineralsäuren in der Hitze bewirkt. Daher tritt im schwach alkalischen Medium bei antidiazotatischer Kupplung in der Wärme nur in bescheidenem Ausmaß Farbstoffbildung (zu Pararot) ein.

¹⁾ Spurenweise als β -Naphthol durch voraufgehende hydrolytische Abspaltung der Sulfogruppe.

2. Zur Kupplung verwendete Naphthylaminsulfonsäuren

Säure		Ort der Kupplung
1,2-Naphthylaminsulfonsäure		4-Stellung
1,4-	"	2- "
1,6-	"	4- "
1,7-	"	4- "
2,6-	"	1- "
2,8-	" (es entsteht zunächst Di-azoaminoverbindung)	1- " (kuppelt schwer)
1,4,6-Naphthylamindisulfonsäure		2-Stellung
1,4,7-	"	2- "
2,4,7-	"	1- " (kuppelt schwer)
2,4,8-	" (Es entsteht nur Di-azoaminoverbindung)	

Bekanntlich reagieren diese Säuren, im Gegensatz zu den Naphtholsulfonsäuren, mit Diazoniumchlorid am leichtesten in schwachsaurer Lösung unter Bildung der o- bzw. p-Aminoazofarbstoffe, die beim Verdünnen ihrer Lösung in konzentrierter Schwefelsäure mit Wasser nicht den für die Naphtholfarbstoffe kennzeichnenden Farbumschlag nach Gelb zeigen. Wie zu erwarten, machen sich bei einigen Säuren sterische Hinderungen bemerkbar; ganz besonders auffallend bei der 2,4,8-Säure, die nur eine Diazoaminoverbindung zu bilden vermag, daran erkennbar, daß ihre violette ätzalkalische Lösung mit Mineralsäure nach Bläßgelb umschlägt. Durch 80prozent. Schwefelsäure lassen sich Diazoaminoverbindungen wieder in ihre Azo- und Diazokomponenten spalten.

Die Kupplung mit der Diazoniumlösung vollzieht sich bei den Monosulfonsäuren rascher als bei den Disulfonsäuren. Die antidiazotatischen Kupplungen verlaufen merklich träger bei den Naphthylamin- als bei den Naphtholsulfonsäuren, und zwar unter den Bedingungen 2 und 3 (Soda und Acetat), bei Zimmertemperatur deutlich erst nach etwa 12 Stunden, bedeutend rascher in der Wärme, jedoch vollständig nur innerhalb von 1—2 Stunden.

3. Zur Kupplung verwendete Aminonaphtholsulfonsäuren

Säure		Ort der Kupplung	
		OH-Seite	NH ₂ -Seite
1,5,7-Monosulfonsäure	M	6-Stellung	4-Stellung
1,8,4-	S	7- "	2- "
2,8,6-	R	4- "	1- "

Säure	Ort der Kupplung	
	OH-Seite	NH ₂ -Seite
2, 5, 7-Monosulfonsäure J	6 (8)-Stellung	1-Stellung
2, 5, 7-Phenyl-J-Säure	6- "	1- "
2, 8, 6-Monosulfonsäure γ	7 (6)- "	1- "
1, 8, 3, 6-Disulfonsäure H	7- "	2- "
1, 8, 4, 6- " K	7- "	2- "

Je nach der Beschaffenheit des Reaktionsmediums verläuft die Farbstoffbildung in der theoretisch voraussehenden Weise¹⁾, indem im allgemeinen unter den extremen Bedingungen 1 bzw. 6 ausschließlich die auf der Naphthol- bzw. auf der Naphthylaminsseite gekuppelten Monoazofarbstoffe entstehen, die sich durch ihre Farbumschläge gegenüber starken und schwachen Säuren und Alkalien deutlich unterscheiden lassen. Die zwischenliegenden Fälle 2—5 liefern meist wechselnde Gemische der beiden isomeren Farbstoffe derart, daß beim Übergang von 2 nach 5, zumeist in stetiger Stufenfolge, der zunächst überwiegende Naphtholfarbstoff zugunsten des Naphthylaminfarbstoffs abnimmt, bis endlich der letztere in überwiegender Menge vorhanden ist. Die Aufgüsse der gelösten Farbstoffe zeigen deutlich das Bild einer Skala vom Oxyazo- bis zum Aminoazofarbstoff über das Gebiet der Mischungen beider Farbstoffarten. Während bei der antiazotatischen Kupplung in Soda- und Bicarbonatlösung fast ausschließlich Oxyazofarbstoff nachweisbar ist, werden bei der acetatischen Kupplung mit Antiazotat und bei der bicarbonatischen Umsetzung mit Diazoniumlösung steigende Mengen des Aminoazofarbstoffs deutlich erkennbar. Die Kupplungsenergie ist bei den Aminonaphtholsulfonsäuren erheblich größer als bei den Naphthylaminsulfonsäuren, die Geschwindigkeit der antiazotatischen Kupplung tritt aber wiederum hinter derjenigen mit Diazoniumverbindung zurück.

Für die folgenden Versuche wurde mit einer n/10-Lösung des Antiazotats aus p-Nitranilin gearbeitet, die wegen der bei längerem Stehen allmählich eintretenden Zersetzung nach Bedarf in kleinen Mengen bereitet wurde. Die Lösung reagierte neutral.

Verhalten des Antiazotats in verschiedenen Lösungsmitteln: In wäßriger Lösung zeigt die Verbindung Zersetzungserscheinungen, die sich durch Abscheidung brauner volu-

¹⁾ Vgl. Möhlau-Bucherer, a. a. O.

minöser Flocken zu erkennen geben; gleichzeitig läßt sich eine langsame Abnahme des Kupplungsvermögens feststellen.

Versetzt man die Antidiazotatlösung mit den nachfolgenden Reagenzien, so zeigen sich bei Zimmertemperatur folgende Erscheinungen:

Na_2CO_3	ziemlich reichlich braune Flocken
Na-Acetat	" " " "
NaOH	geringe Trübung
NaHCO_3	reichlich u. schnell gelbe Flocken
CaCl_2	" " " rötliche "
MgCl_2	" " " braune "

Die zum Teil stark gelb gefärbten Lösungen der letzten 3 Versuche wurden nach einer Woche filtriert und weiter untersucht. Innerhalb dieser Zeit war die Ausflockung stärker geworden, dann aber zum Stillstand gelangt.

Die Reaktion auf Phenolphthaleinpapier war in der wäßrigen NaHCO_3 -Lösung schwach alkalisch geworden, während die Lösungen mit Zusatz von CaCl_2 und MgCl_2 neutral reagierten.

Die von den Zersetzungsprodukten abfiltrierten Lösungen wurden auf p-Nitranilin untersucht:

H_2O (neutral)	kein p-Nitranilin
NaHCO_3	"
CaCl_2	Spuren von p-Nitranilin
MgCl_2	ziemlich reichlich p-Nitranilin.

Bei der Probe auf salpetrige Säure bzw. Nitrit mittels Jodkaliumstärkepapier zeigte nur die mit Essigsäure angesäuerte wäßrige Lösung eine schwache Blaufärbung.

Unzersetzt gebliebenes Antidiazotat ließ sich (mit essigsaurer Lösung von 1,8-Naphthylendiamin) ebenfalls nur noch in der wäßrigen Lösung durch die deutliche Kupplung zu einem schwarzen Farbstoff nachweisen.

Wurde eine wäßrige Antidiazotatlösung auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden der Kupplungsfähigkeit erhitzt, so ließ sich in dem angesäuerten Filtrat deutlich salpetrige Säure und in geringen Mengen p-Nitrophenol feststellen, neben reichlichen Mengen amorpher Flocken, die in verdünnter Natronlauge erst beim Erhitzen, dagegen in Alkohol und Pyridin auch bei gewöhnlicher Temperatur leicht löslich waren.

Kupplungsfähigkeit in wäßrigen Lösungen von unterschiedlicher Alkalität: Die Lösung des Antidiazotats

wurde jeweils mit den nachfolgenden Reagenzien versetzt und hierauf bei Zimmertemperatur in R-Salzlösung gegossen, wobei Gelegenheit zur Bildung des roten Farbstoffs p-Nitranilin-diazot-R-Salz gegeben wurde. Die Versuche zeigten, daß mit steigender Alkalität der Lösung in der Reihenfolge: Bicarbonat, Soda, Natronlauge die Kupplungsfähigkeit des Antidiazotats verringert wird. Bicarbonat, das gegenüber Ätznatron abtumpfend wirkt (Bildung von Soda), vermag — im Vergleich zur rein wäßrigen Lösung — die Kupplungsfähigkeit zu erhöhen, während schon geringe Mengen an Natronlauge (1 Tropfen 45prozent. Lauge auf etwa 5 ccm Lösung) stark kupplungshemmend wirken.

Zerlegung des Antidiazotats durch Ammoniumchloridlösung: 2 g Antidiazotat wurden in 50 ccm Wasser gelöst und mit 30 ccm gesättigter NH_4Cl -Lösung (26prozent.) versetzt. Es trat rasch eine gelbe Trübung ein, die sich nach 2 Tagen zu einem gelben Bodenkörper (1 g) verdichtet hatte. Hieraus wurden 0,3 g einer dunkelfarbigem, in Wasser nahezu unlöslichen Substanz gewonnen, die sich in verdünntem alkoholischen Alkali mit violetter Farbe löste und beim Erkalten in blauviolettten Nadeln ausfiel. Aller Wahrscheinlichkeit nach handelt es sich um den in geringer Menge entstandenen Diazaminokörper.¹⁾ Aus dem heißen Filtrat von den 0,3 g fielen beim Erkalten 0,6 eines gelben, krystallinischen Körpers aus, der sich als p-Nitranilin (Schmp. 147°) erwies.

Das von dem gelben Körper erhaltene Filtrat, das beim Ansäuern einer Probe deutlich die HNO_2 -Reaktion auf Jodkaliumstärkepapier zeigte, wurde auf dem Dampfbad erhitzt. Nach einem Tag war das gesamte Antidiazotat verschwunden, dafür aber noch eine weitere Menge p-Nitranilin entstanden.

Somit geht das Antidiazotat in wäßriger NH_4Cl -Lösung langsam in der Kälte, ziemlich rasch in der Wärme, unter Abspaltung von salpetriger Säure vorwiegend in p-Nitranilin über.

Hinderung der Zersetzung wäßriger Antidiazotatlösung durch Ätznatron: 6 ccm der n/10-Antidiazotatlösung wurden mit 5 Tropfen einer elffach normalen Natronlauge

¹⁾ Pechmann u. Frobenius, Ber. 28, 172 (1895); Bucherer u. Wolff, Ber. 42, 884 (1909).

versetzt, so daß eine NaOH-Konzentration entsprechend 16 g in einem Liter Lösung erzielt wurde (vgl. die Tabelle zu den Ätznatronkonzentrationsversuchen auf S. 225). Die Lösung hielt sich bei Zimmertemperatur 8 Tage lang gut, ohne daß das Kupplungsvermögen nachließ. Erst nach Verlauf dieser Zeit zeigte sich eine spurenhafte Bildung brauner Flöckchen, während sich die neutrale Antidiazotatlösung unter denselben Bedingungen innerhalb weniger Stunden unter Abscheidung brauner, voluminöser Flocken veränderte. Dieser Befund ist deshalb wesentlich, weil er die Herstellungsmöglichkeit einer Nitrosamindruckfarbe (vgl. unten) sichert. Die für die Kupplungshemmung zum Zwecke der Haltbarmachung der Druckfarbe (vgl. S. 224) notwendige Ätznatronkonzentration liegt weit oberhalb derjenigen, die zur Verhütung der Zersetzung des Antidiazotats erforderlich ist.

III. Verhalten des α - und β -Naphthols und einiger Derivate beim Zusammenbringen mit p-Nitro-anti-diazobenzol-Na und p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid in neutraler und essigsaurer wäßriger Lösung

Diese Versuche sollen einen Überblick geben über das Kupplungsvermögen einiger Naphthole und deren Abkömmlinge α -Naphthol, β -Naphthol, 2-Aceto-1-naphthol, Naphthol AS (Anilid der 2,3-Oxynaphtoesäure), Naphthol AS—G, von denen β -Naphthol und Naphthol AS für die folgenden Spezialuntersuchungen zweier Rotkombinationen herangezogen worden sind.

Reaktionsbedingungen:

1. Mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid in schwach essigsaurer Lösung bei Zimmertemperatur.

2. Mit p-Nitro-anti-diazobenzol-Na in neutraler wäßriger Lösung bei Zimmertemperatur und in der Hitze bei etwa 90°.

Die Versuche wurden, wie im Kapitel I beschrieben, ausgeführt, die Azokomponenten in geringem Überschuß angewendet.

Bei β -Naphthol, Naphthol AS und Naphthol AS—G verlaufen die Kupplungen mit beiden Diazokomponenten normal unter Ausflockung gelbstichig- bis blautichig-roter Monoazofarbstoffe. Naphthol AS—G kuppelt von den genannten 3 Substanzen mit Antidiazotat am raschesten, während mit Diazo-

niumsalz β -Naphthol zum bekannten Pararot am raschesten, und zwar momentan, kuppelt. Wie zu erwarten, erfolgen die Umsetzungen mit Diazoniumchlorid bedeutend rascher; doch vollziehen sich bei normaler Farbstoffbildung die Kupplungen mit Antidiazotat, besonders in der Wärme, erfreulich glatt α -Naphthol und 2-Aceto-1-Naphthol zeigen hierbei auffallende Abweichungen des Reaktionsverlaufs.

Während α -Naphthol mit Diazoniumchlorid momentan normal kuppelt, entsteht mit Antidiazotat zunächst ein rötlich-violetter Körper, der mit Salzsäure nach Blau umschlägt. Durch Erhitzen mit Ätznatron tritt Umwandlung in das blaue Alkalisalz des normalen Farbstoffs ein, das mit Salzsäure nach Rotbraun umschlägt.

Aus 2-Aceto-1-Naphthol, das mit Diazoniumchlorid träge zum normalen bläustichig roten Farbstoff kuppelt, entsteht mit Antidiazotat in der Wärme rasch ein schmutzig-blauvioletter Körper, der beim Kochen mit Ätznatron sich nicht verändert und sich als recht beständig erweist.

Im Anschluß an diese Anomalien sei auch des eigenartigen Verhaltens seitens des p-Phenylondiamins gegenüber p-Nitro-anti-diazobenzol-Na bei der Umsetzung in sodaalkalischer und acetatischer Lösung gedacht. Während sich p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid in Gegenwart von p-Phenylendiamin rasch zersetzt, wobei das Diamin katalytisch zu wirken scheint, bilden sich mit dem Antidiazotat des p-Nitranilins in der Kälte sowie in der Wärme unter den genannten Bedingungen bräunliche, bläulich schimmernde Kryställchen, die in Wasser wenig, in Äther gering, in Alkohol und Benzol leicht mit brauner Farbe löslich sind und noch näher untersucht werden sollen.

B. Spezialuntersuchungen an den aus Antidiazotaten dargestellten wasserunlöslichen Azofarbstoffen

IV. Wasserunlösliche rote Azofarbstoffe

1. Kombination von p-Nitro-anti-diazobenzol-Na mit β -Naphthol

a) Verhalten des β -Naphthol-Natriums in wäßriger Lösung und in Gegenwart anorganischer Salze

Das β -Naphthol-Na wurde zunächst für sich allein den chemischen Einwirkungen unterworfen, denen es später in

Mischung mit dem Antidiazotat zum Zwecke der Farbstoff-
erzeugung ausgesetzt wurde.

Die folgenden Versuche wurden mit n/10- β -Naphtholat-
lösung ausgeführt, indem 1 Gew.-Teil β -Naphthol mit 0,5 Vol.-
Teilen 11 facher normaler Natronlauge gelöst und die Lösung
auf 50 Teile mit Wasser aufgefüllt wurde. Es ist darauf zu
achten, daß etwas Naphthol als Bodenkörper zurückbleibt, von
dem man abfiltriert, damit sich kein Überschuß an Natron-
lauge in der Lösung befindet, die nur Naphtholat enthalten soll.

Verhalten der Lösung beim Stehen bei Zimmer-
temperatur: Es trat allmählich eine Färbung der anfangs
klaren Lösung über Grün nach Braun ein. Innerhalb von
8 Tagen war der Oxydationsprozeß bis zur Abscheidung bräun-
licher Flocken gediehen. Die Lösung ist demnach nur be-
schränkt haltbar.

Verhalten bei Gegenwart von Ätznatron: 6 ccm
der Lösung wurden mit 5 Tropfen 11 n-NaOH versetzt. Bei
Zimmertemperatur hielt sich die Lösung 8 Tage lang gut.
Nach Verlauf dieser Zeit wurde eine schwache Gelbfärbung und
spurenhafte Trübung, verursacht durch beginnende oxydative
Zersetzung, beobachtet, während das Kupplungsvermögen nicht
merklich beeinträchtigt war. Dieser Versuch entspricht dem
in derselben Weise mit Antidiazotatlösung ausgeführten und
zeigt die gute Verwendbarkeit des β -Naphthols für eine halt-
bare Nitrosamindruckfarbe (vgl. S. 226).

Verhalten der ätzalkalischen Naphtholatlösung
beim Zusatz von CaCl_2 , MgCl_2 , NH_4Cl im Überschuß:
Je 6 ccm obiger Naphtholatlösung wurden mit 5 Tropfen
11 n-NaOH und darauf mit der Lösung des anorganischen
Salzes im Überschuß versetzt.

CaCl_2 : weißer, flockiger Niederschlag. Aus dem kalten
Filtrat schied sich beim Ansäuern mit Salzsäure eine geringe
Spur freien Naphthols aus. Nach dem Filtrieren in der Hitze
fiel beim Abkühlen und Ansäuern des Filtrats ein kräftiger
 β -Naphtholniederschlag. Der Filtrerrückstand bestand aus
 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und β -Naphthol.

MgCl_2 : Weißer, zum Teil feinflockiger Niederschlag. Das
kalte Filtrat blieb beim Ansäuern klar, enthielt jedoch noch
etwas freies Naphthol. Nach dem Filtrieren in der Hitze und

Ansäuern fiel aus dem erkalteten Filtrat reichlich Naphthol aus. Der Filterrückstand bestand aus Naphthol und $Mg(OH)_2$.

NH_4Cl : Unter raschem Ausfallen freien Naphthols war bereits in der Kälte starker Ammoniakgeruch wahrnehmbar.

Da sich das durch diese Salze ausgeschiedene β -Naphthol bei der Farbstoffbildung in dem Maße wieder nachlöst, wie es verbraucht wird, so ist eine Störung beim Entwicklungsprozeß von seiten jener Salze nicht zu befürchten, wie sich später auch gezeigt hat.

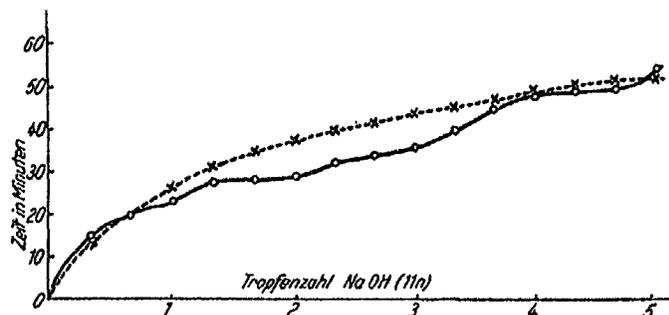
b) Feststellung der kupplungshindernden Wirkung von Ätznatron auf ein molekulares Lösungsgemisch beider Azofarbstoffkomponenten im Hinblick auf die Haltbarmachung der Druckfarbe

Die Bildung von Pararot aus p-Nitro-anti-diazobenzol-Na und β -Naphthol-Na vollzieht sich in der Weise, daß für jedes Farbstoffmolekül 2 Mole NaOH in Freiheit gesetzt werden. Wird z. B. mit n/10-Lösungen gearbeitet, so entstehen bei der vollständigen Umsetzung von je 1 Liter beider Komponenten 8 g NaOH, d. h. das Reaktionsgemisch wird im Höchstfall um 4 g Ätznatron je Liter angereichert. Bei der Kupplung mit Aminen dagegen entsteht jedesmal nur 1 Mol freies NaOH für jedes Farbstoffmolekül, so daß die Reaktionsflüssigkeit in geringerem Maße an NaOH angereichert wird.

Die Versuchsreihe (vgl. unten) wurde in der Weise angesetzt, daß zu je 6 ccm einer Lösung, die durch Mischen von je 3 ccm n/10-Lösung beider Komponenten erhalten wurde, durch tropfenweise Zugabe einer 11 n-NaOH von Fall zu Fall stetig steigende Mengen Ätznatron zugeführt wurden. Es wurde dann beobachtet, innerhalb welcher Zeit bei Zimmertemperatur Farbstoffbildung sichtbar wurde. In der graphischen Darstellung bedeuten die Punkte der ausgezogenen Kurve den bei der betreffenden NaOH-Konzentration zur abgelesenen Zeit festgestellten Beginn der Farbstoffbildung, die gestrichelte Linie die mutmaßliche Gestalt der in Anlehnung an die Versuchsdaten konstruierten theoretischen Kurve (vgl. S. 225).

Die in der graphischen Darstellung auf S. 225 wiedergegebenen Versuche wurden so ausgeführt, daß das Gebiet von 1—5 Tropfen zu 15 Stufen erweitert wurde, indem mit

einer auf $\frac{1}{3}$ verdünnten Natronlauge tropfenweise gearbeitet wurde. Zu je 3 ccm β -Naphtholatlösung wurde zunächst die jeweilige Tropfenzahl Natronlauge, dann erst die Antidiazotat-



lösung (3 ccm) zugefügt und von diesem Augenblick an die Zeit abgelesen. Auch hier war, wie durchgängig bei den Kupplungsversuchen, die Antidiazotatlösung gegenüber der Lösung der Azokomponente etwas schwächer hergestellt worden, damit die Diazokomponente Gelegenheit zur quantitativen Umsetzung fand.

Tabelle zu den Ätznatron-Konzentrationen des Reaktionsmediums

Tropfen- zahl =	ccm 11 n-NaOH	g NaOH	g ccm	g NaOH,1
1	0,05	0,02	6,05	3
2	0,10	0,04	6,10	7
3	0,15	0,06	6,15	10
4	0,20	0,08	6,20	13
5	0,25	0,10	6,25	16
6	0,30	0,12	6,30	19
7	0,35	0,14	6,35	22
8	0,40	0,16	6,40	25
9	0,45	0,18	6,45	28
10	0,50	0,20	6,50	31
11	0,55	0,22	6,55	34
12	0,60	0,24	6,60	36
13	0,65	0,26	6,65	39
14	0,70	0,28	6,70	42
15	0,75	0,30	6,75	44
20	1,00	0,40	7,00	57
30	1,50	0,60	7,50	80
40	2,00	0,80	8,00	100

Die graphische Skizze (vgl. Figur) zeigt, daß mit steigender Natronlaugekonzentration die Kupplungsgeschwindigkeit anfangs rasch, später langsamer abnimmt. Obwohl bei 5 Tropfen, entsprechend einer Konzentration des Reaktionsmediums von 16 g Ätznatron/L, nach 54 Minuten die ersten Spuren einer Farbstoffbildung wahrzunehmen waren, wurde doch erst nach Verlauf von mehr als 24 Stunden eine deutliche Farbstoffausflockung sichtbar, so daß mit etwa 16 g Ätznatron im Liter die 2prozent. Lösung beider Farbstoffkomponenten praktisch als einen Tag lang haltbar zu bezeichnen ist.

Bei Zugabe von 6—15 Tropfen war bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb von 8 Tagen geringe Farbstoffbildung sichtbar, während 20 Tropfen = 57 g NaOH/l die Farbstoffbildung vollständig aufhielten, so daß während mehrerer Wochen keine Farbstoffbildung bemerkbar wurde.

Ein handelsfähiger Teig pflegt (vgl. unter „Rapid-Echt-Bordeaux B“), 20 Prozent. an Farbstoff und mindestens 16 Prozent. an Ätznatron zu sein, womit die Haltbarkeit eines solchen Handelsproduktes für unbeschränkte Dauer verbürgt erscheint.

An dieser Stelle sei als Beispiel die Untersuchung des „Rapidecht-Bordeaux B in Teig“ der L.-G. eingeschaltet, das sich als ein unter ähnlichen Erwägungen hergestelltes Material für die Entwicklung eines blaustichigen Bordeaux erwies:

Rapidecht-Bordeaux B in Teig

Farbstoffgehalt des Teigs: Der Teig wurde in Wasser gelöst und durch schwaches Ansäuern mit 10 Prozent. Essigsäure die Kupplung herbeigeführt. Der quantitativ ausgefallene Farbstoff wurde nach dem Aufkochen abfiltriert, gewaschen, getrocknet, gewogen: 0,4 g. Der Teig ist hiernach 20 Prozent., die gemäß der Vorschrift auf das 10fache verdünnte Druckfarbe 2 Prozent. an „Farbstoff“ (Nitrosamin + Azokomponente).

Ätznatrongehalt des Teigs: 5 g Teig wurden mit Wasser auf 500 ccm aufgefüllt, davon je 20 ccm = 0,2 g Teig mit n/10-HCl titriert. Als Indicator diente Kongopapier, da der ausfallende Farbstoff die Verwendung eines gelösten Indicators ausschloß. Im Mittel an n/10-HCl verbraucht: 10,3 ccm,

entsprechend 0,04 g NaOH. Der Teig ist demnach 20 Prozent an Ätznatron und entspricht somit annähernd den experimentell ermittelten Konzentrationen.

Haltbarkeit der Druckfarbe: 1 g Teig wurde mit Wasser auf 10 ccm verdünnt, so daß diese, der Konzentration der Druckfarbe entsprechende Lösung 20 g NaOH im Liter enthielt. Innerhalb von 24 Stunden war deutliche Farbstoffbildung erfolgt. Die Druckfarbe ist demnach nur wenige Stunden haltbar und muß bald nach ihrer Bereitung verwendet werden.

Versuche mit Nitrosamin bei höheren Temperaturen: Während bei Zimmertemperatur und 16 g NaOH im Liter nach 24 Stunden bei etwa 80 g NaOH im Liter nach 7—8 Tagen nur eine geringe Farbstoffbildung zu erkennen war, und oberhalb 44 g NaOH im Liter sichtbare Kupplung ausblieb, vollzog sich in der Hitze bei 90° die Umsetzung rascher und vollständiger.

Bei Zimmertemperatur kuppelte Nr. 0 (die Zahlen bedeuten jeweils die Anzahl Tropfen zugesetzter Natronlauge) in reichlich 70 Stunden aus (d. h. Antidiazotat war im Filtrat nach Isomerisation weder mit R-Salz noch mit dem empfindlicheren 1,8-Naphthylendiamin nachweisbar), während von Nr. 1 aufwärts nicht umgesetztes Antidiazotat nachweisbar blieb.

Bei 90° hingegen erfolgte bis einschließlich Nr. 4 die Kupplung in 6 Stunden quantitativ, während mit steigender NaOH-Konzentration auch hier die Umsetzung sichtbar träger verlief. Gleichzeitig nahmen die entstehenden Farbstoffniederschläge einen immer blausticheren Ton an, doch schlugen sie alle beim Säuern sofort in normalfarbiges Pararot um. Unter dem Mikroskop erschienen die Niederschläge als mehr oder minder blaustichigrote Nadelchen, die in konzentrierter Schwefelsäure mit gelbstichig roter, in Alkohol + wenig NaOH mit violetter Farbe in Lösung gingen, Reaktionen, die für das normale Pararot charakteristisch sind.

e) Maßanalytische Bestimmung der Ätzalkalibindenden
Wirkung von Gips

Voraussetzung für eine rasche und glatte Farbstoffbildung ist gemäß obigem die Beseitigung des kupplungshemmenden

Ätzalkalis. Zu diesem Zweck sind die folgenden anorganischen Salze untersucht worden: CaCl_2 , MgCl_2 , NH_4Cl , NaHCO_3 , ferner noch Gips und Magnesiumammoniumphosphat.

Die Wirkungsweise der löslichen ersten vier Salze ist ohne weiteres verständlich, da eine vollständige Neutralisation des Ätznatrons erreichbar ist, wenn man die Stoffe vorsichtshalber im Überschuß anwendet. Es verbleibt die schwache Alkalität der entstehenden Hydroxyde bzw. des Na_2CO_3 , während beim NH_4Cl in der Hitze durch Verflüchtigung des NH_3 die Lösung vollständig neutral wird. Das schwer lösliche Magnesiumammoniumphosphat (0,5 g-Liter bei gewöhnlicher Temperatur) wirkt unter langsamem Zerfall des Moleküls so träge, daß es praktisch wertlos ist. Das Verhalten des schwer löslichen Gipses ließ auf Grund der nachfolgenden Versuche seine Brauchbarkeit als Farbstoffentwickler möglich erscheinen, doch haben sich die Ergebnisse als praktisch unbefriedigend erwiesen. Benutzt wurde eine Aufschlemmung von Gips in feiner Verteilung, ähnlich dem Abfallprodukt der Technik, wie es bei der Anfarbung der Sulfonierungsgemische entsteht, die $\frac{1}{2}$ Mol = 68 g CaSO_4 Liter enthält. Aus 20 g Ätznatron in 500 ccm Wasser wurde eine normale NaOH bereitet, die folglich obiger Gipsaufschlemmung an Stärke entsprach. Zur Titration des Alkalis diente $n/10\text{-HCl}$.

Je 20 ccm der Gipsaufschwemmung wurden mit je 20 ccm obiger Natronlauge vermischt. Nach kräftigem Turbinieren unter den jeweiligen Bedingungen (vgl. unten) wurde vom Ungelösten rasch abfiltriert und ein aliquoter Teil — 10 ccm — des Reaktionsfiltrates mit der $n/10\text{-HCl}$ titriert.

Die Anfangskonzentration des Reaktionsgemisches beträgt 10 g NaOH im Liter. Um den Rückgang der NaOH -Konzentration berechnen zu können, muß man das gelöste $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in Abzug bringen, dessen Löslichkeit im Durchschnitt 1 g im Liter beträgt.

Umsetzungen: Je 10 ccm Reaktionsflüssigkeit wurden nach der Umsetzung mit folgenden Mengen $n/10\text{-HCl}$ neutralisiert:

Nach 5 Minuten bei	15—20°	mit	11,3 ccm
„ 5 „ „	60°	„	6,2 „
„ 5 „ „	100°	„	4,55 „

Nach 30 Minuten bei	15—20°	mit	9,05 ccm
" 30 "	" 80°	"	6,0 "
" 30 "	" 100°	"	5,2 "
" 1 Stunde "	75°	"	6,56 "
" 5 Stunden "	15—20°	"	9,15 "
" 3 "	" 100°	"	6,8 "

Hieraus ergibt sich folgende Übersicht über den Rückgang von je 10 g NaOH im Liter auf die in der Tabelle verzeichneten Werte:

	5 Min.	30 Min.	1 Stunde	3 Stdn.	5 Stdn.
15—20°	3,5	2,6	—	—	2,7
60°	1,4	1,3	—	—	—
75°	—	—	1,6	—	—
100°	0,7	1,0	—	1,7	—

Aus dieser Tabelle sind die Einflüsse von Temperatur und Zeit in ihrem Zusammenwirken auf die Umsetzung zwischen Gips und Natronlauge leicht zu erkennen. Bei 100° stellt sich das Gleichgewicht, falls man die Reaktionsdauer von 5 Minuten nicht überschreitet, am günstigsten ein, obwohl die Löslichkeit des Gipses bei dieser Temperatur den Höchstpunkt bereits überschritten hat. Die Konzentration des NaOH unter 0,7 g im Liter herabzudrücken, gelang hierbei nicht. Bei niedriger Temperatur stellt sich das Gleichgewicht nur langsam ein, so daß, wie spätere Versuche (vgl. S. 230) gezeigt haben, Gips für die Farbstoffentwicklung nicht geeignet erscheint.

d) Erzeugung des Farbstoffes in Substanz aus dem durch Ätznatron haltbar gemachten Lösungsgemisch beider Komponenten durch Zusatz alkalibindender Salze

Die in diesem Kapitel beschriebenen Versuche behandeln die Farbstofferzeugung, fußend auf den oben mitgeteilten Erfahrungen. Gearbeitet wurde wiederum mit n/10-Lösungen der Farbstoffkomponenten im Mischungsverhältnis 3:3 ccm, wobei mit 5 Tropfen 11 n-NaOH auf 6 ccm Reaktionsflüssigkeit, entsprechend 16 g NaOH im Liter (vgl. Tabelle S. 225), die Pararotbildung zunächst unterbunden wurde. Die alkalibindenden Salze wurden als gesättigte Lösungen im Überschuß zugesetzt.

Umsetzungen bei Zimmertemperatur: Mit CaCl_2 , MgCl_2 , NH_4Cl , NaHCO_3 trat Farbstoffbildung innerhalb weniger

Minuten ein. CaCl_2 verlieh dem Farbstoff einen stark bläulich-stichigen Ton, die anderen Salze lieferten annähernd normalrote Töne, MgCl_2 das leuchtendste Rot. Das bei Verwendung von NH_4Cl entstehende NH_3 hinderte die Farbstoffbildung nicht, was auch dadurch bestätigt wurde, daß bei Zusatz von 5 ccm konz. Ammoniak zu 6 ccm Lösungsgemisch (vgl. oben) eine Kupplungshemmung kaum zu bemerken war.

Die Reaktion auf Zugabe der genannten Salzlösungen vollzog sich bei gewöhnlicher Temperatur zwar quantitativ, jedoch langsam. Erst nach 2 Tagen waren, außer beim CaCl_2 -Zusatz, die Umsetzungen vollständig, wie sich bei der Untersuchung des Filtrats mit Hilfe der Kupplungsprobe gegenüber R-Salzlösung zeigte.

Umsetzungen in der Wärme: Deutlicher Beginn der Kupplung beim langsamen Anwärmen der Reaktionslösungen auf 50° :

CaCl_2 -Zusatz . . .	träge
MgCl_2 - „ . . .	sehr rasch
NH_4Cl - „ . . .	gleichfalls sehr rasch.

Umsetzungen bei $60-70^\circ$ bis zum Verschwinden des Antidiazotats, d. h. bis zur quantitativ vollzogenen Kupplung:

	Beginn der Reaktion nach	Ende der Kupplung nach
CaCl_2	2 Min.	70—80 Min.
MgCl_2	sofort	60—70 „
NH_4Cl	„	10—15 „

Dasselbe bei $80-90^\circ$: Auf Zusatz von CaCl_2 und MgCl_2 erfolgt innerhalb von 5—10 Minuten vollständige Kupplung, bei NH_4Cl und NaHCO_3 schon etwa innerhalb von 5 Minuten.

Farbstoffherzeugung mit Gipsaufschwemmung: 5 ccm $n/1$ - β -Naphtholat wurden mit 0,5 ccm 11 n-NaOH (= 0,2 g NaOH) und 5 ccm $n/10$ -Antidiazotat versetzt; dazu wurden 10 ccm $n/2$ -Gipsaufschwemmung gegeben. Dieses Gemisch von rund 20 ccm wurde bei $90-95^\circ$ unter Turbinieren zur Reaktion gebracht. Die Farbstoffbildung erfolgte sehr träge und war nach $1\frac{1}{2}$ Stunden noch nicht vollständig beendet. Der Farbton war schmutzig bläulich und wurde auch beim Ansäuern nicht rein rot.

Eine Titration des Filtrats ergab einen Gehalt an NaOH entsprechend 2,6 g NaOH im Liter. Diese geringe Menge Ätznatron macht sich, wie man sieht, bei der Kupplung störend bemerkbar und verursacht eine Trübung des Farbtons.

Noch weniger günstig gestaltete sich die Umsetzung auf Zusatz von Magnesiumammoniumphosphat. Beim Erhitzen entstand innerhalb von 2 Stunden ein schwärzlich braunroter Farbstoffniederschlag, der beim Säuern nur teilweise den normalen roten Ton annahm.

2. Kombination des Antidiazotats aus p-Nitro-o-Anisidin mit β -Naphthol

a) Feststellung der kupplungshindernden Wirkung von Ätznatron

Mit steigendem Ätzalkaligehalt wird auch hier die Farbstoffbildung stufenweise verzögert. Die Haltbarkeit der Mischung beider Komponenten für einen Tag bei Zimmertemperatur liegt bei einer Alkalität von etwa 20 g NaOH im Liter, also etwas höher als beim Pararot.

In der Hitze bei 90° trat die Kupplung innerhalb eines Tages mit erheblich größerer Geschwindigkeit deutlich ein und vollzog sich bis einschließlich Tropfenzahl 3 (vgl. S. 225) fast quantitativ. Von 5 Tropfen an aufwärts zeigte der Farbstoff bei höherer Temperatur eine schmutzig violette Tönung in bedeutend ausgeprägterem Maße als beim Pararot.

Die Untersuchung der dunkelvioletten Farbstoffniederschläge ergab eine auffallende Unempfindlichkeit derselben beim Ansäuern (vgl. dagegen Pararot, S. 227). Es trat bei diesem violetten Körper erst beim Erhitzen mit starker Salzsäure allmählich eine gewisse Verschiebung nach Rot ein. Es ist schwierig, eine zutreffende Erklärung für diese Erscheinung und im Zusammenhang damit über die Rolle der Methoxygruppe zu finden; um eine einfache Alkaliwirkung handelt es sich hierbei offenbar nicht. Kocht man nämlich eine Probe des normalen roten Farbstoffs einige Zeit mit starker Natronlauge (1 Teil H_2O , 3—5 Teile konz. NaOH), so entsteht ebenfalls ein violetter Körper, der jedoch durch Einwirkung von Mineralsäuren bereits in der Kälte leicht wieder in Rot zurückverwandelt wird. Die stabilere violette Modifikation bildet

sich nur in Gegenwart von Natronlauge in der Hitze unmittelbar bei der Entstehung des Farbstoffs aus den Farbstoffkomponenten. Auch die durch Dämpfen auf Baumwolle erhaltenen dunkelvioletten Töne (vgl. S. 235) zeigen ganz ähnliche Eigenschaften. Selbst konz. Schwefelsäure wirkt auffallenderweise auf den Farbton nicht ein.

b) Erzeugung des Farbstoffs in Substanz aus ätzalkalischer Lösung beider Komponenten durch Zusatz alkalibindender Salze analog Pararot (Kap. IV, 1d)

Zusatz von CaCl_2 , MgCl_2 und NaHCO_3 verursachte unter analogen Bedingungen (vgl. S. 229 ff.) bei Zimmertemperatur rasche Farbstoffbildung, während Gips und Magnesium-Ammoniumphosphat keine Kupplung bewirkten. Bei $80-90^\circ$ vollzog sich die Kupplung rasch, und zwar mit CaCl_2 innerhalb von 10 Minuten, mit MgCl_2 und NaHCO_3 innerhalb von 5 Minuten quantitativ (Prüfung des Filtrats auf noch vorhandenes Antidiazotat mit 1,8-Naphthylendiamin). Mit Gips und Magnesiumammoniumphosphat wurde selbst bei höherer Temperatur nur eine äußerst träge Reaktion beobachtet. Nach $1\frac{1}{2}$ Stunden hatte sich ein schmutzig violetter bzw. braunroter Farbstoff gebildet, der auch beim Ansäuern kein leuchtendes Rot lieferte.

Während mit MgCl_2 und NaHCO_3 ein leuchtendes Normalrot unmittelbar beim Kupplungsprozeß entstand, lieferte CaCl_2 (kalt und warm) ein blauvioletttes Produkt, das freilich bereits durch Ansäuern mit verdünnter Essigsäure rasch in das Normalrot übergeführt werden konnte. Analoge Abweichungen der Färbungen vom normalen Farbton traten auch bei der Entwicklung durch Dämpfen auf.

c) Entwicklung des Farbstoffs auf der Faser im Druckverfahren in Anlehnung an die bei der Farbstoff-erzeugung in Substanz gesammelten Erfahrungen

Unter den gemäß obigem als zweckmäßig ermittelten Bedingungen wurden eine Reihe von Druckversuchen¹⁾ auf Baumwollgewebe ausgeführt.

¹⁾ Der I. G. Farbenindustrie A.-G., Werk Höchst, sei auch an dieser Stelle für ihre Bemühungen gedankt.

Bei diesen Versuchen sind teilweise die abstumpfenden Zusätze bereits der Druckfarbe beigelegt worden, wodurch sich vielfach Störungen einstellen, entweder infolge ungenügenden Neutralisierens der Natronlauge, wobei stark nach Violett gedrückte Töne entstehen, oder durch vorzeitige Farbstoffbildung in der neutralisierten Druckfarbe, begünstigt durch die Rotation der Farbwalze. Hierdurch wird bewirkt, daß die Drucke mager ausfallen. Andere Entwicklungen sind in der Weise vollzogen worden, daß die Baumwollware mit der Lösung des abstumpfenden Zusatzes (z. B. $MgCl_2$) vorgeklotzt und danach mit der durch Alkali haltbar gemachten Druckfarbe bedruckt wurde. Da sich unter diesen Bedingungen sowohl die Neutralisation als auch die Farbstoffbildung an Ort und Stelle innerhalb kürzester Zeit abspielen müssen, fielen die Ergebnisse überraschend günstig aus.

Mit dieser einfachen Vorklotzmethode ist unter Verwendung von $MgCl_2$ als alkalibindendes Mittel schon bei Abstumpfung von nur 75 % der gesamten Natronlauge durch 5 minutenlanges Schnelldämpfen ein Rot erzeugt worden, das sich von allen nach anderen Methoden bewirkten Entwicklungen (vgl. S. 205) durch die Reinheit und Leuchtkraft seines Farbtons deutlich unterscheidet.

3. Kombination von p-Nitro-anti-diazobenzol-Na mit 2,3-Oxynaphthoesäureanilid (Naphthol AS)

a) Verhalten des 2,3-Oxynaphthoesäureanilids in wäßriger und ätzalkalischer Lösung

Versetzt man eine 5 prozent. Lösung von Naphthol AS-Natrium, wie sie der technischen Vorschrift entspricht¹⁾, tropfenweise mit starker NaOH (etwa 11 fach normal), so tritt Aussalzung ein, wenn die Lösung bis zu 6 % an Natronlauge angereichert ist. Diese NaOH-Konzentration ist jedoch bei der Herstellung der technischen Druckfarben nicht erforderlich.

Bei Zimmertemperatur ist die nach technischer Vorschrift²⁾ hergestellte Lösung von Naphthol AS gut haltbar, besser als eine Lösung von β -Naphthol-Na. Beim Erhitzen auf dem Dampfbad nahm die Lösung, die 5 prozent. an NaOH

¹⁾ Griesheim-Bayer, Naphthol AS, Anwendungsvorschriften 1925, S. 7.

²⁾ A. a. O.

war, innerhalb von 4 Tagen eine braune Färbung an; gleichzeitig war Anilingeruch deutlich wahrzunehmen; die Verbindung wird demnach allmählich verseift.

b) Feststellung der kupplungshindernden Wirkung von Ätznatron auf ein Lösungsgemisch der Farbstoffkomponenten (Naphthol AS u. Antidiazotat aus p-Nitranilin)

Die Versuche wurden wie bei Pararot ausgeführt mit gleichen Teilen einer $n/5$ -Lösung des Antidiazotats und einer $n/5$ -Lösung Naphthol AS-Na. Bei der Vereinigung der Diazokomponente mit der Azokomponente verringert sich die Konzentration beider Teile auf die Hälfte. Die NaOH-Konzentration betrug 10 g im Liter und entspricht 8 Tropfen 11 n-NaOH auf 6 ccm Reaktionsflüssigkeit.

Die Farbstoffbildung vollzieht sich bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich träge im Vergleich zum Pararot. Innerhalb von 24 Stunden war bei der Zugabe von 8 Tropfen Natronlauge entsprechend 25 g NaOH im Liter, nur geringe Kupplung eingetreten; selbst bei 8 Tropfen (vgl. oben) war die Umsetzung unvollkommen. Die Konzentration von 25 g im Liter sichert die Haltbarkeit des Gemenges für einen Tag, doch dürfte für die Praxis eine Konzentration von rund 20 g NaOH im Liter Druckfarbe hinreichen.

Bei 90° war ein Versuch mit 10 g NaOH im Liter erst nach Verlauf von reichlich 4 Stunden quantitativ beendet. Der Ton der entstehenden Farbstoffniederschläge war schmutzig dunkelrot; mit steigender NaOH-Konzentration wurde er nach Violett verschoben, jedoch durch Säuern ohne Schwierigkeit in den normalen Rotton übergeführt.

c) Erzeugung des Farbstoffs in Substanz aus ätzalkalischer Lösung beider Komponenten mittels alkalibindender Salze (vgl. Pararot, S. 229)

Während bei Zimmertemperatur die quantitative Farbstoffbildung erst nach mehreren Tagen zu Ende war, vollzog sich die Kupplung bei 90° innerhalb folgender Zeiten (wobei die Versuche mit Pararot zum Vergleich gegenübergestellt sind):

Zusatz	Kupplungszeit für:	
	Naphthol AS-Farbstoff	Pararot
CaCl ₂	30 Minuten	5-10 Minuten
MgCl ₂	10-15 "	5-10 "
NH ₄ Cl	5 "	5 "
NaHCO ₃	5 "	5 "

Es ist auffallend, wie empfindlich der entstehende Farbstoff gegenüber der Alkalität seines Mediums ist. Man erkennt deutlich eine stufenweise Abtönung des Farbtones von der CaCl₂- über die MgCl₂- zur NH₄Cl-Entwicklung. Beim NH₄Cl-Versuch war das normale bläulichige Rot vorhanden, bei MgCl₂ war der Ton schon etwas mehr nach Violett verschoben, während bei CaCl₂ durch das entstehende Ca(OH)₂ bereits ein ausgesprochenes Violett auftrat. Die NaHCO₃-Entwicklung zeigte normalen Rotton. Durch Säurewirkung wurden die nach Violett gedrückten Niederschläge augenblicklich in normalfarbiges Rot verwandelt, im Gegensatz zu den durch Dämpfen auf der Faser entstehenden trübvioletten Färbungen.

Die gelbe Farbe der Filtrate bei NH₄Cl, geringer bei MgCl₂, ganz wenig bei CaCl₂, machte die auf S. 208 erläuterte Entstehung von p-Nitranilin wahrscheinlich. Die Diazotierungs- und Kupplungsprobe des alkalisch ausgeätherten Filtrates mit R-Salz bestätigte die Richtigkeit dieser Vermutung.

V. Wasserunlösliches Azobraun

Kombination von p-Nitro-anti-diazobenzol-Na mit dem Farbstoff Naphthionsäure-diazo-m-Phenylendiamin

a) Untersuchung der normalen Farbstoffbildung durch quantitative Umsetzung des Naphthionsäurediazo-m-Phenylendiamins mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid in üblicher Weise

Maßanalytische Untersuchung des normalen Kupplungsverlaufs

Verwendete Lösungen: n/20-Lösung des auf etwa 90% geschätzten Farbstoffs Naphthionsäure-diazo-m-Phenylendiamin. 10 g des Monazofarbstoffs (im folgenden „lösliches Braun“ genannt) wurden mit 3 g NaHCO₃ in Wasser gelöst, danach filtriert, auf 500 ccm eingestellt.

n/20 p-Nitrobenzoldiazoniumchloridlösung.

Titrationen und ihre Ergebnisse: Je 20 ccm des „löslichen Braun“ wurden mit 5 ccm Natriumacetatlösung (30 g krystallisiertes Acetat auf 100 ccm Wasser versetzt und mit p-Nitrobenzoldiazoniumchloridlösung titriert. Gleich bei Zugabe der ersten Tropfen Diazoniumlösung fiel der dunkelbraune, schwer lösliche, neue Farbstoff aus. Durch Tupfeln auf Fließpapier mit essigsaurer Lösung von 1,8-Naphthylendiamin einerseits und der Diazolösung andererseits wurde das Ende der Titration festgestellt, wobei zur Erkennung des genauen Endpunktes die bekannte Filtrationsprobe angewendet wurde (vgl. die Titrationen auf S. 215). Zunächst erfolgte die Kupplung rasch, wurde jedoch allmählich träger und vollzog sich 3—4 ccm vor Zugabe der für die Disazofarbstoffbildung notwendigen Menge Diazolösung so langsam, daß minutenlang gewartet werden mußte, ehe weiter zugetropftes Diazoniumchlorid verschwunden war. Um vom Disazo- etwa eingeschlossene Monoazo-Farbstoff der vollständigen Umsetzung zugänglich zu machen, wurde vor Beendigung der Titration kurz aufgekocht und wieder abgekühlt. Im Mittel wurden 21,5 ccm Diazoniumlösung verbraucht. — Hieraus berechnet sich ein Gehalt des Farbstoffs (in der anscheinend vorliegenden Form der freien Farbstoffsäure) von etwa 91,5%, und man kann annehmen, daß sich unter den geschilderten Bedingungen ein einheitlicher Disazofarbstoff gebildet hat.

Um zu untersuchen, ob sich auch ein Trisazofarbstoff zu bilden vermag, wurden 20 ccm des mit 5 ccm Na-Acetat versetzten „löslichen Brauns“ mit 43 ccm, d. h. der doppelten Menge Diazoniumlösung, versetzt. Als Gegenprobe wurden 20 ccm Wasser gleichen Acetatgehalts mit 43 ccm Diazoniumlösung vermischt und beide Lösungen 8 Tage lang im Dunkeln stehen gelassen. Nach dieser Zeit zeigte die Kontrolllösung noch deutliches Kupplungsvermögen, während die eigentliche Versuchslösung im Filtrat keine Spur von Diazoniumsalz mehr erkennen ließ. Es war ein dunkelfarbiger, feinkörniger Niederschlag entstanden, der sich vom obigen Disazofarbstoff deutlich unterschied und vielleicht als Trisazofarbstoff anzusprechen ist.

Untersuchung der entstandenen Farbstoffe: Der Disazofarbstoff wurde dadurch frei von Trisazofarbstoff gewonnen, daß 20 ccm „lösliches Braun“ mit einer nicht aus-

reichenden Menge Diazoniumlösung — 20 ccm — gekuppelt wurden. Das abfiltrierte Produkt wurde darauf mehrfach — es genügte zumeist 2 mal — mit einem nicht zu knapp bemessenen Volumen 10prozent. Kochsalzlösung ausgekocht und heiß abgesaugt. Hierbei wanderte der Monoazofarbstoff in das Filtrat, während der Disazofarbstoff als flockige braune Masse auf dem Filter zurückblieb. Schließlich konnte man den Rückstand in Alkohol umlösen und den in Alkohol ziemlich leicht löslichen Disazofarbstoff mit wenig Essigsäure ausfällen. Der wasserunlösliche Trisazofarbstoff ließ sich durch mehrfaches Auskochen mit Wasser reinigen, wobei er praktisch ungelöst blieb.

Eigenschaften der Farbstoffe:

1. Monoazofarbstoff: Leicht wasserlöslich mit braunroter Farbe, durch Alkalien leicht gelöst, durch Säure leicht ausgefällt; ist nur mit starker Kochsalzlösung auszusalzen. Lösungsfarbe in konz. H_2SO_4 : schmutzig violett.

2. Disazofarbstoff: Bildet, in Wasser suspendiert, beim Erhitzen eine dunkelbraune Pseudolösung, die auf Baumwolle Viskose-Seide aufzieht, aber in heißem Wasser wieder vollständig abblutet. Die Lösung erstarrt in der Kälte bei genügender Konzentration zu einer Gallerte. Der Farbstoff ist ein reversibles Kolloid. Er wird durch 10prozent. Kochsalzlösung ziemlich vollständig in amorphen Flocken aus seiner Pseudolösung ausgefällt. Lösungsfarbe in konz. H_2SO_4 : schmutzigrot.

Trisazofarbstoff: Er ist auch in der Hitze in Wasser, Säuren und Alkalien praktisch unlöslich und liegt in Form einer feinkörnigen amorphen dunkelbraunen Masse vor, die schwer filtriert werden kann. Sein unterschiedliches Verhalten im Vergleich zu dem Disazofarbstoff ist unverkennbar. Lösungsfarbe in konz. H_2SO_4 : schmutzigrot.

Um ein vorläufiges Bild zu gewinnen, ob und in welcher Weise das „lösliche Braun“ mit Antidiazotat reagiert, wurden folgende zwei Versuche angesetzt:

1. 21,5 ccm Diazoniumlösung wurden durch Einfließenlassen in überschüssige Sodalösung zum Antidiazotat isomerisiert und nach dem Filtrieren in 20 ccm „lösliches Braun“ eingegossen. Nach 2 Stunden war deutliche, wenn auch noch

unvollständige Umsetzung eingetreten. Der entstandene dunkelbraune Farbstoff zeigte die Eigenschaften des Disazofarbstoffs (Pseudolösung in heißem Wasser).

2. 48 ccm Diazoniumlösung wurden wie oben isomerisiert und mit 20 ccm „löslichem Braun“ vereinigt. Nach mehreren Stunden war unvollständige Umsetzung eingetreten. Der entstandene Farbstoff zeigte zwar größtenteils die Eigenschaften des Trisazofarbstoffs (Unlöslichkeit), doch war Disazofarbstoff noch deutlich erkennbar.

Die Versuche zeigen, daß eine Farbstoffbildung mit Antidiazotat in sodaalkalischer Lösung selbst bei gewöhnlicher Temperatur im gewünschten Sinne durchaus möglich ist.

b) Feststellung der kupplungshindernden Wirkung von
Ätznatron

Die für die Versuche verwendeten Lösungen waren n/10-Antidiazotatlösung: 40 g Nitrosaminrotpaste, 25 Prozent in Wasser gelöst, filtriert, auf 500 ccm eingestellt.

n/10-Monoazofarbstofflösung: 20 g Farbstoff unter Zusatz von 6 g Na-Bicarbonat in Wasser gelöst, auf 500 ccm eingestellt.

Steigende Mengen 11 n-NaOH (tropfenweise, vgl. S. 224) zu je 6 ccm des Gemisches beider Komponenten in äquivalenten Mengen zugesetzt.

Bei Zimmertemperatur war deutliche Kupplung — in einem Tag — nur bis einschließlich Tropfenzahl 2 erfolgt, während von 3 Tropfen an aufwärts zunächst nur noch spurenweise und weiterhin überhaupt keine Kupplung zu bemerken war, da der Aufguß auf Fließpapier keinen dunkelbraunen Kern von Disazofarbstoff mehr zeigte, sondern nur die rotbraune Farbe des gelösten Monoazofarbstoffs, der mit Diazoniumlösung energisch kuppelte. Die kupplungshindernde Wirkung des Ätznatrons ist in dieser Reihe so groß, daß bei 90°, selbst wenn kein Zusatz von NaOH erfolgt, erst nach längerer Zeit die Mischung auskuppelt, während auf Zusatz geringer Mengen von NaOH keine quantitative Umsetzung mehr erfolgt und nur bis zur Tropfenzahl 5 überhaupt Farbstoffbildung zu bemerken ist. 3 Tropfen NaOH, entsprechend 10 g NaOH im Liter genügen zur Haltbarmachung der entsprechenden Druckfarbe vollauf.

c) Erzeugung des braunen Disazofarbstoffs in Substanz aus ätzalkalischer Lösung beider Komponenten mittels alkali-bindender Salze

Die Versuche wurden mit je 6 ccm n/10-Lösungsgemisch der Farbstoffkomponenten ausgeführt, denen je 3 Tropfen 11-NaOH zugesetzt worden waren.

Während bei Zimmertemperatur sich die Disazofarbstoffbildung nur äußerst langsam vollzog, bewirkten bei 90° NaHCO₃, NH₄Cl und MgCl₂ vollständige Umsetzung in etwa 20 Minuten, während CaCl₂ in dieser Zeit nur unvollständig wirkte. Durch Prüfung der Filtrate mit 1,8-Naphthylendiamin auf noch vorhandenes Antidiazotat, sowie durch Eingießen von Proben der Reaktionsmischung in konz. Schwefelsäure, zur Feststellung der Lösungsfarbe des entstandenen Dis- bzw. noch vorhandenen Monoazofarbstoffs, wurde der Verlauf der Reaktion geprüft.

Zum Vergleich wurde eine ätzalkalifreie, eine neutrale acetatische und eine sodaalkalische Lösung beider Komponenten der Temperatur von 90° ausgesetzt, wobei die Farbstoffbildung innerhalb weniger Stunden quantitativ erfolgte. Während jedoch in neutraler und sodaalkalischer Lösung der amorphe Disazofarbstoff entstand, wurde in acetatischer Lösung jene kolloidale Modifikation erhalten, die für den Farbstoff charakteristisch ist.

Gut aussehende Produkte waren bei der Farbstofferzeugung aus neutraler Lösung nur ohne abstumpfende Zusätze und aus ätzalkalischer Lösung mit NaHCO₃ zu erhalten. Hierbei vollzog sich die Farbstoffbildung rasch und störungsfrei. Der mit Bicarbonat in der Wärme hergestellte Farbstoff war in neutraler, saurer und alkalischer Lösung praktisch unlöslich und zeigte keinerlei Neigung, eine kolloidale Pseudolösung zu bilden.

VI. Wasserunlösliches Azoschwarz

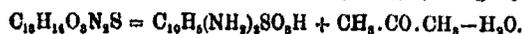
Kombination von p-Nitro-anti-diazobenzol-Na mit dem Kondensationsprodukt aus 1,8-Naphthylendiamin-4-Sulfonsäure und Aceton (Nigrogen B)

a) Reinigung des Nigrogen B

$\frac{1}{10}$ Mol des grauen, pulverigen Rohproduktes wurde über das Toluidinsalz gereinigt, wobei im ganzen aus 27,8 g Roh-

produkt 20,5 g gereinigte Säure isoliert wurden. Die Substanz wurde bei 60—70° 24 Stunden lang getrocknet und hierauf analysiert.

0,1934 g Subst.: 16,5 ccm N₂ (21°, 776 mm). — 0,1595 g Subst.: 0,1823 g BaSO₄. — 0,1547 g Subst.: 0,8211 g CO₂, 0,0746 g H₂O.



Ber. N	10,07	S	11,52	C	56,09	H	5,07	O	(Differenzwert)	17,25
Gef. „	10,11	„	11,39	„	56,63	„	5,40	„	„	16,47

Identifizierung mittels der Buchererschen Bisulfitreaktion¹⁾: 1,5 g des gereinigten „Nigrogen B“ wurden mit 15 ccm Na-Bisulfitlösung 16 Stunden lang unter Rückfluß gekocht, bis die für das „Nigrogen B“ typische Farbstoffbildung mit p-Nitrobenzoldiazoniumchloridlösung nahezu verschwunden war, wobei die einzelnen Proben des Reaktionsproduktes in bekannter Weise vor der Kupplung durch Kochen mit etwas überschüssiger verdünnter Schwefelsäure von Bisulfit bzw. SO₂ zu befreien sind.

Das Reaktionsprodukt wurde in üblicher Weise alkalisch sauer gekocht, wobei ein weißer krystallinischer Körper ausfiel, der nach dem Filtrieren mit verdünnter Salzsäure gewaschen wurde.

Seine Farbreaktionen erwiesen sich mit denen der S-Säure als identisch. Es ist demnach aus dem Nigrogen die zu erwartende 1,8-Aminonaphthol-4-sulfonsäure entstanden, die, um sie von der isomeren 1,8,5-Säure zu unterscheiden, mit Bisulfitlösung einen Tag lang gekocht wurde, bis, infolge SO₂-Esterbildung die S-Säure durch Kuppeln mit Diazolösung nicht mehr nachzuweisen war.

Dagegen hatte sich aus dem Ester, der selbst außerordentlich träge kuppelt, besonders in mineralsaurem Medium, durch hydrolytische Dissoziation schon etwas Dioxy-S-Säure (1,8,4 = 1,8,5) gebildet, die durch Verseifen des SO₂-Esters in üblicher Weise erhalten und als solche an ihren Farbstoffreaktionen mit diazotiertem p-Nitranilin erkannt werden konnte.

Insbesondere eignet sich zur Unterscheidung der S- und der Dioxy-S-Säure das verschiedene Verhalten ihrer p-Nitr-

¹⁾ H. Th. Bucherer, Habilitationsschrift 1901.

anilin-azofarbstoffe beim Versetzen mit überschüssiger Soda-lösung.

S-Säure liefert hierbei eine blaue, Dioxy-S-Säure eine rote Lösung.

b) Untersuchung der normalen Farbstoffbildung durch quantitative Umsetzung des Nigrogen B mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid.

Ähnlich wie bei der Voruntersuchung für das Azobraun (vgl. S. 235 ff) sollte zunächst durch eine maÑanalytische Prüfung des Kupplungsvorganges festgestellt werden, unter welchen Bedingungen der Mono- und der Disazofarbstoff entstehen, und wie sich beide Farbstoffe voneinander unterscheiden lassen.

Verwendete Lösungen: Eine n/20-Lösung von p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid und eine n/20-Lösung Nigrogen B: 3,5 g Substanz in Wasser unter Zusatz von Natronlauge bei neutral bleibender Reaktion gelöst, nach dem Filtrieren auf 250 ccm eingestellt.

Kupplung in bicarbonatischer Lösung: 20 ccm der Lösung des Nigrogen B wurden mit 50 ccm H₂O und 20 ccm Na-Bicarbonat (8 g auf 100 ccm Wasser) vermischt und mit Diazoniumlösung titriert. Es entstand sehr rasch ein in Lösung verbleibender rotvioletter Farbstoff, der sich durch Zugabe von Kochsalz nur teilweise aussalzen ließ. Er bestand zu einem sehr geringen Teil bereits aus Disazofarbstoff, was seine blaue Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure offenbarte (vgl. unten). Bei 16—16,5 ccm Diazoniumchlorid-lösung war die Monoazo-Farbstoffbildung beendet, wie die Tüpfelprobe erkennen ließ. Bis 30 ccm vollzog sich bei weiterer Zugabe von Diazoniumlösung, infolge der Löslichkeit des Monoazo-Farbstoffs, die Disazofarbstoffbildung ziemlich rasch, von da ab immer langsamer, mit 32,5 ccm war die Umsetzung im Verlauf mehrerer Stunden beendet. Der Disazofarbstoff zeigte die ihm eigentümliche grüne Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure.

Kupplung in verdünnt salzsaurer Lösung: Zu 20 ccm der Lösung des Nigrogen B wurden 50 ccm Wasser und so viel Salzsäure gefügt, daß deutlich kongosaure Reaktion

bestand. Bei Zugabe von 16 ccm Diazoniumlösung war der Monoazofarbstoff quantitativ entstanden. Er zeigte die ihm eigentümliche rotviolette Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure und keinerlei Verunreinigungen durch Disazofarbstoff. Auch auf weiteren Zusatz der Diazokomponente vermochte sich, wegen der vollständigen Ausfällung des Monoazofarbstoffs in saurem Medium, kein Disazofarbstoff zu bilden.

Eigenschaften der Farbstoffe: 1. Monoazofarbstoff: Er wurde nach dem Ausfällen mit wenig Salzsäure und dem Aufkochen filtriert und heiß gewaschen. In konzentrierter H_2SO_4 ist er mit rotvioletter Farbe löslich, die sich beim Verdünnen mit Wasser nach Violett verschiebt. Er löst sich in Wasser mit rotvioletter Farbe, die durch HCl nach Violett gedrückt wird. In verdünnter NaOH und in $NaHCO_3$ -Lösung ist der Farbstoff mit rotvioletter Farbe löslich, durch Säuren wird er leicht gefällt. 2. Disazofarbstoff: Er löst sich in konzentrierter H_2SO_4 mit grüner Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser in Blau übergeht, ist in Wasser fast unlöslich, hat, mit Säuren gefällt, blaues Aussehen und zeigt mit NaOH versetzt einen violett schwarzen Stich; in wäbrigem $NaHCO_3$ ist er unlöslich.

c) Feststellung der kupplungshindernden Wirkung von Ätznatron bei der Farbstoffbildung mit dem Antidiazotat aus p-Nitranilin.

Nachdem durch Vorversuche festgestellt worden war, daß sich auch mit Antidiazotat die Farbstoffbildung zu vollziehen vermag, wurde die kupplungshemmende Wirkung von Ätznatron mit folgenden Lösungen, die bei Mischung gleicher Teile die Disazofarbstoffbildung gewährleisten sollten, untersucht.

n/5-Antidiazotatlösung: 11 g Nitrosaminrotpaste, 25 Prozent, in Wasser gelöst, filtriert, auf 50 ccm eingestellt.

n/10-Nigrogen B-Lösung: 2 g Substanz mit Wasser verührt und durch Zusatz von so viel NaOH gelöst, daß die Lösung neutral reagierte; nach dem Filtrieren auf 50 ccm eingestellt.

Die Farbstoffbildung bei gewöhnlicher Temperatur wird selbst durch dünnes Ätznatron außerordentlich stark gehemmt. So kuppelten die Komponenten, auch ohne Zusatz von NaOH,

selbst in zwei Tagen nur unvollständig, bei der Tropfenzahl 1 auf 6 ccm (vgl. S. 225) schwach, bei höheren Konzentrationen höchstens spurenweise. Der hierbei entstehende Farbstoff erwies sich durch seine rotviolette Lösungsfarbe in konz. H_2SO_4 als Monoazofarbstoff. 2—3 Tropfen 11 n-NaOH auf 6 ccm, das sind 7—10 g NaOH im Liter, sichern die Haltbarkeit einer entsprechenden Nitrosamindruckfarbe für einen Tag.

Bei 90° war das Bild nur wenig verändert. Während sich bis Tropfenzahl 2 noch deutliche Farbstoffabscheidung zeigte, blieb bei höherer Ätznatronkonzentration (bis zur Tropfenzahl 9) die Umsetzung äußerst gehemmt. Der in geringer Menge entstandene Farbstoff befand sich offenbar in kolloider Form in Lösung und erschien im durchfallenden Licht schmutzigrot. Selbst bei fehlendem Ätznatronzusatz kuppelte der Monoazofarbstoff in der Hitze nur langsam und unvollkommen zum Disazofarbstoff.

d) Erzeugung des Diazo-Farbstoffs in Substanz aus ätzalkalischer bzw. neutraler Lösung beider Komponenten mittels alkalibindender Salze.

Da die Disazofarbstoffbildung bei Einhaltung des molekularen Verhältnisses 1:2 selbst in der Wärme nur träge und unvollständig verlief, wurde, um sie zu erleichtern, mit abstumpfenden Mitteln und mit einem Überschuß von etwa 1 Mol. Antidiazotat (auf 1 Volumen n/10-Nitrogenlösung 1,5 Volumen n/5-Antidiazotatlösung) ohne vorherigen Zusatz von Natronlauge gearbeitet. Ohne abstumpfenden Zusatz von $CaCl_2$, $MgCl_2$ oder $NaHCO_3$ vollzog sich bei $80-90^\circ$ die Disazofarbstoffbildung innerhalb von etwa 30 Minuten sichtbar, wenschon die letzten Mengen der Diazokomponente sehr langsam in das Nitrogenmolekül eintraten. Das Reaktionsgemisch, das sich in konz. H_2SO_4 mit blauer bis blaugrüner Farbe löste, zeigte zunächst noch deutliche Anwesenheit von Mono- neben Disazofarbstoff an; erstere blieb hauptsächlich in Lösung, der Disazofarbstoff fiel aus. Nach mehrstündigem Erhitzen wurden die einzelnen Versuche aufgearbeitet; es wurden jeweils Farbstoff, Mutterlauge und Waschwasser getrennt untersucht.

In den gelben bis braungelben Filtraten war Antidiazotat mit essigsauerm 1,8-Naphthylendiamin in allen vier Fällen (ohne Zusatz) nachzuweisen, wie erwartet wurde. Nigrogen B und gelöster Farbstoff war nirgends vorhanden.

Das überschüssige Antidiazotat hat sich bei dem Zusatz von CaCl_2 und MgCl_2 störend bemerkbar gemacht; die mit Hilfe dieser Zusätze erzeugten Farbstoffe sind unbrauchbar. Ohne Zusatz, besonders aber wenn man mit NaHCO_3 arbeitet, sind trotz Gegenwart überschüssigen Antidiazotats brauchbare Ergebnisse erzielt worden. Der Disazofarbstoff liegt hier in guter Reinheit vor und weist einen tiefen Schwarzton auf. Er zeigt, in Substanz untersucht, die von der Praxis geforderte Widerstandsfähigkeit und Unlöslichkeit gegenüber kalten und heißen, neutralen, sauren und alkalischen wäßrigen Flüssigkeiten.

C. Verhalten der 2,1-Naphtholsulfonsäuren gegen Antidiazotat und Diazoniumchlorid

VII. Eine neue maßanalytische Bestimmungsmethode der 2,1-Naphtholsulfonsäure

Für die unten geschilderten quantitativen Ansätze war es erwünscht, den Gehalt der 2,1-Naphtholsulfonsäure genau zu ermitteln. Die Technik bedient sich für diesen Zweck einer Methode, die auf der von Tobias¹⁾ erwähnten Eigenschaft der Säure beruht, beim Kochen einer nicht zu verdünnten Lösung mit Mineralsäuren unter Abspaltung der Sulfogruppe in β -Naphthol überzugehen, das dann auf üblichem Wege titrimetrisch bestimmt wird. Wie aus den folgenden Versuchen ersichtlich ist, benötigt diese Methode geraume Zeit, da die quantitative Überführung der Säure in β -Naphthol bei nicht Innehaltung bestimmter Bedingungen träge und nicht quantitativ verläuft.

Alte Methode

Lösungen:

1. Eine Lösung des Na-Salzes der 2,6-Naphthylaminsulfonsäure, genau $n/20$, die als Bezugslösung zur Einstellung der Diazoniumlösung diene.

¹⁾ D. R. P. 74 688.

2. Eine Lösung von p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid, etwa n/20. Nitrosaminropaste, 25 Prozent., mit 15 ccm HCl, 25 Prozent. nach Lösen in Wasser isomerisiert, nach dem Filtrieren auf 500 ccm eingestellt.

3. Eine Lösung des Na-Salzes der 2,1-Naphtholmonosulfonsäure: 12,3 g des technischen Produktes, in Wasser gelöst, auf 500 ccm eingestellt.

Versuche:

1. 10 ccm 2,1-Säure wurden mit 3 g konz. H_2SO_4 30 Minuten lang unter Rückfluß gekocht (die Lösung war also etwa 33 Prozent. an H_2SO_4). Beim Erkalten krystallisierte β -Naphthol aus. Dessen Titration (verbraucht wurden 14,95 ccm der Lösung) ergab einen Gehalt der 2,1-Säure — die Werte beziehen sich durchgängig auf den Gehalt an Mononatriumsalz — zu 74,75 %.

2. Versuch analog 1, Siededauer 45 Minuten. Zur Titration des β -Naphthols verbraucht: 17,46 ccm Diazoniumlösung = 17,32 ccm normal. Gehalt der 2,1-Säure: 86,6 %.

3. Versuch analog 1, Siededauer 60 Minuten. Zur Titration des β -Naphthols verbraucht: 17,5 ccm Diazoniumlösung = 17,37 ccm normal. Gehalt der 2,1-Säure: 86,85 %.

Diese Ergebnisse zeigen, daß zur vollständigen Abspaltung der Sulfogruppe die 2,1-Säure mindestens 45 Minuten, besser aber 60 Minuten lang mit etwa 33 Prozent. Schwefelsäure gekocht werden muß.

Neue Methode

Verwendete Lösungen wie auf S. 244.

1. Titrationsen unter Eingießen des Kupplungsproduktes in Salzsäure und in 2,6-Säure (3 Gefäße).

Zu 10 ccm der 2,1-Säure wurden 20 ccm $NaHCO_3$ -Lösung (8 g auf 100 ccm Wasser) und 25 ccm Diazoniumlösung unter gutem Umrühren gegeben, wobei sich die Lösung infolge der Entstehung des Diazooxykörper¹⁾ gelb färbte. Beim Eingießen der Lösung in 3 ccm HCl, 25 Prozent., fiel Pararot in Flocken aus. Das Reaktionsgemisch wurde in 20 ccm 2,6-Säure (vgl. oben) eingetragen, die mit 20 ccm Bicarbonatlösung (gesättigt)

¹⁾ Vgl. Bucherer u. Tama, dies. Journ. [2], a. a. O.

versetzt worden waren. Im Mittel wurden zur Rücktitration der 2,6-Säure 12,85 ccm Diazoniumlösung verbraucht.

Berechnung: Man addiert die verbrauchten Kubikzentimeter Diazoniumlösung: $25 + 12,85 = 37,85 \text{ ccm} = 37,56 \text{ ccm}$ n/20-Lösung und subtrahiert die der zugesetzten 2,6-Säure entsprechenden Kubikzentimeter: $37,56 - 20 = 17,56 \text{ ccm}$ n/20-Lösung. Hieraus ergibt sich der Gehalt des Mononatriumsalzes der Säure zu: $87,8\%$.

2. Titrations unter Zugabe von HCl zum Kupplungsprodukt und Eingießen in 2,6-Säure (2 Gefäße).

Die Versuche wurden analog 1. ausgeführt, jedoch mit dem Unterschied, daß die 8 ccm HCl, 25 Prozent, zur Lösung der Diazooxyverbindung zugesetzt wurden.

a) Gesamtverbrauch an Diazoniumlösung: 37,56 ccm n/20-Lösung. Für 2,1-Säure ergibt sich 17,56 ccm n/20-Lösung; Prozentgehalt der 2,1-Säure $87,8\%$.

b) Gesamtverbrauch an Diazoniumlösung: 37,82 ccm n/20-Lösung. Demnach verbleiben für 2,1-Säure: 17,82 ccm n/20-Lösung; Prozentgehalt der 2,1-Säure $86,6\%$.

Der folgende Versuch 2c wurde mit nur 20 ccm anfangs zugesetzter Diazoniumlösung und 5 ccm 2,6-Säure unter Einhaltung sonst gleicher Bedingungen und Mengenverhältnisse ausgeführt.

c) Gesamtverbrauch an Diazoniumlösung: 22,3 ccm n/20-Lösung. Daraus ergibt sich für 2,1-Säure: $22,3 - 5 = 17,3 \text{ ccm}$ n/20-Lösung; Prozentgehalt der 2,1-Säure $86,5\%$.

3. Titrations unter Zugießen sowohl von HCl als auch von 2,6-Säure zum primären Kupplungsprodukt (nur 1 Gefäß). Die Versuche wurden analog 2 ausgeführt mit dem Unterschied, daß nach der Zugabe der Salzsäure zunächst die 2,6-Säure hinzugefügt und erst dann mit Bicarbonat neutral gemacht wurde.

Gesamtverbrauch an Diazoniumlösung: a) 37,37, b) 37,56, c) 37,17 ccm n/20-Lösung.

Die 2,1-Säure entspricht: a) 17,37, b) 17,56, c) 17,27 ccm n/20-Lösung; Prozentgehalt der 2,1-Säure: a) $86,85\%$, b) $87,8\%$, c) $86,35\%$.

Der folgende Versuch wurde entsprechend den unter 2c) angegebenen Mengen ausgeführt.

d) Gesamtverbrauch an Diazoniumlösung: 22,2 cm n/20-Lösung.

Die 2,1-Säure entspricht 17,2 ccm n/20-Lösung; Prozentgehalt der 2,1-Säure: 86,0%.

Für den Prozentgehalt des Mononatriumsalzes der 2,1-Säure ergibt sich als Mittelwert: 86,21 und hieraus für die freie 2,1-Säure ein Prozentgehalt von $(86,21 \cdot 224) : 246 = 78,5$.

Die gefundenen Werte zeigen sowohl untereinander als auch verglichen mit den Ergebnissen der in der Technik bisher üblichen Methode zufriedenstellende Übereinstimmung, so daß die rasch und bequem zum Ziel führende endgültige Form 3 der neuen Methode für die maßanalytische Bestimmung der 2,1-Säure empfohlen werden kann.

Es geht aus den Vergleichsversuchen hervor, daß es belanglos ist, ob man die Lösung der Diazooxyverbindung in überschüssige Salzsäure eingießt, oder ob man umgekehrt die HCl im Überschuß zu der Diazooxylösung gibt. Ferner spielt es keine Rolle, ob man das salzsaure Reaktionsgemisch aus Pararot und Diazoniumchlorid in die Lösung der 2,6-Naphthylaminsulfonsäure einträgt, oder ob man umgekehrt die Lösung der 2,6-Säure der Reaktionsmischung einverleibt. Infolgedessen läßt sich nach der neuen Methode die 2,1-Naphtholsulfonsäure mit wenigen Handgriffen innerhalb der für eine einfache Titration notwendigen Zeit bestimmen, da sämtliche Umsetzungen in einem einzigen Gefäß in wenigen Minuten vollzogen werden können.

VIII. Verhalten der 2,1-Naphtholsulfonsäure gegen Antidiazotat und Diazoniumchlorid

a) Umsetzung der 2,1-Naphtholsulfosäure mit p-Nitro-antidiazobenzol-Na in alkalischer Lösung bei verschiedenen Temperaturen

1. Ansatz $\frac{1}{10}$ Mol., Umsetzung in sodaalkalischer Lösung, kalt und in der Siedehitze.

31 g Mononatriumsalz der 2,1-Säure wurden in 200 ccm Wasser gelöst, 50 ccm Sodalösung, 38 prozent. und 80 g Nitrosaminrotpaste, 25 prozent., zugesetzt. Die 2,1-Säure ist in geringem Überschuß angewendet.

Trotz häufigen Umschüttelns vollzog sich bei Zimmertemperatur die Umsetzung langsam. Nach Verlauf von zwei Stunden hatte sich die Flüssigkeit rot gefärbt; es war in geringer Menge ein rotbrauner flockiger Niederschlag entstanden, der hauptsächlich aus Pararot bestand. Der Ansatz wurde dann 6 Stunden lang auf dem Dampfbad erhitzt, wobei die beobachtete Färbung und Ausscheidung an Stärke zunahm.

Einige Kubikzentimeter des noch nicht erwärmten Ansatzes wurden, nach Beseitigung eines dunkeln harzigen Produktes durch schwaches Ansäuern mit Salzsäure, nach dem Filtrieren ammoniakalisch gemacht und die gelbe Lösung auf dem Wasserbad eingedampft. Beim Zusatz von konz. Kalilauge zu der stark eingeengten Lösung wurde ein gallertartiger, gelbbrauner Körper mit grünem Stich abgeschieden, der das dem „löslichen Gelb I“ eigentümliche Verhalten zeigte¹⁾: leichte Löslichkeit im Wasser und Alkohol, kein Farbumschlag mit Natronlauge, deutlicher SO_3 -Geruch beim Erhitzen mit Salzsäure unter Entstehung des „schwer löslichen Gelb II“²⁾, das beim Abkühlen der heißen Lösung in kanariengelben Flocken ausfiel und mit Natronlauge die typische kirschrote Färbung gab.

Der 6 Stunden erhitzte Ansatz wurde, nach dem Filtrieren, mit Salzsäure schwach kongosauer gemacht, wobei ein schwarzes, harziges Produkt abgeschieden wurde, das in Wasser und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sehr schwer mit brauner Farbe löslich war, während es sich in verdünntem Ätzalkali mit braunroter Farbe löste, desgleichen in konz. Schwefelsäure. Gewicht der trockenen Substanz: 3 g.

Das saure Filtrat trübte sich innerhalb von 8 Tagen beim Stehen unter Abscheidung kanariengelber Flocken und intensiver SO_3 -Entwicklung. Das im Gewicht von 17 g isolierte gelbe Produkt erwies sich gemäß seinem weiter oben geschilderten Verhalten als „schwer lösliches Gelb II“.

2. Ansatz $\frac{1}{10}$ Mol., Umsetzung in sodaalkalischer Lösung bei Zimmertemperatur.

Der Versuch wurde analog 1, jedoch, in der Absicht, die Entstehung harziger Nebenprodukte zu vermeiden, bei Zimmer-

¹⁾ Vgl. Bucherer u. Tama, dies. Journ. [2] 127, 53 (1930).

²⁾ Vgl. Bucherer u. Tama, a. a. O.

temperatur ausgeführt. Nach 9 Tagen hatte sich die Lösung unter geringer Abscheidung braunroter Flocken bräunlichgelb gefärbt. Das Antidiazotat war vollständig verschwunden, wie die Kupplungsprobe mit R-Salz ergab. Beim Versetzen eines Teiles der Lösung mit Salzsäure wurden wie oben dunkle harzige Verunreinigungen abgeschieden, wonach mit Kalilauge aus dem Filtrat eine reichliche Menge des unter 1. beschriebenen „leicht löslichen Gelb I“ ausgefällt werden konnte. Nach 16 Tagen hatte sich in der Reaktionsflüssigkeit eine reichliche Menge einer braunen Schmiere gebildet, die abfiltriert und mit kaltem Wasser ausgewaschen wurde; die getrocknete Substanz wog 1,2 g. Das Filtrat war zwar durch in Lösung verbliebene Verunreinigungen dunkelbraun gefärbt, enthielt aber vorwiegend „lösliches Gelb I“.

Der geschilderte Versuch zeigt trotz der niedrigen Temperatur einen nur unvollkommenen Verlauf der Reaktion, woraus hervorgeht, daß sich stärkere Sodaalkalität des Reaktionsmediums für die erstrebte glatte Bildung von „Gelb I“ nicht eignet.

3. Ansatz $\frac{1}{20}$ Mol., Umsetzung in wäßriger Lösung ohne Zusatz, in der Siedehitze.

16 g Mononatriumsalz der 2,1-Säure wurden in 100 ccm Wasser gelöst und 40 g dazu Nitrosaminrotpaste, 25 Prozent., gegeben. Die Lösung zeigte gegenüber Phenolphthaleinpapier ganz schwache alkalische Reaktion. Da bei der Umsetzung 1 Äquivalent NaOH entsteht, so enthält schließlich die etwa 140 ccm betragende Reaktionsflüssigkeit etwa 2 g Ätznatron.

Beim Erhitzen unter Rückfluß entstand die bräunlichrote Färbung rasch; es war anfangs Schäumen bemerkbar. Nach 30 Minuten hatte sich eine Flockenabscheidung, aus Pararot bestehend, vollzogen, auch war deutlicher Geruch nach Nitrobenzol wahrzunehmen. Nach 45 Minuten war alles Antidiazotat verschwunden, wie durch Kuppeln mit R-Salz festgestellt wurde. Der Aufguß ließ deutlich „Gelb I“ erkennen, das aber infolge gelbster Nebenprodukte (vgl. unten) beim Betupfen mit Natronlauge nach Gelbbraun umschlug. Nach 16 stündigem Kochen wurde vom amorphen, roten Niederschlag abgesaugt (Trockensubstanz 0,7 g Pararot, unrein). Im Filtrat befand sich „Gelb I“, das sich aber noch als stark verunreinigt erwies.

Offenbar wurde durch das Freiwerden des Alkalis eine teilweise Umwandlung des „Gelb I“ in „Gelb II“ bewirkt.

4. Ansatz $\frac{1}{10}$ Mol., Umsetzung in bicarbonatischer Lösung bei Zimmertemperatur.

Bei dieser analog 2. ausgeführten Reaktion wird das entstehende Ätznatron in Soda übergeführt, so daß die Lösung lediglich schwach sodaalkalisch werden kann, während bei der Versuchsanordnung 1 und 2 sich zur Sodaalkalität diejenige des entstehenden Ätznatrons hinzuaddiert.

31 g Mononatriumsalz der 2,1-Säure wurden gelöst in 200 ccm Wasser unter Zusatz von 20 g gesättigter NaHCO_3 -Lösung und 80 g Nitrosaminrotpaste, 25 Prozent., alsdann wurde auf 500 ccm aufgefüllt.

Im Verlauf mehrerer Stunden trat allmählich Braunfärbung der Lösung ein. Der Aufguß zeigte einen braunen Kern mit gelbem Auslauf, der mit Salzsäure sofort intensiv rot wurde (Pararot) und mit Natronlauge Violettfärbung gab, beides der Diazooxyverbindung eigentümliche Reaktionen. Nach 70 Stunden war der Diazooxykörper verschwunden — es trat mit Salzsäure keine Pararotbildung mehr auf —, jedoch erfolgte mit Natronlauge noch ein sichtbarer Umschlag nach Violett.

5 ccm der Reaktionsflüssigkeit wurden filtriert; der ausgewaschene rote Rückstand erwies sich als Pararot. Beim Ansäuern mit Salzsäure schlug das braunrote Filtrat nach Gelb um, gleichzeitig schieden sich reichlich dunkle Flocken eines Harzes ab. Die Beständigkeit der gelben Lösung gegenüber Natronlauge ließ auf die Anwesenheit von „Gelb I“ schließen, desgleichen die Tatsache, daß beim Sauerkochen der Lösung „Gelb II“ entstand.

5. Ansatz $\frac{1}{10}$ Mol., Umsetzung unter Zusatz von Natriumbicarbonat und 12 g Calciumchlorid bei Zimmertemperatur. Es war beabsichtigt, die aus Bicarbonat und Natronlauge entstehende Soda unschädlich zu machen und dadurch eine neutrale Reaktion herbeizuführen. Die Umsetzungen vollzogen sich ganz analog dem Fall 4; jedoch war der Diazooxykörper etwas länger nachzuweisen als im vorangegangenen Versuch.

Überblickt man die geschilderten Versuche, so findet man, daß in mehr oder minder alkalischem, sowie in neutralem

wäßrigen Medium p-Nitro-anti-diazobenzol-Na mit 2,1-Naphtholsulfonsäure zwar ähnliche Endprodukte wie das zugehörige Diazoniumchlorid zu liefern vermag; jedoch dürfte der Reaktionsmechanismus sich nicht unerheblich anders gestalten. Infolge des geringeren Reaktionsvermögens des Antidiazotats vollzieht sich die Bildung des „Gelb I“ langsam und unter Auftreten von unerwünschten Nebenprodukten, wie Pararot und dunklen, harzigen Körpern.¹⁾ Die Versuche deuten darauf hin, daß in neutraler und durch Bicarbonatzusatz schwach sodaalkalisch gehaltener wäßriger Lösung (Fall 4 und 5) die Reaktion in beabsichtigtem Sinne, d. h. unter Entstehung von „Gelb I“ verläuft, wenn man bei niedriger Temperatur arbeitet, während ein stärker alkalisches Medium die Umsetzung offenbar ungünstig beeinflusst.

b) Umsetzung der 2,1-Naphtholsulfonsäure mit einigen Diazoniumchloriden in bicarbonatischer Lösung²⁾

a) Umsetzung mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid

$\frac{1}{10}$ Mol. Mononatriumsalz der 2,1-Säure + 10% Überschuß: 30 g; $\frac{1}{10}$ Mol. Antidiazotat: 83 g Nitrosaminrotpaste, 25 Prozent, mit $\frac{2}{10}$ Mol. HCl isomerisiert; $\frac{1}{10}$ Mol. NaHCO_3 : 105 ccm Lösung, 8 Prozent. (= 8,4 g).

Die 30 g Natriumsalz der 2,1-Säure wurden in 50 ccm Wasser suspendiert und in einem Literstutzen mit 300 ccm gesättigter Natriumbicarbonatlösung verrührt. Die nach obigem Mengenverhältnis hergestellte Diazoniumlösung, die filtriert und kurz vor ihrer Verwendung mit der angegebenen Menge Bicarbonat abgestumpft worden war, wurde unter kräftigem Turbinieren in dünnem Strahl zu der Lösung der 2,1-Säure gegeben. Obwohl die Salzsäure abgestumpft worden war, hatte sich in der gelben Lösung der entstandenen Diazooxyverbindung gleichzeitig doch eine geringe Menge Pararot (etwa 2 g) gebildet, das durch Filtrieren entfernt wurde. Die klare gelbe Lösung wurde in eine Mischung von 80 ccm

¹⁾ Die eingehende Untersuchung über das Verhalten von Antidiazotat in Bicarbonat-Lösung führte zu überraschenden Ergebnissen, über die demnächst berichtet werden soll.

²⁾ Vgl. Bucherer u. Tama, a. a. O.

11 n-NaOH und 80 ccm Wasser eingeführt, wobei sich sofort die in Lösung verbleibende violette Verbindung bildete, die innerhalb von 24 Stunden beim Stehenlassen in der Kälte vollständig in „Gelb I“ überging. Mit Natronlauge zeigte die gelbe Lösung keinen Umschlag, was auf die Reinheit des „Gelb I“ schließen ließ. Zur Ausfällung der geringen Verunreinigungen wurde mit Salzsäure angesäuert (Temperatur nicht über 30°) und filtriert. Nach mehrtägigem Stehen der sauren Lösung bei Zimmertemperatur schied sich eine größere Menge eines backenden braunschwarzen Produktes aus, das durch Filtrieren abgeschieden wurde. In der Lösung befand sich bereits eine mit Natronlauge durch den charakteristischen Umschlag nach Kirschrot deutlich nachweisbare Menge von „Gelb II“.

Um zu „Gelb I“ zu gelangen, darf man nach obigen Erfahrungen die schwach angesäuerte Lösung der Verbindung keinesfalls längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen lassen, da sich hierbei bereits allmählich „Gelb II“ zu bilden vermag.

β) Umsetzung mit Benzoldiazoniumchlorid

Eine bicarbonatische Lösung von 2,1-Säure wurde unter sorgfältigem Umschütteln mit einer durch Bicarbonat abgestumpften Lösung von Benzoldiazoniumchlorid versetzt. Erst nach etwa 10 Minuten reagierte die gelbe Lösung des Reaktionsgemisches beim Eintragen einer Probe in starke Salzsäure unter sofortiger Farbstoffausflockung. Alsbald schied auch die Reaktionslösung von selbst Farbstoff ab, dessen Menge rasch anwuchs. Nebenher zersetzte sich das unbeständige Diazoniumsalz. Der abfiltrierte und ausgewaschene rote Farbstoff erwies sich in seinen Eigenschaften (Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure und alkoholischer Natronlauge) als übereinstimmend mit Anilin-diazo-β-Naphthol.

Das Versuchsergebnis deutet darauf hin, daß 2,1-Naphtholsulfonsäure auch mit Benzoldiazoniumchlorid eine Diazo-oxyverbindung zu bilden vermag, die außerordentlich unbeständig ist und rasch in den entsprechenden β-Naphtholfarbstoff übergeht.

γ) Umsetzung mit diazotiertem p-Nitro-o-Anisidin

Bei Innehaltung derselben Bedingungen wie im vorhergehenden Versuch erhielt man augenblicklich eine gelbe Lösung (Diazooxyverbindung), die mit Salzsäure sofort den Farbstoff 5-Nitro-2-anisidin-diazo- β -Naphthol abschied.

Mit Natronlauge bildete sich, analog dem Versuch mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid, eine violettrote Lösung, die mit Salzsäure nach Bläßgelb umschlug und mit Natronlauge wieder das ursprüngliche Violett annahm. Die bicarbonatische gelbe Reaktionslösung schied rascher Azofarbstoff ab als die entsprechende Lösung der Diazooxyverbindung aus diazotiertem p-Nitranilin und 2,1-Naphtholsulfonsäure. Nach 2 Tagen war die selbständig erfolgende Umsetzung vollendet, das Filtrat ergab mit Salzsäure keine Farbstoffbildung mehr, während 2,1-Säure im geringen Überschuß noch anwesend war.

IX. Kupplungen der K-, J- und γ -Säure mit dem Antidiazotat des p-Nitranilins

Darstellung und Aufarbeitung der Farbstoffe

Je 0,1 Mol. Aminonaphtholsulfonsäure wurde mit einem Äquivalent Soda gelöst, so daß die Reaktionsflüssigkeit schwach sodaalkalisch reagierte, und sodann je 0,09 Mol. Antidiazotatlösung zu den einzelnen Säurelösungen hinzugefügt.

Die Reaktionslösungen von etwa 800 ccm Gesamtvolumen wurden gut verrührt und zunächst einige Zeit bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Hierbei konnte im Höchstfall im Reaktionsgemisch $\frac{1}{10}$ Mol. = 4 g Ätznatron entstehen. In allen drei Fällen war alsbald kräftige Farbstoffbildung zu erkennen. Nach eintägigem Erhitzen der Ansätze auf dem Dampfbad, wobei von Zeit zu Zeit kräftig durchgeschüttelt wurde, war in allen 3 Fällen quantitative Umsetzung eingetreten, daran zu erkennen, daß sich in ausgesalzenen Filtratproben mit essigsauerm 1,8-Naphthylendiamin Antidiazotat nicht mehr nachweisen ließ.

a) Der K-Säurefarbstoff war fast vollständig ausgefallen und zeigte, in Lösung auf Fließpapier gegossen, außer geringen Verunreinigungen Einheitlichkeit des Aussehens. Seine violette Lösung schlug mit Salzsäure nach dem für den reinen

Oxy-Mono-Azofarbstoff charakteristischen Rot um. Der Farbstoff wurde abgesaugt, mit Kochsalzlösung (1 Teil gesättigte Lösung auf 1 Teil Wasser) wiederholt ausgewaschen und getrocknet; Ausbeute 40 g. Die Mutterlauge enthielt neben wenig gelöstem Farbstoff vornehmlich Verunreinigungen.

Die Aufgüsse der Farbstoffe von J- und γ -Säure boten kein einheitliches Aussehen auf Fließpapier. Der Auslauf zeigte eine vom Kern abweichende Färbung, so daß bei der Aufarbeitung die Möglichkeit der Trennung der beiden isomeren Farbstoffe im Auge behalten wurde.

b) Die braune Lösung des J-Säureansatzes, die nur ganz wenig ausgeschiedenen Farbstoff enthielt, wurde in der Hitze vorsichtig, ohne daß die Reaktion kongosauer wurde, mit Salzsäure versetzt, bis der schwer lösliche Anteil des Farbstoffgemisches ausgefällt war. Der Farbstoff wurde heiß abgesaugt. Durch Auswaschen mit einer Lösung, die aus einem Teil gesättigter Kochsalzlösung und 5 Teilen Wasser bereitet war, gelang es, ihn zu reinigen. Der getrocknete Farbstoff wog 21 g. Der Aufguß seiner sodaalkalischen Lösung auf Fließpapier war braungelb und schlug um mit NH_3 nach rotviolett, Rand blau; mit Na_2CO_3 nach rotviolett; mit NaOH nach blauviolett; mit Essigsäure und HCl nach rötlichgelb.

Der ausgeschiedene Farbstoff ist als identisch anzusehen mit demjenigen, der bei der Kupplung mit Antidiazotat in ausgesprochen sodaalkalischer Lösung erhalten wird und der als p-Oxyazofarbstoff erkannt wurde.

Durch Ansäuern der braunvioletten Mutterlauge in der Hitze mit Salzsäure bis zur deutlich kongosauren Reaktion ließ sich der isomere Farbstoff ausfällen; er wurde abgesaugt und getrocknet. Der Aufguß seiner sodaalkalischen Lösung auf Fließpapier ist rötlichbraun; er schlägt um mit NH_3 oder Soda nach schmutzigviolett; mit NaOH nach graublau; mit Essigsäure und HCl nach bläulich rot. Er hat große Ähnlichkeit mit dem in acetatischer Lösung mit Antidiazotat erhaltenen Produkt (vgl. unten) und ist als o-Oxyazofarbstoff anzusprechen.

c) Aus der violetten Lösung des γ -Säureansatzes wurde in der Hitze durch mäßigen Sodazusatz der eine der beiden isomeren Farbstoffe ausgefällt, abgesaugt und mit einer Lösung

von 5 Teilen gesättigter Sodalösung auf 100 Teile Wasser rein gewaschen; die getrocknete Substanz wog 16 g.

Der Aufguß auf Fließpapier ist olivgrün; er schlägt um mit NH_3 und konz. Sodalösung nach graugrün; mit NaOH nach blaviolett mit violetterm Rand; mit Essigsäure nach Gelbrot; mit HCl nach Zwiebelrot. Der in Wasser mit violetter Farbe schwer lösliche Farbstoff ist durch Soda sehr leicht mit braunroter, auf Fließpapier olivgrüner Farbe ausfällbar. Er ähnelt sehr dem bei der acetatischen Antidiazotakupplung (vgl. unten) erhaltenen Produkt und ist mit großer Wahrscheinlichkeit der o-Oxyazofarbstoff.

Die Mutterlauge wurde mit 50 g Kochsalz versetzt und mit Salzsäure schwach angesäuert. Nach dem Aufkochen wurde der abgeschiedene Farbstoff heiß abgesaugt und getrocknet. Sein Aufguß auf Fließpapier ist violettstichig rot; er schlägt um mit NH_3 nach Violett; mit Soda nach Blaviolett; mit NaOH nach violettstichig blau; mit Essigsäure und HCl nach Gelb. Er ist in Wasser leicht mit bordeauxroter Farbe löslich; seine Lösung schlägt mit Soda nach Violett und mit Säure nach Gelb um. Dieser starke Farbumschlag sowie die große Ähnlichkeit mit dem Produkt der sodaalkalischen Antidiazotakupplung sprechen für die Konstitution eines p-Oxyazofarbstoffs.

Die Versuche zeigen, daß es bei der Kupplung von γ - und J-Säure mit Antidiazotat wesentlich von den Reaktionsbedingungen abhängt, ob man einen o- oder p-Oxyazofarbstoff erhält. Soda begünstigt die Entstehung des p-, Acetat die des o-Oxyazofarbstoffs. Bei γ - und J-Säure ist es bisher nicht gelungen, durch Veränderung der Konzentration der Soda das Verhältnis, in dem die beiden isomeren Oxyazofarbstoffe entstehen, zu beeinflussen.

Zum Schluß folgt an Hand von leicht anzustellenden Reagenzglasversuchen eine Übersicht über die unter verschiedenen Reaktionsbedingungen entstehenden Azofarbstoffe der J- und γ -Säure.

Versuchsbedingungen:

1. Mit Antidiazotat in sodaalkalischer Lösung
2. " " " acetatischer Lösung
3. " " " bicarbonatischer Lösung

4. Mit Diazoniumchlorid in bicarbonatischer Lösung
5. " " " acetatischer Lösung
6. " " " salzsaurer Lösung
7. " Antidiazotat unter Zusatz von CaCl_2
8. " " " " MgCl_2 .

Die antidiazotatischen Kupplungen wurden in der Wärme vollzogen.

Versuchsreihe der J-Säurefarbstoffe: Die Zahlen verweisen auf die gewählten Versuchsbedingungen.

Kupplung gemäß 1. Farbstofflösung: blauviolett (blauer Rand auf Fließpapier); mit HCl gelb; NaOH blau; konz. H_2SO_4 rotviolett, das beim Verdünnen mit H_2O in Gelb übergeht.

Kupplung gemäß 2. Farbstofflösung: gelbbrot; mit HCl rötlichgelb; NaOH blauviolett; konz. H_2SO_4 violettrot, mit H_2O verdünnt gelb.

Kupplung gemäß 3. Der Farbstoff ist ein Gemisch der Farbstoffe gemäß 1. und 2.; er neigt mehr 1. zu. In konz. H_2SO_4 rot, mit H_2O verdünnt gelb.

Kupplung gemäß 4. Farbstofflösung: rotviolett; mit HCl gelbbrot; NaOH violett; konz. H_2SO_4 rot, mit H_2O verdünnt rotviolett.

Kupplung gemäß 5. Farbstofflösung: gelblichrot; mit HCl rötlichgelb; NaOH violett; konz. H_2SO_4 rot, mit H_2O verdünnt rotviolett.

Kupplung gemäß 6. Farbstofflösung: rotviolett; mit HCl rotviolett; NaOH grauviolett; konz. H_2SO_4 rotviolett, mit H_2O verdünnt rotviolett.

Kupplung gemäß 7. Der Farbstoff wurde durch Waschen mit verdünnter Salzsäure (1:3) von CaCl_2 befreit. Farbstofflösung: rot; mit HCl gelbbrot; NaOH violett; konz. H_2SO_4 rot, mit H_2O verdünnt gelb.

Kupplung gemäß 8. Der, wie unter 7. angegeben, gereinigte Farbstoff zeigte die gleichen Eigenschaften wie der Farbstoff Nr. 7.

Mutmaßliche Konstitution der Farbstoffe:

1. p-Oxyazofarbstoff
2. Fast ausschließlich o-Oxyazofarbstoff
3. Mischung beider Oxyazofarbstoffe
4. Etwa zu gleichen Teilen o-Oxy- und o-Aminoazofarbstoff
5. Vorwiegend o-Amino-, wenig o-Oxyazofarbstoff

6. o-Aminoazofarbstoff
7. Vorwiegend p-Oxy-, wenig o-Oxyazofarbstoff
8. Wie 7.

Versuchsreihe der γ -Säurefarbstoffe: Die Zahlen verweisen auf die gewählten Versuchsbedingungen.

Kupplung gemäß 1. Farbstofflösung: graublau; mit HCl gelb; NaOH blau; konz. H_2SO_4 violettrot, mit H_2O verdünnt gelb.

Kupplung gemäß 2. Farbstofflösung rotviolett; mit HCl rötlichgelb; NaOH violettblau; konz. H_2SO_4 gelbrot, mit H_2O verdünnt gelb.

Kupplung gemäß 3. Der Farbstoff ist fast identisch mit 1. In konz. H_2SO_4 violett, mit H_2O verdünnt gelb.

Kupplung gemäß 4. Farbstofflösung: rotviolett; mit HCl rötlichgelb; NaOH violettblau; konz. H_2SO_4 rot, mit H_2O verdünnt rotviolett.

Kupplung gemäß 5. Farbstofflösung: rötlichviolett; mit HCl violettrot; NaOH rötlichviolett; konz. H_2SO_4 rot, mit H_2O verdünnt rotviolett.

Kupplung gemäß 6. Farbstofflösung: rot; mit HCl rot; NaOH grau violett; konz. H_2SO_4 violett, mit H_2O verdünnt rotviolett.

Kupplung gemäß 7. Der Farbstoff wurde durch Waschen mit verdünnter Salzsäure (1:3) vom $CaCl_2$ befreit. Farbstofflösung: rotviolett; mit HCl rot; NaOH violett; konz. H_2SO_4 rot, mit H_2O verdünnt bläulichrot.

Kupplung gemäß 8. Der, wie unter 7. angegeben, gereinigte Farbstoff scheint mit Farbstoff Nr. 7 identisch zu sein.

Mutmaßliche Konstitution der Farbstoffe:

1. p-Oxyazofarbstoff
2. Vorwiegend o-Oxyazofarbstoff, wenig p-Oxyazofarbstoff
3. p-Oxyazofarbstoff
4. o-Oxy-, wenig o-Aminoazofarbstoff
5. Vorwiegend o-Amino-, wenig o-Oxyazofarbstoff
6. o-Aminoazofarbstoff
7. o-Aminoazofarbstoff(?)
8. Wie 7.

Sowohl J- als auch γ -Säure liefern in den beiden äußersten Grenzfällen 1. und 6. einheitliche Farbstoffe der p-Oxy- bzw. o-Aminoreihe. Es entstehen im Falle der sodaalkalischen Antidiazotatkupplung Mischungen von o- und p-Oxyazofarb-

stoffen. Bei schwächer alkalisch bis etwa neutral wirkenden Zusätzen nimmt bei Verwendung von Antidiazotat die o-Oxyazofarbstoffbildung zu. Diazoniumchlorid bewirkt in etwa neutralem Medium bereits deutliche Kupplung auf der Aminoseite; es befindet sich im Gemisch außerdem o-Oxyazofarbstoff, während der p-Oxyazofarbstoff nicht mehr anzutreffen ist. Es ist als besonders auffällig hervorzuheben, daß die Gegenwart von CaCl_2 und MgCl_2 allem Anschein nach bei J-Säure ein Gemisch von o- und p-Oxyazofarbstoff, bei γ -Säure dagegen vorwiegend o-Aminoazofarbstoff entstehen läßt.

Mittellung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Leipzig

Die Geschwindigkeit der Ätherbildung zwischen α -Methyl-d-glucosid und Triphenyl- methyl-chlorid in Pyridin

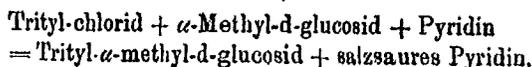
Von Burkhardt Helferich und Newell Meade Bigelow

Mit einer Figur im Text

(Eingegangen 17. Juni 1931)

Äther des Triphenyl-carbinols haben in der letzten Zeit mehrfach, besonders bei Synthesen in der Zuckergruppe, eine nützliche Rolle gespielt. Es schien daher wünschenswert, an einem Beispiel die Geschwindigkeit ihrer Bildung zu messen.

Gewählt wurde die Reaktion¹⁾:



Das Pyridin wurde als Lösungsmittel in erheblichem Überschuß angewandt. Die Konzentration des Glucosids war halbnormal, die des Chlorids halbnormal bzw. normal.

Von dem Auftreten von Zwischenprodukten (komplexer Natur) wurde bei dem großen Überschuß an Pyridin abgesehen.

I. Zunächst wurde der naheliegende Versuch gemacht, die Reaktion durch Beobachtung der Drehung zu verfolgen:

Aus der für Konzentrationen zwischen 2 und 10% konstanten spezifischen Drehung des α -Methylglucosids in Pyridin (Vers. 1) errechnet sich für die Anfangsdrehung einer n/2-Lösung im 2 dm-Rohr $\alpha = +33,3^\circ$.

Doch erniedrigt, wie aus den ersten Werten der Tab. 3 hervorgeht, die Anwesenheit von Tritylchlorid diesen Wert merklich. Er wurde, extrapoliert, auf $32,55^\circ$ gesetzt.

Die spezifische Drehung von Trityl- α -methyl-d-glucosid in Pyridin bei Gegenwart von einem Mol salzsaurem Pyridin wurde zu $[\alpha]_D = 86,7^\circ$ bestimmt (Vers. 2).

¹⁾ Ann. 440, 1 (1924).

Unter Berücksichtigung einer Kontraktion des Lösungsvolumens während des Versuchs um 0,78% des Anfangsvolumens errechnet sich die Enddrehung einer $n/2$ -Lösung im 2 dm-Rohr zu $E_{na} = 38,1^\circ$.

Resultate:

Die Reaktion geht bei 0° nur sehr langsam vor sich (Tab. 1).

Es wurden daher alle weiteren Reaktionen bei $30,0^\circ$ im Thermostaten durchgeführt.

Nach spätestens 48 Stunden bei $30,0^\circ$ bleibt die Drehung konstant, die Reaktion ist also zu Ende (Tab. 2).

Eine Konstante der Reaktion 2. Ordnung ließ sich nicht errechnen, einerlei ob die Substanzen in äquimolekularen Mengen (Tab. 3) oder das Chlorid in der doppelten Menge (Tab. 4) angewandt wurden, ob beide Substanzen nacheinander in Pyridin zu $n/2$ -Lösung gelöst wurden, oder ob man normale Lösungen der Substanzen miteinander mischte. (Von den Versuchsreihen sind nur zwei in den Tabellen 3 und 4 angeführt.) Wir schieben dies zum kleinen Teil auf die, bei dem nicht sehr großen Unterschied zwischen Anfangs- und Enddrehung erhebliche Fehlergrenze, die durch Verbrauch des Tritylchlorids in Berührung mit feuchter Luft bei der Probeentnahme noch erheblich vergrößert wird. In erster Linie aber sind wohl daran schuld die Komplexverbindungen, die als Zwischenverbindungen und wohl auch in der Endlösung in Pyridin eine Rolle spielen, die sich mit größenordnungsmäßig vergleichbarer Geschwindigkeit bilden und die Drehung der optisch aktiven Substanzen im Reaktionsgemisch naturgemäß verändern.

Die Reaktion kann offenbar durch Verfolg der Drehung nicht einwandfrei gemessen werden, da die Kenntnis der Zwischenverbindungen und ihrer Drehungen fehlt.

II. Ein besseres Resultat ergab die folgende Methode: Einer Lösung von Tritylchlorid und α -Methyl-d-glucosid werden von Zeit zu Zeit Proben von 5,00 ccm entnommen, in diesen durch Zusatz von 2,0 ccm Wasser noch unverbrauchtes Tritylchlorid in Triphenylcarbinol übergeführt — wobei die entstehende Salzsäure gerade wie bei der Ätherbildung von Pyridin gebunden wird — und dann, nach einer halben Stunde auf 25 ccm mit Wasser aufgefüllt. Dadurch wird Tritanol und Trityläther ausgefällt, in Lösung bleibt das unverbrauchte

α -Methyl-d-glucosid, das durch Drehungsbestimmung — Bestimmung der durch einstündiges Schütteln mit Tierkohle geklärten, nach einstündigem Aufbewahren bei 0° mit etwas frischer Tierkohle klar filtrierten Lösung — quantitativ bestimmt werden kann. Spezifische Drehung des Glucosids bei verschiedenen Konzentrationen in Pyridin-Wassergemisch von 20 Vol.-% Pyridin (Vers. 3)

$$[\alpha]_D^{20} = +158,1.$$

Korrigiert werden muß diese Drehung deswegen, weil Trityl- α -methyl-d-glucosid in 20 proz. Pyridin nicht ganz unlöslich ist. Doch wird diese Korrektur erheblich herabgesetzt durch einen Gehalt der Lösung an salzsaurem Pyridin, das ja bei der Reaktion entsteht, und weiter dadurch, daß — wie es den Versuchen entspricht — beim Zusatz von Wasser zur Pyridinlösung Trityläther und Tritanol ausgefällt werden. Die so bestimmte Drehung von +0,07° (2 dm-Rohr) entspricht einem mehrere Tage, also bis zum völligen Verbrauch des Glucosids durchgeführten Versuch (Tab. 5). (Adsorption?) (Vers. 4).

Bei Verwendung äquivalenter Mengen von Tritylchlorid und α -Methylglucosid zeigte sich noch keine voll befriedigende Konstanz der Reaktion (Tab. 6).

Bei Verwendung von 2 Mol. Tritylchlorid auf 1 Mol. Glucosid ergab sich eine befriedigende Konstante (2. Ordnung, Tab. 7 und Fig. 1). Die geringe Steigerung der Reaktionskonstante im mittleren Teil des Reaktionsverlaufs deutet wiederum auf Zwischenverbindungen (komplexer Natur) hin.

Für die präparative Darstellung von Trityläthern ergibt sich aus den Versuchen:

Bei genügend langer Versuchsdauer verläuft die Reaktion praktisch vollständig.

Ein Überschuß von Tritylchlorid ist empfehlenswert, wenn die Trennung des gewünschten Trityläthers von Tritanol ohne Schwierigkeit möglich ist.

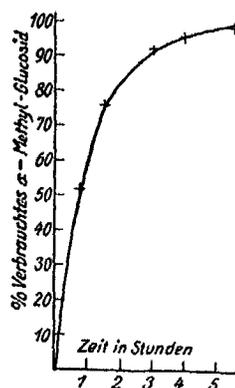


Fig. 1.

Eine Andeutung dafür, daß außer dem primären Hydroxyl im α -Methylglucosid noch weitere Hydroxyle veräthert werden hat sich auch bei diesen Versuchen nicht ergeben.

Versuche und Belege

Versuch 1: Drehung von α -Methyl-d-glucosid in Pyridin bei verschiedener Konzentration.

$$[\alpha]_D^{20} = + 3,39 \times 10,00/0,1981 \times 1 = + 171,2^\circ$$

$$[\alpha]_D^{20} = + 5,851 \times 0,00/0,3890 \times 1 = + 172,6^\circ$$

$$[\alpha]_D^{20} = + 17,21 \times 10,00/1,0040 \times 1 = + 171,4^\circ$$

$$\text{Durchschnitt} = 171,7^\circ$$

Versuch 2: Drehung von Trityl- α -methyl-d-glucosid in Pyridin bei Gegenwart von einem Mol. salzsaurem Pyridin.

Eine gewogene Menge Pyridin (z. B. 0,395 g) wurde unter Ausschluß von Feuchtigkeit mit trockenem Chlorwasserstoff in das salzsaure Salz übergeführt, der Überschuß von Chlorwasserstoff abgepumpt und das Salz durch Zusatz von der äquivalenten Menge Trityl-chlorid und Pyridin zu 10,00 ccm in Lösung gebracht.

$$[\alpha]_D^{20} = + 19,22 \times 10,00/2,2429 \times 1 = + 85,70^\circ$$

$$[\alpha]_D^{20} = + 38,55 \times 10,00/2,1993 \times 2 = + 87,65^\circ$$

$$\text{Mittel} = + 86,7^\circ$$

Es sei erwähnt, daß salzsaures Pyridin erst bei Zusatz von äquivalenten Mengen Tritylchlorid sich in Pyridin zu einer halbnormalen Lösung löst (Komplexbildung?).

Tabelle 1

0,4328 normale Lösung von Tritylchlorid und von α -Methylglucosid in Pyridin bei 0°.

Anfangsdrehung (zur Zeit $t = 0$) = + 14,09°; Euddrehung = + 16,49°.

Zeit t in Stunden	Drehung α (1 dm-Rohr)	Verbraucher Bruchteil
		$\frac{\alpha - \text{Anfangsdrehung}}{\text{Euddrehung} - \text{Anfangsdrehung}}$
3,3	14,20	0,05
5,1	14,25	0,07
22,1	15,03	0,39
46,0	15,35	0,53
57,9	15,51	0,59
70,7	15,56	0,61

Tabelle 2

n/2-Lösung von Tritylchlorid und α -Methylglucosid in Pyridin bei 30°.

Anfangsdrehung = + 32,55°; Enddrehung = + 37,81°.

Zeit t in Stunden	Drehung α (2 dm-Rohr)	Verbraucher Bruchteil $\frac{\alpha - \text{Anfangsdrehung}}{\text{Enddrehung} - \text{Anfangsdrehung}}$
48,2	37,67	0,97
142,0	37,88	1,01
166,5	37,83	1,00

Bemerkung: Bei diesem Versuch wurde eine Kontraktion von 50,00 ccm auf 49,61 ccm nach Beendigung der Reaktion festgestellt. Die Lösung wurde bei dem Versuch wieder auf 50,00 ccm aufgefüllt.

Tabelle 3

n/2-Lösung von Tritylchlorid und α -Methylglucosid in Pyridin bei 30,0°.

$A = 0,50$.

Anfangsdrehung: + 32,55°; Enddrehung: + 38,1°.

Zeit t in Stunden	Drehung α (2 dm-Rohr)	$x = \frac{\alpha - \text{Anfdrehg.} \cdot 0,5}{\text{Enddrehg.} - \text{Anfdrehg.}}$	$K = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{(A-x)A}$
0,08	+32,76°	0,02	0,94
0,15	32,92	0,03	0,95
0,25	33,06	0,05	0,81
0,53	33,80	0,11	1,09
1,00	34,78	0,20	1,34
2,16	36,94	0,39	3,46

Tabelle 4

13,92 g Tritylchlorid (= n) und 4,85 g α -Methylglucosid (= n/2) zu 50,00 ccm in Pyridin gelöst, bei 30°. $A = 1,0$. $B = 0,5$

Anfangsdrehung = + 32,55°; Enddrehung = + 38,1°.

Zeit t in Stunden	Drehung α (2 dm-Rohr)	$x = \frac{(\alpha - \text{Anfangsdrehung})}{(\text{Enddrehg.} - \text{Anfdrehg.})} \cdot 0,5$	$K = \frac{1}{(A-B) \cdot t \cdot 0,4343} \log \frac{(A-x)B}{(B-x)A}$
0,57	34,10	0,14	0,62
1,07	36,39	0,35	1,45
1,70	37,38	0,44	1,81
2,38	37,98	0,49	2,72

Versuch 3: Drehung von α -Methyl-d-glucosid in mit Wasser verdünntem Pyridin (von 20 Vol.-%):

$$[\alpha]_D^{20} = + 1,98 \times 25,00/0,1518 \times 2 = + 159,5^\circ$$

$$[\alpha]_D^{20} = + 2,86 \times 25,00/0,8785 \times 1 = + 156,0^\circ$$

$$[\alpha]_D^{20} = + 4,88 \times 25,00/0,6914 \times 1 = + 158,5^\circ$$

$$[\alpha]_D^{20} = + 7,55 \times 25,00/1,1876 \times 1 = + 158,9^\circ$$

$$\text{Durchschnitt} = + 158,9^\circ$$

Versuch 4: Drehung von Trityl- α -methyl-d-glucosid in 20 prozentigem wäßrigem Pyridin:

a) In 5 ccm Pyridin wurden Proben von Trityl- α -methyl-d-glucosid gelöst, mit Wasser zu 25,0 ccm aufgefüllt und das ausgefällte Trityl-glucosid mit Tierkohle durch Schütteln, Abkühlen und Filtrieren wie oben für den Hauptversuch beschrieben, entfernt. Drehung des Filtrats (2 dm-Rohr): + 0,79; + 0,77; + 0,68; + 0,51; Durchschnitt: + 0,69°.

b) Dasselbe bei Gegenwart von salzsaurem Pyridin (1 Mol). 1,01 ccm Pyridin wird mit trockenem Chlorwasserstoff in salzsaures Salz übergeführt (vgl. oben) und mit 5,451 g Trityl- α -methyl-d-Glucosid zu 25 ccm in absolutem Pyridin gelöst. Probeentnahme und Behandlung wie beim Hauptversuch beschrieben. Drehung des Filtrats (2 dm-Rohr): + 0,35; + 0,31; + 0,38; + 0,28; Durchschnitt: 0,33°.

c) Dasselbe bei gleichzeitiger Ausfällung von Triphenylcarbinol: Wie bei b) beschrieben, nur wurde außerdem noch 3,482 g Tritylchlorid der Pyridinlösung zugesetzt. Ausfällung, Klärung und Filtrieren wie beim Hauptversuch beschrieben. Drehung des Filtrats im 2 dm-Rohr + 0,07; + 0,06; + 0,06; + 0,11; Durchschnitt: + 0,07°.

Tabelle 5

Äquivalente Mengen, halbnormale Lösung bei 30°.

Zeit t in Stunden	Drehung α (2 dm-Rohr)
89,5	0,09°
186,0	0,09°

Tabelle 6

4,86 g α -Methylglucosid und 6,96 g Tritylchlorid zu 50,00 ccm in Pyridin aufgelöst: Äquivalente Mengen in halbnormaler Lösung; bei 30° durchgeführt. $A = 0,5$.

Zeit t in Stunden	Drehung α (2 dm-Rohr)	$x = A - \frac{(a - 0,33) \cdot 25 \cdot 1000}{158,2 \cdot 2 \cdot 194 \cdot 5}$	$K = \frac{x}{t \cdot (A - x) A}$
1,0	-3,97°	0,20	1,38
2,0	2,88	0,30	1,50
3,2	2,17	0,35	1,46
4,0	1,86	0,38	1,58
5,4	1,59	0,40	1,48
7,3	1,35	0,42	1,44
11,6	1,07	0,44	1,27
(25,8)	(1,00)	(0,45)	(0,70)

Tabelle 7

4,85 g α -Methylglucosid und 18,92 g Tritylchlorid (2 Mol.) zu 50,00 ccm in Pyridin aufgelöst (d. i. Tritylchlorid in normaler, α -Methylglucosid in halbnormaler Lösung) bei 30° durchgeführt. $A = 1$; $B = 0,5$.

Zeit t in Stunden	Drehung α (2 dm-Rohr)	$x = B - \frac{(a - 0,07) \cdot 25 \cdot 1000}{158,2 \cdot 2 \cdot 194 \cdot 5}$	$K = \frac{1}{(A - B) \cdot t \cdot 0,4843} \log \frac{(A - x) B}{(B - x) A}$
0,8	-3,01°	0,28	1,08
1,5	1,54	0,38	1,27
3,0	0,52	0,46	1,27
4,1	0,28	0,48	1,25
5,6	0,15	0,49	1,16

Mitteilungen aus der Chem. Abt. des Deutschen Hygienischen Institutes,
Prag

Chinolinderivate, XXVI

Zur Kenntnis der 2-Phenyl-chinolin-3-carbonsäure und der 2-Phenyl-chinolin-4'-carbonsäure

Von **Hanns John**

(Eingegangen am 16. Juni 1931)

Die oben genannten Säuren, welche für später zu veröffentlichende Untersuchungen erforderlich waren, haben bereits J. v. Braun und L. Brauns¹⁾ durch Oxydation des 2-Phenyl-3-methyl-chinolins und des 2-(p)-Tolyl-chinolins mit Chromsäure dargestellt.

Versuche, die von diesen Autoren erlangten Ausbeuten insbesondere unter Benützung des von H. John²⁾ beschriebenen Verfahrens zu erhöhen, hatten unter den bisher angewandten Bedingungen nachfolgendes Ergebnis:

Nach den von J. v. Braun und L. Brauns³⁾ für die Gewinnung der 2-Phenyl-chinolin-3-carbonsäure gemachten Angaben und bei der im experimentellen Teil beschriebenen Arbeitsweise wurden im Mittel 22,6% Säure erhalten. Erhöhung der Schwefelsäure-Konzentration auf 30% ergab maximal 47,6% der angestrebten Substanz (I). Zugabe von Braunstein bei den in 20prozent. Schwefelsäure durchgeführten Oxydationen steigerte die Ausbeute im besten Falle um 9% (II). Durch Variation der Konzentration der Schwefelsäure bei Gegenwart von Braunstein wurden 66,0% gewonnen (III). Bei Änderung der Chromsäuremenge wurde das doppelte Gewicht derselben, bezogen auf das des 2-Phenyl-3-methyl-chinolins, als am günstigsten gefunden (IV). Ersatz des Mangandioxydes durch andere Manganverbindungen erwies sich auf die Höhe der Aus-

¹⁾ Ber. 60, 1258 (1927).

²⁾ Ber. 63, 2657 (1930).

³⁾ A. a. O.

heute ohne wesentlichen Einfluß. Desgleichen die Menge des zugefügten Braunsteins (V). Zugabe von Natriumchlorid¹⁾, Natriumbromid, Kaliumjodid und rotem Selen hatte keinen Erfolg (VI). — Der Arbeitsgang ist unter V durch Beschreibung des Versuches Nr. 29 geschildert.

Bei Darstellung der 2-Phenyl-chinolin-4'-carbonsäure durch Behandlung des 2-(p)-Tolyl-chinolins mit Chromsäure in Eisessig nach J. v. Braun und L. Brauns²⁾ und unter Einhaltung der später wiedergegebenen Art der Aufarbeitung wurden im Mittel 23,8% Säure erlangt und festgestellt, daß Zusatz von Braunstein bei diesen Versuchen ohne Wirkung ist. Durchführung dieser Oxydationen in Schwefelsäure ließ beobachten, daß Verwendung von 40prozent. Schwefelsäure eine Ausbeute von 48% ergibt, die durch Zugabe von Mangandioxyd auf 70% steigt (VII). — Der Arbeitsgang ist unter VII mitgeteilt.

Beschreibung der Versuche

(Mitbearbeitet von Hermann Ottawa)

2-Phenyl-chinolin-3-carbonsäure, $C_6H_5 \cdot C_9H_6N \cdot COOH$.

I. Oxydation von 2-Phenyl-3-methyl-chinolin durch Chromsäure in 30prozent. Schwefelsäure: Bei den Versuchen Nr. 1—4 wurden je 15 g Substanz, gelöst in 500 ccm 30prozent. Schwefelsäure, und 80 g Chromsäure, gelöst in 250 ccm Schwefelsäure derselben Konzentration, verwendet. Erhitzt wurde auf dem Drahtnetz 5 Stunden, d. w. bis zur Grünfärbung der Lösung, unter lebhaftem Rühren während des Zutropfens der Chromsäurelösung, das 3 Stunden dauerte.

Nr.	2-Phenyl-chinolin-3-carbonsäure	Ausbeute in %	Schmp. (in °)
1	7,86	47,63	225
2	7,75	46,84	226
3	7,80	47,21	226
4	7,80	47,21	225

¹⁾ Vgl. hierzu: Chem. Zentralbl. 1929, II, 1659.

²⁾ A. a. O.

II. Oxydation von 2-Phenyl-3-methyl-chinolin durch Chromsäure in 20prozent. Schwefelsäure bei Gegenwart von Mangan: Bei den Versuchen Nr. 5—7 kamen je 5 g Substanz, gelöst in 200 ccm Schwefelsäure, und 4 g Chromsäure, gelöst in 50 ccm Schwefelsäure, in Anwendung. Erhitzt wurde 20 Stunden auf dem Drahtnetz unter lebhaftem Rühren während der ersten 10 Stunden, der Dauer des Zutropfens der Chromsäurelösung. Versuch Nr. 8 und 9 mit je 15 g Substanz, entsprechend mehr Schwefelsäure und Chromsäure und nach Zusatz von je 1 g Braunstein zur Lösung der Substanz.

Nr.	2-Phenyl-chinolin-3-carbonsäure in g	Ausbeute in %	Schmp. in °
5	1,50	28,56	228
6	1,55	27,48	225
7	1,45	25,89	222
8	5,35	31,57	225
9	5,20	30,89	224

III. Oxydation von 2-Phenyl-3-methyl-chinolin durch Chromsäure bei Gegenwart von Mangan und unter Variation der Schwefelsäurekonzentration: Bei den Versuchen Nr. 10—17 gelangten immer je 15 g Substanz, gelöst in 500 ccm Schwefelsäure, und 30 g Chromsäure, gelöst in 250 ccm Schwefelsäure der gleichen Konzentration, unter Zugabe von je 1 g Braunstein zur Lösung des 2-Phenyl-3-methyl-chinolins in Verwendung. Erhitzt wurde bei Versuch Nr. 10 20 Stunden, bei den anderen Versuchen 5 Stunden, d. w. bis zur Grünfärbung der Flüssigkeit, unter lebhaftem Rühren während des 3 Stunden dauernden Zutropfens der Chromsäurelösung.

Nr.	Konzentration der Schwefelsäure in %	2-Phenyl-chinolin-3-carbonsäure in g	Ausbeute in %	Schmp. in °
10	5	0,35	2,05	220
11	20	5,95	25,10	224
12	25	10,95	64,60	228
13	30	11,20	66,07	225
	30	11,15	65,78	226
	35	11,15	65,78	225
16	40	9,05	58,39	223
17	50	4,25	25,07	220

IV. Oxydation von 2-Phenyl-3-methyl-chinolin durch verschiedene Mengen Chromsäure bei Gegenwart von Mangan: Bei den Versuchen Nr. 18—22 kamen immer je 15 g Substanz, gelöst in 500 ccm 30prozent. Schwefelsäure unter Zusatz von je 1 g Braunstein in Anwendung. Die Chromsäure wurde in 250 ccm 30prozent. Schwefelsäure gelöst. Erhitzt wurde 5 Stunden, d. w. bis zur Grünfärbung der Flüssigkeit, unter lebhaftem Rühren während des 3 Stunden dauernden Zutropfens der Chromsäurelösung.

Nr.	Menge der Chromsäure in g	2-Phenyl-chinolin-3-carbonsäure in g	Ausbeute in %	Schmp. in °
18	15,0	8,05	47,82	225
19	30,0	11,20	66,07	226
20	37,5	10,95	64,60	225
21	45,0	10,05	61,95	225
22	75,0	7,40	43,54	224

V. Oxydation von 2-Phenyl-3-methyl-chinolin durch Chromsäure bei Gegenwart verschiedener Mengen Mangandioxyd und anderer Manganverbindungen: Bei den Versuchen Nr. 23—36 wurden die nachstehend angegebenen Mengen Substanz, gelöst in 500 ccm 30prozent. Schwefelsäure, und die doppelte Menge Chromsäure, gelöst in 250 ccm Schwefelsäure derselben Konzentration, verwendet. Erhitzt wurde 5 Stunden. Die Zeit des Zutropfens der Chromsäurelösung betrug 3 Stunden, während welchen lebhaft gerührt wurde.

Nr.	2-Phenyl-3-methyl-chinolin in g	Zusatz in g	2-Phenyl-chinolin-3-carbonsäure in g	Ausbeute in %	Schmp. in °
23	15,0	0,5 MnO ₂	11,15	65,78	225
24	15,0	1,0 "	11,20	66,07	226
25	15,0	5,0 "	11,20	66,07	226
26	15,0	10,0 "	11,15	65,78	226
27	15,0	20,0 "	11,20	66,07	225
28	15,0	1,0 "	11,15	65,75	226
29	20,0	1,0 "	14,95	66,01	225
30	25,0	1,0 "	19,20	67,96	226
31	15,0	1,45 MnCl ₂	10,05	61,95	223
32	15,0	1,85 MnSO ₄	10,85	64,00	225
33	15,0	1,90 KMnO ₄	10,90	64,30	226
34	15,0	1,0 MnO ₂	11,20	66,07	226
35	25,0	1,0 MnO ₂ + 0,01 PtCl ₄	17,45	61,77	225
36	25,0	1,90 KMnO ₄	17,10	60,58	225

110 g Isatin werden in 500 g 33-prozent. Kalilauge gelöst, 100 g Äthylphenyl-keton zugefügt und die Flüssigkeit 30 Stunden auf dem Wasserbade unter Rückflußkühlung erhitzt. Dann wird mit Wasser verdünnt, filtriert, mit konz. Salzsäure neutralisiert und mit Essigsäure angesäuert. Nach 24-stündigem Stehen im Eisschrank wird die Fällung chlorfrei und neutral gewaschen, bei Zimmertemperatur getrocknet, mit Äther gewaschen und bei 110° getrocknet. Gewicht: 181 g. Schmelzpunkt 295° unter Zersetzung. Lösen in etwas mehr als der erforderlichen Menge 10-prozent. Soda, Filtration dieser Lösung nach Zugabe von ein wenig Tierkohle, Ansäuern mit Essigsäure, Waschen und Trocknen des Niederschlages, wie oben angegeben, liefert 176,5 g Substanz, die, wie J. v. Braun¹⁾ bereits feststellte, bei 299° unter Zersetzung schmilzt.

0,514 g Subst.: 0,0011 g Asche. — Aschengehalt 0,19 %.

Die über die 2-Phenyl-3-methyl-chinolin-4-carbonsäure bisher gemachten Angaben seien nachfolgend ergänzt: Die Säure löst sich in heißem Methyl-, Amylalkohol, Eisessig und Nitrobenzol, sehr schwer in Benzol, Toluol und Chlorbenzol.

Li-, Mg-, Mn-, Rb-, Sr-, Zr- und Ba-Salz: in Wasser sehr leicht löslich. Be-Salz: lauge, farblose, Al-Salz: kleine Nadeln. Ca-Salz: kleine farblose, V-Salz: lange, starke, an den Enden abgeschrägte Nadeln. Cr-Salz: kleine, Fe-Salz: große Nadeln, Ni-Salz: undeutlich kristallisierte, Co-Salz: feine Nadeln, Zn-Salz: kleine Prismen. Ag-Salz: undeutlich ausgeprägt. Cd-Salz: kleine Nadeln. Co-Salz: amorph erscheinende Fällung. Pt-Salz: kleine, prismatische Krystalle. Au-, Hg- und Pb-Salz: undeutlich kristallisiert. Bi-Salz: feine, lange Nadeln, UO₂-Salz: starke prismatische Krystalle.

30 g bei 110° getrocknete 2-Phenyl-3-methyl-chinolin-4-carbonsäure (Schmp. 299°) werden in einer 100 ccm fassenden Retorte zum Schmelzen gebracht und nach Beendigung der Gasentwicklung der Inhalt der Retorte abdestilliert. Das erhaltene, hellgelbe Öl erstarrt zu einer hellbraunen Masse, die 22,8 g wiegt und bei 40—42° schmilzt. Abpressen auf Ton und Umkristallisation aus etwa 100 ccm Äther liefert große, schwach gelbe Krystalle, die, wie von J. v. Braun¹⁾ mitgeteilt, bei 43° schmelzen.

25 g 2-Phenyl-3-methyl-chinolin (Schmp. 43°) werden in 500 ccm 30-prozent. Schwefelsäure gelöst, 1 g Braunstein zugesetzt, die Flüssigkeit unter Rückflußkühlung auf dem Drahtnetz zum Sieden erhitzt und nun eine Lösung von 50 g Chromsäure in 250 ccm 30-prozent. Schwefelsäure derart zutropfen gelassen, daß die Zugabe 3 Stunden dauert, während dieser Zeit der Kolbeninhalt kräftig gerührt und hierauf 2 Stunden

¹⁾ A. a. O.

im schwachen Sieden erhalten. Dann wird die Flüssigkeit mit 10 Liter heißen Wassers verdünnt und in der Siedehitze konz. Ammoniak im Überschuss zugefügt. Nach 2 stündigem Digerieren wird das Chromhydroxyd abgesaugt, in 6–8 Liter heißem, ammoniakhaltigem Wasser aufgeschlämmt, auf einem Filter gesammelt und mit 2–3 Liter heißen Wassers gewaschen. Das gelb gefärbte Filtrat und die Waschwässer werden zunächst auf dem Drahtnetz, später auf dem Wasserbade auf das Volumen von 1–1½ Liter eingedampft, wobei darauf geachtet wird, daß die Flüssigkeit stets alkalisch reagiert, und nach Filtration mit konz. Essigsäure schwach angesäuert. Nach 24 stündigem Stehen im Eisschrank wird der weiße, aus feinen Nadeln bestehende Niederschlag chromsäurefrei und neutral gewaschen und — wozu bei diesem Versuch 4 Stunden erforderlich waren — erst bei 100°, hierauf bei 110° gewichtskonstant getrocknet. Menge: 19,20 g. Schmp. 225°. Die Substanz enthielt 0,38% Asche.

Das auf dem Filter verbliebene Chromhydroxyd wird nach Trocknen an der Luft und im Vakuum über Schwefelsäure gepulvert und mit Äther extrahiert. Abdestillieren des Lösungsmittels ergibt ein hellgelbes Öl, das bald zu einer weißen, krystallinischen Masse erstarrt, die 2,2 g wiegt. Schmp. 43°. Eine Mischschmelzpunkts-Bestimmung mit dem Ausgangsmaterial läßt keine Depression beobachten.

Zwecks Reinigung wird die Säure in 500 ccm 2prozent. Soda gelöst, aus der nach Zusatz von ein wenig Tierkohle filtrierten Lösung mit konz. Essigsäure gefällt, nach 24 stündigem Stehen in der Kälte neutral gewaschen und bei 100° getrocknet. Menge 19,0 g. Schmelzpunkt — in Übereinstimmung mit J. v. Braun¹⁾ — 226°.

2,670 g Subst.: 0,0081 g Asche. — Aschegehalt 0,11%.

Die über die 2-Phenyl-chinolin-3-carbonsäure bisher gemachten Angaben seien nachfolgend ergänzt: Die Säure löst sich leicht in Methyl-, Amylalkohol, Toluol, Eisessig, Nitrobenzol und Chlorbenzol, schwerer in Benzol.

Li-, Mg-, Ca-, Mn-, Fe-, Co-, Zn-, Rb-, Sr-, Ru-, Cs- und Ba-Salz: in Wasser sehr leicht löslich. Bo-Salz: lange, prismatische

¹⁾ A. a. O.

Nadeln. Al-Salz: schwer lösliche Rhomboeder. V-Salz: Prismen. Cr-Salz: in der Hitze leicht löslich. Ni-Salz: prismatische Krystalle. Cu-Salz: schwer lösliche Nadeln. Zr-Salz: feine, lange Nadeln. Rh-Salz: Prismen. Die kleinen, feinen Nadeln des Ag- und Cd-Salzes sind in der Hitze schwer löslich. Co-Salz: schwer löslich. Pt-Salz: kleine, oktaedrische Krystalle. Au-Salz: flockiger Niederschlag. Hg- und Pb-Salz: schwer lösliche Nadeln. Bi-Salz: undeutlich krystallisiert. UO₂-Salz: schwer lösliche, kugelige Drusen.

VI. Oxydation von 2-Phenyl-3-methyl-chinolin durch Chromsäure bei Gegenwart von Natriumchlorid, Natriumbromid, Kaliumjodid und Selen: Bei den Versuchen Nr. 37—40 kamen immer je 15 g Substanz, gelöst in 500 ccm 30prozent. Schwefelsäure und 30 g Chromsäure, gelöst in 250 ccm Schwefelsäure derselben Konzentration, unter den sub V genannten Bedingungen in Anwendung.

Nr.	Zusatz in g	2-Phenyl-chinolin-3-carbonsäure in g	Ausbeute in %	Schmp. in °
37	10,0 NaCl	7,30	46,03	223
38	10,0 NaBr	7,95	46,90	223
39	10,0 KJ	8,10	48,07	223
40	1,0 Se	7,85	46,31	225

2-Phenyl-chinolin-4'-carbonsäure,



VII. Oxydation von 2-(p)-Tolyl-chinolin durch Chromsäure in schwefelsaurer Lösung bei Gegenwart von Mangan: Bei den Versuchen Nr. 1—14 gelangten immer je 15 g Substanz, gelöst in 500 ccm Schwefelsäure der nachstehend angegebenen Konzentration, und 30 g Chromsäure, gelöst in 250 ccm Schwefelsäure derselben Konzentration, in Verwendung. Erhitzt wurde auf dem Drahtnetz bis zur Grünfärbung der Flüssigkeit. Dies war entsprechend der Konzentration der Schwefelsäure nach 30, 15 oder 5 Stunden der Fall. Die Chromsäurelösung wurde unter lebhaftem Rühren im Verlaufe von etwa 3 Stunden zugetropft. Den Lösungen der Base — mit Ausnahme bei den Versuchen Nr. 5—7 — wurde je 1 g Braunstein zugefügt.

Nr.	Konzentration der Schwefelsäure in %	2-Phenyl-chinolin- 4-carbonsäure in g	Ausbeute in %	Schmp. in °
1	20	4,70	29,14	247
2	20	4,65	28,77	248
3	30	8,90	52,82	248
4	30	8,95	53,11	248
5	40	8,05	47,79	247
6	40	8,05	47,79	248
7	40	8,10	48,07	248
8	40	11,80	70,03	247
9	40	11,85	70,33	248
10	40	11,80	70,03	248
11	40	11,80	70,03	248
12	50	10,90	64,69	246
13	50	10,85	64,39	245
14	50	10,85	64,39	246

110 g Isatin werden in 500 g 83 prozent. Kalilauge gelöst, 100 g p-Tolyl-methyl-eton zugefügt, 80 Stunden auf dem Wasserbade unter Rückflußkühlung erhitzt und der Versuch wie bei Darstellung der 2-Phenyl-3-methyl-chinolin-4-carbonsäure aufgearbeitet. Die nach Lösen des Rohproduktes in Soda durch Ausfällen mit Essigsäure erlangte Substanz wiegt 186 g. Schmp. 208—209°. Diese Säure wird in 1200 ccm 1:1 verdünntem Ammoniak gelöst, 1 1/2 Liter heißen Wassers zugesetzt, die Lösung filtriert, auf dem Wasserbade zur Trockene gebracht, der Rückstand mit Äther gewaschen, in 3 Liter Wasser gelöst, die Lösung filtriert und mit Essigsäure angesäuert. Menge nach Waschen mit Wasser und Trocknen bei 110°: 178 g, Schmelzpunkt, wie J. v. Braun¹⁾ bereits beobachtete, 211°.

Die über die 2-(p)-Tolyl-chinolin-4-carbonsäure bisher gemachten Angaben seien nachfolgend ergänzt: Die Säure löst sich leicht in Methyl-, Amylalkohol, Eisessig, Nitrobenzol, schwer in Benzol, leichter in Toluol und Chlorbenzol.

Li-, Mg-, Rb-, Cs-Salz: in Wasser sehr leicht löslich. Be-Salz: undeutlich ausgebildet. Al-Salz: lanzettförmige Nadeln. Ca-Salz: kleine Krystalle. Vd- und Cr-Salz: krystallinisch. Mn- und Fe-Salz: schwer löslich. Die unregelmäßigen Krystalle des Ni-Salzes, das schwach rosa gefärbte Co-Salz und das Cu-Salz sind schwer löslich. Zn-Salz: große, Sr-Salz: kurze, lanzettförmige Krystalle. Zr-Salz: voluminöser Niederschlag. Cd-Salz: undeutlich ausgebildet. Ba- und Ce-Salz: schwer löslich. Pt-Salz: Prismen. Au-, Hg-, Pb- und Bi-Salz: undeutliche Niederschläge. UO₂-Salz: prismatische Krystalle.

Die Darstellung des 2-(p)-Tolyl-chinolins erfolgte analog der Bereitung des 2-Phenyl-3-methyl-chinolins. 80 g Säure lieferten 22,6 g Substanz. Schmp. 78—80°. Umkrystallisation aus Äther erhöhte auf den von J. v. Braun¹⁾ gefundenen Schmelzpunkt von 83°.

¹⁾ A. a. O.

15 g 2-(p)-Tolyl-chinolin (Schmp. 83°) werden in 500 ccm 40prozent. Schwefelsäure gelöst, 1 g Braunstein zugesetzt, die Flüssigkeit unter Rückflußkühlung auf dem Drahtnetz zum Sieden erhitzt und nun eine Lösung von 30 g Chromsäure in 250 ccm 40prozent. Schwefelsäure derart zutropfen gelassen, daß der Zusatz 3 Stunden dauert, während dieser Zeit der Kolbeninhalt lebhaft gerührt, hierauf 2 Stunden im schwachen Sieden erhalten und der Versuch in genau derselben, bei der Darstellung der 2-Phenyl-chinolin-3-carbonsäure beschriebenen, Weise aufgearbeitet. Die Rohsäure bildet plattenförmige Krystalle, deren Menge nach Trocknen bei 110° 11,8 g beträgt und die bei 245—246° schmelzen. Die Substanz enthielt 0,39% Asche.

Durch Extraktion des Chromhydroxydes mit Äther werden 1,7 g 2-(p)-Tolyl-chinolin wiedergewonnen. — Lösen der bei 245—246° schmelzenden Substanz in 300 ccm 2prozent. Soda, Filtration der Lösung nach Zugabe von ein wenig Tierkohle, Ansäuern mit Essigsäure, ergibt nach 24 stündigem Stehen im Eisschrank, Waschen und Trocknen des vollkommen weißen Niederschlages 11,6 g Säure vom Schmp. 248°, wie J. v. Braun¹⁾ mitgeteilt.

2,731 g Subst.: 0,0027 g Asche. — Aschengehalt 0,09%.

Die über die 2-Phenyl-chinolin-4'-carbonsäure bisher gemachten Angaben seien nachfolgend ergänzt: Die Säure löst sich leicht in heißem Methyl-, Äthyl-, Amylalkohol, Nitrobenzol und Chlorbenzol, schwer in Benzol und Toluol.

Li-Salz: feine, in der Hitze leicht lösliche Nadeln. Be- und Mg-Salz: undeutlich krystallisiert. Al-Salz: feine Nadeln. Ca-Salz: krystallinische Fällung. V-Salz: prismatische Platten. Das Cr-Salz erscheint amorph. Die kleinen Nadeln des Mn- und Fe-Salzes sind in der Hitze löslich. Ni- und Co-Salz: kleine Nadeln. Cu-Salz: undeutlich krystallisiert. Zn-Salz: lanzettförmige Krystalle. Sr- und Zr-Salz: rhomboedrische Platten. Ag- und Cd-Salz: Nadeln. Ba-Salz: weiße Fällung. Ce-Salz: prismatische Krystalle. Pt-Salz: lanzettförmige Nadeln. Au-Salz: undeutlich krystallisiert. Hg-Salz: Prismen. Pb-Salz: amorph erscheinende Fällung. Bi-Salz: prismatische Krystalle. Th- und UO₃-Salz: undeutlich ausgeprägte, krystallinische Niederschläge.

¹⁾ A. a. O.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg

Über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf ω -Bromacetophenon

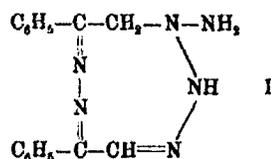
Von R. Stollé

(Nach Versuchen von I. Frenkel¹⁾, F. Hannsch und F. Pollecoff)

(Eingegangen am 7. Juli 1931)

Die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Bromacetophenon ist von verschiedenen Seiten untersucht worden, ohne daß Klarstellung erreicht worden wäre.²⁾

Ich hoffte durch Einwirkung von Hydrazinhydrat in großem Überschuß auf Bromacetophenon (Phenacylbromid) den Reaktionsverlauf aufklären zu können und nehme für das neben wenig Diphenylpyrazin entstehende Einwirkungsprodukt vom Schmp. 208° die Formel



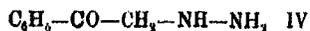
an. Mit dieser stehen die Analysenzahlen und die Bildung des Phenylglyoxalkondensationsproduktes bei der Spaltung mit Salzsäure im Sinne der Gleichung (A):

¹⁾ Vgl. J. Frenkel, Über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Bromacetophenon“, Inaug.-Diss. Heidelberg 1907.

²⁾ Schrifttum vgl. Diss. Frenkel S. 7.

Stickstoff ist dann auf die dehydrierende Wirkung¹⁾ des Hydrazins zurückzuführen.

Den bei der Spaltung der Base (I) mit Salzsäure zu erwartenden Rest (III) bzw. dessen Bruchstücke zu fassen, gelang bis jetzt noch nicht. Erwähnt sei noch, daß M. Busch und W. Foerst²⁾ bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Bromacetophenon in alkoholischer Lösung in Kältemischung Phenacylhydrazin



erhalten haben, das beim Kochen mit viel überschüssigem Hydrazinhydrat, wie zu erwarten, gleicherweise die Base (I) bildet. Bei etwa 10 stündigem Erwärmen von Phenylglyoxal in wenig absolutem Alkohol mit Hydrazinhydrat wurde das als Hydrason



angesprochene Kondensationsprodukt von einem Molekül Phenylglyoxal mit einem Molekül Hydrazin gewonnen.

Versuchsstell

Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Bromacetophenon in der Hitze³⁾

Bildung der Base $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_6$ (I)

Die Lösung von 99 g (500 MM) Bromacetophenon in 750 ccm absol. Alkohol trübte sich auf Zusatz von 75 g (1500 MM) Hydrazinhydrat beim Umschütteln stark, wurde aber bald wieder klar unter Gelbfärbung und starker Erwärmung. Die Lösung wurde etwa 70—80 Stunden am Rückflußkühler gekocht.

Die nach dem Erkalten und Einengen der Lösung abgesetzene krystallinische Masse wurde abgesaugt, durch Waschen mit Wasser von bromwasserstoffsäurem Hydrazin befreit, dann mit Alkohol gewaschen. Der verbleibende Rückstand wurde von beigemengtem Diphenylpyrazin durch Behan-

¹⁾ Ber. 57, 575 (1924); Ann. Chem. 439, 50 (1924).

²⁾ Dies. Journ. 119, 290 (1928).

³⁾ Zu Einwirkung in der Kälte vgl. M. Busch u. W. Foerst, dies. Journ. 119, 290 (1928).

deln mit alkoholischer Salzsäure (auf 1 g der Base (I) 13 ccm absol. Alkohol und 5 ccm n/1-Salzsäure) getrennt, wobei das Pyrazin ungelöst blieb. Der aus dem Filtrat durch Zusatz von überschüssiger Sodalösung ausfallende weiße, flockige Niederschlag der Base wurde mit Wasser und Alkohol ausgewaschen und aus viel heißem Alkohol umkrystallisiert. Feine weiße Nadelchen, die bei 208° schmelzen, wobei der Schmelzpunkt mit der Schnelligkeit des Erhitzens etwas wechselt. Die Gesamtausbeute betrug aus 99 g Bromacetophenon durchschnittlich 55 g Base, das ist 75% der theoretisch berechneten Menge.

0,2096, 0,1686 g Subst.: 0,5052, 0,4050 g CO₂, 0,1052, 0,0845 g H₂O. — 0,1472, 0,1456 g Subst.: 36,7, 86,5 ccm N (18, 19°, 765, 766 mm). — 0,7348 g Subst. in 23,80 g Eisessig: $d = 0,480^\circ$.

C ₁₀ H ₁₀ N ₆ (292)	Ber. C 65,75	H 5,47	N 28,76
	Gef. „ 65,73	„ 5,60	„ 28,86
	„ „ 65,62	„ 5,60	„ 28,92

Molekulargewicht 250

Die Base ist wenig in heißem Wasser, spurenweise in Äther, schwer in der Hitze in Alkohol und Benzol, etwas leichter in Chloroform löslich. Aus der Lösung in verdünnter Salzsäure wird sie durch Sodalösung wieder ausgefällt. Mit konz. Schwefelsäure tritt keine Färbung ein. Die bei einem Versuch mit 20 g (100 MM) Phenacylbromid und 14,6 g (300 MM) Hydrazinhydrat unter den angegebenen Bedingungen entwickelte Menge Ammoniak (2,85 g, 168 MM) entspricht nicht ganz der Menge, die bei der Umsetzung in der Hauptsache zur Base und zu einer verhältnismäßig kleinen Menge Diphenylpyrazin nach Gleichung B zu erwarten wäre (3,4 g).¹⁾

Der beim Behandeln der Base mit verdünnter alkoholischer Salzsäure gewonnene unlösliche Anteil (etwa 3—5% der Gesamtausbeute) krystallisiert aus Alkohol in schönen perlmutterglänzenden Blättchen, die durch Analyse als Diphenyl-

¹⁾ Daß das Ammoniak nicht durch Selbstersetzung des Hydrazins nach der Gleichung $3\text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow 2\text{NH}_3 + \text{N}_2$ entsteht, ergibt sich aus der Tatsache, daß die Abspaltung von Stickstoff nicht festgestellt werden konnte.

pyrazin erkannt wurden und sich mit konz. Schwefelsäure intensiv rot färbten.¹⁾ Schmp. 191°.

0,1797 g Subst.: 0,5445 g CO₂, 0,0876 g H₂O. — 0,2006 g Subst.: 21,2 ccm N (18°, 759 mm).

C ₁₀ H ₁₂ N ₂ (232)	Ber. C 82,76	H 5,81	N 12,08
	Gef. „ 82,64	„ 5,45	„ 12,59

Die Einwirkung von starkem alkoholischen Kali in der Hitze auf die Base C₁₀H₁₀N₂ lieferte unter nur geringer Entwicklung von Ammoniak — die Menge des entwickelten Stickstoffs wurde nicht festgestellt — eine stark dunkel gefärbte Lösung. Diese wurde durch Einleiten von Kohlensäure von freiem Alkali befreit und im Vakuum stark eingeengt. Der Rückstand wurde mit Wasser und Äther behandelt. Die getrocknete ätherische Schicht wurde eingedunstet. Das verbleibende dickflüssige Öl wurde im Hochvakuum destilliert. Bei etwa 130° ging ein hellgelbes zähflüssiges Öl über, das nach und nach vollständig erstarrte und schließlich auf Ton abgepreßt wurde. Aus Alkohol umkrystallisiert zeigten die gelben Kryställchen den Schmp. 121°.

0,2010 g Subst.: 0,5615 g CO₂, 0,1058 g H₂O. — 5,160, 4,752 mg Subst.: 0,608, 0,492 ccm N (18, 22°, 744, 750 mm.) — 0,00126 g Subst. in 0,1028 g Campher: $\Delta=22^\circ$.

C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O (249)?	Ber. C 77,11	H 5,66	N 11,25
	Gef. „ 76,18	„ 5,87	„ 11,31, 11,80

Molekulargewicht 218.

Nicht in Wasser und verdünnten Säuren, leicht in Alkohol und Äther löslich.

Auch bei der Behandlung des nicht mehr ohne Zersetzung im Hochvakuum übergehenden Rückstandes mit Salzsäure ließen sich zunächst nur geringe Mengen schwach gelb gefärbter Nadelchen gewinnen.

Bei Einwirkung von Natriumnitrit in Salzsäure auf die alkoholische Lösung der Base (I) wurde unter Entwicklung vom Stickoxydul ein gelber flockiger Niederschlag vom Schmp. 90° erhalten, den in den gebräuchlichen Lösungsmitteln umzu-krystallisieren wegen seiner Leichtlöslichkeit nicht gelang.

¹⁾ Vgl. Ber. 9, 536 (1876); 21, 1278 (1888).

Benzaldehydkondensationsprodukt $C_{23}H_{20}N_6$ der Base
 $C_{16}H_{16}N_6$

Die Lösung von 5,8 g (20 MM) der Base (I) in 100 ccm absol. Alkohol und 50 ccm n/1-Salzsäure wurde mit einer wäßrigen Emulsion von 2,1 g (20 MM) Benzaldehyd bei 0° versetzt. Der weiße flockige Niederschlag stellte, aus Alkohol umkrystallisiert, kleine verfilzte Nadelchen vom Schmp. 212° dar.

0,3594, 0,1804 g Subst.: 0,9551, 0,5056 g CO_2 , 0,1734, 0,0984 g H_2O .
— 0,2048 g Subst.: 89,9 ccm N (19°, 761 mm).

$C_{23}H_{20}N_6$ (380)	Ber. C 72,70	H 5,80	N 22,11
	Gef. „ 72,48, 72,48	„ 5,40, 5,49	„ 22,48

Nicht in Wasser, wenig in Äther und Chloroform, schwer in der Hitze in Alkohol löslich.

Acetonkondensationsprodukt $C_{16}H_{20}N_6$ der Base
 $C_{16}H_{16}N_6$

Bei dem Versuch, die Base aus Aceton umzukrystallisieren, scheint zunächst ein Anlagerungspunkt zu entstehen. Wird aber die Lösung zur Trockne gebracht, der Rückstand im Vakuum bei 110° erhitzt, so liefert derselbe beim Umkrystallisieren aus heißem Aceton gelbe Nadelchen vom Schmelzpunkt 202°, die offenbar das Kondensationsprodukt darstellen.

0,2653 g Subst.: 0,8648 g CO_2 , 0,1490 g H_2O . — 0,2124 g Subst.:
47,6 ccm N (17°, 742 mm).

$C_{16}H_{20}N_6$ (332)	Ber. C 68,67	H 6,07	N 25,32
	Gef. „ 68,34	„ 6,28	„ 25,37

Nicht in Wasser, kaum in Äther, wenig in Alkohol und Aceton löslich. Die alkoholische Lösung gibt auf Zusatz von alkoholischer Silbernitratlösung einen weißen flockigen Niederschlag, der sich auf Zusatz von etwas Ammoniak oder verdünnter Salpetersäure wieder auflöst.

Phenylglyoxalkondensationsprodukt $C_{24}H_{20}N_6O$ (II)
der Base $C_{16}H_{16}N_6$

Die heiße alkoholische Lösung von 5,8 g (20 MM) der Base $C_{16}H_{16}N_6$ wurde nach Zusatz von 2,6 g (20 MM) Phenylglyoxal

in Alkohol einige Zeit auf dem Wasserbad erwärmt, wobei intensive Gelbfärbung eintrat. Der sich beim Erkalten abscheidende gelbe Niederschlag (etwa 5,8 g, 14 MM) stellte, aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, kanariengelbe, ganz fein verfilzte Nadelchen vom Schmp. 246° (wechselnd mit der Schnelligkeit des Erhitzens) dar und erwies sich als mit dem bei Spaltung der Base $C_{10}H_{10}N_6$ mit verdünnter Salzsäure erhaltenen Produkt durch Eigenschaften und Schmelzpunkt übereinstimmend.

Spaltung der Base $C_{10}H_{10}N_6$ mit verdünnter Salzsäure

Durch die heiße intensiv gelb gefärbte Lösung von 6 g (20 MM) der Base $C_{10}H_{10}N_6$ in 300 ccm Alkohol und 500 ccm $2\frac{1}{2}$ procent. Salzsäure wurde etwa eine halbe Stunde Wasserdampf geleitet. Der sich nach und nach in gelben Flocken abscheidende Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser und kaltem Alkohol ausgewaschen und aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Die so erhaltenen gelben verfilzten Nadelchen stellten das vorstehend erwähnte Phenylglyoxalkondensationsprodukt der Base (II) dar.

Ausbeute: etwa 3 g (12 MM).

0,2862 g Subst.: 0,6120 g CO_2 , 0,1080 g H_2O . — 0,1410 g Subst.:
25,8 ccm N (16° , 743 mm).

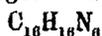
$C_{14}H_{20}N_6O$ (408)	Ber. C 70,56	H 4,94	N 20,59
	Gef. „ 70,67	„ 5,12	„ 20,85

Nicht in Wasser, kaum in Äther, schwer auch in der Hitze in Alkohol und Essigester löslich.

Stärkere Salzsäure spaltet im geschlossenen Rohr bei 120° die Base weitergehend, wie der beim Öffnen des Rohres bemerkbare starke Druck und die gebildeten Schmierer zeigen.

In der Kälte entsteht bei längerer Einwirkung alkoholisch-wässriger Salzsäure, wenn auch in geringer Menge, ein Körper vom Schmp. 262° , der gleicherweise bei Einwirkung von Quecksilberoxyd auf die Base $C_{10}H_{10}N_6$ in benzolischer Lösung neben feinen Nadelchen vom Schmp. 166° erhalten wurde. Die Analysen der letzteren stimmen auf die Formel $C_{10}H_{12}N_4$, die des ersteren auf die Formel $C_{10}H_{10}N_4$ (vgl. Diss. Frenkel S. 25 bis 27).

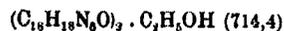
Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Base



a) Monoacetylverbindung: Bei Einwirkung von überschüssigem Essigsäureanhydrid auf die Base $C_{16}H_{16}N_6$ tritt zunächst Lösung unter Erwärmung ein. Der sich bildende weiße krystallinische Niederschlag stellt, aus Alkohol umkrystallisiert, feine Nadelchen vom Schmp. 175° dar.

Die Analysenwerte stimmen auf die Zusammensetzung $(C_{16}H_{16}N_6O)_3 \cdot C_2H_5OH$.

0,2196 g Subst.: 0,5140 g CO_2 , 0,1196 g H_2O . — 0,1494 g Subst.: 31,0 ccm N (19° , 747 mm).



Ber. C	63,83	H	5,93	N	23,53
Gef. „	63,83	„	6,09	„	23,20

Sehr schwer löslich in heißem Wasser, spurenweise in Äther und ziemlich schwer auch in der Hitze in Alkohol löslich.

Das krystallalkoholhaltige Produkt krystallisiert aus heißem Wasser in feinen krystallwasserfreien Nadelchen, die bei etwa 210° (etwas wechselnd mit der Schnelligkeit des Erhitzens) schmelzen.

Analyse des von Alkohol befreiten Produktes:

0,1588 g Subst.: 0,3784 g CO_2 , 0,0770 g H_2O . — 0,1714 g Subst.: 38,2 ccm N (18° , 750 mm).

$C_{16}H_{16}N_6O$ (334)	Ber. C	64,63	H	5,42	N	25,15
	Gef. „	64,99	„	5,42	„	25,37

Andererseits krystallisierte das Monoacetylderivat auch aus heißem Chloroform und aus viel heißem Benzol in Verbindungen, deren Analysen auf die Formeln

$(C_{16}H_{16}N_6O)_2 \cdot CHCl_3$ bzw. $(C_{16}H_{16}N_6O)_2 \cdot C_6H_6$ stimmen.

b) Triacetylverbindung: Wird die Base längere Zeit der Einwirkung von Essigsäureanhydrid in der Kälte überlassen, oder einige Zeit damit am Rückflußkühler gekocht, so werden, im letzteren Falle beim Erkalten, in fast quantitativer Ausbeute Kryställchen vom Schmp. 273° gewonnen.

0,2670, 0,1091 g Subst.: 0,6174, 0,2522 g CO_2 , 0,1454, 0,0506 g H_2O . — 0,1550 g Subst.: 26,9 ccm N (18° , 750 mm).

$C_{11}H_{11}N_2O_3$ (418)	Ber. C 68,16	H 5,26	N 20,09
	Gef. „ 68,08, 68,08	„ 5,04, 5,13	„ 19,91

Nicht in Wasser und Äther, schwer in der Hitze in Alkohol und Benzol löslich.

Durch längeres Kochen mit schwacher wäßrig-alkoholischer Sodalösung werden zwei Acetylreste abgespalten.

Das Triacetylderivat krystallisiert aus Benzol in Krystallen, deren Analysenwerte auf die Zusammensetzung $(C_{22}H_{23}N_2O_3)_3 \cdot C_6H_6$ stimmen.

0,4430 g Substanz verloren bis zur Gewichtskonstanz getrocknet 0,0258 g. — 0,2214 g Subst.: 0,5242 g CO_2 , 0,1054 g H_2O . — 0,1162 g Subst.: 19,8 ccm N (20°, 755 mm). — 0,3644 g Subst. verbrauchten 12,86 ccm n/5-NaOH (Acetylbestimmung nach K. Freudenberg).¹⁾

$(C_{22}H_{23}N_2O_3)_3 \cdot C_6H_6$ (1882)					
Ber. C_6H_6	5,86	C 64,86	H 5,40	N 18,91	CH_3CO 29,98
Gef. „	5,82	„ 64,57	„ 5,29	„ 18,84	„ 29,18

Einwirkung von Hydrazin auf Phenylglyoxal (IV)

Das bei längerem Kochen von Phenylglyoxal mit Hydrazinhydrat erhaltene, wohl als Phenylglyoxalhydrazon anzusprechende, aus Alkohol in feinen gelben Nadelchen krystallisierende Produkt schmilzt bei 118°.

0,2028 g Subst.: 0,4834 g CO_2 , 0,1032 g H_2O . — 0,1419 g Subst.: 23,6 ccm N (19°, 755 mm).

$C_8H_8N_2O$ (148)	Ber. C 64,86	H 5,40	N 18,91
	Gef. „ 64,99	„ 5,62	„ 19,00

Wenig in kaltem, etwas leichter in heißem Wasser, wenig in Äther, leicht in Alkohol löslich.

Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Benzoylcarbinol

Benzoylcarbinol wurde in alkoholischer Lösung mit einem Überschuß von Hydrazinhydrat am Rückflußkühler längere Zeit gekocht. Der beim Eindampfen im Vakuum erhaltene, mit Wasser und Äther ausgewaschene Rückstand wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Die gelben feinen Nadelchen schmelzen bei 102°.

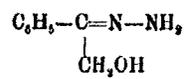
¹⁾ Ann. Chem. 433, 230 (1923).

0,2674 g Subst.: 0,0262 g CO₂, 0,1614 g H₂O. — 0,1522 g Subst.:
25,2 ccm N (18°, 744 mm).

C ₈ H ₁₀ N ₂ O (150)	Ber. C 64,00	H 6,66	N 18,66
	Gef. „ 63,87	„ 6,69	„ 18,70

Wenig löslich in Wasser, mäßig in Äther, gut in heißem
Alkohol löslich.

Dem Kondensationsprodukt dürfte die Formel



zuzuschreiben sein.

Mitteilung aus dem Laboratorium für organische Chemie der Technischen
Hochschule Delft (Holland)

Über den Verlauf der Oxydation der Doppelbindung mittels Peressigsäure und Perbenzoesäure

Von J. Büseken und G. C. C. Schneider

(Eingegangen am 1. Juli 1931)

Die Mitteilungen der Herren B. A. Arbusow und B. M. Michailow in dieser Zeitschrift über die Oxydation von Caren und Pinen durch Persäuren und über die Oxydation ungesättigter Verbindungen durch Peressigsäure¹⁾ haben uns veranlaßt, die früheren Untersuchungen teilweise zu wiederholen.

Die Auffassung des einen von uns (B.), daß die Peressigsäure sich primär an die ungesättigte Bindung anlagert und sich ein Monoacetat des Diols bildet, während Perbenzoesäure erst das cyclische Oxyd bildet, fußte auf einer Reihe von Tatsachen, wobei aber immer eine verhältnismäßig verdünnte Lösung der Peressigsäure in Eisessig angewandt wurde, während die Perbenzoesäure in Chloroform gelöst war.

Besonders die Wahrnehmung von Herrn Elsen, daß sich das aus Stilben und Isostilben mittels Perbenzoesäure gebildete Oxyd nicht durch Eisessig in ein Hydrobenzoinacetat überführen ließ, während es verhältnismäßig leicht war, die beiden Stilbene mittels Peressigsäure in die Monoacetate der isomeren Hydrobenzoesäure überzuführen, schien einen prinzipiellen Unterschied zwischen den beiden Persäuren darzutun.

Die Herren Arbusow und Michailow haben nun in ätherischer Lösung gearbeitet, und dabei zeigte es sich, daß immer, auch mit Peressigsäure, das Oxyd gebildet wurde, und daß der Unterschied vorgetäuscht wurde durch die schnelle Öffnung des Dreieringes, falls die Oxydation in Eisessiglösung

¹⁾ Dies. Journ. 127, 1—15, 92—102 (1930).

stattfind. Da bei unseren Versuchen meistens eine 7—10 prozent. Lösung der Peressigsäure in Eisessig benutzt worden war, also ein großer Überschuß dieses gewiß nicht indifferenten Lösungsmittels ist es wohl begreiflich, daß wir die Bildung des cyclischen Oxyds nicht wahrgenommen haben.

Bei der Oxydation der aromatischen Jodverbindungen entsteht mit Peressigsäure das Diacetat der Jodosverbindung; mit Perbenzoesäure geht die Oxydation weiter, wir bekamen direkt die Jodverbindung. Anfänglich glaubten wir einen neuen Beleg für den Unterschied der beiden Oxydationsmittel gefunden zu haben. Als es aber gelang, durch längere Einwirkung der Peressigsäure auf das Jodosoacetat die Jodverbindung zu erhalten, erkannten wir, daß der Unterschied veranlaßt wurde durch den basischen Charakter der Jodoso- verbindung (bzw. den Dipolcharakter der Jodosobenzoessäure) gegenüber der Essigsäure.¹⁾

W. C. Smit²⁾ fand, daß zwar die Ölsäure, die Elaidin- säure und ihre beiden Äthylester mit 10prozent. Peressig- säure, die Dioxystearinsäuren gaben, aus dem Methylester der 9,12-Linolsäure entstand, aber nur die Dioxostearinsäure (Di- oxidostearinsäure), ebenso wie mit Perbenzoesäure. Ich selber fand, daß beide Persäuren auf Pyrogallol unter dem Einfluß der Peroxydase des Meerrettigs nicht verschieden wirken. „On the contrary, they seem rather to behave in an analogous way.“³⁾

Diese Befunde waren also im Einklang mit der Auffassung Arbusows und Michailows, daß die Peressigsäure die un- gesättigte Bindung in das Oxyd überführt und die Bildung des Monoacetats usw. eine sekundäre Reaktion sei, hervor- gerufen durch das Lösungsmittel.

Wir haben nun die Oxydation mit hochprozentiger Per- essigsäure in Chloroform vorgenommen, wobei also der Ein- fluß der Essigsäure zurücktreten soll, und haben in der Tat gefunden, daß Cyclohexen nur Cyclohexenoxyd gibt und daß aus den beiden Stilbenen die zugehörigen Stilbenoxyde ge- bildet werden.

¹⁾ Proc. Kon. Ac. v. Wetensch. Amsterdam 33, S. 828 (1930).

²⁾ Recueil des Tr. Ch. des Pays. Bas. 49, 686 (1930).

³⁾ Proc. Ac. v. Wetensch. Amsterdam 33, 136 (1930).

Weiter haben wir beobachtet, daß diese Stilbenoxyde in Essigsäurelösung nach einigen Tagen in die Hydrobenzoinacetate übergegangen waren.

Das Jodbenzol gab mit hochprozentiger Peressigsäure in Chloroform neben Jodosobenzoldiacetat, Jodbenzol und umgekehrt bekamen wir mit Perbenzoesäure in Essigsäure gelöst ebenfalls eine Mischung der beiden Oxydationsprodukte.

Die Auffassung von Arbusow und Michailow ist also richtig: die beiden Persäuren bilden mit den ungesättigten Verbindungen Oxyde.

Auch den aromatischen Jodverbindungen gegenüber wirken sie analog: sie bilden nacheinander die Jodoso- und die Jodoverbindungen.

Experimenteller Teil

I. 25 g Cyclohexen wurden in 150 g CHCl_3 gelöst und nun langsam unter Kühlung 32 g Peressigsäure von 75% zugefügt. Nach einer Stunde waren 90% des Cyclohexens oxydiert. Die Lösung wurde mit Bicarbonat neutralisiert und mit Pottasche getrocknet.

Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde fraktioniert:

1. Fraktion 80—120° (gering)
2. „ 120—135°

Es blieben nur einige Tropfen einer gelben viscosen Flüssigkeit zurück. Die Hauptfraktion gab 17 g Cyclohexenoxyd, Sdp. 128—131°.

II. 20 g Cyclohexen wurden in 100 g trockenem Äther gelöst und nun 33 g 68 Prozent. Peressigsäure zutropft. Die Wärmeentwicklung war geringfügig. Nach 75 Stunden wurde die Lösung wie oben aufgearbeitet. Das Resultat war 14 g Cyclohexenoxyd, Sdp. 129—131°.

III. 10 g Stilben wurden in 75 g Chloroform gelöst und mit 7 g 77 Prozent. Peressigsäure gemischt. Nach 10 Stunden wurde die Lösung wie bei I aufgearbeitet. Es resultierten 9 g fast reines Stilbenoxyd; nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol war der Schmp. = 69—70°.

IV. 5 g Isostilben (dargestellt aus Tolan durch partielle Reduktion mittels auf Kohle niedergeschlagenen Nickels) wurden

in 30 g Chloroform gelöst und mit 25 g einer 65 procent. Lösung der Peressigsäure gemischt; die Reaktion findet ohne Wärmeentwicklung statt. Nach 48 Stunden wurde wie oben aufgearbeitet; es blieb eine etwas viscosa Flüssigkeit mit Blumen-geruch zurück. Sie wurde im Kathodenlicht-Vakuum destilliert und so das in langen Nadeln krystallisierende, bei 40° schmelzende Isostilbenoxyd erhalten.

V. 2 g Jodbenzol, gelöst in 80 g CHCl_3 , wurden mit 4,5 g Peressigsäure (55%) oxydiert. Es bildete sich ein krystalliner Niederschlag, der sich nach 24 Stunden nicht mehr vermehrte: es waren 0,7 g Jodbenzol.

Die Mutterlauge wurde zur Trockne eingedampft und der feste Rückstand aus Eisessig umkrystallisiert: 0,5 g Jodosobenzoldiacetat.

VI. Zu 2 g Jodbenzol, in 5 g Eisessig gelöst, wurden 8 g einer 20procent. Lösung von Perbenzoesäure in Eisessig zugefügt; die Reaktion fand mit deutlicher Wärmeentwicklung statt. Nach 2 Tagen wurde die Lösung mit Äther verdünnt; es bildete sich ein weißer krystallinischer Niederschlag (0,6 g) von Jodbenzol.

Das Filtrat wurde eingeengt und mit etwas Äther ausgezogen, um die gebildete Benzoesäure und das unveränderte Jodbenzol zu entfernen. Es blieben nach Umkrystallisieren aus Eisessig 0,5 g Jodosobenzolacetat zurück.

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

Über ein isomeres Isoprenulfon

(3. Mitteilung)

Von Ernst Eigenberger

(Eingegangen am 14. Juli 1931)

Die Umlagerung des durch SO_2 -Addition gebildeten Isoprenulfones in die isomere Form (Sulfon B) verläuft bei Belichtung in Gegenwart von Alkali, wie in der letzten Mitteilung ausgeführt wurde.¹⁾ Hiernach könnte diese Umlagerung durch strukturelle Änderungen an zwei Stellen des Moleküles verursacht werden, einerseits im SO_2 -Rest, andererseits an der Doppelbindung. Zwischen beiden in der zitierten Abhandlung besprochenen Möglichkeiten konnte damals nicht entschieden werden.

Als aussichtsreichste Reaktion zur Entscheidung der Konstitutionsfrage des isomeren Sulfones wurde die Reduktion zum Dihydroisoprenulfon geprüft. Durch Reduktion des Dibromisoprenulfones mit Zinkstaub ließ sich kein Hydrierungsprodukt gewinnen, meist wurde Isoprenulfon A zurückgebildet. Festes Dibromisoprenulfon bildet mit Zinkstaub in kräftig exothermer Reaktion Isopren.

Bei der katalytischen Hydrierung lagern das Sulfon A glatt, das Sulfon B in träger Reaktion 2 Atome Wasserstoff an unter Bildung bei gewöhnlicher Temperatur flüssiger Produkte, deren Identität sich nach Reinigung durch die Überein-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 129, 312 (1931).

Journal f. prakt. Chemie [2] Bd. 131.

stimmung der Schmelzpunkte und des Mischschmelzpunktes nachweisen ließ. Hieraus ist zu schließen, daß die Isomerie der Isoprenulfone A und B nicht auf einer Umlagerung des SO_2 -Restes in eine Sulfinlactonform beruhen kann, weil in diesem Falle die katalytische Hydrierung der beiden Formen A und B einerseits zu Dihydroisoprenulfon, andererseits zu Dihydroisoprenulfonlacton, also zu verschiedenen Produkten führen müßte. Die Identität der Hydrierungsprodukte darf vielmehr als Beweis für die cis-trans-Isomerie der beiden Formen angesehen werden. In Übereinstimmung mit der aus Fällen geometrischer Isomerie gewonnenen Erfahrung muß dem mit A bezeichneten Isoprenulfon die cis-Form und dem höher schmelzenden Isomeren B die trans-Form zugeschrieben werden.¹⁾

Mit der Gewinnung des Dihydroisoprenulfones trat die Frage näher, ob die in der 2. Mitteilung eingehend behandelte Spaltung des Isoprenulfones mittels metallischen Kaliums auch beim entsprechenden gesättigten Sulfon stattfände. Diesbezügliche Versuche ergaben, daß unter diesen Bedingungen keine Aufspaltung des Dihydroisoprenulfones zur Sulfinsäure konstatierbar ist. Hieraus folgt, daß bei gesättigten ringförmigen Sulfonen keine Aussicht auf Sulfonspaltung durch metallisches Kalium besteht.

Reduktion des Dibromisoprenulfones

Wird 1 Teil Dibromisoprenulfon mit 4 Teilen Zinkstaub vermischt, so tritt unter Selbsterwärmung Reaktion ein, die sich bis zu lebhafter Gasentwicklung und Aufblähen des Gemisches steigert. Es werden hierbei Isopren, SO_2 und terpen-

¹⁾ So spricht die geringere Hydrierungsgeschwindigkeit des Isomeren B für die Auffassung als trans-Isoprenulfon. Vgl. z. B. I. E. Muskat u. M. Herrmann, Journ. Am. Chem. Soc. 53, 252 (1931); Paal, Schiederitz, Rauscher, Ber. 64, 1521 (1931).

Durch die Reduktion des Ringgebildes entsteht ein asymmetrisches Kohlenstoffatom. Es ist wahrscheinlich, daß hierbei die beiden Antipoden in gleichen Mengen entstehen, wir es also hier mit einer racemischen Substanz zu tun haben, für deren Zerlegung vorläufig keine Möglichkeiten bestehen.

ähnliche Produkte gebildet. Ein Teil des Schwefeldioxydes wird zu Sulfid reduziert.

1 g Dibromisoprenulfon lieferte mit Zinkstaub und Alkohol, durch $\frac{1}{2}$ stündiges Kochen entbromt, 0,36 g cis-Isoprenulfon (mehr als 90% der Theorie).

Katalytische Hydrierung der Isoprenulfone cis-Isoprenulfon

Die Hydrierung erfolgte nach Skita mit kolloidem Palladium als Katalysator in einer Schüttelente. Das unter geringem Überdruck aus einer Gasbürette zugeführte Wasserstoffvolumen wurde gemessen. Etwa 2 g des Sulfones wurden in 40 ccm Wasser gelöst und zu einer erschöpfend reduzierten kolloiden Palladiumlösung aus 0,1 g PdCl_2 und 0,1 g Gummi arabicum in 20 ccm Wasser zugefügt. Bei lebhaftem Schütteln wurde rasch Wasserstoff verbraucht, die Absorption verlief auch bei geringem Unterdruck weiter. Der nach etwa $\frac{1}{2}$ Stunde erreichte Endpunkt der Wasserstoffaddition war scharf ausgeprägt. Das Reaktionsprodukt wurde mit einigen Tropfen Sodalösung neutralisiert, am Wasserbad eingedampft und der Rückstand mit Äther extrahiert. Aus dem Ätherextrakt ging das Hydrierungsprodukt als gelbliches geruchloses Öl hervor. Es ist löslich in Wasser, insbesondere aber in den gebräuchlichen, mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Ligroin (Sdp. 50°). Die Substanz erstarrt in Kohlensäureschnee krystallinisch. Beim Destillieren bei 12 mm und 125—180° trat teilweise Zersetzung ein. Zur Reinigung wurde bei tiefer Temperatur aus ätherischer Lösung umkrystallisiert. Hierfür wurde das Produkt, nach Behandeln mit Tierkohle in der 6 fachen Äthermenge gelöst, bei -60 bis -70° durch Kühlung mit Äther-Kohlensäureschnee zur Krystallisation gebracht, unter Druck filtriert und mit Äther gewaschen.¹⁾ Das Krystallisat wurde im Vakuum zur Entfernung von Äther und Wasser getrocknet. Schmp. +0,2°.

2,000 g $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4\text{S}$: 829,6 ccm H_2 (760 mm, 0°)
1 Mol: 2,0 Atome H.

¹⁾ Der hierfür benutzte Apparat wird demnächst in der „Mikrochemie“ beschrieben.

trans-Isoprensulfo

Unter den gleichen Arbeitsbedingungen wie sie oben für die cis-Form beschrieben wurden, verlief die Hydrierung viel langsamer und dauerte mehrere Stunden, obwohl schließlich ein Überdruck von 300—400 mm angewandt wurde. Die Aufarbeitung und Reinigung des Reaktionsproduktes durch Umkrystallisieren erfolgte wie oben beschrieben. Schmp. $+0,5^{\circ}$. Mischschmelzpunkt der beiden umkrystallisierten Hydrierungsprodukte: $0,0^{\circ}$.

2,000 g $C_4H_6O_2S$: 333,8 ccm H_2 (760 mm, 0°)
1 Mol: 2,0 Atome H.

Mitteilung aus dem Technologischen Institut der Universität Sofia

Die Umwandlung der Erucasäure in Brassidinsäure durch salpetrige Säure

Von G. Rankoff

(Eingegangen am 4. Juli 1931)

Es gibt eine beträchtliche Zahl von Modifikationen der Methode der Umwandlung von Erucasäure in Brassidinsäure. Als erster stellte J. Websky¹⁾ die Brassidinsäure dadurch her, daß er Erucasäure über Salpetersäure schichtete, in der sich Quecksilber auflöste. Otto Hausknecht²⁾ erwärmte Erucasäure so lange mit verdünnter Salpetersäure auf 60—70°, bis Gasentwicklung eintrat, und kühlte das Gefäß dann sofort mit kaltem Wasser. Fitz³⁾ schmolz Erucasäure und leitete einige Sekunden lang salpetrige Säure ein. C. L. Reimer und W. Will⁴⁾ suchten die bei dem Verfahren von Hausknecht²⁾ immer schneller verlaufende Oxydation dadurch zu vermeiden, daß sie Erucasäure mit verdünnter Salpetersäure nur bis zum Schmelzen erhitzen und dann etwas Natriumnitrit eintragen. F. Stohmann und H. Langbein⁵⁾ änderten die Methode von Reimer und Will in der Weise ab, daß sie Erucasäure mit verdünnter Salpetersäure gelinde erwärmten und unter gutem Schütteln Kaliumnitrit in kleinen Portionen eintrugen. D. Holde und F. Zadeck⁶⁾ gaben folgende genauere Vorschrift: 2 g Erucasäure „Kahlbaum“ werden in 50 ccm 30prozent. Salpetersäure bei 56° C geschmolzen, dann wird vorsichtig innerhalb

¹⁾ Chem. Zentralbl. 1853, 810.

²⁾ Ann. Chem. 143, 55 (1867).

³⁾ Ber. 4, 444 (1871).

⁴⁾ Ber. 19, 3321 (1886).

⁵⁾ A. a. O.

⁶⁾ Dies. Journ. [2] 42, 368 (1890).

⁷⁾ Ber. 56, 2053 (1923).

10 Minuten unter gutem Schütteln Natriumnitrit körnchenweise zugegeben, bis die ölige Schicht vollkommen erstarrt ist.

Nach allen diesen Methoden kann man Erucasäure in Brassidinsäure umwandeln; ganz sicher ist aber der Erfolg nicht. Dementsprechend finden wir auch Angaben in der Literatur, die die Durchführbarkeit jener Verfahrensarten in Zweifel ziehen. So bestritt R. Otto¹⁾ die Einwirkung von salpetriger Säure auf Erucasäure überhaupt. M. C. und Alexander Saytzeff²⁾, ebenso N. Saytzeff gewannen nach der Methode von Reimer und Will³⁾ eine Brassidinsäure vom Schmp. 66 bis 68°, während alle anderen Forscher ihren Schmelzpunkt mit 59—60° (korr. 61,5°) angeben. Neuerdings stellten K. Täufel und E. Spiegelberg⁴⁾ fest, daß die Ausbeute an Brassidinsäure nach der Methode von D. Holde und K. Rietz⁵⁾ sehr unbefriedigend sei. Zu dem gleichen Ergebnis kamen sie auch bei der Reaktion mit Salpetersäure (D. 1,40) und nat. Quecksilber; sie empfehlen daher die von G. Tomow⁶⁾ angegebene Methode. Die betreffende Vorschrift lautet: In eine Lösung von 30 g Erucasäure in 75 g trockenem Aceton werden etwa 10 Minuten lang nitrose Gase (N₂O₃) — bereitet aus Salpetersäure und Arsenitrioxyd — eingeleitet; durch Eiskühlung wird die Temperatur unter 20° gehalten. Aus der lichtgrünen Lösung krystallisiert nach kurzem Stehen die Brassidinsäure vollständig aus. W. Kimura⁷⁾ hat anscheinend die gleiche Erfahrung wie Täufel und Spiegelberg⁸⁾ mit der Methode von Holde und Zadeck⁹⁾ gemacht; er gibt folgende Vorschrift:

¹⁾ Ann. Chem. 127, 184 (1867).

²⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 24, 484 (1892); dies. Journ. [2] 50, 80 (1894).

³⁾ A. a. O.

⁴⁾ Chem. Umschau auf dem Gebiete der Fette, Öle, Wachse und Harze 37, 282 (1930).

⁵⁾ Ber. 57, 101 (1924); vgl. auch D. Holde u. F. Zadeck, Ber. 56, 2053 (1923).

⁶⁾ Die Elaidinreaktion in ihrer Anwendung bei der Isolierung gemischtsäuriger Glyceride im Olivenöl. Diss., München, Techn. Hochschule, 1914.

⁷⁾ Chem. Umschau auf dem Gebiete der Fette, Öle, Wachse und Harze 37, 74 (1930).

⁸⁾ A. a. O.

⁹⁾ A. a. O.

60 g Erucasäure (Schmp. 33,5—34°) werden in 120 g Eisessig gelöst; dann werden 25—30 g Natriumnitrit in kleinen Portionen zugesetzt und die Umlagerung durch 3—3 $\frac{1}{2}$ stündiges Erwärmen auf 55—60° bewirkt. Es wird mit Äther ausgezogen und dieser nach dem Waschen mit Wasser vertrieben. Die Brassidinsäure reinigt man über das Bleisalz und krystallisiert sie häufig aus Alkohol um.

Vergleicht man diese Methoden und besonders die von Holde und Zadeck mit dem neuerdings von Täufel und Spiegelberg sowie von Kimura angegebenen, so ist es klar, daß die erstere sich durch Billigkeit, Einfachheit, schnelle Ausführbarkeit und gute Ausbeute (92,5%) vor den letzteren auszeichnet, die nur 80 und 47% Ausbeute liefern.

In Anbetracht der Kritik, die die Methode von Holde und Zadeck durch M. C. und Alex. Saytzeff, sowie durch Spiegelberg erfahren hat, schien es uns angebracht, sie einer Nachprüfung zu unterwerfen.

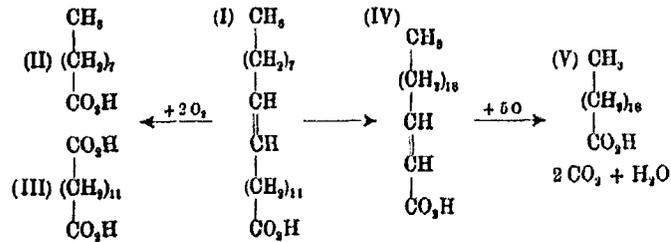
In der Vorschrift von Holde und Zadeck¹⁾ vermißt man eine genaue Angabe der Menge des Natriumnitrits.

Wir haben gefunden, daß man unter sonst gleichbleibenden Bedingungen nicht mehr als 2 g Nitrit auf 10 g Erucasäure anwenden darf, wenn anders man reine Brassidinsäure mit 80—90% Ausbeute bekommen will. Vermehrt man die Menge des Nitrits, so gehen neben der Elaidinierung andere Reaktionen vorstatten, deren Produkte ein Festwerden der öligen Schicht verhindern. Aus der halbflüssigen, zähen, undurchsichtigen Masse haben wir neben Brassidinsäure isoliert: Pelargonsäure, Brassylsäure, Arachinsäure (n-Eicorsansäure) und ein in Petroläther unlösliches stickstoffhaltiges Öl, das mit Wasserdampf unter Bildung von Pelargonsäure zerfällt und bei dem Versuch, es im Vakuum zu destillieren, sich bei etwa 150° in einen dicklichen schwarzen Teer verwandelt.

Die Entstehung von Arachinsäure aus Eruca- oder Brassidinsäure hat insofern etwas Überraschendes, als die letztgenannten Säuren die Doppelbindung zwischen dem 13. und 14. Kohlenstoffatom der Kette haben, und man von vornherein annehmen muß, daß der Angriff an dieser Stelle einsetzt. Der

¹⁾ A. a. O. S. 2053.

Hauptsache nach ist das auch der Fall, indem bei der Oxydation der Erucasäure (I) Pelargonsäure (II) und Brassylsäure (III) entstehen:



Nebenher verläuft aber auch bei der Einwirkung von salpetriger Säure eine Isomerisierung der $\Delta 13-14$ -Säuren (I) zur $\Delta 2-3$ -Säure mit 22 C-Atomen (IV) und diese liefert die Arachinsäure (V).

Eine solche Verschiebung der Doppelbindung haben bereits die Autoren angenommen, die die Bildung von Palmitinsäure aus Öl- oder Elaidinsäure und von Arachinsäure aus Eruca- oder Brassidinsäure beim Schmelzen mit Kali beobachtet haben.¹⁾

Ferner hat bereits v. Großmann²⁾ bekannt gegeben, daß bei der Oxydation von Behenolsäure u. a. Arachinsäure erhalten hat und das gleiche beobachteten M. Fileti und G. Ponzio³⁾ für die Erucasäure.

Beschreibung der Versuche

Zu den Versuchen wurde Erucasäure „Kahlbaum“ vom Schmp. $33,5^\circ$ und Natriumnitrit „zur Analyse“ verwendet.

Die Elaidinierung wurde durchweg folgendermaßen ausgeführt.

In einem 350 ccm-Becherglas wurden 250 ccm 30prozent. Salpetersäure auf 56° erwärmt; 10 g Erucasäure wurden hinzugegeben und durch Umschütteln zum Schmelzen gebracht;

¹⁾ Vgl. Varrentrapp, Ann. Chem. 35, 196 (1840); Edmed, Soc. 73, 627 (1897); Fitz, Ber. 4, 442 (1871); Goldschmidt, Chem. Zentralbl. 1877, 623 u. a. m.

²⁾ Ber. 26, 639 (1893).

³⁾ Dies. Journ. [2] 48, 330 (1893).

dann wurde unter Aufrechterhaltung der Temperatur zwischen 54 und 58° und unter ständigem Schütteln und Rühren mit dem Thermometer innerhalb 10—12 Minuten das vorher zerriebene und abgewogene Natriumnitrit körnchenweise eingetragen.

Nachdem 1,5 g Nitrit zugegeben sind, erstarrt die ölige Schicht fast vollkommen. Die reinweiße rohe Brassidinsäure wird zweimal mit heißem Wasser umgeschmolzen und aus 150 ccm 96 prozent. Alkohol umkrystallisiert. Man erhält 7,5 g (75% d. Th.) schneeweiße Säure vom konstanten Schmelzpunkt 61,5° (korr.), $N_D^{100} = 1,4347$. Das Dibromid schmilzt bei 54°.

Verwendet man 2 g Natriumnitrit, so erstarrt das Öl vollkommen zu einer schneeweißen Krystallmasse. Aus dieser erhält man bei der beschriebenen Reinigung 9,1 g (91% d. Th.) Brassidinsäure von den gleichen Eigenschaften.

Setzt man aber 3 g Natriumnitrit hinzu, so setzt sich zwar nach dem Einrühren der ersten Portion Nitrit eine Krystallmasse an den Wänden des Glases an; bei der weiteren Zugabe des Salzes erstarrt das Öl aber nicht vollkommen, sondern man erhält eine halbfeste Masse.

Bei der Aufarbeitung in der beschriebenen Weise erhielten wir nach dem ersten Umkrystallisieren aus Alkohol zwar 3,1 g Krystalle vom Schmp. 59—60°. Der Schmelzpunkt änderte sich aber bei jeder neuen Krystallisation und stieg bis auf 65—66°. Die Krystalle waren also nicht einheitlich und unser Ergebnis erklärt den Befund von M. C. und Alex. Saytzeff, die der Brassidinsäure den unrichtigen Schmp. 66—68° gaben.

Bei Versuchen mit 4, 6, 10 und 15 g Nitrit erstarrt das Öl überhaupt nicht, sondern man bekommt eine gelbe, halbfeste, häufig zähe Masse, aus der beim Umkrystallisieren Produkte mit wechselndem Schmelzpunkt isoliert werden können. Der Prozeß der Isomerisierung wird also von anderen Reaktionen, insbesondere Oxydationsvorgängen, überwuchert.

Bei der Oxydation von Erucasäure mit Salpetersäure (D. 1,48) erhalten M. Fileti und G. Ponzio¹⁾ ein Gemisch von Pelargonsäure, Brassylsäure, Arachinsäure und Dinitrononan.

¹⁾ A. a. O.

Joh. Jeger¹⁾ bekam bei der Spaltung der Additionsprodukte von Stickstofftetroxyd an Erucasäure Pelargonsäure und Brassylsäure.

Bisher war man der Ansicht, daß die salpetrige Säure nur isomerisierend auf Erucasäure wirkte. Wir haben aber festgestellt, daß das nur bei der Benutzung kleinerer Mengen salpetriger Säure zutrifft, während bei Vermehrung ihrer Quantität eine halb feste Masse entsteht, die Oxydationsprodukte enthält.

Um diese genau zu charakterisieren, haben wir folgende Versuche durchgeführt. Unter den gleichen Bedingungen, wie sie oben beschrieben sind, setzten wir in 10 Minuten 16 g Natriumnitrit zu. Die wäßrige Flüssigkeit färbte sich zu Anfang gelb und an den Wänden des Glases setzten sich wenige Krystalle an.

Bei der weiteren Zugabe von Nitrit erstarrte das Öl nicht, sondern begann zu schäumen, es entwickelte sich Stickstofftetroxyd und die wäßrige Flüssigkeit wurde gelbgrün. Nachdem das ganze Nitrit eingetragen war, wurde die Reaktionsmasse in etwa 500 ccm eiskaltes Wasser gegossen, wobei das Öl zu einer farblosen gelben Masse gestand. Dieses Produkt wurde mit Wasser bis zum Kochen erhitzt. Unter Entwicklung eines farblosen Gases schäumte es auf und schmolz zu einer nicht ganz klaren Flüssigkeit, die auf Eis wiederum halb fest wurde. Die Produkte von drei derartigen Versuchen wurden vereinigt und aufgearbeitet.

Die zu Beginn der drei Versuche an den Glaswänden angesetzten Krystalle (insgesamt 1,1 g) wurden getrennt verarbeitet und ergaben nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Alkohol 0,8 g Brassidinsäure mit den oben beschriebenen Eigenschaften.

Das halb feste Hauptprodukt wurde in 100 ccm 96 prozent. warmem Alkohol gelöst und zur Krystallisation erkalten gelassen. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol zeigte die Substanz den konstanten Schmp. 75°.

0,1332 g Subst.: 0,3758 g CO₂, 0,1506 g H₂O.

C ₂₀ H ₄₀ O ₂ (312,32)	Ber. C 76,84	H 12,91
	Gef. „ 76,94	„ 12,65

¹⁾ Dies. Journ. [2] 86, 539 (1912).

0,5826 g Subst. verbrauchten zur Neutralisation 17,04 ccm n/10-KOH.

Ber. N.-Z. 179,58	M. 812,12
Gef. „ 179,51	„ 812,55

Die Analysen und die sonstigen Eigenschaften beweisen, daß die Substanz Arachinsäure ist; Ausbeute 1,2 g aus 30 g Erucasäure.

Das ursprüngliche alkoholische Filtrat wurde mit Eis-Kochsalzmischung tief gekühlt, die dabei ausgeschiedenen Krystalle (A) auf einem Filter gesammelt und beiseite gestellt. Aus dem Filtrat wurde der Alkohol durch Erwärmen im Wasserbade verjagt; dabei blieb ein gelbes, zähes Öl zurück. Nach Übergießen mit 100 ccm Petroläther (Sdp. 80—50°) und Erwärmen am Rückflußkühler löste sich das Öl vollständig. Die leicht opalisierende Flüssigkeit trübte sich beim Herausnehmen aus dem Wasserbad und schied ein gelbes Öl ab.

Die noch warme, trübe Petrolätherlösung wurde abgessen und das im Kolben zurückbleibende Öl noch dreimal mit je 100 ccm Petroläther ausgekocht. Das unlöslich bleibende Öl (B) wurde wiederum beiseite gestellt.

Der Petrolätherextrakt wurde auf etwa 150 ccm eingeengt und zur Krystallisation bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden mit der Krystallmasse (A) vereinigt, während die Aufarbeitung des Filtrats (C) später beschrieben werden wird.

Die vereinigten Krystalle wurden viermal mit je 150 ccm Petroläther eine halbe Stunde im Rückflußkühler gekocht; dabei bleibt immer ein Teil der Krystallmasse (D) ungelöst. Die Petrolätherlösungen wurden wiederum auf etwa 150 ccm eingeengt und die sich ausscheidenden Krystalle bei gewöhnlicher Temperatur umkrystallisiert. Dabei stieg der ursprünglich beobachtete Schmp. 81—82° andauernd bis auf 90—91°.

Auch die eingeengten Petroläthermutterlauge hinterlassen Krystalle, die beim Umlösen aus Alkohol wechselnden Schmelzpunkt zeigten. Die Substanz war demnach nicht einheitlich; ihre schlechte Löslichkeit in Petroläther und ihr Schmelzpunkt lassen vermuten, daß es sich um Behenoxylsäure handelt.¹⁾

¹⁾ Für Behenoxylsäure hat O. Hausknecht [Ann. Chem. 143, 46 (1867)] den Schmp. 90—91°; O. v. Großmann [Ber. 26, 644 (1893)] 93,5° und A. Spieckermann [Ber. 29, 812 (1896)] 95° gefunden.

Die in warmem Petroläther unlöslichen Krystalle (D) zeigten nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Wasser und verdünntem Alkohol den konstanten Schmp. 112,6°.

0,1582 g Subst.: 0,3592 g CO₂, 0,1358 g H₂O.

C ₁₈ H ₂₄ O ₂ (244,196)	Ber. C 68,88	H 9,90
	Gef. „ 68,94	„ 9,92

Demnach liegt Brassylsäure vor.

Von dem petrolätherischen Filtrat (C) wurde das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand mit Kalilauge verseift und das gebildete Salz mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt, wobei sich ein dickes Öl abscheidet. Dieses wurde in Äther aufgenommen und nach dem Verjagen des Äthers mit Wasserdampf destilliert. In der Vorlage kondensierte sich ein schwach riechendes Öl, das in Äther aufgenommen wurde. Die mit Natriumsulfat getrocknete Lösung hinterließ ein Öl, das bei 0° krystallisierte und bei Zimmertemperatur wieder flüssig wurde.

Zur Reinigung wurde es in Ammoniak gelöst und mit Chlorcalcium versetzt. Der Niederschlag wurde zweimal aus Methylalkohol umkrystallisiert. Die aus dem Calciumsalz wieder ausgeschiedene Säure erstarrt in einer Eiskochsalzmischung zu einer farblosen Krystallmasse vom Schmp. 12°.

Das Vorliegen von Pelargonsäure bestätigt die Analyse:

0,1474 g Subst.: 0,3685 g CO₂, 0,1616 g H₂O.

C ₉ H ₁₆ O ₂ (158,144)	Ber. C 68,29	H 11,47
	Gef. „ 68,18	„ 11,50

Das in Petroläther unlösliche Öl (B) ist stickstoffhaltig. Bei der Destillation mit Wasserdampf gehen langsam aber andauernd Öltropfen über, aus denen wir Pelargonsäure gewinnen konnten. Der Rückstand bildet bei Zimmertemperatur ein mit einigen Kryställchen durchsetztes Öl, das ebenso wie das Hauptreaktionsprodukt mit Alkohol und Äther aufgearbeitet wurde.

Das als in Petroläther unlöslich zurückgewonnene Öl war immer noch stickstoffhaltig; beim Versuch, es im Vakuum zu destillieren, trat bei etwa 150° Zersetzung unter Bildung eines schwarzen Teeres ein, von dessen weiterer Untersuchung wir abgesehen haben.

Mitteilungen aus der Chem. Abt. des Deutschen Hygienischen
Institutes, Prag

Chinolinderivate, XXVII

Derivate der 2-Phenyl-3-methyl-chinolin-4-carbonsäure

Von Hanns John

(Eingegangen am 20. Juli 1931)

Versuche, den Methyl- und Äthylester der 2-Phenyl-3-methyl-chinolin-4-carbonsäure durch Erwärmen derselben mit den entsprechenden Alkoholen bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure zu erhalten, waren bisher ergebnislos. — Behandlung des Säurechlorides mit Methylalkohol ergab in fast quantitativer Ausbeute den Methylester, Alkohol in gleicher Menge den schwer verseifbaren Äthylester. — Einwirkung von 100 proz. Hydrazin-Hydrat auf diesen Ester führte trotz zahlreicher Variationen der Bedingungen vorläufig nicht zum Hydrazid, während diese Verbindung durch Verreiben des Säurechlorides mit Hydrazin-Hydrat bei Zimmertemperatur unter den nachstehend wiedergegebenen Verhältnissen zu 80% d. Th. entsteht. — Zuzolge der sehr geringen Beständigkeit des Säureazides mußte von der Darstellung des 2-Phenyl-3-methyl-4-chinoly-urethans zunächst abgesehen werden.

Beschreibung der Versuche

(Mitbearbeitet von Hermann Ottawa)

2-Phenyl-3-methyl-chinolin-4-carbonsäure-chlorid,
 $C_6H_5 \cdot C_6H_4N \cdot CH_3 \cdot CO \cdot Cl$

15 g nach H. John¹⁾ dargestellte 2-Phenyl-3-methyl-chinolin-4-carbonsäure (Schmp. 299°) werden mit 100 ccm Thionylchlorid 3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 131, 266 (1931).

Dann wird die Flüssigkeit abdestilliert, der Kolben so lange evakuiert, bis der Geruch nach Thionylchlorid fast verschwunden ist, der Krystallkuchen mit etwa 200 ccm trockenem, alkoholfreiem Äther gewaschen und im Vakuum über festem Kali aufbewahrt. Menge: 16,3 g Chlorhydrat.

0,4002 g Subst.: 25,3 ccm n/10-AgNO₃.¹⁾

C₁₁H₁₁ONCl₂ Ber. 24,9 ccm.

2-Phenyl-3-methyl-chinolin-4-carbonsäure-methylester,



2 g Säure-chlorid werden mit 30 ccm absol. Methylnalkohol 3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, hierauf etwa 20 ccm Alkohol abdestilliert und der Inhalt des Kolbens in 50 ccm 2n/l-Soda gegossen. Es scheidet sich ein Öl ab, das zu einer grauweißen, krystallinischen Masse erstarrt, die chlorfrei und neutral gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet wird. Menge: 2 g. Schmp. 70—71°. Aus 50 ccm Äther 1,9 g weißer, prismatischer Krystalle, die bei 76° schmelzen.

0,2102 g Subst.: 9,2 ccm N (18°, 737 mm).

C₁₈H₁₇O₂N Ber. N 5,05 Gef. N 5,12

Der Methylester löst sich bei Zimmertemperatur in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

2-Phenyl-3-methyl-chinolin-4-carbonsäure-äthylester,



60 g Säure-chlorid und 400 ccm absol. Alkohol werden 3 Stunden wie vorstehend erhitzt und der Versuch analog aufgearbeitet. Ergebnis: 56,6 g Substanz vom Schmp. 46—48°. Aus 250 ccm Äther 54,9 g prismatischer Krystalle, die bei 50° schmelzen. Nachfolgende Umkrystallisation aus 800 ccm 70 prozent. Alkohol unter Zuhilfenahme von ein wenig Tierkohle ergibt 52,7 g feiner, farbloser Nadeln. Schmp. 51°.

¹⁾ H. Meyer, Monatsch. 22, 109, 415 (1901).

0,2134 g Subst.: 9,1 ccm N (20°, 740 mm).

$C_{19}H_{17}O_2N$ Ber. N 4,81 Gef. N 4,70

Der Äthylester löst sich bei Zimmertemperatur in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

2-Phenyl-3-methyl-chinolin-4-carbonsäure- β -chlor-
äthylester,

$C_6H_5 \cdot C_9H_7N \cdot CH_3 \cdot COO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Cl$

3 g Säure-chlorid und 3 g β -Chlor-äthylalkohol werden 8 Stunden im Toluolbade erhitzt. Dann wird die braune, dicke Flüssigkeit in etwa 20 ccm Wasser gegossen, die entstandene Lösung unter Kühlung mit 2n/1-Soda schwach alkalisch gemacht, die Fällung chlorfrei und neutral gewaschen und auf Ton im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Menge: 1,8 g. Schmp. 73°. — Aus dem alkalischen Filtrat und dem Waschwasser werden durch Ansäuern mit Essigsäure 1,1 g 2-Phenyl-3-methyl-chinolin-4-carbonsäure gewonnen. — Umkrystallisation des Esters aus 20 ccm 70-prozent. Methylalkohol erhöht den Schmelzpunkt auf 79°. Nachfolgende Umkrystallisation aus 80 ccm Äther liefert 1,5 g weißer Prismen, die bei 81° schmelzen.

0,2810 g Subst.: 10,8 ccm N (21°, 740 mm).

$C_{19}H_{16}O_2NCl$ Ber. N 4,31 Gef. N 4,68

0,2578 g Subst.: 0,1070 g AgCl.

$C_{19}H_{16}O_2NCl$ Ber. Cl 10,76 Gef. Cl 10,72

Der β -Chlor-äthylester löst sich leicht in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

2-Phenyl-3-methyl-chinolin-4-carbonsäure-n-propyl-
ester,

$C_6H_5 \cdot C_9H_7N \cdot CH_3 \cdot COO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$

2 g Säure-chlorid werden mit 30 ccm absol. n-Propylalkohol 3 Stunden wie früher erwärmt, dann etwa 20 ccm Alkohol abdestilliert, der Inhalt des Kolbens in 50 ccm 2n/1-Soda gegossen, das dunkelgelbe Öl in 50 ccm Äther gelöst und der Äther nach Trocknen mit Natriumsulfat abdestilliert. Das zurückbleibende hellgelbe Öl, das auch nach langem Stehen

im Eisschrank nicht erstarrt, wird in wenig Alkohol gelöst und diese Lösung so lange mit alkoholischer Pikrinsäurelösung versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Die Menge des so erlangten Pikrats beträgt 1,3 g. Schmp. 159°. Umkrystallisation aus 50 ccm absol. Alkohol ergibt 1,15 g monokliner, bei 102° schmelzender Krystalle. Nachfolgende Umkrystallisation aus 40 ccm Methylalkohol erhöht den Schmelzpunkt auf 103°.

0,1980 g Subst.: 17,9 ccm N (18°, 741 mm).

$C_{10}H_{13}O_6N_4$ Ber. N 10,29 Gef. N 10,18

Das Pikrat des n-Propylesters ist bei Zimmertemperatur in Alkohol schwer löslich.

2-Phenyl-3-methyl-chinolin-4-carbonsäure- β -diäthylamino-äthylester,

$C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot N \cdot CH_3 \cdot COO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N : (C_2H_5)_2$

1 g 2-Phenyl-3-methyl-chinolin-4-carbonsäure- β -chlor-äthylester (Schmp. 81°) und 0,55 g wasserfreies Diäthylamin werden in einem Einschlußrohr 10 Stunden im siedenden Wasserbade erhitzt und das Produkt in der vorstehend beschriebenen Weise als Pikrat isoliert. Ergebnis: 1,2 g kleiner, prismatischer Krystalle vom Schmp. 183—184°. Nachfolgende zweimalige Umkrystallisation aus je 30 ccm Alkohol liefert 1 g scharf bei 185° schmelzende Substanz.

0,1235 g Subst.: 13,9 ccm N (19°, 740 mm).

$C_{20}H_{29}O_6N_2$ Ber. N 11,84 Gef. N 11,71

Die Löslichkeit dieses Pikrates ist der des eben erwähnten gleich.

2-Phenyl-3-methyl-chinolin-4-carbonsäure-diäthylamid,

$C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot N \cdot CH_3 \cdot CO \cdot N : (C_2H_5)_2$

5 g Säure-chlorid werden in 40 ccm trockenem Benzol aufgeschlämmt, 1,4 g wasserfreies Diäthylamin zugesetzt und diese Mischung 6 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dieser Zeit wird die Flüssigkeit abdestilliert, der Rückstand bei 100° getrocknet, mit 50 ccm 2n/1-Soda verrieben und chlorfrei und neutral gewaschen. — Aus dem Filtrat werden durch

Ansäuern mit Essigsäure 1,9 g bei 299° schmelzender 2-Phenyl-3-methyl-chinolin-4-carbonsäure erhalten. — Das Produkt wird im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Menge: 3,2 g. Schmp. 96°. Aus 80 ccm Xylol 3 g stark glänzender, weißer, prismatischer Krystalle, die bei 124° schmelzen. Diese Substanz wird in n/10-Salzsäure gelöst, die Lösung filtriert, das Filtrat mit Ammoniak alkalisch gemacht und der Niederschlag wie früher gewaschen und getrocknet. Umkrystallisation des so erlangten bei 127° schmelzenden Produktes aus 60 ccm Chlorbenzol läßt keine Erhöhung des Schmelzpunktes beobachten.

0,2220 g Subst.: 17,8 ccm N (19°, 741 mm).

$C_{11}H_{12}ON$, Ber. N 8,81 Gef. N 8,90

Das Diäthylamid löst sich fast nicht in Wasser, Äther und Petroläther, leicht in Methyl- und Äthylalkohol, schwerer in n- und i-Propyl-, Amylalkohol, Benzol, Toluol, Xylol und Chlorbenzol.

Chlorhydrat und Sulfat sind sehr leicht löslich. Das Nitrat bildet prismatische, leicht lösliche Platten.

Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung dieser Base in der Hitze leicht lösliche undeutlich ausgebildete Krystalle, Kaliumchromat prismatische, schräg abgestumpfte, meist in Drusen vereinigte Nadeln, Kaliumferrocyanid einen leicht löslichen Niederschlag. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung eine amorph erscheinende, braune Fällung. Das Pikrat ist in Alkohol sehr leicht löslich.

2-Phenyl-3-methyl-chinolin-4-carbonsäure-hydrazid,
 $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot N \cdot CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$

15 g Säure-chlorid werden mit trockenem, alkoholfreiem Äther überschichtet und tropfenweise unter beständigem Verreiben 3 g 100 Prozent Hydrazin-Hydrat hinzugefügt. Es entsteht eine zähe Masse, die sich — möglichst verteilt und mit Äther bedeckt — nach etwa 6 Stunden in ein grauweißes, festes Produkt verwandelt, das nach Zusatz von 0,3 g 100proz. Hydrazin-Hydrat weitere 3 Stunden unter Äther stehen gelassen wird. Dann wird der Äther durch Abgießen entfernt, die Substanz mit etwa 200 ccm n/10-Soda verrieben, alkalisch und chlorfrei gewaschen und erst bei Zimmertemperatur, hierauf

im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Menge: 14,3 g. Schmp. 136°. — Aus dem gelben alkalischen Filtrat, dem das Waschwasser zugefügt ist, werden nach Einengen der Flüssigkeiten durch Ansäuern mit Essigsäure 1,1 g 2-Phenyl-3-methylchinolin-4-carbonsäure erhalten. — Die 14,3 g werden in n/10-Salzsäure gelöst, die lauwarme Lösung nach Zusatz von ein wenig Tierkohle filtriert und das Filtrat unter Kühlung mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht. Nach 12 stündigem Stehen im Eisschrank wird der rein weiße Niederschlag chlorfrei und neutral gewaschen und getrocknet. Menge: 13,7 g. Schmp. 139°. Umkrystallisation aus 300 ccm 70proz. Alkohol erhöht den Schmelzpunkt auf 141°.

0,2087 g Subst.: 27,8 ccm N (20°, 744 mm).

$C_{17}H_{16}ON_2$ Ber. N 15,16 Gef. N 15,22

Das Säure-hydrazid löst sich in Methyl-, Äthyl-, n- und i-Propyl-, Amylalkohol, Chloroform, schwerer in Benzol, Toluol, Xylol und Chlorbenzol.

Das Chlorhydrat bildet sehr feine, lange, meist in kugligen Aggregaten vereinigte Nadeln, das Sulfat ist sehr leicht löslich, das Nitrat krystallisiert in kleinen, in der Hitze leicht löslichen Rhomboedern.

Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung dieser Base einen in der Hitze leicht löslichen, undeutlich krystallisierten Niederschlag, Kaliumchromat kleine, amorph erscheinende Flocken, Kaliumferrocyanid eine in der Hitze leicht lösliche Fällung. — Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung der Substanz eine braune Abscheidung. Das Pikrat kommt aus Alkohol in kleinen Prismen, die bei 215° schmelzen.

Iso-propyliden-(2-phenyl-3-methylchinolin-4-carbonsäure)-hydrazid,

$C_6H_5.C_6H_4N.CH_2.CO.NH.N:C(CH_2)_3$

3 g Säure-hydrazid (Schmp. 141°) werden mit 30 ccm wasserfreiem Aceton 5 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, dann wird abgekühlt, die weißen Krystalle abfiltriert und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Menge: 2,9 g. Schmelzpunkt 144°. Umkrystallisation aus 50 ccm 70prozent. Methylalkohol erhöht denselben auf 150°. Nachfolgende Umkrystallisation aus 40 ccm Benzol ergibt 2,3 g kleiner, nadelförmiger Krystalle, die bei 151° schmelzen.

0,1003 g Subst.: 23,1 ccm N (20°, 741 mm).

$C_{20}H_{19}ON_3$ Ber. N 13,24 Gef. N 13,15

Das Iso-propyliden-hydrazid löst sich bei Zimmertemperatur leicht in Methylalkohol, schwerer in Äthylalkohol schwer in Äther, Petroläther, Benzol, Toluol und Xylol.

p-Amino-methyl-benzyliden-(2-phenyl-3-methyl-chinolin-4-carbonsäure)-hydrazid,

$C_6H_5 \cdot C_6H_4N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N : C : CH_2 \cdot (C_6H_4 \cdot NH_2)$

3 g Säure-hydrazid, 1,65 g p-Amino-acetophenon und 50 ccm absol. Alkohol werden 5 Stunden wie vorstehend erhitzt und der Versuch in gleicher Weise aufgearbeitet. Ergebnis: 4,8 g Substanz vom Schmp. 239°. Umkrystallisation aus 100 ccm Alkohol erhöht denselben auf 241°.

0,1972 g Subst.: 25,1 ccm N (19°, 737 mm).

$C_{20}H_{19}ON_4$ Ber. N 14,21 Gef. N 14,10

Das p-Amino-methyl-benzyliden-hydrazid löst sich bei Zimmertemperatur leicht in Methyl-, schwerer in Äthyl-, n- und i-Propylalkohol, fast nicht in Äther, Benzol, Toluol, Xylol und Chlorbenzol. In der Hitze ist es mit Ausnahme von Benzol und Toluol in den letztgenannten Lösungsmitteln leicht löslich.

2-Phenyl-3-methyl-chinolin-4-carbonsäure-azid,

$C_6H_5 \cdot C_6H_4N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N_3$

10 g Säure-hydrazid werden in 100 ccm n/2-Salzsäure gelöst, die filtrierte Lösung auf -10° abgekühlt, unter lebhaftem Rühren bei mindest -5° eine Lösung von 5,12 g Natriumnitrit in 100 ccm Wasser innerhalb von 30 Minuten zugegossen, der hellgelbe Niederschlag rasch mit 300 ccm Eiswasser gewaschen und auf Ton im Vakuum über frischgeschmolzenem Chlorcalcium und Schwefelsäure getrocknet. Menge: 9,8 g.

N,N'-Bis-(2-phenyl-3-methyl-4-chinoly)-harnstoff,

$(C_6H_5 \cdot C_6H_4N \cdot CH_2 \cdot NH_2)_2CO$

5 g Säure-azid werden mit 300 ccm Wasser 8 Stdn. unter Rückflußkühlung erhitzt. Nach 24stündigem Stehen im Eisschrank wird die Substanz abgesaugt und bei 100° getrocknet. Menge: 4,1 g. Schmp. 275—278°. Umkrystallisation

20°

aus 300 ccm n/2-Salzsäure ergibt 4 g Krystalle, die bei 279° schmelzen.

0,2124 g Subst.: 21,5 ccm N (19°, 740 mm).

$C_{10}H_{10}ON_4$ Ber. N 11,84 Gef. N 11,25

Der Harnstoff löst sich in Methyl-, Äthyl- und n-Propylalkohol, etwas schwerer in i-Propyl- und Amylalkohol, schwer in Benzol, Toluol und Xylol, fast nicht in Wasser und Äther.

Das Chlorhydrat bildet prismatische Krystalle, die in heißer Salzsäure leicht löslich sind, über 300° schmelzen und durch Wasser hydrolysieren. Das Sulfat sehr feine, oft zu kugeligen Aggregaten vereinigte Nadeln, das Nitrat prismatische Nadeln.

Quecksilberchlorid erzeugt in der salzsauren Lösung dieses Chinolinderivates einen flockig-kristallinen, in der Hitze schwer löslichen Niederschlag, Kaliumchromat und Kaliumferrocyanid undeutliche, schwer lösliche Fällungen. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung der Substanz Abscheidung dunkelgefärbter Krystalle.

Das Pikrat kommt aus Alkohol in kleinen, meist kugelförmigen Drusen.

Mitteilungen aus der Chem. Abt. des Deutschen Hygienischen Institutes
Prag

Chinolinderivate, XXVIII

2-Phenyl-3-methyl-4-amino-chinolin und 2-Phenyl-3-methyl-4-chlor-chinolin

Von **Hanns John**

(Eingegangen am 28. Juli 1931)

Die in der vorangehenden Abhandlung¹⁾ erörterten Eigenschaften des dort beschriebenen 2-Phenyl-3-methyl-chinolin-4-carbonsäure-azides gaben Veranlassung, die obengenannte Base aus dem Säure-amid darzustellen. Die Ausbeute betrug hierbei vorläufig 42,7% d. Th. — Aus dieser Base wurde zunächst das 2-Phenyl-3-methyl-4-chlor-chinolin gewonnen, bei dessen Bereitung in den meisten Fällen in geringer Menge eine wohl als das 2-Phenyl-3-methyl-4-oxy-chinolin zu bezeichnende Substanz entstand.

Die oben genannten Verbindungen bilden Ausgangsstoffe.

Beschreibung der Versuche

(Mitbearbeitet von **Hermann Ottawa**)

2-Phenyl-3-methyl-chinolin-4-carbonsäure-amid,



3 g nach H. John²⁾ bereitetes 2-Phenyl-3-methyl-chinolin-4-carbonsäure-chlorid werden mit 50 ccm eisgekühltem, konz. Ammoniak verrieben. Nach kurzem Stehen im Kältegemisch wird die grauweiße Substanz chlorfrei und neutral gewaschen, im Vakuum über Schwefelsäure und bei 100° getrocknet. Menge: 2,8 g. Schmp. 281°. Umkrystalli-

¹⁾ H. John, dies. Journ. (2) 131, 801 (1931).

²⁾ Dies. Journ. a. a. O.

sation aus 200 ccm Xylol liefert 2,5 g kurzer, feiner Nadeln, die bei 286° schmelzen.

0,2041 g Subst.: 13,4 ccm N (21°, 741 mm).

$C_{17}H_{14}ON_2$ Ber. N 10,68 Gef. N 10,79

Das Säure-amid ist bei Zimmertemperatur fast unlöslich in Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, Amylalkohol, Äther, Benzol, Toluol, Xylol und Chlorbenzol. In der Hitze löst es sich leicht in den Alkoholen, schwerer in den Kohlenwasserstoffen, von diesen am leichtesten in Xylol.

Das Chlorhydrat bildet feine, haarförmige Nadeln, das Sulfat regelmäßig geformte Rhomboeder, das Nitrat ist sehr leicht löslich.

Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung sehr kleine, oft in kugelförmigen Aggregaten angeordnete Nadeln, Kaliumchromat große, gelbe, plattenförmige Krystalle, Kaliumferrocyanid sehr kleine Prismen. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung Auscheidung verzweigter krummer Nadeln. Das Pikrat kommt aus Alkohol in kleinen Prismen.

2-Phenyl-3-methyl-4-amino-chinolin,

$C_6H_5 \cdot C_6H_3N \cdot CH_3 \cdot NH_2$

10 g fein gepulvertes Säure-amid (Schmp. 286°) werden portionsweise mit 1000 ccm einer 3,3prozent. Kaliumhypobromidlösung (33 g Ätzkali und 5 ccm Brom, gelöst in 1000 ccm Wasser) verrieben und diese Aufschlammung allmählich auf 80—90° erwärmt. Hierbei färbt sich die Flüssigkeit gelbbrot und die feste Substanz verwandelt sich unter Rotfärbung in eine flockige Masse. Sobald dieser Vorgang beendet erscheint, wird filtriert und das hellgelbe Filtrat auf dem Drahtnetz zum schwachen Sieden erhitzt, wodurch sich die Lösung trübt und prismatische Krystalle ausfallen. Diese werden nach 24 stündigem Stehen im Kühlschrank gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Menge: 3,8 g. Schmp. 114—116°. — Aus dem alkalischen Filtrat und dem Waschwasser werden 0,7 g 2-Phenyl-3-methyl-chinolin-4-carbonsäure vom Schmp. 296° erhalten. — Die auf dem Filter verbliebene Substanz wiegt 4,8 g, schmilzt bei 280° und kann als Ausgangsmaterial identifiziert werden. — Das bei 114—116° schmelzende Produkt wird in 80 ccm n/2-Salzsäure gelöst,

die Lösung filtriert und dem Filtrate 20 ccm konz. Salzsäure zugefügt. Die ausfallenden feinen, farblosen Nadeln wiegen nach Trocknen 2,7 g. Schmelzpunkt über 300°. Umkrystallisation aus 20 ccm Wasser, nachfolgend aus 20 ccm Alkohol liefert 2,5 g prismatischer Krystalle.

0,2578 g Subst.: 20,2 ccm N (18°, 739 mm). — 0,2112 g Subst.: 0,1927 g AgCl.

$C_{16}H_{16}N_2Cl$	Ber. N 11,12	Cl 12,21
	Gef. „ 11,01	„ 12,08

Zerlegung dieses salzsauren Salzes mit Ammoniak ergibt schön ausgebildete Prismen, die bei 118° schmelzen.

0,2408 g Subst.: 24,2 ccm N (20°, 740 mm).

$C_{16}H_{14}N_2$	Ber. N 11,96	Gef. N 11,78
-------------------	--------------	--------------

Das Amin löst sich bei Zimmertemperatur leicht in den gebräuchlichen aliphatischen Alkoholen, Äther und Chloroform, schwerer in Benzol und Toluol.

Das Sulfat bildet haarförmige, leicht lösliche, das Nitrat feine farblose Nadeln.

Quecksilberchlorid und Kaliumchromat fällen aus der salzsauren Lösung der Base feine, in der Hitze lösliche Nadeln, Kaliumferrocyanid kleine, gelbe, schräg abgestumpfte, schwer lösliche Prismen, Platinchlorid einen schwer löslichen, krystallinischen Niederschlag. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung Abscheidung fiederförmig verzweigter, dunkler Nadeln. Das Pikrat kommt aus Alkohol in gut ausgebildeten Rhomboedern, die bei 265° schmelzen.

Die Base löst sich fast farblos in konz. Schwefelsäure. Diese Lösung färbt sich auf Zusatz von 1 Tropfen verd. Salpetersäure gelbbraun, durch 1 Tropfen verd. Natriumnitritlösung rotbraun.

2-Phenyl-3-methyl-4-acetylamino-chinolin,



1 g Amin (Schmp. 118°) werden mit 10 ccm Essigsäureanhydrid 5 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Dann wird zur Trockne gebracht und der Rückstand aus 10 ccm Alkohol umkrystallisiert. Die Menge der so erlangten, farblosen Prismen beträgt 1,1 g. Schmp. 162°. Umkrystallisation aus 10 ccm Methylalkohol liefert 1 g stark glänzender, prismatischer Nadeln vom gleichen Schmelzpunkt.

0,1854 g Subst.: 16,8 ccm N (18°, 740 mm).

$C_{10}H_{16}ON_2$ Ber. N 10,14 Gef. N 10,21

Das Acetylprodukt löst sich in Methyl-, Äthyl-, n-, i-Propyl-, Amylalkohol, Chloroform, etwas schwerer in Benzol, Toluol, Xylol, fast nicht in Wasser.

2-Phenyl-3-methyl-4-chlor-chinolin,

$C_6H_5 \cdot C_9H_7N \cdot CH_3 \cdot Cl$

1,5 g fein gepulvertes 2-Phenyl-3-methyl-4-amino-chinolin-Chlorhydrat werden durch Verreiben in 30 ccm konz. Salzsäure (D. 1,19) bei Zimmertemperatur suspendiert, diese Aufschlammung auf -14° abgekühlt und unter lebhaftem Rühren eine Lösung von 0,7 g 90prozent. Kaliumnitrit in 20 ccm Wasser innerhalb von $1-1\frac{1}{2}$ Stunden zutropfen gelassen und hierbei die Temperatur auf mindest -10° gehalten. Dann wird eine Stunde weitergerührt, eine Stunde im Eis stehengelassen, dieses entfernt, die etwa $20-30^\circ$ warme Flüssigkeit nach Hinzufügen von ein wenig Tierkohle aufgekocht und filtriert. Die nach kurzer Zeit ausfallenden, farblosen Nadeln werden nach 24stündigem Stehen im Kühlschrank bei 100° getrocknet. Die Menge der bei 280° unter Braunfärbung schmelzenden Substanz beträgt nun 1,2 g. Dieses Produkt wird mit 50 ccm lauwarmer 10 prozent. Natronlauge verrieben, chlorfrei und neutral gewaschen. Die auf diese Weise erlangte, weiße Krystallmasse wiegt nach Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure 1 g. Schmp. $95-96^\circ$. Zweimalige Umkrystallisation aus je 30—40 ccm Äther ergibt stark glänzende, farblose Prismen, die bei 97° schmelzen.

0,1579 g Subst.: 6,4 ccm N (19°, 740 mm). — 0,2045 g Subst.: 0,1124 g AgCl.

$C_{16}H_{17}NCl$ Ber. N 4,61 Cl 13,75
Gef. „ 4,50 „ 13,59

Einengen des alkalischen Filtrates und nachfolgendes Ansäuern mit konz. Essigsäure liefert eine weiße Fällung, die nach 48stündigem Stehen in Eis neutral gewaschen und bei 100° getrocknet wird. Menge: 0,15 g. Schmp. 264° . Durch Umkrystallisation aus 40 ccm Xylol werden 0,12 g Prismen erlangt, die bei 267° schmelzen. — Die wäßrige Lösung dieser

Substanz wird auf Zugabe von Eisenchlorid dunkel rotbraun.

Das 4-Chlorderivat löst sich bei Zimmertemperatur in Äther, Chloroform, den gebräuchlichen aliphatischen Alkoholen, etwas schwerer in Benzol und Toluol.

Das Chlorhydrat bildet kleine, meist in sternchenförmigen Drusen angeordnete Nadeln, das Sulfat ist leicht löslich, das Nitrat erscheint in Form rhombischer Krystalle.

Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung dieses Chinolinderivates feine lange, in der Hitze lösliche Nadeln, Kaliumchromat prismatische Krystalle, Kaliumferrocyanid schwer lösliche Flocken. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung Abscheidung einer gelben, unendlich krystallisierten Fällung. Das Pikrat kommt aus Alkohol in feinen, prismatischen, oft in Rosetten angeordneten Nadeln.

Mitteilungen aus der Chem. Abt. des Deutschen Hygienischen Institutes
Prag

Chinolinderivate, XXIX

2-(p)-Tolyl-4-amino-chinolin und 2-Phenyl-4-amino- chinolin-4'-carbonsäure

Von Hanns John

(Eingegangen am 28. Juli 1931)

Das Amin wurde durch Zerlegung des 2-(p)-Tolyl-chinolyl-urethans mit konz. Salzsäure in quantitativer Ausbeute erhalten. — Oxydation dieser Base mit Chromsäure bei Gegenwart von Braunstein nach dem von H. John¹⁾ beschriebenen Verfahren lieferte die als Ausgangsstoff erforderliche, obengenannte Säure unter den vorläufig angewandten Bedingungen in einer Ausbeute von im Mittel 40% d. Th.

Beschreibung der Versuche

(Mitbearbeitet von Hermann Ottawa)

2-(p)-Tolyl-chinolin-4-carbonsäure-chlorid, $C_9H_7CH_3.C_8H_6N.CO.Cl.$

15 g nach H. John²⁾ bereitete und bei 110° getrocknete 2-(p)-Tolyl-chinolin-4-carbonsäure (Schmp. 211°) werden mit 100 ccm Thionylchlorid 3 Stunden unter Rückflußkühlung auf dem Wasserbade erwärmt und der Versuch, wie in der Abhandlung „Chinolinderivate, XXVII“³⁾ angegeben, aufgearbeitet. Ergebnis: 16,1 g Chlorhydrat vom Schmp. 188°.

0,3157 g Subst.: 20,2 ccm n/10-AgNO₃.⁴⁾

$C_{17}H_{15}ONCl_2$ Ber. 19,98

¹⁾ Ber. 63, 2657 (1930); dies. Journ. [2] 131, 301 (1931).

²⁾ Dies. Journ. [2] 131, 266 (1931).

³⁾ H. John, dies. Journ. [2] 131, 301 (1931).

⁴⁾ H. Meyer, Monatsh. 22, 109, 415 (1901).

2-(p)-Tolyl-chinolin-4-carbonsäure-äthylester,



25 g Säure werden in 40 ccm konz. Schwefelsäure (D. 1,84) gelöst, 125 ccm absol. Alkohol zugefügt und die Lösung 5 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Abdestillieren von etwa 60 ccm Alkohol, Eingießen in 1000 ccm Wasser, Alkalisieren mit 2n/1-Soda liefert eine hellbraune Krystallmasse, die sulfatfrei und neutral gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet wird. Menge: 26,3 g. Schmp. 48°. — Aus dem alkalischen Filtrat und dem Waschwasser werden 1,2 g Säure zurückgewonnen. — Umkrystallisation aus 200 ccm Äther erhöht den Schmelzpunkt auf 51°. Nachfolgende Umkrystallisation aus 500 ccm 70 prozent. Alkohol ergibt 24,1 g hellgelber, stark glänzender Nadeln vom Schmp. 54°.

0,2192 g Subst.: 9,3 ccm N (19°, 742 mm).

$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$ Ber. N 4,81 Gef. N 4,72

Der Ester löst sich bei Zimmertemperatur in den meisten gebräuchlichen organischen Lösungsmittel.

2-(p)-Tolyl-chinolin-4-carbonsäure- β -chlor-äthylester,

5 g Säure-chlorid und 5 g β -Chlor-äthylalkohol werden 8 Stunden im Toluolbade erwärmt, dann der Kolbeninhalt in 30 ccm Wasser gegossen und der Versuch analog dem vorstehenden aufgearbeitet. Ergebnis: 3,3 g Substanz vom Schmp. 76° und 1,8 g Säure. Umkrystallisation aus 100 ccm Äther, nachfolgend aus 50 ccm 70 prozent. Methylalkohol ergibt prismatische Nadeln vom Schmp. 79°.

0,2602 g Subst.: 10,1 ccm N (18°, 746 mm). — 0,1232 g Subst.: 0,0589 g AgCl.

$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{NCl}$ Ber. N 4,31 Cl 10,76
Gef. „ 4,51 „ 10,82

Die Löslichkeit dieses Esters stimmt mit der des oben beschriebenen überein.

2-(p)-Tolyl-chinolin-4-carbonsäure-n-propylester,
 $C_6H_4.CH_3.C_6H_4N.CO.O.CH_2.CH_2.CH_3$

2 g Säure-chlorid und 30 ccm absol. n-Propylalkohol werden 3 Stunden wie früher erhitzt und der Versuch in ähnlicher Weise aufgearbeitet. Ergebnis: 2,15 g Substanz vom Schmp. 29—30°. Umkrystallisation aus 30 ccm Äther liefert 1,95 g großer, gut ausgebildeter, schwach gelber Rhomboeder vom Schmp. 32°.

0,1922 g Subst.: 7,2 ccm N (18°, 744 mm).

$C_{10}H_{13}O_2N$ Ber. N 4,31 Gef. N 4,21

Der Ester löst sich bei Zimmertemperatur leicht in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

2-(p)-Tolyl-chinolin-4-carbonsäure-amid,
 $C_6H_4.CH_3.C_6H_4N.CO.NH_2$

3 g Säure-chlorid werden portionsweise mit 50 ccm konz. eisgekühltem Ammoniak verrieben, das entstehende Produkt chlorfrei und neutral gewaschen und bei 100° getrocknet. Menge: 2,8 g. Schmp. 198°. Umkrystallisation aus 150 ccm Alkohol ergibt kleine, nadelförmige Krystalle, die bei 208° schmelzen.

0,2032 g Subst.: 19,4 ccm N (22°, 742 mm).

$C_{11}H_{14}ON_2$ Ber. N 10,68 Gef. N 10,76

Das Säure-amid löst sich bei Zimmertemperatur in Aceton, in der Hitze in Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, Amylalkohol, schwerer in Benzol und Toluol.

Das Chlorhydrat bildet feine, prismatische Nadeln, das Sulfat haarförmige Krystalle, das Nitrat ist leicht löslich.

Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung dieser Base kleine, undeutliche Krystalle, Kaliumchromat kleine, oft zu kugeligen Drusen vereinigte Prismen, Kaliumferrocyanid einen krystallinischen Niederschlag. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung der Substanz Ausscheidung feiner Nadeln. Das Pikrat ist in Alkohol sehr leicht löslich.

2-(p)-Tolyl-chinolin-4-carbonsäure-hydrazid,
 $C_6H_4.CH_3.C_6H_4N.CO.NH.NH_2$

25 g 2-(p)-Tolyl-chinolin-4-carbonsäure-äthylester (Schmp. 54°) und 4,7 g 100prozent. Hydrazin-Hydrat werden

40 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, dann der Kolben bis zum Verschwinden des Geruches nach Hydrazin-Hydrat evakuiert, das Reaktionsprodukt erst mit Äther, hierauf mit ammoniakhaltigem Wasser, nachfolgend neutral gewaschen und bei 100° getrocknet. Menge: 23,1 g. Schmp. 230°. Diese Substanz wird in etwa 600 ccm n/10-Salzsäure gelöst, die Lösung nach Hinzufügen von ein wenig Tierkohle filtriert, das Filtrat unter Kühlung mit konz. Ammoniak alkalisch gemacht, der weiße Niederschlag nach 12stündigem Stehen in Eis chlorfrei und neutral gewaschen und bei 100° getrocknet. Menge: 22,9 g. Schmp. 232°. Umkrystallisation von 2 g aus 150 ccm Chlorbenzol liefert ein bei 232—233° schmelzendes Produkt.

0,1980 g Subst.: 21,8 ccm N (21°, 741 mm).

$C_{17}H_{15}ON_6$ Ber. N 15,16 Gef. N 15,29

Das Säure-hydrazid ist fast unlöslich in Äther, ziemlich leicht löslich in n-Propyl-, Amylalkohol und Chlorbenzol, schwerer in Methyl-, Äthyl-, i-Propylalkohol, Benzol, Toluol und Xylol.

Chlorhydrat, Sulfat und Nitrat bilden feine, lange, in der Hitze leicht lösliche Nadeln.

Quecksilberchlorid erzeugt in der salzsauren Lösung sehr feine, in der Hitze schwer lösliche Nadeln. Kaliumchromat kleine Prismen. Kaliumferrocyanid einen undeutlich krystallisierten Niederschlag. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung der Base eine dunkel gefärbte Abscheidung. Das Pikrat kommt aus Alkohol in schönen, prismatischen Krystallen, die über 300° schmelzen.

(2-(p)-Tolyl-4-chinoyl)-3-methyl-5-pyrazolon

3 g Säure-hydrazid und 3 g Acetessigester werden nach Hinzufügen von einem Tropfen Alkohol 2 Stunden auf dem Drahtnetz erhitzt. Dann wird 24 Stunden im Kühlschrank stehen gelassen, abgesaugt und mit wenig Alkohol gewaschen. Menge: 1,8 g. Schmp. 276°. Umkrystallisation aus 450 ccm Amylalkohol liefert 1 g rein weißer, über 305° schmelzender Prismen.

0,2130 g Subst.: 23,6 ccm N (23°, 741 mm).

$C_{21}H_{17}O_2N_6$ Ber. N 12,24 Gef. N 12,11

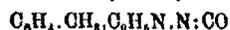
Die Verbindung löst sich in heißem n-Propyl-, Amylalkohol und Chlorbenzol, schwer in den übrigen der gebräuchlichen Lösungsmittel.

2-(p)-Tolyl-chinolin-4-carbonsäure-azid,



20 g Säure-hydrazid (Schmp. 233°) werden in 300 ccm n/5-Salzsäure gelöst, die filtrierte Lösung auf -10° abgekühlt und unter lebhaftem Rühren bei mindestens -5° eine Lösung von 10,25 g Natriumnitrit in 200 ccm Wasser innerhalb einer Stunde tropfenweise zugegeben. Der Niederschlag wird mit 300 ccm Eiswasser gewaschen und auf Ton im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Menge: 19,8 g Zersetzung bei etwa 180° .

2-(p)-Tolyl-4-chinolyli-i-cyansäure-ester,



5 g Säure-azid werden mit 50 ccm trockenem Benzol 8 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, dann die feste Substanz mit Äther gewaschen, zunächst im Vakuum und hierauf bei 100° getrocknet. Menge: 4,2 g. Schmelzpunkt unter Zersetzung bei 198° . Umkrystallisation aus 60 ccm Chlorbenzol erhöht den Schmelzpunkt auf 206° .

0,2605 g Subst.: 25,0 ccm N (20° , 741 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{ON}_2$ Ber. N 10,77 Gef. N 10,61

Der i-Cyanester löst sich leicht in heißem Chloroform, Amylalkohol und Chlorbenzol.

Einwirkung von alkoholischem Kali auf den 2-(p)-Tolyl-4-chinolyli-i-cyansäureester

0,8 g i-Cyansäureester (Schmp. 206°) werden mit 20 ccm 30prozent. alkoholischer Kallauge 10 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wird zur Trockene gebraucht, neutral gewaschen, erst aus 8 ccm 70prozent. Alkohol, nachfolgend aus 8 ccm 70prozent. Methylalkohol umkrystallisiert. Die so erlangten weißen Nadeln wiegen 0,21 g. Schmp. 158° . Eine Mischschmelzpunkts-Bestimmung mit dem später beschriebenen 2-(p)-Tolyl-4-amino-chinolin zeigt keine Depression.

0,1257 g Subst.: 13,2 ccm N (18° , 746 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2$ Ber. N 11,96 Gef. N 11,79

N,N'-Bis-(2-(p)-Tolyl-4-chinoly)-harnstoff,

5 g Säure-azid werden mit 300 ccm Wasser 8 Stunden auf dem Drahtnetz erhitzt. Nach 24stündigem Stehen wird abgesaugt und die Substanz im Vakuum getrocknet. Menge: 4,8 g. Schmp. 145°. — Zugabe von Ammoniak zum Filtrat liefert 0,3 g Produkt vom Schmp. 151°. — Umkrystallisation der 4,0 g aus 50 ccm Benzol erhöht den Schmelzpunkt auf 162°. Nachfolgende Umkrystallisation aus 60 ccm Xylol liefert 3,5 g bei 163° schmelzender Prismen.

0,2473 g Subst.: 26,0 ccm N (21°, 740 mm).

$C_{23}H_{26}ON_4$ Ber. N 11,84 Gef. N 11,58

Der Harnstoff löst sich fast nicht in Wasser und Äther, in der Hitze in allen der gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

Das Chlorhydrat bildet lauge, prismatische, in Wasser leicht lösliche Nadeln, das Sulfat undeutliche Krystalle, das Nitrat haarförmige, in heißem Wasser leicht lösliche Krystalle.

Quecksilberchlorid erzeugt in der salzsauren Lösung einen aus kleinen Nadeln bestehenden Niederschlag, Kaliumchromat große, prismatische Nadeln, Kaliumferrocyanid eine krystallinische Fällung. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung der Base eine dunkle Abscheidung. Das Pikrat bildet schräg abgestumpfte, in heißem Alkohol leicht lösliche Prismen.

In kalter konz. Schwefelsäure löst sich der Harnstoff mit gelber Farbe, welche auf Zusatz von Salpetersäure in hell-Braunrot, auf Zugabe von Natriumnitrit in Kirschrot übergeht.

2-(p)-Tolyl-4-chinoly-urethan,

55 g Säure-azid werden mit 400 ccm absol. Alkohol bis zur Lösung erwärmt, dann $\frac{3}{4}$ der Flüssigkeit abdestilliert, der Rest bis zur Vollendung der Krystallabscheidung im Kühschrank aufbewahrt, das feste Produkt auf einer Nutsche gesammelt und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Menge: 41,7 g. Schmp. 91°. — Durch Einengen der Mutterlauge werden 7,4 g Substanz vom Schmp. 78° erhalten. — Umkrystallisation dieser 49,1 g aus 600 ccm 70prozent. Alkohol ergibt 45,2 g vom Schmp. 97°. Nachfolgende Umkrystalli-

sation aus 500 ccm 70 procent. Methylalkohol erhöht den Schmelzpunkt auf 98°.

0,3875 g Subst.: 22,0 ccm N (20°, 741 mm).

$C_{10}H_{10}O_2N_2$ Ber. N 9,15 Gef. N 9,19

Das Urethian löst sich bei Zimmertemperatur in Äther, Essigester und den gebräuchlichen aliphatischen Alkoholen, etwas schwerer in aromatischen Kohlenwasserstoffen.

2-(p)-Tolyl-4-amino-chinolin,
 $C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot C_6H_3N \cdot NH_2$

10 g des eben beschriebenen Urethians (Schmp. 98°) und 1000 ccm konz. Salzsäure (D. 1,19) werden 12 Stdn. auf dem Drahtnetz erhitzt, dann der Kolbeninhalt zur Trockne gebracht, der Rückstand in 300—400 ccm Wasser gelöst und die nach Zugabe von ein wenig Tierkohle filtrierte Lösung unter Kühlung mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht. Nach 24stündigem Stehen in Eis wird chlorfrei und neutral gewaschen und getrocknet. Menge: 7,85 g. Schmp. 152°. Lösen dieses Produktes in etwa 1000 ccm n/5-Salzsäure, Zugabe von wenig konz. Salzsäure zum Filtrat, 24 stündiges Stehen im Kühlschrank und Trocknen im Vakuum über festem Kali und bei 100° ergibt 8,5 g bei 280° sich braunfärbender, bei 300° noch nicht geschmolzener, kleiner, farblos, prismatischer Nadeln. Umkrystallisation aus 250 ccm Wasser liefert prismatische Nadeln, vom gleichen Schmelzpunkt, welche in 800 ccm Wasser gelöst werden. Auf Zugabe von Ammoniak fällt ein weißer Niederschlag, der nach 24 Stunden chlorfrei und neutral gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet wird. Menge: 7,5 g. Schmp. 159°. Umkrystallisation aus Benzol läßt keine Erhöhung des Schmelzpunktes beobachten.

0,2320 g Subst.: 23,4 ccm N (19°, 741 mm).

$C_{10}H_{11}N_2$ Ber. N 11,96 Gef. N 11,74

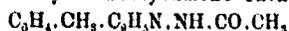
Das Amin löst sich bei Zimmertemperatur leicht in Methyl-, Äthyl-, n-Propylalkohol, Äther, Aceton, Chloroform, Essigester, etwas schwerer in i-Propyl- und Amylalkohol, schwer in Benzol, Toluol, Xylol und Chlorbenzol.

Das Chlorhydrat bildet feine, in heißem Wasser leicht lösliche Prismen, das Sulfat meist zu kugeligen Aggregaten vereinigte Nadeln, das Nitrat sehr kleine, prismatische Krystalle.

Quecksilberchlorid erzeugt in der salzsauren Lösung der Base undeutlich ausgebildete Krystalle, Kaliumchromat eine leicht lösliche Fällung, Kaliumferrocyanid einen in der Hitze schwer löslichen Niederschlag, Platinchlorid eine in der Hitze lösliche Abscheidung. Jod-Jodkalium fällt aus der schwefelsauren Lösung braune Flocken. Das Pikrat kommt aus Alkohol in, oft zu kugeligen Drusen vereinigten, Nadeln, die bei 255° schmelzen.

Das Amin löst sich in kalter konz. Schwefelsäure mit hellgelber Farbe. Diese stark blau fluoreszierende Lösung färbt sich auf Zusatz von einem Tropfen verdünnter Salpetersäure bordeauxrot, durch Natriumnitrit carmoisinrot.

2-(p)-Tolyl-4-acetylamino-chinolin,



1,5 g Amin (Schmp. 150°) werden mit 20 ccm Essigsäureanhydrid 3 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, dann der Inhalt des Kolbens zur Trockne gebracht, der Rückstand in 30 ccm Alkohol gelöst, die Lösung filtriert und abgekühlt. Ergebnis: 0,9 g feiner prismatischer Nadeln vom Schmp. 195—196°. — Aus der Mutterlauge werden 0,7 g Substanz vom Schmp. 180—186° gewonnen.

0,1932 g Subst.: 18,1 ccm N (10°, 740 mm).

$C_{11}H_{16}ON_2$ Ber. N 10,14 Gef. N 10,23

Das Acetylprodukt löst sich leicht in Chloroform, in den Alkoholen, schwerer in Benzol, Toluol, sehr schwer in Äther und Wasser.

2-Phenyl-4-amino-chinolin-4'-carbonsäure,



3 g 2-(p)-Tolyl-4-amino-chinolin werden in 50 ccm 15prozent. Schwefelsäure gelöst, 0,5 g Braunstein und 10 g Chromsäure in 50 ccm 15prozent. Schwefelsäure zugesetzt und nun die Flüssigkeit 72 Stunden — d. i. bis Grünfärbung — auf dem Wasserbade unter Rückflußkühlung und öfterem Umschwenken erwärmt. Dann wird mit 500 ccm heißem Wasser verdünnt, konz. Ammoniak in geringem Überschuß zugefügt, 2 Stunden heiß digeriert, abgesaugt, das Chromhydroxyd 2mal mit je 300 ccm ammoniakhaltigem Wasser ausgekocht und mit Wasser gewaschen. Die Filtrate werden samt dem Waschwasser fast zur Trockne gebracht, 24 Stunden in Eis stehen gelassen, der grauweiße Rückstand mit Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet. Menge: 1,52 g. Schmelzpunkt über 300°. — Durch Extraktion des Chromhydroxydes mit Alkohol wird 1 g Ausgangsmaterial wiedererhalten. — Lösen der 1,52 g in

100 ccm n/10-Soda, Filtration nach Zusatz von ein wenig Tierkohle, Ansäuern mit Essigsäure, liefert nach Waschen und Trocknen des Niederschlages 1,30 g vom Schmelzpunkt über 300°. Aus 25 ccm Eisessig kommen 1,3 g kleiner, prismatischer Krystalle. Schmelzpunkt über 300°.

0,2129 g Subst.: 20,0 ccm N (19°, 740 mm).

$C_{16}H_{13}O_3N_2$ Ber. N 10,60 Gef. N 10,40

0,2993 g Subst.: 11,6 ccm n/10-KOH. Ber. 11,81.

Die Säure löst sich in heißem Eisessig, Nitrobenzol und Tetralin, sehr schwer in Benzol, Toluol, Xylol und Chlorbenzol, fast nicht in den aliphatischen Alkoholen.

Mg-, Bi-, Au- und UO_2 -Salz: in Wasser leicht löslich. Li- und Be-Salz: Nadeln. Al-Salz: gallertiger Niederschlag. Ca-Salz: prismatische Krystalle. V-Salz: kurze, oft zu Drusen vereinigte Nadeln. Mn- und Fe-Salz: undeutlich ausgeprägte, Co- und Ni-Salz: amorph erscheinende Fällungen. Cu-Salz: blau, in der Hitze leicht lösliche Nadeln. Sr-Salz: kurze Prismen. Zr-Salz: lange farblose Nadeln. Ag- und Ba-Salz: undeutliche Fällungen. Cd-Salz: kleine, oft zu Rosetten vereinigte Prismen. Pb-Salz: kleine Nadeln.

Mitteilungen aus der Chem. Abt. des Deutschen Hygienischen Institutes
Prag

Chinolinderivate, XXX

Derivate der 2-Phenyl-chinolin-3-carbonsäure

Von **Hanns John**

(Eingegangen am 28. Juli 1931)

Den Methyl- und Äthylester dieser Säure haben J. v. Braun und L. Brauns¹⁾ dargestellt. — Die Gewinnung des β -Chlor-Äthylesters, des Dimethyl-äthyl-methylesters, des Benzylesters erfolgte durch Behandlung des Säure-chlorides mit den entsprechenden Alkoholen. Analog wurde das für das 2-Phenyl-3-amino-chinolin erforderliche Säure-amid und einige mono-Alkylderivate desselben bereitet.

Beschreibung der Versuche

(Mitbearbeitet von **Hermann Ottawa**)

2-Phenyl-chinolin-3-carbonsäure-chlorid,

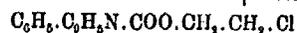


30 g der nach H. John²⁾ dargestellten, oben genannten Säure (Schmp. 226°) werden mit 150 ccm Thionylchlorid, wie in „Chinolinderivate, XXVII“ angegeben, behandelt und der Versuch in gleicher Weise aufgearbeitet. Ergebnis: 29,3 g bei 220° unter Zersetzung schmelzendes gelblich-weißes Chlorhydrat.

0,3211 g Subst.: 21,5 ccm n/10-AgNO₃.³⁾

$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{ONCl}_2$ Ber. 21,2 ccm.

2-Phenyl-chinolin-3-carbonsäure- β -chlor-äthylester,



5 g Säure-chlorid und 5 g β -Chlor-äthylalkohol werden 8 Stunden im Toluolbade erhitzt und der Versuch wie früher

¹⁾ Ber. 60, 1256 (1927).

²⁾ Dies. Journ. [2] 131, 286 (1931).

³⁾ H. Meyer, Monatsb. 22, 109, 415 (1901).

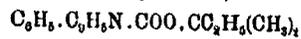
beschrieben, aufgearbeitet. Ergebnis: 4,2 g Substanz vom Schmp. 51° und 1 g wiedergewonnene Säure. Umkrystallisation aus 100 ccm Äther erhöht den Schmelzpunkt auf 54°. Aus 50 ccm 70 Prozent. Alkohol kommen farblose, prismatische Nadeln, die bei 55° schmelzen.

0,1819 g Subst.: 8,2 ccm N (18°, 737 mm). — 0,2112 g Subst.: 0,1928 g AgCl.

$C_{10}H_{11}O_2NCl$	Ber. N 4,51	Cl 11,25
	Gef. „ 4,40	„ 11,11

Der Ester löst sich bei Zimmertemperatur leicht in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

2-Phenyl-chinolin-3-carbonsäure-dimethyl-äthylmethylester,



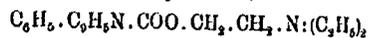
2 g Säure-chlorid und 5 g Amylen-hydrat werden wie oben 10 Stunden erhitzt. Aufarbeitung analog. Ergebnis: 0,7 g bei 206—210° schmelzende Substanz und 1,5 g Säure. Aus 50 ccm Äther farblose, kleine, prismatische Krystalle vom Schmp. 210°.

0,1918 g Subst.: 7,3 ccm N (19°, 730 mm).

$C_{21}H_{21}O_2N$	Ber. N 4,01	Gef. N 4,19
--------------------	-------------	-------------

Die Verbindung verhält sich in bezug auf die Löslichkeit der oben genannten ungefähr gleich.

2-Phenyl-chinolin-3-carbonsäure- β -diäthylamino-äthylester,



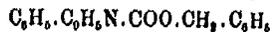
5 g des oben genannten β -Chloräthylesters und 2,6 g wasserfreies Diäthylamin werden im Einschlußrohr 20 Stdn. im siedenden Wasserbade erhitzt. Dann wird mit 100 ccm 2n/1-Soda versetzt, ausgeäthert und in die gewaschene und 48 Stunden mit Natriumsulfat getrocknete, ätherische Lösung so lange trockener Chlorwasserstoff eingeleitet, bis sich der Niederschlag nicht mehr vergrößert. Dieses Produkt wird mit Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Menge: 5,7 g Chlorhydrat. Schmp. 100°. Aus 15 ccm absol. Alkohol kommen lange, farblose Nadeln vom Schmp. 102—103°.

0,1224 g Subst.: 7,1 ccm N (18°, 736 mm).

$C_{13}H_{10}O_2N_2Cl$ Ber. N 7,8 Gef. N 8,00

Die freie Base scheidet sich beim Verdünnen der konz. Lösung dieses Chlorhydrates in Wasser als farbloses Öl ab, das sich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löst und vorläufig nicht zum Erstarren gebracht werden konnte.

2-Phenyl-chinolin-3-carbonsäure-benzylester,



3 g Säure-chlorid und 15 ccm Benzylalkohol werden 2 Stunden auf dem Drahtnetz erhitzt, dann etwa 7 ccm Alkohol abdestilliert und der Kolbeninhalt wie früher behandelt. Ergebnis: 2,7 g Substanz vom Schmp. 135° und 0,35 g Säure. Aus 5 ccm Alkohol farblose, prismatische Nadeln. Schmp. 137°.

0,2536 g Subst.: 9,4 ccm N (17°, 743 mm).

$C_{22}H_{17}O_2N$ Ber. N 4,12 Gef. N 4,17

Der Benzylester löst sich bei Zimmertemperatur in Chloroform, Benzol, Toluol und Chlorbenzol, in der Hitze in n-, i-Propyl-, Amylalkohol und Äther.

2-Phenyl-chinolin-3-carbonsäure-amid,



3 g Säure-chlorid werden mit 50 ccm eiskaltem konz. Ammoniak verrieben, das Produkt chlorfrei und neutral gewaschen und bei 100° getrocknet. Menge: 2,7 g. Schmp. 195°. Aus 100 ccm Xylol kurze, feine Nadeln vom Schmp. 216°.

0,2345 g Subst.: 24,4 ccm N (22°, 738 mm).

$C_{16}H_{11}ON_2$ Ber. N 11,29 Gef. N 11,37

Das Amid löst sich leicht in heißem Methyl-, Äthyl-, n-Propyl- und Amylalkohol, schwerer in Toluol und Chlorbenzol, schwer in Benzol.

Das Chlorhydrat bildet prismatische Nadeln, das Sulfat ist leicht löslich, das Nitrat kommt in kleinen, oft zu kugeligen Aggregaten vereinigten Nadeln. — Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung große, prismatische Nadeln, Kaliumchromat gelbe, sechseckige Platten, Kaliumferrocyanid hellblaue Flocken. Jod-Jodkalium fällt aus der schwefelsauren Lösung hellbraune, dicht verfilzte Nadeln. — Das Pikrat erscheint in Form, in Alkohol schwer löslicher, kleiner Krystalle.

2-Phenyl-3-chinoyl-äthylamin,



5 g Säure-chlorid werden mit 35 ccm einer 5prozent. benzolischen Lösung von Äthylamin 3 Stunden erwärmt, dann wird zur Trockne gebracht, der Rückstand mit 100 ccm n/10-Soda verrieben, chlorfrei und neutral gewaschen und im Vakuum getrocknet. Menge: 4,1 g vom Schmp. 180—182°. — Aus der Mutterlauge und dem Waschwasser werden 0,9 g Säure gewonnen. — Lösen der 4,1 g in n/10-Salzsäure, Filtration der Lösung, Zugabe von Ammoniak, Waschen des Niederschlages wie früher und Trocknen bei 100° ergibt 3,8 g bei 183—185° schmelzendes Produkt. Aus 100 ccm Chlorbenzol kommen farblose, prismatische Nadeln. Schmp. 185°.

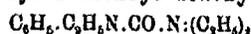
0,1809 g Subst.: 21,5 ccm N (17°, 744 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{ON}$, Ber. N 10,68 Gef. N 10,66

Die Verbindung löst sich in Chloroform, heißem Benzol, Toluol, Xylol und den gebräuchlichen aliphatischen Alkoholen.

Das Chlorhydrat bildet haarförmige, leicht lösliche Krystalle, Sulfat und Nitrat feine lange Nadeln. — Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung seidenglänzende, schwer lösliche Nadeln, Kaliumchromat kurze, gelbe Nadeln, Kaliumferrocyanid blaue, schwer lösliche Flocken. — Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung einen braunen, amorph erscheinenden Niederschlag. — Das Pikrat kommt aus Alkohol in kleinen, schwer löslichen Prismen.

2-Phenyl-3-chinoyl-diäthylamid,



Aus 4 g Säure-chlorid und 2,1 g Diäthylamin, gelöst in 40 ccm Benzol, wie vorstehend, 2,5 g Substanz vom Schmelzpunkt 98° und 1,8 g zurückgewonnene Säure. Lösen in n/10-Salzsäure und Fällen mit Ammoniak liefert 2,1 g eines bei 112° schmelzenden Produktes. Aus 60 ccm Äther weiße, stark glänzende Prismen vom Schmp. 114°.

0,1798 g Subst.: 18,7 ccm N (19°, 745 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{ON}$, Ber. N 9,21 Gef. N 9,25

Das Diäthylamid löst sich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

Chlorhydrat, Sulfat und Nitrat sind sehr leicht löslich. — Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung in der Hitze lös-

liche, haarförmige Krystalle, Kaliumchromat einen leicht löslichen, Kaliumferrocyanid einen schwer löslichen, krystallinischen Niederschlag. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung eine braune, amorph erscheinende Fällung. — Das Pikrat kommt aus Alkohol in starken, an den Ecken schräg abgestumpften, prismatischen Nadeln.

2-Phenyl-3-chinoyl-i-amylamin,



Aus 5 g Säure-chlorid und 2,8 g i-Amylamin in 50 ccm Benzol — wie früher — 4,3 g Substanz vom Schmp. 70—80° und 0,9 g Säure. Umkrystallisation aus 60 ccm Äther erhöht den Schmelzpunkt auf 82—86°. Nachfolgende Umkrystallisation aus 20 ccm 70prozent. Alkohol liefert 3,8 g feiner, farbloser, prismatischer Nadeln vom Schmp. 86°.

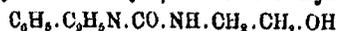
0,2307 g Subst.: 18,5 ccm N (20°, 743 mm).

$C_{11}H_{17}ON$, Ber. N 8,80 Gef. N 8,98

Die Base löst sich bei Zimmertemperatur in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

Das sehr leicht lösliche Chlorhydrat krystallisiert in farblosen Nadeln, das Sulfat in leicht löslichen Platten, das Nitrat in langen, prismatischen Nadeln. — Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung lange, schwer lösliche Nadeln, Kaliumchromat feine, in der Hitze lösliche Nadeln, Kaliumferrocyanid einen voluminösen, in der Hitze löslichen Niederschlag. Jod-Jodkalium erzeugt in der schwefelsauren Lösung eine hellbraune Abscheidung. — Das Pikrat kommt aus Alkohol in, meist zu Drusen vereinigten, prismatischen Krystallen.

2-Phenyl-3-chinoyl- β -amino-äthylalkohol,



5 g Säure-chlorid und 5 g β -Amino-äthylalkohol werden 2 Stunden im Pseudo-Cumolbade erhitzt und der Versuch analog den früheren aufgearbeitet. Ergebnis: 3,9 g Substanz vom Schmp. 145° und 1,1 g Säure. Lösen in $\nu/10$ -Säure und Füllen mit Ammoniak ergibt ein weißes Produkt, das bei 148 bis 150° schmilzt. Durch Umkrystallisation dieser 3,6 g aus 200 ccm Chlorbenzol farblose Nadeln vom Schmp. 150°.

0,2640 g Subst.: 21,7 ccm N (21°, 739 mm).

$C_{10}H_{16}O_2N$, Ber. N 9,00 Gef. N 9,21

Die Verbindung löst sich in den gebräuchlichen Alkoholen, Chloroform, Benzol, Toluol und Xylol.

Chlorhydrat, Sulfat und Nitrat sind sehr leicht löslich. — Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung kleine, prismatische Nadeln, Kaliumchromat und Kaliumferrocyanid erzeugen undeutlich krystallisierte Niederschläge. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung Abscheidung sehr feiner, dicht verfilzter Nadeln. — Das Pikrat kommt aus Alkohol in regelmäßig ausgebildeten, meist zu Rosetten angeordneten Nadeln.

2-Phenyl-3-chinoyl-urethan,



5 g Säure-chlorid und 3,2 g Urethan werden in 50 ccm trockenem Benzol 10 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt und der Versuch analog den vorstehenden aufgearbeitet. Ergebnis: 4,3 g Substanz vom Schmp. 132° und 0,7 g Säure. Aus 80 ccm Alkohol feine, farblose Nadeln vom Schmp. 135°.

0,2173 g Subst.: 16,9 ccm N (19°, 744 mm).

$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$ Ber. N 8,75 Gef. N 8,69

Das Urethan löst sich mit Ausnahme von Äther sehr leicht in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

Das Chlorhydrat bildet feine prismatische Nadeln, Sulfat und Nitrat sind sehr leicht löslich. — Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung haarförmige in der Hitze schwer lösliche Krystalle, Kaliumchromat kleine Prismen, Kaliumferrocyanid einen undeutlich krystallisierten Niederschlag. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung Abscheidung feiner, brauner Nadeln. — Das Pikrat ist in Alkohol sehr leicht löslich.

2-Phenyl-3-chinoyl- β -aminoäthyl-benzyläther,



2 g 2-Phenyl-3-chinoyl- β -amino-äthylalkohol (Schmelzpunkt 150°) und 1,1 g Benzylchlorid werden im Einschlußrohr 10 Stunden auf 140—150° erhitzt. Dann wird mit 30 ccm 10-prozent. Natronlauge verrisben, chlorfrei und neutral gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Menge: 2,2 g. Schmp. 86—90°. Aus 10 ccm Alkohol feine, weiße Nadeln vom Schmp. 105—107°. Nachfolgende Umkrystallisation aus 30 ccm 70-prozent. Methylalkohol liefert farblose Prismen, die bei 107° schmelzen. Eine Mischschmelzpunkts-Bestimmung mit dem Ausgangsmaterial ergibt 115°.

0,2418 g Subst.: 17,6 ccm N (19°, 741 mm).

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2$ Ber. N 8,06 Gef. N 8,13

Die Verbindung löst sich mit Ausnahme von Äther und Petroläther leicht in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

Das sehr leicht lösliche Chlorhydrat bildet kleine, prismatische Nadeln, das Sulfat und das Nitrat ist sehr leicht löslich. — Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung lange, feine Nadeln, Kaliumchromat einen undeutlich krystallisierten Niederschlag, Kaliumferrocyanid blaue, schwer lösliche Flocken. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung lange, dunkel gefärbte Nadeln. — Das Pikrat kommt aus Alkohol in feinen, langen Nadeln.

2-Phenyl-3-chinoyl-harnstoff,



3 g Säure-chlorid und 0,7 g Harnstoff werden gut verrieben 6 Stunden im Toluolbade erhitzt und der Versuch wie früher aufgearbeitet. Ergebnis: 2,1 g Substanz vom Schmelzpunkt 82—84° und 1,05 g rückgewonnene Säure. Aus 40 ccm Äther Nadeln vom Schmp. 85—86°. Umkrystallisation derselben aus 200 ccm Wasser liefert ein bei 86° schmelzendes Produkt.

0,1839 g Subst.: 24,2 ccm N (22°, 769 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_3$ Ber. N 14,43 Gef. N 14,21

Der Harnstoff löst sich bei Zimmertemperatur leicht in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, in Wasser zu 0,15–0,20%.

Das Chlorhydrat bildet feine, leicht lösliche Nadeln, Sulfat und Nitrat sind sehr leicht löslich. — Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung kleine Prismen, Kaliumchromat an den Enden zugespitzte Krystalle, Kaliumferrocyanid blaue Flocken. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung Abscheidung brauner Krystalle. — Das Pikrat kommt aus Alkohol in prismatischen Krystallen.

N,N'-Bis-(2-phenyl-3-chinoyl)-harnstoff,



3 g Säure-chlorid und 0,35 g Harnstoff werden wie vorstehend erhitzt. Ergebnis: 2,2 g Substanz vom Schmp. 224 bis 228° und 1 g Säuren. Lösen in n/2-Salzsäure und Fällern mit Ammoniak erhöht den Schmelzpunkt auf 234—236°. Umkrystallisation aus 200 ccm eines Gemisches gleicher Teile Benzol und Alkohol ergibt lange, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 236°.

0,3326 g Subst.: 22,9 ccm N (19°, 744 mm).

$C_{23}H_{17}O_2N_4$ Ber. N 10,73 Gef. N 10,78

Dieser Harnstoff löst sich bei Zimmertemperatur leicht in Methylalkohol, Aceton, Chloroform, schwerer in Äthylalkohol, schwer in Äther, Amylalkohol, Benzol, Toluol und Chlorbenzol.

Das Chlorhydrat ist sehr leicht löslich, das Sulfat bildet große, prismatische Krystalle, das Nitrat kleine Nadeln. — Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung feine, lange, leicht lösliche Nadeln, Kaliumchromat kleine, nadelförmige Krystalle, Kaliumferrocyanid schwer lösliche Flocken, Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung eine amorph erscheinende, braune Abscheidung. — Das Pikrat kommt aus Alkohol in feinen, meist in Büscheln angeordneten Nadeln.

N,N'-Bis-(2-phenyl-3-chinoyl)-äthylendiamin,

$(C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot N \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2)_2$

5 g Säurechlorid und 0,36 g Äthylendiamin werden in 30 ccm Benzol 10 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt und dann der Kolbeninhalt nach Abdestillieren des Benzols wie früher behandelt. Ergebnis: 3,9 g Substanz vom Schmp. 280 bis 288° und 1,2 g Säure. Lösen in n/2-Salzsäure und Füllen mit Ammoniak erhöht den Schmelzpunkt auf 290—295°. Aus 400 ccm Amylalkohol kommen lange, farblose Nadeln, die scharf bei 300° schmelzen.

0,2078 g Subst.: 19,7 ccm N (18°, 745 mm).

$C_{26}H_{18}O_2N_4$ Ber. N 10,73 Gef. N 10,69

Das Diamin löst sich bei Zimmertemperatur leicht in Chloroform, schwer in allen übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Das Chlorhydrat bildet kleine, farblose Nadeln, das Sulfat lancettförmige Krystalle, das Nitrat leicht lösliche Nadeln. — Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung lange, in der Hitze leicht lösliche Nadeln, Kaliumchromat einen undeutlich krystallisierten Niederschlag, Kaliumferrocyanid fast unlösliche Flocken. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung eine braune, amorph erscheinende Fällung. — Das in Alkohol schwer lösliche Pikrat kommt aus Amylalkohol in feinen, haarförmigen Krystallen.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck

Über eine Diphenylenoxydmonosulfosäure und das ihr entsprechende Sulfon

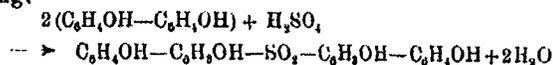
Von Josef Zehenter

(Eingegangen am 24. Juli 1931)

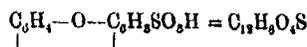
Läßt man Schwefelsäure oder Vitriolöl im Überschusse auf 0,0'-Diphenol (2,2'-Dioxydiphenyl) wirken, so bildet sich je nach der Temperatur entweder 2,2'-Dioxydiphenyldisulfosäure-(5,5') oder 2,2'-Dioxydiphenyltetrasulfosäure-(3,5-3',5').¹⁾

Es schien von Interesse das Verhalten von geringen Mengen Vitriolöl gegen einen Überschuß von 0,0'-Diphenol kennenzulernen, es war dabei, wie bei den einfachen Phenolen, zu erwarten, daß sich Sulfone in guter Ausbeute neben Phenolsulfosäuren bilden.

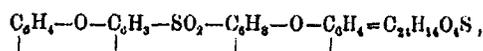
0,0'-Diphenol und Vitriolöl wurden entsprechend der Gleichung:



zusammengebracht und auf 180—190° erhitzt. Es zeigte sich jedoch, daß der Vorgang nicht dieser Gleichung folgte; es bildeten sich beträchtliche Mengen von Diphenylenoxyd, ferner eine Monosulfosäure desselben:



und ein Bis-Diphenylenoxydsulfon von der Formel:

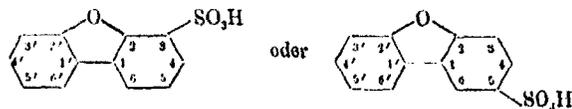


welches entweder aus dem oben angeführten Bis-Dioxydiphenylsulfon oder aus der Diphenylenoxydmonosulfosäure durch Wasseraustritt entstanden sein kann.

¹⁾ Diels u. Bibergeil, Ber. 35, 312, 213 (1902).

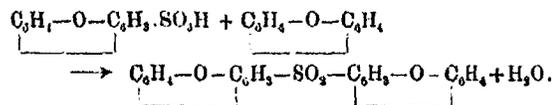
Die Bildung von Diphenylenoxyd ist durch die wasserentziehende Wirkung des Vitriolöls auf das Diphenol zu erklären, in ähnlicher Weise, wie Zinkchlorid einwirkt.¹⁾

Die Entstehung einer Diphenylenoxydmonosulfosäure ist unter den vorliegenden Bedingungen möglich, abgesehen davon, daß andere Monosubstitutionsprodukte des Diphenylenoxyds, z. B. Mononitroderivate, ebenfalls bekannt sind. Was den Aufbau dieser Säure betrifft, kann sie als eine 2,2'-Diphenylenoxydmonosulfosäure mit der Stellung der Sulfogruppe bei 3 oder 5 aufgefaßt werden.



Dazu führt der Vergleich mit der Stellung der Sulfogruppen in der 2,2'-Dioxydiphenyldisulfosäure-(5,5') und der Tetrasulfosäure-(3,5-3',5'); legt man aber die Arbeiten von Borsche und Bothe²⁾ zugrunde, nach denen das zum Sauerstoff paraständige Wasserstoffatom durch den Substituenten ersetzt wird, so würde der Sulfogruppe eindeutig die Stellung 5 zukommen.

Dem Aufbau der Diphenylenoxydmonosulfosäure entsprechend wird auch bei dem wahrscheinlich aus ihr sich bildenden Bis-Diphenylenoxydsulfon der Eintritt der Sulfogruppe ($\text{SO}_2<$) bei 3,3' oder 5,5' erfolgen.



Experimenteller Teil

100 g im Vakuum über Schwefelsäure getrocknetes 0,0'-Diphenol (bezogen von der Gesellschaft für Teerverwertung in Duisburg-Meiderich), Schmp. 109°, wurden nach der anfangs gegebenen Gleichung mit 26,4 g Vitriolöl (17—18% SO_3) durch 9 Stunden auf 180—190° erhitzt. Bei 170—180° trat durch kurze Zeit Aufkochen ein, Geruch nach schwefliger Säure

¹⁾ Krämer u. Weißgerber, Ber. 34, II, 1662 (1901); Diels u. Bibergeil, Ber. 35, I, 302 (1902).

²⁾ Ber. 41, II, 1940 (1908); 53, II, 2498 (1923).

wurde nicht wahrgenommen. Nach dem Erkalten blieb eine rotbraune, harzartige Masse zurück, die auf dem Wasserbade so lange mit Wasser behandelt wurde, als sich dasselbe noch trübte, was längere Zeit beanspruchte.

1. Untersuchung der weiß getrühten wäßrigen Lösung

Diese wurde mit Äther ausgeschüttelt, bis die Trübung verschwand und eine klare, wäßrige Lösung zurückblieb. Der nur geringe Rückstand der ätherischen Lösung war rötlich gefärbt und wurde nach längerem Stehen über Schwefelsäure fest; aus Methyl- oder Äthylalkohol umkrystallisiert, stellte er kleine, kugelförmige Krystallaggregate dar, die bei der Schmelzpunktsbestimmung und Analyse Zahlen gaben, die mit dem später noch genau zu besprechenden Bis-Diphenylenoxydsulfon übereinstimmten.

Die wäßrige Lösung wurde zuerst auf dem Wasserbade, dann im Vakuum eingeengt, bis Abscheidung eines schwach rotbraun gefärbten Krystallbreies stattfand. Mit dem Mikroskop betrachtet, bestand der aus feinen, mehr oder weniger verfilzten Nadeln. Für die weitere Untersuchung wurden sie aus mit einigen Tropfen Salzsäure versetztem Wasser umkrystallisiert; sie entsprachen im vakuumtrockenen Zustand der Formel $C_{12}H_8O_4S + H_2O$, also einer Diphenylenoxydmonosulfosäure mit 1 Mol. Krystallwasser, das bei 115–120° entweicht.

0,1605, 0,1324 g Substanz verlieren beim Trocknen: 0,0106 g, 0,0087 g H_2O .

$C_{12}H_8O_4S + H_2O$ Ber. H_2O 6,77 Gef. 6,61, 6,57

0,1499, 0,1287 g getrocknete Subst.: 0,0451, 0,0377 g H_2O , 0,3159, 0,2628 g CO_2 , 0,1393, 0,1200 g $BaSO_4$.¹⁾

$C_{12}H_8O_4S$ Ber. H 3,25 C 58,08 S 12,93
Gef. „ 3,37, 3,41 „ 57,47, 57,93 „ 12,76, 13,26

Die Säure war sehr hygroskopisch, ihr Schmelzpunkt lag, je nachdem die wasserhaltige oder wasserfreie Substanz angewendet wurde, im ersten Falle bei 133–135°, im zweiten bei 163–165°, wobei gleichzeitig Zersetzung eintrat. In Wasser

¹⁾ Sämtliche Elementaranalysen in dieser Arbeit wurden nach der Dennstedtschen Methode ausgeführt.

war sie leicht löslich, ebenso in Methyl- und Äthylalkohol, schwer löslich in verdünnter Salzsäure, fast unlöslich in konzentrierter. Mit Eisenchlorid gab die wäßrige Lösung eine schwach rötliche, bald dunkler werdende Färbung unter gleichzeitiger Abscheidung eines grauen Niederschlages. Gesättigte Lösungen von Kalium-, Natrium- oder Bariumchlorid fällten die betreffenden Salze aus.

Von den Salzen der Diphenylenoxydmonosulfosäure wurden das Kalium-, Natrium-, Calcium- und Kupfersalz durch Neutralisieren mit den entsprechenden Carbonaten in der Siedehitze dargestellt und durch Umkrystallisieren gereinigt.

Kaliumsalz. In kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche, strahlenförmig angeordnete prismatische Krystalle.

0,2975 g lufttrockene Substanz verlieren bei 200° 0,0179 g H₂O und hinterlassen nach Behandlung mit H₂SO₄ 0,0845 g K₂SO₄.

$C_{12}H_7O_4SK + H_2O$	Ber. H ₂ O 5,92	Gef. H ₂ O 6,02
$C_{12}H_7O_4SK$	Ber. K 18,66	Gef. K 19,56

Natriumsalz. Undeutlich krystallinische Masse, unter dem Mikroskope feine Nadeln, oft zu Kugeln geformt.

0,2510 g vakuumtrocken: 0,0628 g Na₂SO₄.

$C_{12}H_7O_4SNa + H_2O$	Ber. Na 7,98	Gef. Na 8,10
--------------------------	--------------	--------------

Calciumsalz. Kugelförmige Krystallaggregate, in Wasser schwer löslich.

0,2166 g lufttrocken bei 110°: 0,0398 g H₂O, nach Behandlung mit H₂SO₄: 0,0423 g CaSO₄.

$(C_{12}H_7O_4S)_2Ca + 6\frac{1}{2}H_2O$	Ber. 6 $\frac{1}{2}$ H ₂ O 17,98	Gef. 6 $\frac{1}{2}$ H ₂ O 18,14
$(C_{12}H_7O_4S)_2Ca$	Ber. Ca 7,50	Gef. Ca 7,92

Kupfersalz. Kugelförmige, aus Nadeln zusammengesetzte Gebilde.

0,2389 g lufttrocken bei 210°: 0,0401 g H₂O; Glührückstand: 0,0280 g CuO.

$C_{12}H_7O_4S \frac{Cu}{2} + 3H_2O$	Ber. 3H ₂ O 16,24	Gef. 3H ₂ O 16,79
$C_{12}H_7O_4S \frac{Cu}{2}$	Ber. Cu 11,40	Gef. Cu 11,25

Versuche, durch wäßrige oder alkoholische Kalilauge, oder Ätzkali aus der Säure die Sulfogruppe auszulösen, führten bis jetzt zu keinem positiven Erfolge.

Beim Erhitzen der Diphenylenoxydmonosulfosäure mit der doppelten bis dreifachen Menge Vitriolöl ($20\% \text{ SO}_3$) auf 110 bis 120° durch 2 Stunden bildete sich eine Diphenylenoxyddisulfosäure, wie aus der Untersuchung des Barytsalzes, erhalten durch Absättigen mit Bariumcarbonat und wiederholtes Umkrystallisieren aus Wasser, hervorging. Es stellte feine, oft gebogene Nadeln dar, die zu Büscheln vereinigt sind.

0,1416 g lufttrocken bei 160° : 0,0166 g H_2O , nach Behandlung mit H_2SO_4 : 0,0612 g BaSO_4 .

$(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_7\text{S}_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}) + 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	Ber. $3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 11,58	Gef. 11,72
$\text{C}_{11}\text{H}_6\text{O}_7\text{S}_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$	Ber. Ba 28,53	Gef. 28,80

Das Salz stimmte in seinen Eigenschaften und seiner Zusammensetzung mit dem von Hoffmeister¹⁾ bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Diphenylenoxyd erhaltenen überein, er fand für das bei 150° getrocknete Salz ebenfalls die Formel $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_7\text{S}_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$.

2. Untersuchung des in heißem Wasser unlöslichen Teiles

Der wurde nach dem Trocknen in siedendem Pyridin gelöst, beim Erkalten schieden sich nadelförmige Krystalle ab, die weitere Reinigung bestand in einer Extraktion mit Schwefelkohlenstoff, aus welchem sich schon während dieser Arbeit der größte Teil als weiße, undeutlich krystallinische Masse ausschied und nur geringe Mengen in Lösung blieben. Da die Substanz sich als noch nicht vollkommen rein erwies, folgte Sublimation bei 200° im luftverdünnten Raume, wobei geringe Mengen von Diphenylenoxyd fortgingen. Der Sublimationsrückstand gab jetzt beim Umkrystallisieren aus Schwefelkohlenstoff wohl ausgebildete, nadelförmige Krystalle, die in Wasser fast unlöslich, schwer löslich in Alkohol und Aceton waren. Ihr Schmelzpunkt lag bei 208 — 209° , ein Zusammensintern trat bereits bei 204 — 205° ein.

0,1783, 0,2314 g bei 100° getrocknet: 0,0580, 0,0756 g H_2O , 0,4704, 0,6146 g CO_2 , 0,1062, 0,1356 g BaSO_4 .

$\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}$	Ber. H 3,55	C 72,93	S 8,06
	Gef. „ 3,65, 3,66	„ 71,96, 72,43	„ 8,19, 8,05

¹⁾ Ann. Chem. 159, 219 (1871).

Auf Grund der Bildung und Zusammensetzung ist der Körper als Bis-Diphenylenoxydsulfon aufzufassen, dem die bereits in der Einleitung angedeutete Konstitutionsformel zukommt.

Die von dem aus Pyridin auskrystallisierten Bis-Diphenylenoxydsulfon abgesaugte Mutterlauge wurde zunächst durch Destillation möglichst vom Lösungsmittel befreit und dann mit Wasserdampf behandelt, wobei Diphenylenoxyd, gekennzeichnet durch Aussehen, Schmp. (81—82°) und Pikrat (Schmp. 95—96°), in größeren Mengen überging.

Der mit Wasserdampf nicht flüchtige Anteil löste sich in siedendem Alkohol, beim Erkalten ergaben sich weiße, kugelförmige Gebilde; dieselben lieferten bei der Bestimmung des Schmelzpunktes und bei der Analyse Zahlen, die mit dem oben beschriebenen Bis-Diphenylenoxydsulfon übereinstimmten.

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

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

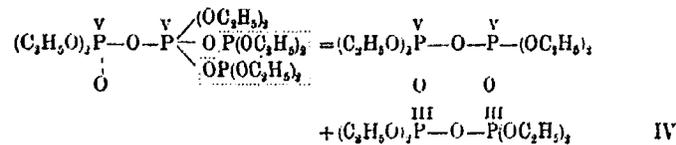
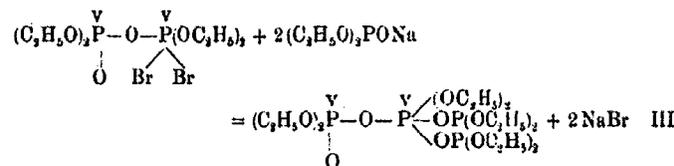
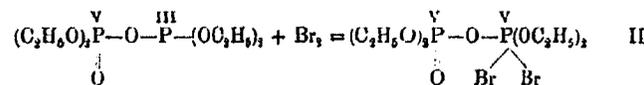
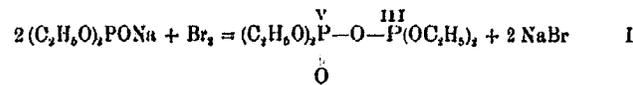
(II. Mitteilung¹⁾)

Über den Mechanismus der Einwirkung von Brom auf
diäthylphosphorigsaures Natrium

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

(Eingegangen am 14. Juli 1931)

Wie aus unserer ersten Mitteilung hervorgeht, verläuft die
Einwirkung von Brom auf diäthylphosphorigsaures Natrium
überaus kompliziert. Unter Berücksichtigung der Versuchs-
ergebnisse läßt sich die Bildung der wichtigsten Reaktions-
produkte durch nachstehendes Schema zur Anschauung bringen:



¹⁾ I. Mitteilung: Dies. Journ. 130, 103 (1931).

Unseres Erachtens ist mithin das erste und normale Reaktionsprodukt das Tetraäthylunterphosphat, das sich weiterhin unter der Einwirkung des Broms und diäthylphosphorigen Natriums zum Teil in Tetraäthylpyrophosphit und Tetraäthylpyrophosphat umwandelt.¹⁾

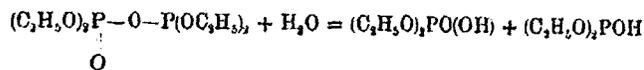
Die relativen Mengen der Hauptreaktionsprodukte, d. h. der Unterphosphor-, der pyrophosphorigen und der Pyrophosphorsäure, variieren, wie wir in unserer ersten Arbeit gezeigt haben, bei den verschiedenen Versuchen, was offenbar mit geringen Veränderungen in den Reaktionsbedingungen, z. B. der Temperatur, der Schnelligkeit, mit der man das Brom zerfließen läßt, u. a. zusammenhängt.

Inzwischen ist uns der Nachweis gelungen, daß die Reaktion II tatsächlich ausführbar ist. Bezüglich der Reaktionen III und IV gelang uns dieser Nachweis nur zum Teil.

Bei vorsichtiger Einwirkung von äquivalenten Mengen Brom auf den Unterphosphorsäureester erhielten wir schemagemäß ein

¹⁾ Nachdem ich unsere erste Abhandlung zum Druck abgefertigt hatte, erhielt ich von P. Nylén seine Inaugural-Dissertation „Studien über organische Phosphorverbindungen“ (Upsala 1930) zugesandt. In dieser Arbeit beschreibt P. Nylén unter anderem auch die Einwirkung von Jod auf diäthylphosphorigsaures Natrium. Es ist ihm dabei gelungen, kleine Mengen von ziemlich reinem Unterphosphorsäureester darzustellen. Bei der Bestimmung des Molekulargewichtes in Ätherlösung fand P. Nylén, A. Rosenheims Befunde damit bestätigend, daß sich bei geringen Konzentrationen das Molekulargewicht der monomeren Form nähert; er ist daher geneigt, der Rosenheimschen Formel, d. h. der Formel mit vierwertigem Phosphor den Vorzug zu geben, wobei er im allgemeinen die Frage nach der Zusammensetzung und Konstitution des Unterphosphoresters für diskutabel hält.

Diese Mißerfolge bei der Bestimmung des Molekulargewichtes und die entsprechenden Schlußfolgerungen sind ohne Zweifel darauf zurückzuführen, daß P. Nylén keine besonderen Sicherheitsmaßregeln gegen das Eindringen der Luftfeuchtigkeit in das Lösungsmittel und den Apparat für Bestimmung des Molekulargewichtes getroffen hatte. Das Wasser zersetzte den Unterphosphorsäureester und ergab im Grenzfall die verdoppelte Molekelzahl nach der Reaktion:



P. Nylén hat ebenfalls Tetraäthylpyrophosphat in reinem Zustande dargestellt.

A. E. A.

Additionsprodukt in Form eines dickflüssigen, so gut wie farblosen Öles, das sich im geschlossenen Kolben 24 Stunden lang ohne ersichtliche Veränderung aufbewahren ließ. Das Produkt reagiert mit der Luftfeuchtigkeit unter Bildung von Bromwasserstoff und zeigt somit die Eigenschaft eines Säurehaloids.

Im weiteren Verlauf gelang es uns bei der Einwirkung von 1 Mol. diäthylphosphorigsaurem Natrium in Ligroinlösung auf das eben erwähnte Produkt und beim darauffolgenden Versuch, die Reaktionsprodukte zu destillieren, lediglich 1 g flüchtige Produkte bei 11 mm Druck und Erhitzung des Bades auf 200° abzutrennen.

Nachdem zu dem Rückstand erneut Ligroin und noch 1 Mol. diäthylphosphoriges Natrium zugefügt worden waren, erfolgte ebenso wie bei der Zugabe der ersten Natronsalzmolekel eine Reaktion unter schwacher Wärmeentwicklung und Vermehrung des Niederschlags.

Von Reaktionsprodukten gelang es, das nach dem Schema zu erwartende Tetraäthylpyrophosphit abzuscheiden.

Dagegen gelang es uns nicht, eine wenn auch noch so geringe Menge Pyrophosphorsäureester darzustellen. Letzterer befand sich offenbar in Form irgendeines Komplexsalzes in dem unlöslichen Niederschlag.

Die weitere Erforschung des Reaktionsmechanismus ist bei uns im Gang.

Experimenteller Teil

In einem 200 ccm-Kolben wurden 18,5 g reines frisch destilliertes Tetraäthylunterphosphat (Sdp. 144—145° bei 3 mm) mit 40 ccm trockenem Ligroin vermischt. Unter Kühlung des Kolbens mit Schnee und Salz und beständigem Schütteln wurde aus einer Ampulle mit zwei lang ausgezogenen Enden 1 Mol. Brom (10,8 g) in kleinen Tropfen zufließen gelassen.

Jeder Tropfen Brom verursachte ein Knistern, Aufspritzen der Flüssigkeit an die Kolbenwände und überaus starke Wärmeentwicklung. Die Zugabe von Brom wurde so lange fortgesetzt, bis sich eine nicht mehr verschwindende schwachgelbe Färbung einstellte; das war bei der Theorie entsprechenden Brommenge der Fall.

Nach dem Verjagen des Ligroins stellte das Reaktionsprodukt eine beinahe farblose, stark lichtbrechende, dickliche, ölige Flüssigkeit dar. Im geschlossenen Kolben hatte sich die Substanz in 24 Stunden dem Anschein nach unverändert gehalten. Mit der Luftfeuchtigkeit reagiert sie leicht unter Entwicklung von Bromwasserstoff. Das Produkt zu fraktionieren gelang nicht.

Einwirkung mit diäthylphosphorigem Natrium auf das Bromderivat

28,7 g des Bromderivats wurden in einem mit Tropftrichter und Rückflußkühler versehenen Kolben mit 40 ccm trockenem Ligroin vermischt und durch den Trichter langsam eine Ligroinlösung von 10,4 g (1 Mol.) diäthylphosphorigsaurem Natrium zugesetzt. Die Reaktion verlief mit schwacher Wärmeentwicklung. Das Ligroin kam nicht zum Sieden. Ein beträchtlicher Niederschlag schied sich aus.

Nach 2 Stunden wurde die klare Lösung vom Niederschlag abgossen und das Ligroin verjagt; sodann wurde bei 11 mm Druck und unter Erhitzung des Bades auf 200° 1 g Substanz abdestilliert.

Zu dem in dem Kolben verbleibenden Rückstand wurden erneut 40 ccm Ligroin und noch 1 Mol. diäthylphosphorigsaures Natrium in Ligroinlösung zugegeben. Es erfolgte eine Reaktion, die sich durch mäßige Wärmeentwicklung und Zunahme der Menge des Niederschlages kund tat.

Nach beendeter Reaktion wurde die sich klar abtrennende Schicht abgossen, das Ligroin verjagt und der Rückstand im Hochvakuum (3 mm) fraktioniert. Hierbei ergaben sich 7 g Substanz vom Sdp. 80—90°.

Die im ersten Teil des Versuches gewonnene Fraktion im Betrage von 1 g siedete unter 11,5 mm Druck bei 48—50° und erwies sich in allen ihren Eigenschaften als reiner Äthylester der phosphorigen Säure. Es wurde eine Kupferverbindung von der Zusammensetzung $P(O_2C_2H_5)_3CuJ$ und dem Schmelzpunkt 111—112° dargestellt, der durch die Mischprobe keine Veränderung erlitt.

Die 7 g betragende Fraktion des zweiten Versuchsschnittes ergab nach zwei Vakuumdestillationen ($p = 2$ mm)

eine 6 g wiegende Fraktion vom Sdp. 82—83°, $n_D^{20} = 1,4818$; sie erwies sich somit als Tetraäthylpyrophosphit.

Es wurde eine Kupfermonobromidverbindung von der Zusammensetzung $(C_2H_5O)_3P-O-P(OC_2H_5)_2Cu_2Br_2$ und dem Schmp. 185—186° hergestellt. Die Mischprobe ließ den Schmelzpunkt unverändert.

Die Kosten dieser Arbeit sind, ebenso wie die der vorhergehenden 1. Mitteilung, aus den vom Ausschuß für Chemisation der Volkswirtschaft der USSR. dem Laboratorium bewilligten Mitteln bestritten worden.

Mitteilung aus dem Institut für angewandte Chemie der Universität
Erlangen

Über die Reaktion zwischen Halogenacetanilid und Phenylhydrazin

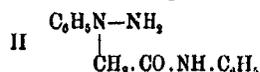
Von W. Renner

(Eingegangen am 4. August 1931)

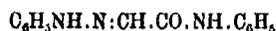
O. Widman¹⁾ hat vor längerer Zeit berichtet, daß bei der Einwirkung von Bromacetanilid auf Phenylhydrazin β -Phenylhydrazidoacetanilid vom Schmp. 144° entstehe:



Demgegenüber hat H. Rupe²⁾ gefunden, daß die gleiche Reaktion bei Verwendung von Chloracetanilid zum α -Phenylhydrazinoacetanilid, Schmp. 149°



führt, dessen Konstitution er sicherstellte. Gleichzeitig entstand ein Nebenprodukt (Schmp. 135°), in dem Rupe das noch unbekannte Phenylhydrazinglyoxylsäureanilid



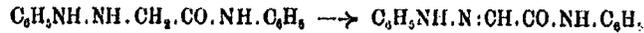
vermutete.

Die Redaktion des „Beilstein“ wünschte eine Aufklärung darüber, ob tatsächlich dieser Unterschied im Verhalten von Brom- und Chloracetanilid besteht und so habe ich auf Veranlassung von Herrn Geh.-Rat Busch die Angaben Widmans nachgeprüft. Dabei hat sich ergeben, daß Widman sich im Irrtum befand: Bromacetanilid reagiert in der gleichen Weise wie die entsprechende Chlorverbindung, auch entsteht hier das von Rupe erwähnte Nebenprodukt, dessen Natur ich auf-

¹⁾ Ber. 27, Ref. 130 (1894).

²⁾ Ann. Chem. 301, 55; Ber. 28, 1718 (1895).

klären konnte. Es ist nicht das von Rupe vermutete Phenylhydrazin-glyoxylsäureanilid, sondern β -Phenylhydrazinoacetanilid (I), das in reinem Zustand bei 137° schmilzt. Die Konstitution gemäß Formel I ergibt sich daraus, daß leicht Dehydrierung zum Phenylhydrazon des Glyoxylsäureanilides



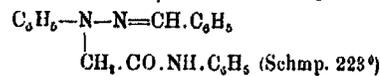
erfolgt und letzteres sich weiterhin als Hydrazon zu erkennen gibt, indem es beim Erwärmen mit verdünnter Mineralsäure Phenylhydrazin abspaltet.

Die Reaktion zwischen Phenylhydrazin und Chlor- oder Bromacetanilid führt also zu den beiden Isomeren I und II, und zwar entsteht überwiegend II.

Praktischer Teil

Bromacetanilid und Phenylhydrazin

5 g Bromacetanilid wurden nach den Angaben von O. Widman¹⁾ mit der doppelmolekularen Menge (5 g) frischdestilliertem Phenylhydrazin in 40 ccm absolutem Alkohol einige Minuten auf dem Wasserbad erhitzt. Nach mehrstündigem Stehen wurde von der entstandenen Krystallmasse abgesaugt und dem Filtrat Wasser bis zur beginnenden Trübung zugesetzt. Das nach kurzer Zeit vollends abgeschiedene Produkt wurde zusammen mit der anfangs erhaltenen Krystallmasse mit schwach essigsäurem und dann mit reinem Wasser gewaschen. Ausbeute 5,1 g. Schmp. 120—122°. Da das Hauptprodukt der Reaktion, das α -Phenylhydrazinoacetanilid, seiner Konstitution entsprechend deutlich basische Eigenschaften besitzt, konnte es dem Krystallgemisch durch Digerieren mit verdünnter Salzsäure (2 n) entzogen werden. Der größte Teil des Reaktionsproduktes ging dabei in Lösung. Aus dieser salzsauren Lösung ließ sich mit Ammoniak eine farblose Base fällen, die, aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmp. 149° zeigte (Prod. II). Der Schmelzpunkt und die Eigenschaften der leicht erhältlichen Benzalverbindung



¹⁾ Ber. 27, Ref. 130 (1894).

erwiesen die Identität mit dem von Rupe a. a. O. dargestellten Phenylhydrazinoacetanilid. Die Ausbeute betrug 77% der Theorie.

Der in Salzsäure unlösliche Anteil des Reaktionsproduktes wurde mit verdünntem Ammoniak und dann mit Wasser gut ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Glänzende farblose Blätter vom Schmp. 137°. Ausbeute 0,65 g (12,1% der Theorie). Die Verbindung ist löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser.

Es liegt hier offenbar das Produkt vor, in dem Rupe das Phenylhydrazinglyoxylsäureanilid vermutete und dessen Schmelzpunkt er bei 135° fand; tatsächlich ist es das bisher nicht bekannte β -Phenylhydrazinoacetanilid, das Widman irrtümlich glaubte erhalten zu haben.

0,098 g Subst.: 0,2492 g CO₂, 0,0569 g H₂O. — 5,1 mg Subst.: 0,167 ccm N (24°, 739 mm).

C ₉ H ₈ NH—NH.CH ₂ .CO.NHC ₆ H ₅	Ber. C 69,7	H 6,22	N 17,4
	Gef. „ 69,4	„ 6,5	„ 17,23

Zeigt schon der Wasserstoffgehalt der Verbindung, daß nicht das Phenylhydrazinglyoxylsäureanilid vorliegt, so spricht auch die leicht eintretende Dehydrierung für das genannte β -Phenylhydrazinoacetanilid. Heiße Fehlingsche Lösung wird durch wenige Tropfen der Lösung des Anilides sofort reduziert. Auch gelbes Quecksilberoxyd wird bereits in kalter alkoholischer Lösung der Verbindung reduziert.

Das Oxydationsprodukt konnte in folgender Weise gefaßt werden:

0,3 g des Anilides wurden in absolutem Alkohol gelöst und so lange gelbes Quecksilberoxyd zugegeben, bis keine Reduktion des Oxydes mehr zu bemerken war. Zu der abfiltrierten Lösung wurde allmählich so viel Wasser zugesetzt, bis keine Fällung mehr eintrat. Das Reaktionsprodukt ließ sich aus Benzol gut umkrystallisieren. Hellgelbe, verfilzte, mikroskopisch feine Nadelchen vom Schmp. 171°. Ausbeute 0,2 g (68% der Theorie).

0,0753 g Subst.: 0,1937 g CO₂, 0,0335 g H₂O. — 2,589 mg Subst.: 0,405 ccm N (23°, 786 mm).

C ₈ H ₅ NH—N=CHCO.NHC ₆ H ₅	Ber. C 70,28	H 5,44	N 17,57
	Gef. „ 70,15	„ 5,72	„ 17,47

Daß die Verbindung dieser Konstitution und nicht der Azoforn, wie sie wohl anfänglich gebildet wird, entspricht, zeigt die hydrolytische Spaltung.

Die Substanz wurde, da sie in Wasser unlöslich ist, in wenig Alkohol gelöst und zu dieser Lösung das gleiche Volumen 20-prozent. Schwefelsäure gegeben und so lange gekocht, bis der Alkohol fast völlig verdampft war. Die hierauf mit Wasser verdünnte Lösung wurde abfiltriert, mit KOH neutralisiert und dann mit Essigsäure schwach angesäuert. Nach Zusatz von Benzaldehyd und wenig Alkohol krystallisierte Benzalphenylhydrazon aus.

Mitteilungen aus der Chem. Abt. des Deutschen Hygienischen Institutes
Prag

Chinolinderivate, XXXI

2-Phenyl-3-amino-chinolin

Von Hanns John

(Eingegangen am 5. August 1931)

Diese Base wurde von G. Bargellini und S. Berlin-gozi¹⁾ aus o-Amino-benzaldehyd und Phenacyl-phtalimid dargestellt. — Im Nachfolgenden sei die Gewinnung dieser Substanz aus der nach H. John²⁾ bereiteten 2-Phenyl-chinolin-3-carbonsäure beschrieben. — Das leicht zersetzliche 2-Phenyl-chinolin-3-carbonsäure-azid lieferte in befriedigender Ausbeute das in Frage stehende Amin, das gleichzeitig aus dem Säure-amid durch Kaliumhypobromid in einer Menge von fast 70% d. Th. erlangt wurde. — Der N,N'-Bis-(2-phenyl-3-chinoly)-harnstoff löst sich in Gegensatz zu dem Di-(2-phenyl-4-chinoly)-harnstoff³⁾ sehr schwer in Wasser.

Beschreibung der Versuche

(Mitbearbeitet von Hermann Ottawa)

2-Phenyl-chinolin-3-carbonsäure-hydrazid,



I. 130 g 2-Phenyl-chinolin-3-carbonsäure-methylester⁴⁾ werden mit 28,5 g 100proz. Hydrazin-Hydrat 40 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt und der Versuch, wie in früheren Mitteilungen angegeben, aufgearbeitet. Ergebnis: 89,6 g bei 194° schmelzende Substanz und 38,5 g rückgewonnene Säure.

¹⁾ Gazz. chim. ital. 53, 3; Chem. Zentralbl. 1923, III, 1450.

²⁾ Dies. Journ. [2] 131, 266 (1931).

³⁾ H. John, Ber. 59, 1449 (1926).

⁴⁾ J. v. Braun u. L. Brauns, Ber. 60, 1256 (1927).

Umkrystallisation aus Chlorbenzol und nachfolgend aus Toluol liefert feine, farblose Nadeln. Schmp. 212°.

0,2407 g Subst.: 83,9 ccm N (20°, 737 mm).

$C_{10}H_{11}ON_3$ Ber. N 15,28 Gef. N 15,54

Das Säure-hydrazid löst sich bei Zimmertemperatur in Methylalkohol, schwerer in Äthyl-, n- und i-Propyl- und Amylalkohol, fast nicht in Äther, Chloroform, Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol und Nitrobenzol. In der Hitze ist es mit Ausnahme von Äther, Chloroform und Benzol in den letztgenannten Lösungsmitteln löslich.

Chlorhydrat und Nitrat: sehr leicht löslich. Sulfat: feine, lange Nadeln. — Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung lange, prismatische Nadeln, Kaliumchromat und Kaliumferrocyanid undeutlich krystallisierte Niederschläge. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung Abscheidung brauner Krystalle. Das Pikrat kommt aus Alkohol in prismatischen Krystallen, die bei 186° schmelzen.

II. 5 g nach H. John¹⁾ gewonnenes Säure-chlorid, mit 25 ccm trockenem, alkoholfreiem Äther überschichtet und hierauf portionsweise mit 1,3 g 100 proz. Hydrazin-Hydrat verrieben, ergeben nach Waschen und Trocknen 4,8 g bei 194° schmelzendes Säure-hydrazid, das nach Umkrystallisation bei 212° schmilzt.

2-Phenyl-3-chinoyl-(3-methyl-5-pyrazolon)

3 g Säure-hydrazid und 3 g Acetessigester werden nach Hinzufügen von einem Tropfen Alkohol 2 Stunden auf dem Drahtnetz schwach erhitzt, dann wird 24 Stunden in Eis stehen gelassen, abgesaugt, die Substanz mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Menge: 1,1 g. Schmp. 236°. Aus 300 ccm Xylol farblose, prismatische Nadeln. Schmp. 237°.

0,2050 g Subst.: 24,0 ccm N (20°, 737 mm).

$C_{10}H_{15}O_2N_3$ Ber. N 12,75 Gef. N 12,91

Die Verbindung löst sich leicht in heißem Methyl-, Äthyl-, n-, i-Propyl- und Amylalkohol, etwas schwerer in Toluol und Xylol, schwer in Chloroform und Benzol.

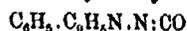
¹⁾ Dies. Journ. [2] 131, 266 (1931).

2-Phenyl-chinolin-3-carbonsäure-azid,



8 g Säure-hydrazid (Schmp. 212°) werden in 80 ccm n/1-Salzsäure gelöst und der filtrierten Lösung innerhalb von 45 Minuten bei mindest -6° unter Rühren tropfenweise 80 ccm n/1-Natriumnitrit zugefügt. Dann wird rasch mit etwa 100 ccm Eiswasser gewaschen, abgepreßt und das Produkt sofort zur Darstellung der aus Säure-azid erlangbaren Substanzen verwendet.

2-Phenyl-3-chinolyli-i-cyansäure-ester,



Das eben aus 6 g Säure-hydrazid gewonnene Azid wird mit 50 ccm trockenem Benzol 8 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wird abgesaugt, mit Äther gewaschen und getrocknet. Menge: 4,4 g. Schmp. 260° unter Zersetzung. Auskochen der Substanz erst mit 150 ccm Alkohol, hierauf mit Benzol den Schmelzpunkt erhöht auf 262°.

0,1230 g Subst.: 7,9 ccm N (18°, 742 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{ON}_2$ Ber. N 11,98 Gef. N 11,48

Der i-Cyansäure-ester löst sich sehr schwer in Methyl-, Äthyl-, n-, i-Propyl-, Amylalkohol, Äther, Benzol, Toluol und Xylol.

Einwirkung von alkoholischem Kali auf den 2-Phenyl-3-chinolyli-i-cyansäure-ester

0,3 g Ester werden mit 20 ccm 30prozent. absoluter alkoholischer Kalilauge 10 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Hierauf wird zur Trockne gebracht, der Rückstand neutral gewaschen und getrocknet. Menge: 0,27 g. Schmp. 218°. Dieses Produkt wird mit Äther extrahiert. — Das in Äther Unlösliche wiegt 0,17 g. Schmp. 261°. Eine Misch-Schmelzpunktsbestimmung mit dem in Frage stehenden i-Cyanester ergibt 262°. — Die nach Abdestillieren des Äthers erhaltene Substanz (Menge 0,1 g) schmilzt bei 115°. Eine Misch-Schmelzpunktsbestimmung mit 2-Phenyl-3-amino-chinolin läßt keine Depression beobachten.

N,N'-Bis(2-phenyl-3-chinolyli)-harnstoff,



Aus 5 g Säure-hydrazid eben bereitetes Azid wird mit 300 ccm Wasser 4 Stunden gekocht. Dann wird abgekühlt,

abgesaugt und die Substanz getrocknet. Menge: 4,8 g. Schmelzpunkt 225°. Lösen in 150 ccm n/5-Salzsäure, Filtration der Lösung und Zufügen von etwa 30 ccm konz. Salzsäure liefert 4,2 g prismatischer Nadeln vom Schmelzpunkt über 300°. Dieses Produkt wird mit 150—200 ccm Wasser zum Sieden erhitzt, chlorfrei und neutral gewaschen und bei 100° getrocknet. Menge: 3,9 g. Schmp. 264—265°. Wiederholung dieser Operation erhöht den Schmelzpunkt auf 267—268°. Umkrystallisation aus 200 ccm Chlorbenzol ergibt 3,5 g feiner, weißer Nadeln, die bei 268° schmelzen.

0,1970 g Subst.: 22,2 ccm N (28°, 769 mm).

$C_{11}H_{12}ON_4$ Ber. N 12,01 Gef. N 12,27

Der Harnstoff löst sich bei Zimmertemperatur in Chloroform, schwer in den gebräuchlichen Alkoholen, Benzol, Toluol, Xylol und Chlorbenzol. Ziemlich leicht in heißem Amylalkohol und Chlorbenzol. Die Löslichkeit in Wasser beträgt bei Zimmertemperatur 0,1%.

Chlorhydrat: lange, gelbe Nadeln. Sulfat: haarförmige Krystalle. Nitrat: prismatische Nadeln. — Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung nadelförmige Krystalle, Kaliumchromat kleine, meist in Rosetten angeordnete Nadeln, Kaliumferrocyanid einen undeutlich krystallisierten Niederschlag. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung Abscheidung brauner Krystalle. Das Pikrat kommt aus Amylalkohol in schräg abgestumpften Prismen.

Der Harnstoff löst sich farblos in kalter konz. Schwefelsäure. Auf Zusatz von einem Tropfen verdünnter Salpetersäure wird diese Lösung orangegelb, durch Natriumnitrit zitronengelb.

2-Phenyl-3-chinoly-urethan,

$C_6H_5 \cdot C_7H_6N \cdot NH \cdot COO \cdot C_7H_5$

Das eben aus 70 g Säure-hydrazid gewonnene Azid wird mit 600 ccm absolutem Alkohol bis zur Lösung erwärmt, dann ein wenig Tierkohle zugesetzt, heiß filtriert, das Filtrat 24 Stunden in Eis stehen gelassen, der Niederschlag mit wenig Alkohol gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Menge: 42,5 g. Schmp. 112°. — Einengen der Mutterlauge und des Waschalkohols liefert 6,8 g Substanz vom Schmp. 108°. — Umkrystallisation dieser 48,8 g aus 500 ccm Äther erhöht den Schmelzpunkt auf 115°. Nachfolgende zwei-

malige Umkrystallisation aus je 800 ccm 70prozent. Alkohol ergibt schwach gelbe Nadeln vom Schmp. 119°.

0,1978 g Subst.: 21,3 ccm N (20°, 745 mm).

$C_{18}H_{16}O_2N_2$ Ber. N 9,59 Gef. N 9,56

Das Urethan löst sich leicht in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

2-Phenyl-3-amino-chinolin,



I. 40 g Urethan (Schmp. 119°) werden mit 600 ccm konz. Salzsäure (D. 1,19) 10 Stunden auf dem Drahtnetz erhitzt. Dann wird zur Trockue gebracht, in etwa 600—800 ccm Wasser gelöst, ein wenig Tierkohle zugesetzt, heiß filtriert und nach dem Erkalten mit konz. Ammoniak schwach alkalisch gemacht. Nach zweitägigem Stehen in Eis wird die Fällung chlorfrei und neutral gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Menge: 29,4 g. Schmp. 96—98°. Lösen in 250 ccm n/2-Salzsäure, Filtration und Zugabe von etwa 50 ccm konz. Salzsäure liefert feine, gelbe, prismatische Krystalle. Schmelzpunkt unter Braunfärbung bei 280° über 300°.

0,1722 g Subst.: 16,7 ccm N (16°, 742 mm). — 0,1721 g Subst.: 0,0920 g AgCl.

$C_{13}H_{13}N_2Cl$ Ber. N 10,94 Cl 13,67
Gef. „ 10,87 „ 13,53

Dieses Chlorhydrat wird in etwa 1000 ccm Wasser gelöst und aus der filtrierten Lösung die freie Base mit Ammoniak gefällt. Menge: 29,1 g. Schmp. 108—108°. Umkrystallisation aus 300 ccm Äther erhöht den Schmelzpunkt auf 109 bis 112°. Nachfolgende zweimalige Umkrystallisation aus je 600 ccm 70prozent. Alkohol ergibt ein bei 93—96° schmelzendes Produkt. Dieses wird in etwa 300 ccm Alkohol gelöst und die Lösung in geringem Überschuß mit gesättigter, alkoholischer Pikrinsäurelösung versetzt. Nach 24 stündigem Stehen wird der bei 192° schmelzende Niederschlag zweimal aus Alkohol umkrystallisiert, wodurch der Schmelzpunkt auf 194—195° steigt. — G. Bargellini und S. Berlingozzi¹⁾ geben 194 bis

¹⁾ Gazz. chim. ital. 53, 3; Chem. Zentralbl. 1923, III, 1480.

195° an. — Zerlegung dieses Pikrates mit Ammoniak, Waschen der Base mit Wasser und Trocknen im Vakuum liefern 28 g Substanz vom Schmp. 115—116°.

0,1830 g Subst.: 20,9 ccm N (18°, 743 mm).

$C_{16}H_{11}N_2$ Ber. N 12,72 Gef. N 12,77

Die bisher über dieses Chinolinderivat gemachten Angaben seien nachfolgend ergänzt:

Das Amin löst sich leicht in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

Chlorhydrat: feine, gelbe, in Wasser leicht lösliche, prismatische Krystalle. Sulfat und Nitrat: sehr leicht löslich. — Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung lange, prismatische, Kaliumchromat plattenförmige Krystalle, Kaliumferrocyanid und Platinchlorid undeutlich krystallisierte Niederschläge. — Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung eine amorph erscheinende Fällung.

Das Amin löst sich in kalter konz. Schwefelsäure mit hellgelber Farbe. Auf Zusatz von einem Tropfen verdünnter Salpetersäure wird die Lösung dunkelrot, durch Natriumnitrit hellrot.

II. 4 g nach H. John¹⁾ gewonnenes 2-Phenyl-chinolin-3-carbonsäure-amid (Schmp. 216°) werden mit einer Lösung von 16,5 g Ätzkali und 2,5 ccm Brom in 500 ccm Wasser portionsweise verrieben, diese Aufschlammung allmählich auf 80—90° erwärmt, hierauf zum schwachen Sieden erhitzt und 24 Stunden in Eis stehen gelassen. Dann wird der Niederschlag bromfrei und neutral gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Menge: 2,9 g. Schmp. 95—100°. — Aus den Filtraten werden 0,7 g Säure zurückgewonnen. — Diese 2,9 g werden zunächst aus 80 ccm Äther umkrystallisiert und dann, wie sub I. angegeben, über das Pikrat gereinigt. Ergebnis: 2,1 g bei 114—115° schmelzende Substanz.

Jodmethylat des 2-Phenyl-3-amino-chinolins

1,1 g Amin (Schmp. 115°) und 0,7 g Methyljodid werden im Einschlußrohr 12 Stunden auf 140—150° erhitzt und dann der Inhalt der Bombe aus 20 ccm absolutem Alkohol umkrystallisiert. Menge der so erhaltenen prismatischen Nadeln: 1,3 g. Schmp. 236—238°. — Aus der Mutterlauge werden

¹⁾ A. a. O.

durch Einengen 0,5 g bei 232—235° schmelzender Substanz erlangt. — Umkrystallisation dieser 1,8 g aus 20 ccm absolutem Alkohol liefert schön ausgebildete, gelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 238°.

0,2508 g Subst.: 17,3 ccm N (21°, 746 mm). — 0,1124 g Subst.: 0,0727 g AgJ.

$C_{18}H_{18}N_2J$	Ber. N 7,73	J 35,08
	Gef. „ 7,66	„ 34,96

Das Jodmethylat löst sich leicht in Wasser und Methylalkohol, schwerer in Äthyl-, n-Propyl-, i-Propylalkohol, fast nicht in Äther, Amylalkohol, Benzol und Toluol.

Jodäthylat des 2-Phenyl-3-amino-chinolins

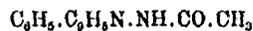
1,1 g Amin und 0,8 g Äthyljodid werden im Einschlußrohr 12 Stunden auf 160—180° erhitzt und der Versuch, wie vorstehend beschrieben, aufgearbeitet. Ergebnis: 1,5 g orangegelber, prismatischer Krystalle vom Schmp. 212°.

0,2479 g Subst.: 16,5 ccm N (20°, 747 mm). — 0,1213 g Subst.: 0,0755 g AgJ.

$C_{17}H_{17}N_2J$	Ber. N 7,44	J 33,77
	Gef. „ 7,42	„ 33,62

Das Jodäthylat zeigt die Löslichkeit des Jodmethylates, in Wasser ist es bei Zimmertemperatur etwas schwerer löslich.

2-Phenyl-3-acetylamino-chinolin,



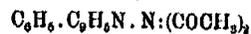
2 g Amin und 20 ccm Essigsäureanhydrid werden eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Dann wird zur Trockne gebracht und der Rückstand aus 15 ccm Alkohol umkrystallisiert. Ergebnis: 2,2 g Substanz vom Schmp. 124°.

0,1812 g Subst.: 17,1 ccm N (18°, 743 mm).

$C_{17}H_{14}O N_2$	Ber. N 10,68	Gef. N 10,59
---------------------	--------------	--------------

Das Acetylprodukt löst sich bei Zimmertemperatur in Methyl-, Äthyl-, n-, i-Propyl-, Amylalkohol, etwas schwerer in Benzol, Toluol, Xylol, fast nicht in Äther, Petroläther und Wasser.

2-Phenyl-8-diacetylamino-chinolin,



1 g 2-Phenyl-8-acetylamino-chinolin (Schmp. 124°) und 10 ccm Acetylchlorid werden 3 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt und der Versuch, wie oben angegeben, aufgearbeitet: 1 g bei etwa 173° schmelzender Prismen. — Eine Misch-Schmelzpunkts-Bestimmung mit dem Ausgangsstoff ergibt 142°. — G. Bargellini und S. Berlingozzi¹⁾ stellten ein Acetylprodukt dar, das bei 173—175° schmilzt.

0,2806 g Subst.: 19,1 ccm N (19°, 744 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$ Ber. N 9,21 Gef. N 9,28

Die Diacetylverbindung verhält sich betreffs der Löslichkeit dem Acetylprodukt gleich. Sie löst sich leicht in heißem Wasser und kommt aus diesem in Nadeln.

¹⁾ A. a. O.

Mitteilungen aus der Chem. Abt. des Deutschen Hygienischen Institutes
Prag

Chinolinderivate, XXXII

2-Phenyl-3-Halogen-chinoline

Von Hanns John

(Eingegangen am 18. August 1931)

Die Gewinnung des 2-Phenyl-4-chlor-chinolins und des 2-Phenyl-4-brom-chinolins wurde von H. John¹⁾ beschrieben. — Im Nachfolgenden sei zunächst die Bereitung des 2-Phenyl-3-chlor-chinolins und des 2-Phenyl-3-brom-chinolins mitgeteilt. — Bei der Darstellung des 3-Chlor-derivates entstand unter den vorläufig angewandten Bedingungen gleichzeitig 2-Phenyl-3-oxy-chinolin.²⁾

Beschreibung der Versuche

(Mitbearbeitet von Hermann Ottawa)

2-Phenyl-3-chlor-chinolin, $C_6H_5 \cdot C_6H_4N \cdot Cl$

5 g nach H. John³⁾ dargestelltes 2-Phenyl-3-amino-chinolin (Schmp. 115°) werden in 100 ccm konz. Salzsäure (D. 1,19) gelöst, die Lösung auf -14° abgekühlt und unter lebhaftem Rühren eine frisch bereitete Lösung von 2,4 g 90proz. Kaliumnitrit in 20 ccm Wasser innerhalb von $1-1\frac{1}{2}$ Stdn. zugetropft und hierbei die Temperatur auf mindest -10° gehalten. Dann wird eine Stunde weitergerührt, eine Stunde in Eis stehen gelassen, dieses entfernt, aufgekocht und heiß filtriert. Nach 24 stündigem Verweilen im Kühlschränk wird der Niederschlag bei 100° getrocknet. Menge: 3,2 g. Schmelz-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 118, 808 (1929); 126, 220 (1930).

²⁾ G. Bargellini u. S. Berlingozzi, Gazz. chim. Ital. 53, 3; Chem. Zentralbl. 1923, III, 1480.

³⁾ Dies. Journ. [2] 131, 346 (1931).

punkt 220—230°. — Einengen der Mutterlauge liefert 2 g großer, gelber Prismen vom Schmp. 220°. — Diese 5,2 g werden zweimal mit je 200 ccm 10prozent. Kalilauge warm digeriert und vom Ungelösten abfiltriert. Die Filtrate werden mit konz. Essigsäure angesäuert, die dadurch ausgeschiedenen kleinen Nadeln neutral gewaschen und bei 100° getrocknet. Menge: 2,6 g. Schmp. 222°. — G. Bargellini und S. Berlingozzi¹⁾ fanden 221°. — Umkrystallisation aus 20 ccm Eisessig erhöht nicht den Schmelzpunkt. Die wäßrige Lösung färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid rotbraun.

0,2179 g Subst.: 12,3 ccm N (21°, 748 mm).

$C_{18}H_{11}ON$ Ber. N 6,88 Gef. N 6,28

Die über das 2-Phenyl-3-oxy-chinolin bisher gemachten Angaben seien nachfolgend ergänzt:

Das Sulfat bildet kleine, das Nitrat schöne, farblose Nadeln. — Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung feine kurze, in der Hitze lösliche Nadeln, Kaliumchromat einen krystallinischen, Kaliumferrocyanid einen blauen, voluminösen Niederschlag.

Die in Lauge unlösliche Substanz wird in 300 ccm n/2-Salzsäure gelöst, die Lösung nach Filtration mit 10prozent. Natronlauge alkalisch gemacht, nach 24 Stunden die Fällung chlorfrei und neutral gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 2 g 2-Phenyl-3-chlor-chinolin. Schmp. 90—92°. Zweimalige Umkrystallisation aus je 40 ccm Äther ergibt scharf bei 92° schmelzende Prismen.

0,1922 g Subst.: 8,8 ccm N (19°, 740 mm). — 0,2187 g Subst.: 0,1252 g AgCl.

$C_{18}H_{10}NCl$ Ber. N 4,57 Cl 14,64
Gef. „ 4,50 „ 14,49

Die Base löst sich bei Zimmertemperatur in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

Chlorhydrat und Sulfat bilden leicht lösliche, farblose Nadeln, das Nitrat oft zu Drusen vereinigte Rhomboeder. — Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung lanzettförmige Krystalle, Kaliumchromat gelbe Rhomboeder, Kaliumferrocyanid Nadeln. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung Abscheidung haarförmiger, dunkler Nadeln. Das Pikrat kommt aus Alkohol in starken, oft in Drusen angeordneten Prismen.

¹⁾ A. R. O.

2-Phenyl-3-brom-chinolin, $C_6H_5.C_9H_6N.Br$

5 g fein gepulvertes Amin (Schmp. 115—116°) werden in 150 ccm konz. Schwefelsäure (D. 1,84) gelöst und die Lösung mit 75 ccm Wasser verdünnt, wobei darauf geachtet wird, daß die Temperatur 40° nicht übersteigt. Nun wird rasch auf -18° abgekühlt, unter Rühren eine eiskalte Lösung von 1,75 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser innerhalb von 30 Min. bei mindest -12° zutropft, 15—20 Min. weiter gerührt, nach dieser Zeit tropfenweise eine stark gekühlte Lösung von 4,5 g Kaliumbromid in 10 ccm Wasser und gleichzeitig 1,5 g Kupferbronze in kleinen Portionen unter fortgesetztem Rühren zugefügt. Nach 3stündigem Stehen im Kältegemisch wird auf Zimmertemperatur ansteigen gelassen, eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, in 3 Liter Wasser gegossen, sofort abgeseigt, das Filtrat, dem das Waschwasser zugefügt ist, mit konz. Ammoniak im Überschuß versetzt, nach 24stündigem Verweilen im Eisschrank der Niederschlag kupferfrei und neutral gewaschen und im Vakuum getrocknet. Menge: 5,8 g. Schmp. 80°. Lösen in 300 ccm n/10-Salzsäure, Filtration und Fällen mit Ammoniak erhöht den Schmelzpunkt auf 82°. Umkrystallisation aus 60 ccm 70 prozent. Alkohol, nachfolgend aus 50 ccm 70 prozent. Methylalkohol liefert hellgelbe, feine Nadeln. Schmp. 86°.

0,2180 g Subst.: 18,8 ccm N (21°, 745 mm). — 0,1983 g Subst.: 0,0872 g AgBr.

$C_{15}H_{10}NBr$	Ber. N 9,85	Br 28,16
	Gef. „ 9,78	„ 28,02

Das Bromprodukt zeigt die Löslichkeit der Chlorverbindung.

Das Chlorhydrat bildet nadelförmige, sehr leicht lösliche Kristalle. Sulfat und Nitrat sind sehr leicht löslich. — Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung einen amorph erscheinenden, Kaliumchromat einen undeutlich ausgeprägten, in der Hitze löslichen, Kaliumferrocyanid einen flockigen Niederschlag. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung eine braune Abscheidung. Das Pikrat kommt aus Alkohol in kleinen, oft zu Drusen angeordneten Nadeln.

Mitteilung aus dem Laboratorium für organische Chemie am Chemischen
A. M. Butlerow-Institut zu Kasan

Über die Oxydation organischer Verbindungen mit Peressigsäure und Perbenzoesäure

Von B. A. Arbusow

(Eingegangen am 19. Juni 1931)

In vorangegangenen Arbeiten¹⁾ haben der Schreiber dieser Zeilen und B. M. Michailow an einer Reihe von Beispielen gezeigt, daß bei der Oxydation von einer Doppelbindung enthaltenden ungesättigten Verbindungen durch Peressigsäure in Trockenäthermedium sich als Hauptoxydationsprodukt die entsprechenden Oxyde ergeben, die in ihren Eigenschaften mit den durch Oxydation mittels Perbenzoesäure gewonnenen Oxyden übereinstimmen.

Die von uns festgestellten Tatsachen stehen in direktem Widerspruch zu der von J. Böeseken vorgebrachten Behauptung hinsichtlich des Mechanismus der Oxydation ungesättigter Verbindungen mit Peressigsäure und Perbenzoesäure.

Nach Böesekens Schema erfolgt bei der Oxydation mit Perbenzoesäure Addition von Sauerstoff an die Doppelbindung der ungesättigten Verbindung unter Entstehung von Oxyd, bei der Oxydation mit Peressigsäure aber Addition der gesamten Peressigsäuremolekel unter Bildung von Glykolmonoacetaten.

In den erwähnten Arbeiten äußerten wir die Vermutung, daß die Monoacetylderivate sekundäre Reaktionsprodukte sind, die sich unter der Wirkung der Essigsäure auf die anfänglich entstehenden Oxyde bilden. Diese Aufstellung fand in Versuchen mit Anethol und α -Pinen experimentelle Bestätigung.

¹⁾ B. A. Arbusow u. B. M. Michailow, *Dis. Journ.* 127, 1, 92 (1930).

In einer unlängst erschienenen Abhandlung, die mir leider nur in einem kurzen Referat im „Chemischen Zentralblatt“ zu Gesicht gekommen ist, unterziehen J. Böeseken und G. C. C. Schneider¹⁾ Organojodverbindungen der Oxydation mit Peressigsäure und Perbenzoesäure und finden, daß auch in diesem Fall die genannte Oxydation zu verschiedenen Produkten führe.

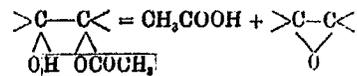
Auf Grund ihrer Befunde kommen J. Böeseken und G. Schneider zum Schluß, daß die Ansichten Arbusows und Michailows über den Vorgang der Oxydation mit Peressigsäure und Perbenzoesäure unhaltbar seien.

Die Unbekanntschaft mit Böesekens und Schneiders Originalartikel beraubt sich der Möglichkeit, von den Argumenten Kenntnis zu nehmen, auf die sich die Genannten stützen. Dem Referat nach zu urteilen, scheint eines der Argumente sich aus den Resultaten zu ergeben, die sie bei der Oxydation von Organojodverbindungen erzielten.

Unsere Aufstellungen über den Oxydationsprozeß mit Peressigsäure bezogen sich ausschließlich auf ungesättigte Verbindungen mit Doppelbindung und ließen die Verbindungen anderer Typen vollkommen außer Betracht.

Unsere experimentell gewonnenen Ergebnisse dürften meines Erachtens ebenso wie die vorhandenen Literaturangaben hinreichend beweiskräftig sein, um solche Aufstellungen wie die unseren zu rechtfertigen.

Die Tatsache, daß sich bei der Oxydation der ungesättigten Verbindungen in Äther- oder Chloroformlösung mittels schwacher Peressigsäure Oxyde ergeben, ist vom Standpunkt der Böesekenschen Anschauungen schwer erklärbar, da angenommen werden mußte, daß in solchem Falle in der Ätherlösung bei Zimmertemperatur eine Abspaltung von Elementen der Essigsäure von den Monoacetylderivaten der Glykole unter Oxydbildung



¹⁾ J. Böeseken u. G. C. C. Schneider, Chem. Zentralbl. 1931, I, 773.

erfolgt, wobei diese Abspaltung um so leichter vonstatten gehen muß, je geringer die Konzentration der zur Oxydation bestimmten Ätherlösung der Peressigsäure ist. Indessen sind die von J. Böeseken wie von uns erzielten Monoacetylderivate stabile Substanzen, die sich ohne Zersetzung im Vakuum destillieren lassen.

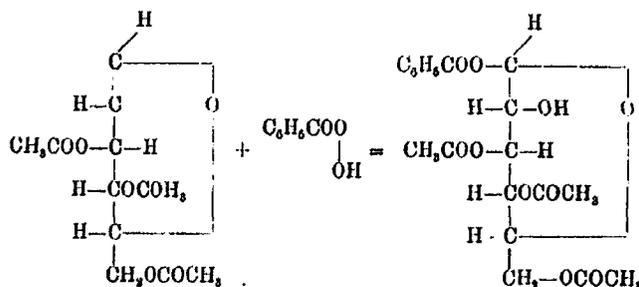
Oxydbildung ist bei der Oxydation nicht nur mit Perbenzoesäure, sondern auch mit Peressigsäure von J. Böeseken selbst in einer Reihe von Fällen beobachtet worden.

So ergab sich bei einer von J. Böeseken, Smith und Sloof¹⁾ ausgeführten Oxydation von 9—12 Linolsäuremethylester sowohl mit Perbenzoesäure wie auch mit Peressigsäure Dioxydstearinsäuremethylester.

Gegen J. Böesekens Schema sprechen aber auch die in der Literatur aufgeführten Tatsachen.

Eine der grundlegenden Aufstellungen dieses Schemas besagt, daß im Gegensatz zur Peressigsäure die Perbenzoesäure keine Addition an die Doppelbindung unter Bildung eines Monobenzoylderivats des Glykols zeigt, sondern Sauerstoff abgibt, der dann das Oxyd entstehen lasse.

Indessen hat Tanaka²⁾ einen Fall von Addition der gesamten Perbenzoesäuremolekel beschrieben. Bei der Oxydation von Triacetylglukal mit Perbenzoesäure in Chloroformlösung erhielt er nämlich 1-Benzoyl-2,4,6-Triacetyl- β -Glucose:



¹⁾ J. Böeseken, W. C. Smith, Gaster und M. Sloof, Chem. Zentralbl. 1929, II, 716.

²⁾ C. Tanaka, Bull. Chem. Soc. Japan. 5, 214 (1930).

während bei Oxydation des einfachen Glukals mit Perbenzoesäure Bildung von Mannose als Hydrationsprodukt des ursprünglich entstehenden Oxyds erfolgt.¹⁾

Demnach kann auf den Vorgang der Oxydation mit Perbenzoesäure auch die Konstitution der zu oxydierenden Verbindung von Einfluß sein.

Ein weiterer Fall von Bildung eines Monobenzoylderivates ist von Windaus und Lüttringhaus²⁾ beschrieben worden, wo es sich um Einwirkung von einem Mol Perbenzoesäure auf Ergosterin handelte. Die Entstehung des Monobenzoylderivates des Ergostadietriols führt Windaus auf die Wirkung eines zu Beginn sich bildenden, im Reaktionsgemisch gegenwärtigen Benzoesäureoxyds zurück.

Das vorhandene Literaturmaterial zeigt ebenfalls, daß auch die anderen Typen der organischen Verbindungen bei der Oxydation sowohl mit Perbenzoesäure als auch mit Peressigsäure gleiche Produkte ergeben, wie aus der nachstehenden vergleichenden Tabelle hervorgeht.

Der Oxydation unterliegende Substanzen	Oxydationsprodukte erzielt mit	
	Perbenzoesäure	Peressigsäure
Aldehyde	Säuren ³⁾	Säuren ⁴⁾
Primäre Amine	Nitrosoverbindungen ⁵⁾	Nitrosoverbindungen ⁶⁾
—	Nitroverbindungen	Nitroverbindungen
Azoverbindungen	—	Azoxyverbindungen ⁷⁾
Sulfide	Sulfoxyde ⁸⁾	Sulfoxyde ⁹⁾
	Sulfone	Sulfone

¹⁾ Bergmann u. Schotte, Ber. 54, 440 (1921); Tanaka, a. a. O.

²⁾ Ann. Chem. 481, 128 (1930).

³⁾ A. Bayer, Ber. 33, 1578, 1584 (1900).

⁴⁾ D'Ans u. Kneip, Ber. 48, 1142 (1915).

⁵⁾ A. Bayer, a. a. O.

⁶⁾ D'Ans u. Kneip, a. a. O.; Bigiavi, Atti R. Ac. de Lincoi 5, 587 (1927).

⁷⁾ D'Ans u. Kneip, a. a. O.; Bigiavi, a. a. O.

⁸⁾ Levin, dies. Journ. 118, 282 (1928); 119, 211 (1928); 127, 77 (1930); 128, 171 (1930).

⁹⁾ Hinsberg, Ber. 41, 2838 (1908); Kraft, Ber. 23, 2867 (1890); Knoll, dies. Journ. [2] 113, 40 (1926).

Weiter unten werde ich zeigen, daß auch die Bildung der verschiedenen Produkte bei der Oxydation von Organojodverbindungen mit Peressigsäure und Perbenzoesäure nicht von einem verschiedenen Verlauf der Reaktion beim Oxydieren mit den genannten Persäuren, sondern vom Unterschied der Oxydationsbedingungen abhängt.

Bei der Oxydation mit Peressigsäure erhielt J. Böeseken stets die Jodosverbindungen RJO , meist in Form der Acetate $RJ(OCOCH_3)_2$, mit Perbenzoesäure vorwiegend die Jodverbindungen RJO_2 .

So ergab sich ihm bei der Oxydation von Jodbenzol mit Peressigsäure Jodosobenzolacetat, mit Perbenzoesäure = Jodbenzol. Oxydation von o-Jodbenzoesäure und p-Benzolsulfosäure führt in beiden Fällen zu Jodosverbindungen.

Die alleinige Bildung von Derivaten der Jodosverbindungen bei Oxydation mit Peressigsäure läßt sich darauf zurückführen, daß die anfänglich entstehende Jodosverbindung basischen Charakter besitzt und mit Essigsäure leicht unter Bildung eines Acetylderivates reagiert, das unter J. Böesekens Versuchsbedingungen (9,5% Peressigsäure) zu weiterer Oxydation unfähig ist. Wird dann die während der Reaktion *eo ipso* entstehende und ein stetes Beigemisch der Peressigsäure bildende Essigsäure entfernt oder ihre Konzentration stark herabgesetzt, so ist auch die Bildung von Jodverbindungen zu erwarten.

Diese meine Erwägungen haben experimentelle Bestätigung gefunden.

Versuche, die ich mit Einwirkung von Peressigsäure in kleinen Konzentrationen auf Jodbenzol in Äthermedium anstellte, blieben resultatlos, da die Peressigsäure unter den genannten Bedingungen anscheinend sehr langsam auf Jodbenzol einwirkt.

Darauf stellte ich, um die Konzentration der Essigsäure während der Reaktion zu verringern, 90% Peressigsäure dar und führte die Oxydation des Jodbenzols in einer kleinen Äthermenge aus. Hierbei ergaben sich 34% der Theorie an Jodbenzol mit dem Explosionspunkt 225°.

Wurde die Oxydation des Jodbenzols mit 90% Peressigsäure ohne Löser ausgeführt, so äußerte sich die Reaktion in

einem Ansteigen der Temperatur bis 50—60° unter Ausfall von Jodobenzolkrystallen, aber allem Anschein nach erfolgte darauf Verpuffung.

Eine kleine Menge Jodobenzol erzielte ich auch bei der Oxydation von Jodbenzol mit schwacher Peressigsäure in wäßrigem Medium in Gegenwart von Bicarbonat, das die Essigsäure neutralisierte.¹⁾ Die Reaktion geht, da Jodbenzol in Wasser unlöslich ist, schlecht vonstatten und viel Jodbenzol bleibt unoxydiert. Ausbeute an Jodobenzol 10—15% der Theorie.

Somit läßt sich entgegen der Ansicht Böesekens bei der Oxydation von Jodbenzol unter entsprechenden Bedingungen auch Jodobenzol darstellen.

Durch Einstellung der Reaktionsbedingungen für die Oxydation von Jodbenzol in der entgegengesetzten Richtung gelang es mir auch mit Perbenzoesäure ein Jodosobenzol-Benzoylderivat darzustellen. So erhielt ich bei der Oxydation von Jodbenzol mit Perbenzoesäure in mit Benzoesäure gesättigter Ätherlösung ein Jodosobenzol-Benzoylderivat mit dem Schmelzpunkt 159—160°.

Ein bis dahin unbekanntes Jodosobenzol-Benzoylderivat ergab sich mir aus der Einwirkung mit Benzoesäure auf Jodosobenzol.

Von Interesse ist auch die Wahrnehmung, daß bei der Einwirkung von Benzoesäure in Ätherlösung und Zimmertemperatur auf das Jodosobenzol-Acetylderivat ein Ersatz der Acetylgruppen durch die Benzoylgruppen unter Bildung eines Benzoylderivates erfolgt, welches den gleichen Schmelzpunkt (159—160°) wie das Acetylderivat (160,5°) aufweist, mit ihm jedoch eine starke Depression des Schmelzpunktes bei der Mischprobe (Schmp. 110—115°) und keine Depression mit Benzoylderivat ergibt.

Am Beispiel mit dem Jodbenzol ersieht man, daß der Charakter der gewonnenen Oxydationsprodukte den Vorgang der Oxydation mit Peressigsäure (falls der Oxydationsprozeß in den gewohnten Bedingungen, d. h. in Gegenwart erheblicher Essigsäuremengen durchgeführt wird) stark beeinflußt. Daher schien es mir nicht uninteressant, der Oxydation mit Peressig-

¹⁾ Peressigsäure wird von Bicarbonat unbeeinflusst gelassen.

säure sowohl wie mit Perbenzoesäure Verbindungen zu unterziehen, die zwei Stufen der Oxydation zu ergeben vermochten, und deren Produkte auf der ersten Oxydationsstufe neutraler oder basischer Charakter eignete.

Als solche Verbindungen wählte ich Sulfide einerseits und Selenide andererseits. Die Oxydation der Sulfide mit Perbenzoesäure ist letzthin von Levin ausgeführt worden und verläuft, wie er gezeigt hat, in zwei Stadien. Anfänglich ergeben sich Sulfoxyde und bei Einwirkung zweier Per-Säure-Molekeln Sulfone.

Was die Oxydation der Sulfide mit Peressigsäure anbelangt, so finden sich hierüber in der Literatur keine erschöpfenden Angaben, da bei der Oxydation der Sulfide mit Wasserstoffsuperoxyd in Eisessigsäure (d. h. mit in Entstehung begriffener Peressigsäure) je nach dem Sulfid entweder ausschließlich Sulfoxyde oder Sulfone bisher erzielt werden. Daher oxydierte ich zu Beispielszwecken mit Peressigsäure Dibenzylsulfid. Da die Sulfoxyde neutralen Charakter besitzen und mit Essigsäure keine Verbindung eingehen (bei der Umkrystallisation des Dibenzylsulfoxyds aus Eisessigsäure veränderte sie sich nicht), so war zu erwarten, daß die Oxydationsprodukte die gleichen sein würden wie bei Anwendung von Perbenzoesäure, was auch experimentell sich bestätigte.

So wurde bei der Oxydation von Dibenzylsulfid mit einer Molekel Peressigsäure in Äthermedium Sulfoxyd in der Menge von 98,9% der Theorie, bei der Oxydation von Sulfoxyd oder Sulfid mit zwei Molekeln Peressigsäure Sulfon mit einer Ausbeute von 98,2% der Theorie erzielt.

Ein vollkommen anderes Bild ergab die Oxydation von Diphenylselenid mit Perbenzoesäure und Peressigsäure.

Die Oxydation des Diphenylselenids bot ein großes Interesse, da einerseits das Diphenylselenoxyd stark basische Eigenschaften besitzt und fähig ist, mit 1 Mol. starker Säure (HNO_3) Verbindungen einzugehen.¹⁾ Andererseits stehen sowohl das Diphenylselenoxyd als auch das Diphenylselenon in ihrem Charakter dem Jodosobenzol bzw. Jodobenzol überaus nahe.²⁾

¹⁾ D. G. Foster u. S. F. Brown, Journ. Am. Chem. Soc. 50, 1182 (1928).

²⁾ F. Krafft u. R. E. Lyons, Ber. 29, 426 (1896).

Daher war zu erwarten, daß auch die Oxydation des Selenids mit Persäuren entsprechend der Oxydation des Jodbenzols ihren Gang gehen werde, eine Annahme, die im Versuch vollkommene Bestätigung fand.

Bei der Oxydation des Diphenylselenids mit 2 Molekeln Peressigsäure in schwacher Konzentration in Äther ergaben sich Krystalle mit Schmp. 82—83°, die sich in der Analyse und ihren Eigenschaften nach als Diphenylselenoxyd-Monoacetate erwiesen ($C_6H_5)_2Se(OCOCH_3)(OH)$. Ausbeute bis 92,6% der Theorie in Form eines Acetylderivates oder bei Verseifung mit Wasser in Form eines Oxydhydrates $(C_6H_5)_2Se(OH)_2$.

Bei der Oxydation des Diphenylselenids mit Perbenzoesäure in Äther entstand Diphenylselenon $(C_6H_5)_2SeO_2$ mit Schmp. 154—154,5°.

Wie aus dem Jodbenzol bei Oxydation mit 90% Peressigsäure Jodobenzol resultierte, so ergab auch die Oxydation von Diphenylselenid mit 90% Peressigsäure in geringer Äthermenge etwa 60% der Theorie an Diphenylselenon mit Schmelzpunkt 154—155°.

Der im obigen dargelegte Sachverhalt führt notwendig zum Schluß, daß der eigentliche Oxydationsprozeß der organischen Verbindungen vermittelt Perbenzoesäure und Peressigsäure, J. Böesekens Ansicht zuwider, keinen prinzipiellen Unterschied aufweist. Was die hierbei erzielten Oxydationsprodukte anbelangt, so hängt die Verschiedenheit derselben mit der Ungleichheit der Reaktionsbedingungen zusammen.

Außerdem oxydierte ich mit Peressigsäure in Ätherlösung Triphenylphosphin. In diesem Fall ist das entsprechende Oxyd das Ergebnis mit der Ausbeute: 93,8% der Theorie.

Experimenteller Teil

Oxydation von Jodbenzol mit Peressigsäure

Versuch 1. Zur Verwendung kamen 5 g Jodbenzol mit Siedep. 185—186°, 100 ccm Trockenäther und 7,4 ccm Peressigsäurelösung in Essigsäure (Peressigsäuregehalt 4,14 g). Wärmeentwicklung wurde nicht wahrgenommen. Nach 2 Tagen wurde die Ätherlösung mit Soda neutralisiert, mittels geschmolzener Pottasche getrocknet und der Äther verjagt. Im

Rückstand verblieb Jodbenzol mit Siedep. 81° bei 14 mm oder $184,5^{\circ}$ bei gewöhnlichem Druck. Menge nach der Fraktionierung 8,9 g.

Versuch 2. In die Reaktion kamen 7,7 g Jodbenzol und 17 ccm Peressigsäurelösung in Essigsäure (Peressigsäuregehalt 5,53 g). Die Temperatur stieg langsam von 9° auf 42° . Nach einer Stunde begannen Jodosobenzol-Acetylderivate in Krystallform auszufallen. Ergebnis 7,7 g Krystalle mit Schmelzpunkt $160,5^{\circ}$ (nach den Angaben in der Literatur Schmelzpunkt $156-157^{\circ}$). Nach der Hinzufügung von Äther zum Filtrat und nach eingetretener Erkaltung ergaben sich noch 2 g Krystalle mit Schmp. $157-158^{\circ}$. Insgesamt Ausbeute an Acetylderivat 9,7 g oder 80,6% der Theorie.

Darstellung von 90prozent. Peressigsäure

90prozent. Wasserstoffsuperoxyd wurde durch Abdestillierung des Wassers aus Perhydrol (29%) im Vakuum in einem Kolben mit dreikugeligem Diphlegmator des Systems Prof. A. E. Arbusow¹⁾ (Capillare geschliffen, Thermometer in zugeschliffener Kapsel) dargestellt. Anfänglich bildet Wasser das Destillat (Siedep. 29° bei 18 mm), darauf steigt die Temperatur und nach einer Zwischenfraktion tritt als Destillationsergebnis Wasserstoffsuperoxyd in Gestalt einer öligen, an den Wänden haftenden Flüssigkeit (bei 55° bei 18 mm) auf. Im Rückstand verbleibt im Destillierkolben 90prozent. Wasserstoffsuperoxyd.

Die Peressigsäure wurde in der üblichen Weise aus 88 g Essigäthydrid, 18 g Schwefelsäure und 64 g 90prozent. Wasserstoffsuperoxyd dargestellt. Nach der Fraktionierung aus dem obenbeschriebenen Kolben ergaben sich 15 g 88,7prozent. Peressigsäure (Siedepunkt bis 25° bei 12 mm), 107 g 90,2prozent. Peressigsäure (Siedep. 25° bei 12 mm) und 10 g 69,1prozent. Peressigsäure (Siedep. 22° bei 10 mm).

Oxydation von Jodbenzol mit 90% Peressigsäure

Zur Verwendung kamen 3 g Jodbenzol, 3 g 90prozent. Peressigsäure und 5 ccm Äther. Wärmeentwicklung von 12°

¹⁾ A. E. Arbusow u. B. A. Arbusow, *dis. Journ.* 130, 110 (1931).

auf 17°. Am folgenden Tage Ausfall von Jodobenzolkrystallschuppchen. Nach einem weiteren Tage stieg die Menge der Jodobenzolkrystalle und traten Jodosobenzol-Acetylderivatkrystalle auf. Am dritten Tage (der Äther war völlig verdunstet) wurde das krystallinische Produkt aus Eisessigsäure umkrystallisiert. Beim Erkalten fielen Jodobenzolkrystalle in Form feiner Härchen aus. Explosionspunkt 225°. Ausbeute 1,1 g oder 84% der Theorie. Nach dem Abdestillieren der Essigsäure im Vakuum und der Hinzufügung von Äther fiel als krystallinischer Niederschlag Jodosobenzol-Acetylderivat mit Schmp. 158° aus. Menge 1,5 g.

Oxydation von Jodbenzol mit Peressigsäure in Gegenwart von Bicarbonat

In die Reaktion kommen 6 g Jodbenzol, 12 g Natriumbicarbonat und 5 ccm Wasser, wozu 10 ccm 50prozent. Peressigsäure vorsichtig hinzugefügt werden. Nach 20 Stunden wird Wasser zwecks Lösung des kohlensauren Natriums hinzugegeben und die nachbleibende, von Jodbenzol durchtränkte krystallinische Masse auf eine poröse Platte aufgetragen. Ergebnis 3 g eines krystallinischen Produktes. Bei der Umkrystallisierung aus Eisessigsäure, Ausbeute 0,6 g Jodbenzol mit Explosionspunkt 225°.

Darstellung des Jodosobenzol-Benzoylderivates

Zur Verwendung kamen 1,1 g Jodosobenzol mit Explosionspunkt 211° und 1,2 g in 20 ccm Trockenäther gelöste Benzoesäure. Die Lösung wurde in Zimmertemperatur stehen gelassen. Am nächsten Tage war das Jodosobenzol verschwunden und ein krystallinischer Niederschlag fiel in Gestalt feiner Nadeln aus. Schmp. 156—158°. Menge 2,15 g. Nach der Umkrystallisierung aus Benzol fielen rhombenförmige Krystalle mit Schmp. 159—160° aus. Die weitere Umkrystallisierung ließ den Schmelzpunkt unverändert.

0,2049 g Subst.: 0,1080 g AgJ.

$C_8H_7O_2J$

Ber. J 28,46

Gef. J 28,49

Oxydation von Jodbenzol mit Perbenzoesäure in Gegenwart von Benzoesäure

Gebraucht wurden 2 g Jodbenzol und 3,7 g Perbenzoesäure in 50 ccm Äther. Die Perbenzoesäureätherlösung war mit 10 g Benzoesäure gesättigt. Bei der Zugabe von Jodbenzol war keine Wärmeentwicklung festzustellen. Am nächsten Tage fielen aus der Lösung Krystalle in Form von Nadelkonkretionen aus. Nach der Absaugung und Waschung mit Trockenäther ergaben sich 1,2 g mit Schmp. 152—154°. Nach der Umkrystallisierung aus Benzol waren das Resultat charakteristische rhombenförmige Jodosobenzol-Benzoylderivatkrystalle mit Schmp. 159—160°. Aus dem Filtrat fielen nach 2 Tagen weitere 0,7 g Benzoylderivat aus. Gesamtertrag 1,9 g oder 67,2% der Theorie.

Einwirkung der Benzoesäure auf das Jodosobenzol-Acetylderivat

In Verwendung kamen 1 g Jodosobenzol-Acetat mit Schmp. 160,5° und 2 g in einer kleinen Äthermenge gelöste Benzoesäure. Am nächsten Tage hatte sich der Charakter des krystallinischen Niederschlages etwas verändert. Nach 2 Tagen wurde der Niederschlag abfiltriert. Es ergaben sich 0,95 g eines krystallinischen Produktes mit Schmp. 150—152°. Mischprobe mit Jodosobenzol-Benzoylderivat gibt 150—153°, mit Acetylderivat 110—115°. Im Filtrat Essigsäuregeruch. Die Krystalle hatten nach der Umkrystallisierung aus Benzol Schmp. 159—160°.

Oxydation von Jodxylol 1:3:4 mit Peressigsäure

Zur Benutzung kamen 2,3 g Jodxylol und 4 ccm 50% Peressigsäure. Die Oxydationsreaktion beginnt nach einiger Zeit und die Temperatur steigt langsam von 12° auf 33°. Einige Stunden nach der Hinzufügung einer kleinen Äthermenge begann die Krystallisation. Nach dem Absaugen und Waschen mit Äther ergaben sich 2,1 g Krystalle mit Schmelzpunkt 131—132°.¹⁾ Nachdem zum Filtrat (nach Entfernung

¹⁾ C. Willgerodt u. V. A. Howells, Ber. 33, 844 (1900) gaben den Schmelzpunkt mit 128° an.

des Äthers) Wasser hinzugetan war, fielen am nächsten Tage noch 1,2 g Krystalle mit Schmp. 129,5—130,5° aus. Insgesamt ergaben sich 3,3 g Jodosoyl-Acetyl-derivat oder 94% der Theorie.

Oxydation von Dibenzylsulfid mit einer Molekel Peressigsäure

In die Reaktion kamen 3,36 g Dibenzylsulfid mit Schmelzpunkt 49—50°¹⁾, die in 100 ccm Trockenäther gelöst wurden; zur Lösung kamen vorsichtig hinzu 2,6 ccm einer Peressigsäurelösung in Essigsäure (Peressigsäuregehalt 1,40 g; nach der Theorie für die Oxydation 1,37 g erforderlich). Die Reaktion verläuft stürmisch und die Temperatur steigt von + 2° bis zum Sieden des Äthers an. Augenblicklich fällt ein krystallinischer Niederschlag von Dibenzylsulfoxid aus. Eine halbe Stunde später sind 0,01 g Peressigsäure nachgeblieben. Der Niederschlag wurde abfiltriert und mit Äther gewaschen. Ergebnis 3 g Sulfoxid mit Schmp. 135°. Bei der Entfernung des Äthers aus dem Filtrat fielen weitere 0,57 g Krystalle mit Schmp. 132—134° aus. Insgesamt wurden an Sulfoxid 3,57 g oder 98,9% der Theorie erhalten.

Beim Umkrystallisieren des Sulfoxids aus einer geringen Menge Essigsäure blieb der Schmelzpunkt unverändert.

Oxydation von Dibenzylsulfid mit zwei Molekeln Peressigsäure

Zur Verwendung kamen 1,5 g Sulfid, 40 ccm Trockenäther und 3,0 ccm mit 10 ccm Trockenäther verdünnte Peressigsäurelösung in Essigsäure (Peressigsäuregehalt 1,658 g).

Die Reaktion verläuft unter starker Wärmeentwicklung. Anfangs wurden kleine Sulfoxidkrystalle ausgeschieden, die sich darauf augensichtlich in große Dibenzylsulfonkrystalle verwandeln. Am Tage darauf wurden die Krystalle abgesaugt und in Äther gewaschen. Es ergaben sich 1,68 g Sulfon mit Schmp. 153° oder 98,2% der Theorie. Bei der Oxydierung des Dibenzylsulfoxids mit Peressigsäure ergab sich ebenfalls Dibenzylsulfon in einer Menge von 97% der Theorie. Levin

¹⁾ Märcker, Ann. Chem. 130, 89.

erhielt bei der Oxydierung des Dibenzylsulfoxys mit Perbenzoesäure nur 80% Sulfon.

Oxydation von Diphenylselenid mit Peressigsäure

Diphenylselenid wurde dargestellt durch Einwirkung von Selen auf Diphenylsulfon und hatte den Sdp. 303°. ¹⁾

In die Reaktion kamen 3,7 g Diphenylselenid, 4,8 ccm Peressigsäurelösung in Essigsäure (Peressigsäuregehalt 2,0 g) und 55 ccm Trockenäther.

Bei der Hinzufügung der Peressigsäure fand Wärmeentwicklung bis zum Sieden des Äthers statt. Die Zugabe einer zweiten Persäuremolekel brachte keine Wärmeentwicklung mit sich. 2 Stunden darauf fielen charakteristische große Krystalle in Form von Prismen oder prismatischen Plättchen aus. Einige Krystalle erreichten 2 cm Länge und 0,5 bis 0,7 cm Breite. Am nächsten Tage waren 0,97 g Peressigsäure nachgeblieben. Im weiteren Verlauf blieb diese Menge unverändert. Die Krystalle wurden abgeschieden. Es ergaben sich 2,4 g mit Schmp. 82—83°. Zum Filtrat wurde Wasser gefügt und der Äther unter Erbitzung entfernt. Das ausgefallene schwere Öl begann sehr bald zu krystallisieren. Nach dem Trocknen im Vakuum-Exsiccator ergaben sich 1,85 g Krystalle mit Schmp. 69—72°. Beim Umkrystallisieren aus Trockenäther fielen wohlgeformte Krystalle in Gestalt rhombischer Prismen aus. Ausbeute 1,7 g mit Schmp. 74—75° (das Diphenylselenoxydhydrat $(C_6H_5)_2Se(OH)_2$ besitzt Schmelzpunkt 75°. ²⁾

Ausbeute an Oxydhydrat 43,6% der Theorie.

Die Krystalle mit Schmp. 82—83° erwiesen sich als Diphenylselenoxyd-Monoacetat $(C_6H_5)_2Se(OCOCH_3)(OH)$. Ausbeute 49,0% der Theorie.

Analyse der Substanz mit Schmp. 82—83°.

Einwage 0,2006 g: Se 0,0512 g.

$C_{14}H_{14}SeO_4$ Ber. Se 25,61 Gef. Se 25,32

Die Substanz mit Schmp. 82—83° wurde mit Wasser in Gegenwart von Schwefelsäure verseift. Die Einwage der Sub-

¹⁾ Krafft u. Vorster, Ber. 26, 2817 (1893).

²⁾ Krafft u. Vorster, Ber. 26, 2820 (1893).

stanz kam in ein Destillierkölbchen, dazu wurden gefügt etwa 50—80 ccm Wasser und 8—10 Tropfen konz. Schwefelsäure. Die bei der Verseifung sich entwickelnde Essigsäure wurde in eine titrierte Menge Alkali abdestilliert, das überschüssige Alkali mit Salzsäure titriert.

Einwage I. 0,8152 g, II. 0,8172 g KOH ($\gamma = 0,005078$). — Verbraucht I. 10,3 ccm, II. 10,5 ccm.

$C_{14}H_{11}SeO_3$ berechnet pro 1 Mol. CH_3COOH . I. 0,05025 g KOH.

Gef. 0,05280 g KOH oder 1,04 Mol.

II. 0,05000 g KOH

Gef. 0,05352 g KOH oder 1,06 Mol.

In einem anderen Versuche mit Wasserzusatz nach der Entfernung des Äthers ergaben sich 64,1% der Theorie an Selenoxyd-Acetylderivat.

Ähnliche Resultate wurden auch bei der Oxydation von Diphenylselenid mit Peressigsäure in Eisessigsäurelösung erzielt. Die Ausbeute an Acetylderivat ist in diesem Falle etwas geringer infolgedessen, daß das Acetylderivat sich in Essigsäure gut löst.

Oxydation von Diphenylselenid mit Perbenzoesäure

Zur Verwendung kamen 0,9 g Diphenylselenid und 1,16 g Perbenzoesäure¹⁾ in 30 ccm Trockenäther. Bei der Oxydationsreaktion stieg die Temperatur 12° auf 22°. Am Tage darauf fielen rhombische Krystalle aus. Ertrag 0,7 g Krystalle mit Schmp. 150—152°. Das Filtrat ergab noch weitere 0,1 g rhombische Krystalle, nachdem der Äther entfernt, der Rest mit Trockenxylo extrahiert und die Xylollösung mit einer Ätzkalilösung aufgearbeitet worden war.

Nach der Umkrystallisierung des Produktes mit Schmelzpunkt 150—152° aus absolutem Alkohol ergaben sich rhombische Krystalle mit Schmp. 154—155°. (Das Diphenylselenon hat den Schmp. 155°.)²⁾ Ausbeute an Diphenylselenon 87,3% der Theorie.

¹⁾ Levy u. Lagrave, Chem. Zentralbl. 1926 I, 1977.

²⁾ Krafft u. Lyons, Ber. 29, 425 (1896).

Oxydation von Diphenylselenid mit 90% Peressigsäure

In Gebrauch wurden genommen 1,2 g Selenid, 3 ccm Trockenäther und 1,5 g 90% Peressigsäure. Die Reaktion verläuft stürmisch fast bis zum Ende des Eintropfens der Peressigsäure. Am nächsten Tage fielen charakteristische rhombische Diphenylselenonkrystalle (0,5 g) mit Schmp. 143—145° aus. Nach zwei Umkrystallisationen aus absolutem Alkohol ergaben sich Krystalle mit Schmp. 154—155°. Die Mutterlaugen gaben nach Ausscheidung der Selenonkrystalle und nach Hinzufügung von Wasser noch 0,3 g unreines Diphenylselenon. Ausbeute an Diphenylselenon etwa 60% der Theorie.

Oxydation von Triphenylphosphin mit Peressigsäure

Zur Reaktion wurden genommen 2,02 g Triphenylphosphin, in 30 ccm Trockenäther gelöst, und 1,3 ccm mit 10 ccm Trockenäther verdünnte Peressigsäure in Essigsäure (Peressigsäuregehalt 0,718 g). Bei der Hinzugabe der Persäure erfolgt heftige Reaktion unter Aufwallen des Äthers. Nach Entfernung des Äthers keine Krystallisation. Bei Hinzufügung von Wasser fiel ein Öl aus, das beim Erkalten rasch krystallisierte. Ausbeute an Triphenylphosphinoxid 2,7 g oder 93,8% der Theorie. Schmelzpunkt nach der Umkrystallisation aus wäßrigem Alkohol 154,5°.

Es gereicht mir zur angenehmen Pflicht, Herrn Professor A. E. Arbusow an dieser Stelle für seine entgegenkommende Aufmerksamkeit bezüglich der vorliegenden Arbeit verbindlichsten Dank auszusprechen.

Die einschlägige Arbeit ist aus den vom Ausschuß für Chemisation der Volkswirtschaft der U.S.S.R. dem Laboratorium bewilligten Mitteln bestritten worden.

Nachdem vorliegende Mitteilung an die Schriftleitung dieses Journals abgesandt worden war, erhielt ich ein Schreiben von Herrn Prof. J. Büeseken¹⁾, datiert vom 27. Juni c., worin er mir lebenswürdigst mitteilt, daß er nach Kenntnisnahme von

¹⁾ Vgl. dies. Journ. [2] 131, 285 (1931).

unserem, in dies. Journ. 127, 1 u. 92 bekanntgegebenen Versuchen eigene ergänzende Untersuchungen angestellt habe, welche zu Resultaten geführt hätten, „die mit Ihrer (B. Arbusow) Auffassung in Einklang sind.“

Im selben Schreiben teilt mir Herr Prof. Böseken mit, daß er die Oxydationsreaktion mit Perbenzoesäure und Peressigsäure unter den verschiedensten Bedingungen sowohl an Verbindungen mit Kohlenstoff-Doppelbindung als auch an aromatischen Jodderivaten studiert habe, und kommt zum bestimmten Ergebnis, das er in folgenden Worten kurz zum Ausdruck bringt: es besteht also kein prinzipieller Unterschied zwischen den beiden Oxydationsmitteln.

Letzten Endes kann ich auch meine tiefe Befriedigung darüber äußern, daß es zu einer einhelligen Anschauung über den Vorgang der Oxydation mit organischen Persäuren gekommen ist.

B. A. Arbusow.

Mitteilung aus dem Organisch-Technischen Laboratorium der
Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich

Die Anthrachinonsulfosäuren

Von H. E. Flerz-David

(Eingegangen am 20. August 1931)

Die Art und Weise, in der K. Lauer¹⁾ Ergebnisse von Arbeiten auslegt, die vor einer Reihe von Jahren in unserem Laboratorium ausgeführt wurden, zeigt, daß offensichtlich Mißverständnisse vorliegen. Deshalb möchte ich, ohne im übrigen auf die Untersuchungen von K. Lauer näher einzugehen, Folgendes feststellen:

Auf die Tatsache, daß bei der Herstellung von Silbersalz neben den 2,6- und 2,7-Disulfosäuren auch die 1,6- und 1,7-Isomeren auftreten, hat schon A. Krebs²⁾ hingewiesen.

Wir haben nie behauptet, daß man die β,β -Dichloranthrachinone aus den entsprechenden Disulfosäuren mit Chlorat und Salzsäure nicht darstellen kann, sondern wir haben angegeben³⁾, daß die Umsetzung unter den Bedingungen, wie sie durch die Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co.⁴⁾ und F. Ullmann⁵⁾ für die α -Sulfosäuren und die β -Monosulfosäure veröffentlicht wurden, beim 2,6-Derivat nur in geringem Maße, nämlich zu etwa 11%, und beim 2,7-Derivat kaum in Spuren erfolgt. Ein allgemeines Hilfsmittel zur Verbesserung der Ausbeute bei dieser Reaktion besteht naheliegenderweise in der Verdünnung; es erweist sich bei den α,α - und α,β -Disulfosäuren von Nutzen. Bei den β,β -Isomeren ist jedoch zur Erzwingung eines quantitativen Umsatzes eine derartige Verdünnung — mit entsprechendem Chlorat- und Salzsäureüberschuß — notwendig, daß das Verfahren jedes technische Interesse verliert.

¹⁾ Diss. Journ. (2) 130, 185—254 (1931).

²⁾ Diss. E.T.H. Zürich 1925, S. 9.

³⁾ W. Anderau, Diss. E.T.H. Zürich 1925, S. 85 u. 53.

⁴⁾ DRP. 205 195; Friedländer, 9, 673.

⁵⁾ Ann. Chem. 331, 2 (1911).

Wir haben nirgends behauptet, daß bei der α -Monosulfierung die Ausbeute des K-Salzes 95% des umgesetzten Anthrachinons beträgt. Wir haben, wie in unseren Mitteilungen angegeben¹⁾, bei einem Umsatz von 71% pro Mol angesetztes Anthrachinon zwei Fraktionen K-Salz von zusammen 201 g erhalten, was einer Ausbeute von 80,7% entspricht. Wollte man die von uns noch in der Mutterlauge vermuteten 20 g K-Salz dazu rechnen, so würde sich ergeben, daß 95% des umgesetzten Anthrachinons in α -Säure übergeführt sind, was nicht gleichbedeutend ist mit der Ausbeute. Ob nun die Löslichkeit des α -Salzes in der Mutterlauge geringer ist als in Wasser, spielt in diesem Fall gar keine Rolle, weil wir den in der Mutterlauge gelösten Anteil nicht als K-Salz in Rechnung gestellt, sondern als Verlust bzw. als Anteil an der Disulfierung betrachtet haben. Zudem haben wir ja angegeben, daß schon die 2. Fraktion durch Disulfonate verunreinigt ist.

Alle derartigen Versuche haben nur einen Zweck, wenn man sie im Hinblick auf die Verhältnisse im großen anstellt. Man kann einen Versuch der Technik aber nie genau auf Laboratoriumsverhältnisse übertragen. Darum besagen auch noch so genaue Zahlen nichts. Um zuverlässige Durchschnittswerte für die Mengen der Restsäuren zu erhalten, müßte man die Mutterlauge vieler Ansätze zusammen aufarbeiten. Aber selbst diese Werte würden sich nicht mit jenen decken, die sich bei der Aufarbeitung einer Charge des Großbetriebes ergäben. Unser Ziel war deshalb nicht in erster Linie, die Mengenverhältnisse der Restsäuren zu bestimmen, sondern wir wollten die Hauptprodukte charakterisieren und erfahren, in welcher Ausbeute sie in genügend reinem Zustand im besten Fall zu erhalten sind.

Was schließlich die Wirkungsweise des Quecksilbers bei der α -Sulfierung anbetrifft, so trägt leider auch K. Lauer nichts zur Klärung der Sachlage bei. Die Frage, ob Kernmerkurierung des Anthrachinons oder eine Molekülverbindung zwischen Anthrachinon und Quecksilbersalz vorliegt, bleibt deshalb so lange offen, bis es gelingt, die eine oder andere Verbindung darzustellen. Bis dahin ist alles Für und Wider ein Streit um Worte.

¹⁾ Diss. W. Anderau, E.T.H. Zürich 1925, S. 44.

Die Anthrachinonsulfosäuren

Von K. Lauer

(Eingegangen am 7. September 1931)

Auf die vorstehenden Ausführungen von H. E. Fierz-David erwidere ich folgendes:

An den sachlichen Angaben meiner Arbeit ändern sie nichts. Die Tatsache, daß bei der Herstellung von Silbersalz auch α - β -Disulfosäuren entstehen, ist wohl in der Dissertation Krebsner im allgemeinen Teil erwähnt, in der Dissertation Anderau aber, die sich auf die β -Monosulfierung bezieht, in der von mir angegebenen Weise.

Die Frage der Darstellung der Dichloranthrachinone aus den β - β -Disulfosäuren ist dahin gelöst, daß sie nach den Angaben des DRP. 205 195 mit der von mir angegebenen Ausbeute gelingt.

Ich stehe nicht an, festzustellen, daß die Ausbeute an α -Monosulfosäure von Fierz-David¹⁾ nur mit 63% des Ansatzes angegeben wurde. Gleichzeitig muß ich aber darauf hinweisen, daß Anderau in seiner Dissertation²⁾ an der gleichen Stelle von weiteren, in der Mutterlauge vermuteten 20 g α -Salz spricht, die er aus der Löslichkeit in Wasser errechnet. Außerdem halte ich aber auch die Ausbeute von 86,7% für unerreichbar, da sie nur durch einen Gehalt von etwa 10% an Disulfonaten zu erklären ist. Man wird nicht behaupten können, daß ein solches α -Salz noch genügend rein auch für technische Zwecke ist.

Die Bedeutung von Laboratoriumsversuchen für die Großansätze der Technik steht wohl außer Frage. Auf Einzelheiten in diesem Falle einzugehen, will ich vermeiden. Jedenfalls aber steht fest, daß zwar die Ausbeuten beim Laboratoriumsversuch und Großansatz verschieden sein können, nicht aber die Verhältnisse der in beiden Fällen entstehenden Produkte.

Zur Klärung der Wirkungsweise des Quecksilbers glaube ich doch einige interessante Beiträge geliefert zu haben, welche die Bildung metallorganischer Verbindungen beweisen, die Entstehung einer Molekülverbindung unwahrscheinlich machen. Die Bindung des Quecksilbers im Rückanthrachinon, die Verhältnisse bei der Weiterverwendung dieses Rückchinons, die Erscheinungen beim längeren Behandeln von Anthrachinon mit Quecksilber und Schwefelsäure lassen gewisse Schlüsse auf die Wirkungsweise ziehen.

¹⁾ Helv. 10, 216 (1927).

²⁾ Diss. W. Anderau, E.T.H. Zürich 1925, S. 44.

Berichtigung

zu der Arbeit von Ludmila Leder
„Über Chloride und andere Derivate der Dichlormaleinsäure“

(Eingegangen am 29. Juli 1931)

Herr Geheimrat v. Auwers machte mich freundlichst darauf aufmerksam, daß bei der Berechnung der Werte für die Molekularrefraktion und -dispersion des sym. Dichlormaleinsäuredichlorids¹⁾ versehentlich nur die gewöhnlichen Atomrefraktionswerte für Chlor in Anwendung gebracht worden sind. Berücksichtigt man bei der Berechnung, daß für zwei der Chloratome die etwas höheren Werte für die Atomrefraktion des „Chlors in Säurechloriden“ in Anwendung gebracht werden müssen, so ergeben sich die folgenden korrigierten Werte:

$$MR_C = 40,20, \quad MR_F = 41,01.$$

Die Exaltationen der Dispersionen $\Sigma_F - \Sigma_C$ der gemessenen Präparate des sym. Chlorids sind dann folgende:

Präparat 1 Jahr alt:	+ 16,81 %
„ 42 Tage „	+ 20,24 „
„ 105 „ „	+ 22,20 „
„ 8 „ „	+ 23,31 „

Die in der Arbeit gezogenen theoretischen Schlüsse werden durch die etwas abgeänderten Werte in keiner Weise berührt.

¹⁾ Dies. Journ. (2) 130, 282 (1931).

Berichtigung

Bd. 130, S. 346, Zeile 4 von oben muß es heißen 259° statt 295°.

